Određivanje topline hidratacije cementa CEM I uz dodatak građevinske opeke i aditiva "AQUAREX directa"

Varešković, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:595744

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE CEMENTA CEM I UZ DODATAK OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE I ADITIVA ″AQUAREX DIRECTA″

ZAVRŠNI RAD

MATEA VAREŠKOVIĆ

Matični broj: 1476

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

STRUČNI STUDIJ

KEMIJSKA TEHNOLOGIJA I MATERIJALI

ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE CEMENTA CEM I UZ DODATAK OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE I ADITIVA ″AQUAREX DIRECTA″

ZAVRŠNI RAD

MATEA VAREŠKOVIĆ

Matični broj: 1476

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY

CHEMICAL TECHNOLOGY AND MATERIALS

DETERMINING THE HEAT OF CEMENT CEM I. HYDRATION WITH THE ADDITION OF THE BUILDING BRICK WASTE AND THE ″AQUAREX DIRECT″ ADMIXTURE

BACHELOR THESIS

MATEA VAREŠKOVIĆ

Parent number: 1476

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Stručni studij kemijske tehnologije i materijala

Znanstveno područje:Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 30. studenoga 2016.

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić
Pomoć pri izradi:

ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE CEMENTA CEM I UZ DODATAK OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE I ADITIVA ″AQUAREX DIRECTA″

Matea Varešković, 1476

Sažetak: U ovom radu provedeno je određivanje topline hidratacije sustava portland cementa CEM I i 0,3% plastifikatora ″Aquarex directa″ bez dodataka te uz dodatak otpadne građevinske opeke.

Određivanje topline hidratacije provedeno je do 48 sati hidratacije uporabom diferencijalnog mikrokalorimetra pri 20 ºC i uz vodocementni omjer, V/C = 0,5 te uz voda-kruto omjer, V/K = 0,5. Maseni udjeli otpadne građevinske opeke iznosili su 5-30 mas.%.

Pomoću računalnog programa ″Hidratacija cementa″ izračunate su topline hidratcije, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti za uzorke cementne paste bez dodataka i s različitim dodatkom otpadne građevinske opeke.

Ukupno oslobođene topline do 48 sati hidratacije ukazuju da se s povećanjem udjela otpadne građevinske opeke registriraju niže vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti. Na osnovi izračunatih parametara određen je najpovoljniji matematički opis ovisnosti udjela dodataka i izračunatih hidratacijskih parametara.

Ključne riječi: Portland cement, plastifikator ″Aquarex direct″, toplina hidratacije, diferencijalni mikrokalorimetar.

Rad sadrži: 48 stranica, 12 slika, 14 tablica, 9 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. **Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – predsjednik**
2. **Doc. dr. sc. Damir Barbir – član**
3. **prof. dr. sc. Pero Dabić - mentor**

Datum obrane: 29. rujan 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf formatu) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical Technology and Materials

Scientific area:Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no 21 date 30th November 2016.

Supervisor: Pero Dabić, PhD, full prof.
Technical assistance:

DETERMINING THE HEAT OF CEMENT CEM HYDRATION WITH THE ADDITION OF THE BUILDING BRICK WASTE AND THE ″AQUAREX DIRECT″ ADMIXTURE

Matea Varešković, 1476

Abstract: This study is conducted to determine the heat of hydration of Portland cement CEM I and 0.3% ″Aquarex direct″ plasticizer system with and without the addition of the building brick waste.

Determining the heat of hydration was conducted with up to 48 hours of hydration with the application of a differential microcalorimeter at 20 ºC, with water-cement ratio, W/C=0.5 and water-solids ratio, W/S=0.5. Mass fractions of the building brick waste were 5-30 wt.%.

Using the ″Cement hydration″ computer program it was able to calculate the heat of hydration, the rate of heat release and the degree of it was hydration for cement paste samples without additions and with diverse additions of building brick waste.

Total released heat with up to 48 hours of hydration points that with the increased ratio of building brick waste, the lower values of the heat of hydration, the rate of heat release and the hydration degree are recorded. Based on the calculated parameters, it is possible to the most optimal mathematical description of interdependency between ratio of additions and calculated hydration parameters.

Keywords: Portland cement, ″Aquarex direct″ plasticizer, hydration heat, differential microcalorimeter

Thesis contains: 48 pages, 12 figures, 14 tables, 9 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. **Miroslav Labor, PhD, associate prof. – chair person**
2. **Damir Barbir, PhD, assistant prof. – member**
3. **Pero Dabić, PhD, full prof. - supervisor**

Defence date: 29th September 2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library od Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića, u razdoblju od ožujka do rujna 2017. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću na brojnim savjetima i velikoj pomoći pri izradi ovog završnog rada.

Hvala cijeloj mojoj obitelji koja je na bilo koji način pomogla prilikom mog studiranja.

Najveće hvala mojim roditeljima i sestrama na velikoj podršci, strpljenju, povjerenju te ogromnom razumijevanju i bezgraničnoj ljubavi.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Izvršiti mikrokalorimetrijsko određivanje topline hidratacije portland cementa CEM I pri 20 ^{o}C uz dodatak 0,3% plastifikatora ″Aquarex directa″ (u odnosu na masu cementa, V/C=0,5).
- Odrediti toplinu hidratacije cementa CEM I pri 20 ^{o}C uz dodatak w = 5, 10, 15, 20, 25 i 30% mljevene opeke i 0,3% plastifikatora ″Aquarex direct″ (u odnosu na masu krutog uzorka, V/K=0,5).
- Dobivene mjerne podatke prikazati tabelarno te izračunati toplinu hidratacije, brzinu hidratacije i stupanj proreagiranosti sustava.
- Izračunate vrijednosti toplina hidratacije, brzina hidratacije i stupnja proreagiranosti sustava prikazati grafički te odrediti najpovoljniji matematički opis ovisnosti udjela dodataka i izračunatih hidratacijskih parametara.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je određivanje topline hidratacije sustava portland cementa CEM I i 0,3% plastifikatora ″Aquarex directa″ bez dodataka i uz dodatak otpadne građevinske opeke.

Određivanje topline hidratacije provedeno je do 48 sati hidratacije uporabom diferencijalnog mikrokalorimetra pri 20 ºC i uz vodocementni omjer, V/C = 0,5 te uz voda-kruto omjer, V/K = 0,5. Maseni udjeli otpadne građevinske opeke iznosili su 5-30 mas.%.

Pomoću računalnog programa ″Hidratacija cementa″ izračunate su topline hidratcije, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti za uzorke cementne paste bez dodataka i s različitim dodatkom otpadne građevinske opeke.

Ukupno oslobođene topline do 48 sati hidratacije ukazuju da se s povećanjem udjela otpadne građevinske opeke registriraju niže vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti. Na osnovi izračunatih parametara određen je najpovoljniji matematički opis ovisnosti udjela dodataka i izračunatih hidratacijskih parametara.

Ključne riječi: Portland cement, plastifikator ″Aquarex direct″, toplina hidratacija, diferencijalni mikrokalorimetar

SUMMARY

This study is conducted to determine the heat of hydration of Portland cement CEM I and 0.3% ″Aquarex directa″ plasticizer system with and without the addition of the building brick waste.

Determining the heat of hydration was conducted with up to 48 hours of hydration with the application of a differential microcalorimeter at 20ºC, with water-cement ratio, W/C=0.5 and water-solids ratio, W/S=0.5. Mass fractions of the building brick waste were 5-30 wt.%.

Using the ″Cement hydration″ computer program it was able to calculate the heat of hydration, the rate of heat release and the degree of it was hydration for cement paste samples without additions and with diverse additions of building brick waste.

Total released heat with up to 48 hours of hydration points that with the increased ratio of building brick waste, the lower values of the heat of hydration, the rate of heat release and the hydration degree are recorded. Based on the calculated parameters, it is possible to the most optimal mathematical description of interdependency between ratio of additions and calculated hydration parameters.

Keywords: Portland cement, ″Aquarex direct″ plasticizer, hydration heat, differential microcalorimeter

Sadržaj

UVOD……...……1
1. OPĆI DIO 2
1.1. CEMENT KAO MINERALNO VEZIVO 3
1.2. VRSTE I SASTAV CEMENTA 4
1.2.1. Portland cement 6
1.3. HIDRATACIJA CEMENTA 9
1.3.1. Hidratacija pojedinih minerala klinkera 10
1.3.2. Hidratacija portland cementa 12
1.4. FAKTORI KOJI UTJEČU NA HIDRATACIJU 15
1.4.1. Vrsta cementa 15
1.4.2. Vodocementni omjer 15
1.4.3. Temperatura odvijanja reakcije 15
1.4.4. Mineralni kemijski dodatci 16
1.5. TOPLINA HIDRATACIJE 16
1.6. DODATCI PORTLAND CEMENTU 16
1.6.1. Otpadna građevinska opeka 17
1.6.2. Aditivi 17
1.7. METODE ODREĐIVANJA TOLINE HIDRATACIJE 19
1.7.1. Određivanje topline hidratacije diferencijalnim kalarimetrom 20
2. EKSPERIMENTALNI DIO 22
2.1. CILJ RADA 23
2.2. MATERIJALI 23
2.2.1. Portland cement CEM I 42,5 R 23
2.2.2. Otpadna građevinska opeka 24
2.2.3. Aditiv–plastifikator (Aquarex direct) 25
2.3. PRIPREMA UZORKA ZA MIKROKALORIMETRIJSKA MJERENJA 26
2.4. APARATURA 27
2.4.1. Diferencijalna mikrokalorimetrija 27
3. REZULTATI I RASPRAVA 30
4. ZAKLJUČCI 45
5. LITERATURA 47

UVOD

Građevinarstvo predstavlja jedan od glavnih pokazatelja razvitka i prosperiteta društva. Najveći je potrošač različitih vrsta materijala, a samim time jedan od većih proizvođača otpada. U nacionalnom je interesu da građevinski materijal ne završi na divljim odlagalištima, nego da se kontrolirano odlaže i u potpunosti reciklira kako bi se ponovno iskoristio za građevinske namjene. Recikliranje glinene opeke je jedan od ekološki prihvatljivih načina odlaganja. Drugi način je upotreba opeke kao agregata dobivenog drobljenjem i rušenjem građevina koje su napravljene od građevinske opeke. Tako dobiveni reciklirani agregat može se upotrijebiti u proizvodnji novih betonskih mješavina.

Naime, djelomična zamjena portland cementa sa zamjenskim dodatcima dobiva na važnosti uslijed smanjenja utjecaja građevinske industrije na okoliš. Ovi zamjenski materijali doprinose razvoju dodatnih C-S-H i C-A-H faza koje su odgovorne za čvrstoću betona.

Plastifikatori su dodatci betonu koji omogućuju smanjenje sadržaja vode određenoj betonskoj mješavini, a da se ne promjeni njezina obradljivost ili koji omogućuje poboljšanje obradljivosti, a da se ne mijenja sadržaj vode u dotičnoj betonskoj mješavini.

Osim smanjenja vode potrebne za pripremu betona, uporabom plastifikatora može se štedjeti i na cementu, što redovito utječe na toplinu oslobođenu hidratacijom. To je svojstvo vrlo bitno kod radova u klimatski vrućim područjima i kod objekata od masivnog betona.

U radu je provedeno mikrokalorimetrijsko određivanje topline hidratacije portland cementa CEM I. pri 20 ^{o}C uz dodatak 5-30 mas.% mljevene opeke te 0,3% plastifikatora ″Aquarex directa″ (u odnosu na masu cementa, V/C=0,5).

Usporedbom dobivenih rezultata (topline hidratacije, brzine oslobođene topline, stupnja proreagiranosti) bez dodataka i s različitim dodatcima otpadne građevinske opeke i plastifikatora ″Aquarex directa″ dobiva se uvid o utjecaju navedenih dodataka na hidratacijske procese cementnog kompozita.

1. OPĆI DIO

Cement je zajednički naziv za sva u vodi netopljiva hidraulična mineralna veziva, tj. veziva koja pomiješana s vodom očvršćavaju i stvrdnjavaju na zraku i pod vodom te prelaze u čvrsto stanje slično kamenu. Cement je fini prah koji se dobiva pečenjem mješavine vapnenca, gline i kvarca pri 1450 °C. Procesom pečenja nastaje klinker, glavni sastojak cementa, koji se melje u fini prah s gipsom i drugim sastojcima kako bi se dobio cement. To je najvažnije mineralno vezivo, koje povezano s vodom i agregatom daje beton.[1]

1.1. CEMENT KAO MINERALNO VEZIVO

Veziva predstavljaju tvari čija je namjena spajanje istih ili različitih materijala u kompaktne cjeline. Ovo svojstvo spajanja važno je u graditeljstvu jer se na taj način realizira priprava građevinskih materijala kao osnovnih komponenti građenja te se tako osigurava stabilnost izgrađenih objekata. S obzirom na tako veliki značaj i ulogu samih veziva, u graditeljskoj praksi posebno značenje imaju anorganska mineralna veziva. Anorganska mineralna veziva po definiciji predstavljaju tvari anorganskog mineralnog podrijetla, koje pomiješane s vodom djelovanjem fizikalno-kemijskih procesa tijekom vremena stvrdnjavaju u krutu kamenu sličnu tvorevinu određene čvrstoće. Njihova osnovna namjena je priprava jednostavnih i složenih kompozita kao što su malteri ili žbuke i sve vrste betona.

Podjela veziva može se izvršiti na više načina:

a. prema načinu proizvodnje i temperaturi termičke obrade sirovine (glina, ilovača, gips, vapno, hidraulično vapno, magnezitno vezivo i tzv. Sorel cement, silikatni ili portland cement te aluminatni cement)
b. prema načinu stvrdnjavanja i očvršćavanja (hidraulična i nehidraulična veziva) i
c. prema kemijskom sastavu (cement-sve vrste, vapno-sve vrste, gips-sve vrste i glina-kao vezivo).

Sva anorganska mineralna veziva s izuzetkom veziva na bazi gipsa i magnezitnog veziva, pokazuju se kao višekomponentni sustavi u kojima osnovni sastojci tih veziva i njihova zastupljenost utječu na njihova svojstva te isto tako definiraju i njihovu podjelu te svrstavanje u veziva. Najzastupljenije komponente u anorganskim vezivima izražene

u obliku kemijskih spojeva, oksida, su u pravilu: CaO, Al_2O_3 i SiO_2, što ih onda svrstava u trokomponentne reakcijske sustave.

Naziv cement susreće se u graditeljskoj praksi kao skupno ime za sve vrste veziva koje imaju izrazito hidraulična svojstva. Ova hidraulična svojstva cementa posljedica su reakcija hidratacije njegovih konstituenata, pri čemu nastaju različiti stabilni hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi kao što su kalcijev silikat hidrati, kalcijev aluminat hidrati ili kalcijev aluminatferit hidrati te spojevi sa sulfatima. Stabilnost nastalih spojeva proizlazi iz načina vezivanja vode, a vezana je u obliku OH grupa.
Proces hidratacije kao osnova procesa vezivanja i stvrdnjavanja svakog veziva, pa tako i cementa podrazumijeva reakciju između vrlo usitnjenog veziva, tj. cementa (cementni klinker + gips, ili cementni klinker + gips + drugi dodatci) i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima.[2]

1.2. VRSTE I SASTAV CEMENTA

Zahvaljujući suvremenoj proizvodnji cementa moguće je dobivanje različitih vrsta cementnih kompozita i tipova koji udovoljavaju nizu posebnih zahtjeva, a upotrebljavaju se u graditeljstvu. Cementi podliježu standardizaciji te ih se prema standardima može različito podijeliti. S obzirom da su izrazito hidraulična veziva (vežu i stvrdnjavaju pod vodom) cementi se dijele na silikatni ili portland cement, cemente koji se izvode iz čistog portland cementa te ostale cemente. Prema osnovnom kemijskom sastavu cementi se dijele na:

- silikatne cemente i
- aluminatne (boksitne) cemente.

Silikatni ili portland cementi, tj. čisti portland cementi su oni cementi kod kojih su glavni minerali klinkera silikati, a prema sastavu se mogu podijeliti u podgrupe:

- portland cement s dodatcima troske i/ili pucolana
- pucolanski cement
- metalurški cement koji može biti cement visoke peći i željezni cement
- miješani cement i
- bijeli cement.

Aluminatni cementi kao glavne minerale klinkera sadrže kalcijeve aluminate.

Prema namjeni se dijele na:

- cemente opće namjene gdje spada većina silikatnih cemenata
- cemente posebne namjene ili specijalne cemente gdje spadaju:
    - cementi niske topline hidratacije
    - sulfatno otporni cementi
    - bijeli cementi i
    - aluminatni cementi.

Portland cement se prema europskom standardu EN 197-1 dijeli na sljedećih pet skupina:

- CEM I: portland cement bez dodataka,
- CEM II: portland cement s miješanim dodatkom,
- CEM III: metalurški cement,
- CEM IV: pucolanski cement,
- CEM V: miješani (kompozitni) cement.

Kemijska analiza cementnog klinkera pokazuje da su glavne kemijske komponente: CaO, SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3. Radi lakšeg objašnjavanja sastava, imena komponenti se prikazuju skraćenicama, kako je prikazano u *tablici 1*. Uz glavne komponente postoje i sporedne ili minor komponente kao što su: MgO, K_2O, SO_3, P_2O_5, FeO itd. Osnovne komponente međusobno reagiraju pri zadanim uvjetima i stvaraju tzv. cementni klinker. Ove reakcije stvaranja cementnog klinkera se odvijaju u krutom stanju. Za provedbu ovih reakcija vrlo su važni površinski dodiri reaktanata. Reakcije u čvrstom stanju se odigravaju odmah nakon dehidroksilacije glina i termičkih disocijacija karbonata. Nakon ovih reakcija slijede procesi sinteriranja i djelomičnog taljenja klinkera.

Tablica 1. *Oznake komponenti u kemiji cementa*[3]

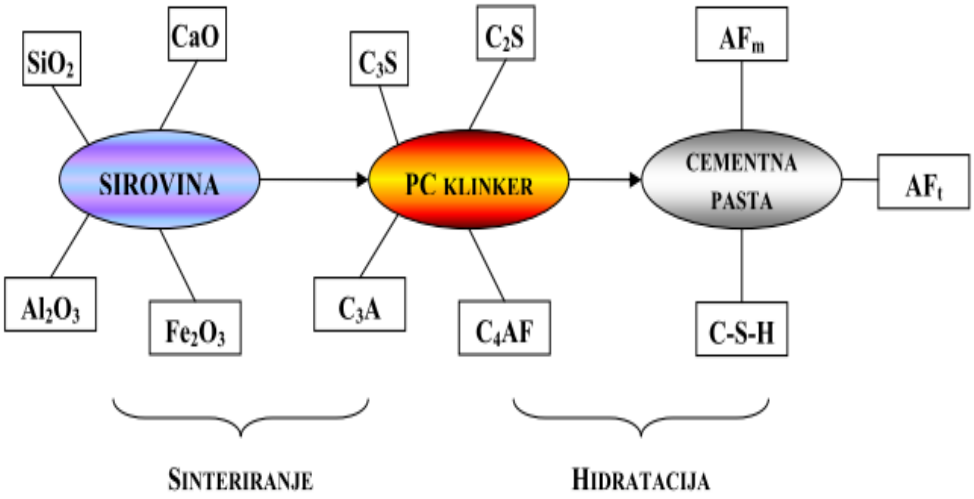
Formula	Oznaka	Formula	Oznaka
CaO	C	**SiO_2**	S
Al_2O_3	A	**Fe_2O_3**	F
MgO	M	**K_2O**	K
SO_3	$\overline{S}$	**H_2O**	H

1.2.1. Portland cement

Anorgansko mineralno vezivo koje se najčešće koristi u graditeljstvu je silikatni ili portland cement. Portland cement definiran je kao hidraulični cement, proizveden mljevenjem klinkera u prah, koji se sastoji uglavnom od hidrauličnih kalcijevih silikata i aluminata (minerala klinkera) jednog ili više oblika kalcijeva sulfata (gipsa) koji je dodan tijekom mljevenja.

Prema hrvatskom standardu, HRN EN 197-1, portlandcementom se definira svaki cement koji je proizveden od portland cementnog klinkera, regulatora vezivanja (prirodne sadre ili gipsa), uključujući i cemente kojima je portlandcementni klinker zamijenjen troskom visokih peći i/ili pucolanom do maksimalnog udjela od 3 mas.%.[4]

Proizvodnja portland cementa je složen tehnološki proces u kojemu se iz osnovnog materijala dobiva portlandcementni klinker te potom cementno vezivo. U tom procesu dolazi do višestruke izmjene sastava i svojstava, prvo osnovne sirovine potom portlandcementnog klinkera te zatim i cementne paste u eksploataciji *(Slika 1)*.



Slika 1. *Shematski prikaz promjene oblika tijekom pečenja i hidratacije dobivenog portland cementa*[3]

Najčešće se kao osnovne sirovine koriste glina i vapnenac ili glina i lapor te nastaje cementni klinker. Polaznu smjesu za proizvodnju portland cementnog klinkera čini smjesa vapnenca i glinene komponente koje se dodaju u omjeru:

vapnenac : glinena komponenta = 3 : 1.

Ta smjesa se zatim termički obrađuje pri temperaturi sinteriranja (1350-1450 °C). Na ovaj način proizveden je cementni klinker, koji se zatim hladi i oslobađa od slobodnog vapna. Nakon hlađenja, cementni klinker se melje uz dodatak 2-4 mas.% prirodnog gipsa, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Prirodni gips služi kao regulator vremena vezivanja i kao takav utječe na obradljivost i ugradljivost svježe pripremljenih cementnih kompozita.[3]

Kemijski sastav portland cementa najčešće se opisuje udjelom oksida, koji se dobiva uobičajenim kemijskim analizama. Udjel oksida u portland cementnom klinkeru obično se kreće u granicama danim u *tablici 2*.

Tablica 2. *Kemijski sastav portland cementa*[4]

SASTOJAK (racionalna kemija)	**KRATICA** (kemija cementa)	**POSTOTAK MASE** (%)
CaO	C	58-67
SiO_2	S	16-26
Al_2O_3	A	4-8
Fe_2O_3	F	2-5
MgO	M	1-5
$Na_2O + K_2O$	N + K	0-1
SO_3	$\overline{S}$	0,1-2,5
Mn_2O_3		0-3
P_2O_5		0-1,5
TiO_2		0-0,5
Gubitak žarenjem		0-0,5

U običnom portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza. Tipični sastav portland cementa prikazan je u tablici 3.

Tablica 3. *Mineraloški sastav portland cementa*[4]

NAZIV	KEMIJSKA FORMULA	OZNAKA
Trikalcijev silikat	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S
Dikalcijev silikat	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S
Trikalcijev aluminat	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A
Tetrakalcijev aluminat ferit	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$C\bar{S}H_2$

Alit ili trikalcijev silikat, C_3S, je glavni mineral običnog portland cementnog klinkera o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. Odgovoran je za čvrstoću cementa na 7 ili 28 dana. Pri hidrataciji oslobađa toplinu od oko 502 J/g.

Belit ili dikalcijev silikat, C_2S, za razliku od alita, stvrdnjava sporije, ali konačne čvrstoće su jednake čvrstoćama alita. Belit daje čvrtoću cementu u vremenskom periodu od jedne godine i kasnije. Toplina hidratacije iznosi oko 251 J/g.

Aluminatna faza ili trikalcijev aluminat, C_3A, u prvom danu daje početnu čvrstoću cementnom vezivu. S vodom burno reagira i oslobađa 866 J/g toplinske energije.

Alumo-feritna faza ili tetrakalcijev aluminat ferit, C_4AF, je čvrsta otopina koja kristalizira rompski. Ova faza neznatno utječe na čvrstoću cementnog veziva i kristalizira kao posljednji mineral klinkera prizmatičnog oblika. Tali se pri 1410 °C. S vodom brzo reagira, ali ne kao aluminatna faza, te pri tom oslobađa 419 J/g.

U ograničenim količinama u cementu ima još i slobodnog vapna, magnezijeva oksida, alkalija i sulfata. Pod hidratacijom cementa podrazumijeva se sveukupno djelovanje čestica cementa i vode, koja obuhvaća fizikalno-kemijsku disperziju cementa u vodi, kemijsku reakciju formiranja hidrata, pojavu apsorpcije, difuzije i sl.[3]

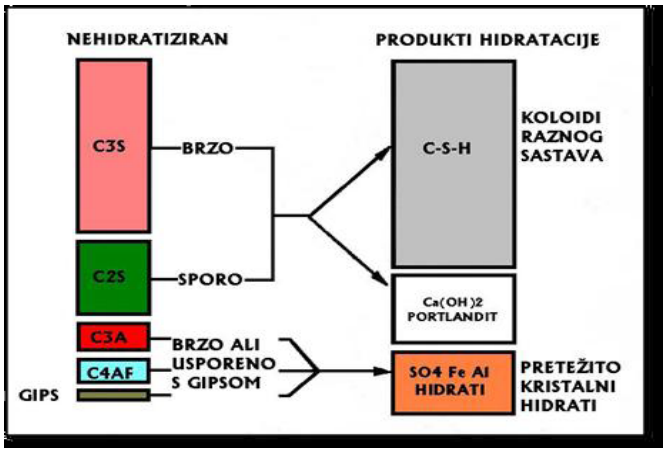
1.3. HIDRATACIJA CEMENTA

Da bi se što bolje razumjela fizikalna svojstva cementa te utjecaj pojedinih dodataka na njegovu hidrataciju i svojstva hidratiziranog cementnog kompozita, potrebno je proučiti samu hidrataciju portland cementa te karakteristike produkata koji nastaje njegovom hidratacijom.[1] Proces hidratacije portland cementa je složen radi njegovog kompleksnog sastava.

Proces koji nastaje miješanjem cementa kao veziva s vodom naziva se hidratacija. Reakcija hidratacije cementa ovisi o temperaturi pri kojoj se odvija. Pri višim temperaturama hidratacija je brža. Reakcije hidratacije su dugotrajne reakcije, teku u smjeru uspostave ravnoteže i odvijaju se dok ima reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata. Produkti hidratacije (kalcijev silikat hidrati) nazivaju se C-S-H gel. Proces hidratacije je egzoterman proces odnosno proces pri kojemu dolazi do oslobađanja topline. Toplina koja se oslobodi tijekom procesa hidratacije jednaka je zbroju toplina hidratacije osnovnih mineralnih sastojaka cementa. Ovisno o kemijskom sastavu cementa oslobodi se i do 500 J/g topline.

Reakcijski sustav cement-voda je vrlo složen sustav i u njemu je teško definirati pojedine faze procesa i uvjete uspostave ravnoteže. Tri osnovne teorije koje pokušavaju objasniti proces hidratacije su: Le Chatelierova kristalizacijska teorija (1887. god.), Michaelisova koloidna teorija (1892.-1900. god.) te Bajkowa koloidno-kristalizacijska teorija (1930. god.). Radi složenosti cementa kao materijala, reakcije hidratacije pokušavaju se objasniti preko hidratacije pojedinačnih sastojaka cementnog klinkera.

Sastav cementa može se prikazati s četiri osnovna minerala klinkera (alit, belit, trikalcijev aluminat i tetrakalcijev aluminat ferit), tako se uvid u hidrataciju cementa može dobiti prikazom hidratacije ovih pojedinih minerala klinkera kao na *slici 2*.



Slika 2. *Shematski prikaz glavnih konstituenata i produkata hidratacije portland cementnog klinkera (veličina pravokutnika približno odgovara volumnom udjelu sastojaka).*

1.3.1. Hidratacija pojedinih minerala klinkera

Hidratacija trikalcijevog silikata - alita (C_3S) - Trikalcijev silikat, odnosno alit je glavni konstituent svih vrsta portland cementa. Njegov udio najčešće prelazi 50% mase svih konstituenata, a zajedno s dikalcijevim silikatom, odnosno belitom čini oko 70-80% aktivne mineralne komponente portland cementa. Za većinu svojstava portlandcementnog kompozita alit je najbitniji sastojak. U dodiru s vodom počinje proces hidratacije koji se može opisati *reakcijama 1* i *2*.

$$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH \qquad \Delta H = -1114 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

ili pojednostavljeno:

$$2C_3S + (6\text{-}8)H \rightarrow \text{C-S-H} + 3CH \qquad (2)$$

To je egzotermni proces, u kojem se oslobađa kalcijev hidroksid (CH), poznat pod nazivom portlandit te formira slabo kristaličan gotovo amorfan produkt. Taj produkt u jednadžbi je predstavljen formulom $C_3S_2H_4$ ($3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}4H_2O$) koji se u kemiji cemenata naziva C-S-H produktom. U simbolu C-S-H crticama se želi istaknuti da međusobni odnosi komponenata u tom produktu nisu stalni, već ovise o uvjetima njegova nastajanja i mijenjaju se tijekom hidratacijskog procesa. Kombinacijom tehnika istraživanja određeno je da C-S-H produkt ima slojevitu i dvodimenzionalnu strukturu.

Hidratacija dikalcijevog silikata – belita (C_2S) prikazana je *jednadžbama 3* i *4*:

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + CH \qquad \Delta H = -262 \text{ kJ/mol} \qquad (3)$$

ili pojednostavljeno:

$$2C_2S + (4\text{-}6)H \rightarrow C\text{-}S\text{-}H + CH \qquad (4)$$

Reakcija je egzotermna, ali manje u usporedbi s hidratacijom C_3S. Produkti reakcije istovrsni su produktima reakcije C_3S-voda, samo što se reakcija C_2S s vodom odvija 10 do 30 puta sporije prije nego što reakcije postanu kontrolirane difuzijom. Usporedbom reakcija hidratacije C_3S i C_2S, može se uočiti da alit daje znatno veću količinu CH, dok je među produktima hidratacije C_2S razmjerno veći udio C-S-H produkta. Prema tome može se očekivati da konačna čvrstoća belitnih cementnih kompozita bude viša od alitnih. Razvijena toplina koja je manja kod hidratacije C_2S nego kod C_3S, također može biti preferirana kod određenih cementnih kompozita.

Produkti hidratacije C_2S se ne razlikuju u odnosu na produkte hidratacije C_3S, što je vidljivo iz same kemijske reakcije. Međutim, kao što je već naglašeno prethodno u tekstu ova faza je znatno manje kemijski reaktivna u odnosu na C_3S.

Hidratacija trikalcijevog aluminata (C_3A) prikazana je *jednadžbama 5* i *6*:

$$2\ C_3A + 21\ H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \qquad (5)$$

ili pojednostavljeno:

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2\ C_3AH_6 + 9\ H \qquad (6)$$

Aluminatna faza s vodom veoma burno reagira prema *jednadžbama 5* i *6*. Zbog visoke topline hidratacije, koja je karakteristična za hidrataciju ovog minerala, dolazi do povećanja temperature (80-100 °C) koja uzrokuje i spontani prijelaz heksagonskih kristala u kubične, jer su heksagonski kristali nestabilni.

Kako se pri proizvodnji portland cementa pri mljevenju cementnog klinkera dodaje gips ($CaSO_4{\cdot}2H_2O$ ili $C\hat{S}H_2$), to se proces hidratacije modificira te reakcijom nastaje etringit, što je opisano *jednadžbom 7*. Etringit stvara zaštitnu ovojnicu na anhidridnim česticama C_3A koja ima ulogu prevencije brze hidratacije C_3A odnosno služi kao regulator brzine vezivanja, a posljedica je dodatka gipsa u fazi proizvodnje cementa.

$$C_3A + 26H + \underbrace{3C\hat{S}H_2}_{\text{gips}} \rightarrow \underbrace{C_6A\hat{S}_3H_{32}}_{\text{etringit}} \qquad (7)$$

Hidratacija trikalcijevog aluminat ferita (C_4AF) hidratizira slično aluminatnoj fazi, ali ne tako burno. U odsutnosti gipsa, hidratacijom C_4AF nastaje Fe(III) supstituirana C_3AH_{13} faza prema *jednadžbi 8*:

$$C_2A_{0.5}F_{0.5} + 2CH + 11H \rightarrow C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13} \qquad (8)$$

U prisutnosti vapna i gipsa feritna faza hidratacijom daje trisulfatnu fazu s ugrađenim Fe(III) ionima u strukturi hidrata prema *jednadžbi 9*:

$$C_2A_{0.5}F_{0.5} + CH + 3C\hat{S}H_2 + 25H \rightarrow \underset{\text{(Aft-faza)}}{C_3A_{0.5}F_{0.5}(C\hat{S})_3H_{32}} \qquad (9)$$

Ako je sav gips utrošen u drugim reakcijama tada $C_4A_{0.5}F_{0.}5H_{13}$ reagira s AFt-fazom te stvara monosulfatnu hidratnu ili AFm-fazu prema *jednadžbi 10*:

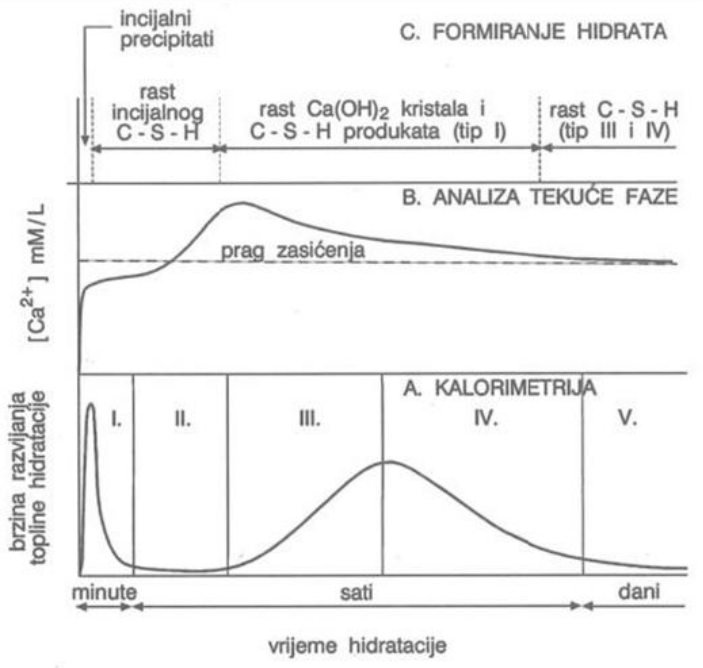
$$2C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13} + \underset{\text{(AFt-faza)}}{C_3A_{0.5}F_{0.5}(C\hat{S})_3H_{32}} \rightarrow \underset{\text{(AFm-faza)}}{3(C_3A_{0.5}F_{0.5}C\hat{S}H_{12})} + 2CH + 20H \qquad (10)$$

[3]

1.3.2. Hidratacija portland cementa

Tijekom procesa hidratacije mješavina anhidritnog portland cementa i vode počinje se ugušćavati do konačnog skrućivanja tj. mijenjati iz tekućeg sustava u viskozno-elastičnu čvrstu strukturu, koja je sposobna izdržati opterećenje pritiskom bez znatnih deformacija. Ugušćavanje je praćeno smanjenjem poroznosti. Očvršćavanje vodi razvoju konačnih mehaničkih svojstava. Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata, a to uvjetuje zaustavljanje reakcije.

Napredovanje hidratacije cementa odražava se na razvoj kemijskih, fizikalnih, mehaničkih i električnih svojstava cementne paste ili betona, što čini osnovu za eksperimentalno praćenje hidratacije, mjerenje promjena kemijskog sastava, entalpije, brzine prolaska ultrazvuka, promjene volumena te promjene u konzistenciji i čvrstoći cementne paste. Pojednostavljen, ali uobičajeni način praćenja napredovanja reakcija hidratacije portland cementa je pomoću krivulja razvijanja topline *(Slika 3*).



Slika 3. *Shematski prikaz hidratacije portland cementa*[2]

Sa slike je vidljivo da se stvara pet faza koje se mogu podijeliti na:

- FAZA I (predindukcijski period ili inicijalni period),
- FAZA II (indukcijski period),
- FAZA III (ubrzavajući period),
- FAZA IV (period usporavanja) i
- FAZA V (period difuzije).

Faza I (predindukcijski period)

Ova faza započinje odmah nakon što je voda dodana u cement. Početna visoka vrijednost topline hidratacije uzrokovana je reakcijom C_3A i gipsa kojom nastaje etringit. Za vrijeme ove faze alkalnost cementne paste se naglo povećava na pH veći od 12. Formiranje etringita usporava hidrataciju C_3A te brzina naglo pada i nastupa indukcijski period. Ova faza uglavnom traje 15 do 30 minuta. Budući da ova faza nastaje u betonari ili u mikseru, pri čemu je beton u plastičnom stanju, jedini utjecaj ove faze je na temperature svježeg betona.

Faza II (indukcijski period)

U ovoj fazi nastupa period u kojemu gotovo da nema reakcije. Na slici se to vidi, kao kontinuirani stupanj hidratacije. Ovo je faza u kojoj je moguća ugradnja i rukovanje

portland cementom, odnosno betonom. Prije početka vezivanja može doći do izdvajanja vode. Pri sobnoj temperaturi ova faza traje između 1 i 3 sata. Početak vezivanja uglavnom nastaje na kraju ove faze i cementna pasta postaje znatno kruća. Kada koncentracija kalcijevih i hidroksidnih iona dostigne kritičnu vrijednost reakcije C_3A i C_3S-a nastavljaju se ubrzanim tijekom te nastupa faza akceleracije.

Faza III (ubrzavajući period)

U ovoj fazi postiže se maksimalna brzina oslobađanja topline hidratacije. Ova faza može trajati od 3 do 12 sati ovisno o kemijskom sastavu cementa i temperature. Za vrijeme ove faze, cementna pasta je podložna jakom puzanju ukoliko je izložena opterećenju. Ova faza se ubrzava prisutnošću alkalija i povećanjem finoće mliva cementa.

Faza IV i V (period usporavanja i difuzije)

Predložene su tri pretpostavke za tumačenje perioda usporavanja:

1. otapanje C_3S postaje limitirajući korak za brzinu hidratacije,
2. difuzija reaktanata kroz sve deblji sloj hidratacijskih produkata postaje za brzinu hidratacije također limitirajući korak,
3. formiranje hidrata inhibirano je ponestajanjem slobodnog prostora u hidratizirajućem kompozitu.

U ovom periodu se odvija reakcija između najveće količine gipsa i C_3A te nastajanje etringita (AF_t produkt). Ukoliko nema dovoljno sulfata, etringit se otapa i reagira s $Al(OH)_4^-$ dajući monosulfo aluminat hidrat (AFm produkt). Nakon toga slijedi period usporavanja hidratacije koji je opisan malom količinom razvijene topline. Ovaj proces je kontroliran difuzijom ionskih vrsta te odlaganjem produkata u sustavu čija je poroznost smanjena.[1,2,3,5,6]

1.4. FAKTORI KOJI UTJEČU NA HIDRATACIJU

Parametri koji utječu na brzinu hidratacije, odnosno određuju oblik krivulje hidratacije su:

- vrsta cementa
- vodocementni omjer
- temperatura pri kojoj se odvija reakcija
- prisutnost mineralnih i kemijskih dodataka.

1.4.1. Vrsta cementa

Cement na proces hidratacije utječe svojim kemijskim sastavom i finoćom mliva. Utjecaj kemijskog sastava ogleda se u različitih brzinama hidratacije pojedinih minerala te njihovog individualnog doprinosa ukupnoj toplini hidratacije cementa. Što je cement finije mljeven to je veća površina izložena reakcijama s vodom. Zbog toga će cement veće finoće mliva brže oslobađati toplinu. Finije mljeveni cementi brže hidratiziraju što dovodi do bržeg početnog oslobađanja topline. Međutim, ukupna toplina hidratacije nije ovisna o finoći mliva.

1.4.2. Vodocementni omjer

Vodocementni omjer predstavlja odnos mase vode i mase cementa u mješavini. Prihvaćeno je da se stupanj hidratacije povezuje s vodocementnim omjerom mješavine. Vodocementni omjer utječe na brzinu hidratacije, što je niži V/C faktor uz iste sastojke u mješavini to je kvalitetniji beton po gotovo svim svojstvima. U praksi se nastoji postići najniži V/C faktor.

1.4.3. Temperatura odvijanja reakcije

Brzina većine kemijskih reakcija se ubrzava s povećanjem temperature na kojoj se reakcija odvija. Utjecaj temperature na brzinu hidratacije je vrlo kompliciran. Uzrok tome leži u poli-mineralnom sastavu cementa, činjenici da se različiti mehanizmi

reakcija odvijaju istovremeno te utjecaju temperature na morfologiju i strukturu produkata reakcije.

1.4.4. Mineralni kemijski dodatci

Mineralnim (leteći pepeo, granulirana troska ili zgura) i kemijskim (ubrzivači, plastifikatori, usporivači, superplastifikatori) dodatcima se može utjecati na hidrataciju cementa. Kemijski dodatci dodaju se u vrlo malim količinama, da bi se olakšalo mljevenje ili da bi se modificirala svojstva cementa. Mineralni dodatci dodaju se radi uštede energije, koja se troši na pečenje portlandcementnog klinkera. To mogu biti pucolani ili granulirane zgure visokih peći koji aktivno sudjeluju u procesu hidratacije cementa.

1.5. TOPLINA HIDRATACIJE

Toplina hidratacije je toplina koja se oslobađa reakcijom cementa i vode. Ta oslobođena toplina kod običnih građevinskih radova gubi se isijavanjem u okolinu, međutim kod masivnih objekata u tako velikoj masi može doseći i vrlo visoke vrijednosti. Zbog slabe toplinske vodljivosti betona može doći do znatnih promjena i porasta temperature u masi betona. Takvo unutarnje zagrijavanje dovodi do povećanja brzine hidratacije, što uvjetuje brzinu sušenja betonske mase te povećanje skupljanja i pojave lokalnih naprezanja. Na taj način stvaraju se uvjeti za nastajanje brojnih šupljina i pukotina u betonu koji stvrdnjava te se narušava kompaktnost betona i istovremeno otvara put za ulaz agresivnih voda u betonsku masu, koje dovršavaju njegovo razaranje. Zbog toga je vrlo važno poznavati toplinu hidratacije cementa. Cement je jedini termički aktivni sastojak koji daje sliku o količini i temperaturi koja bi se mogla postići u masi objekta primjenom tog cementa.

1.6. DODATCI PORTLAND CEMENTU

Utjecaji na hidrataciju portland cementa mogu se podijeliti na: vanjske (omjer između vode i veziva, tj. cementa (V/C-omjer), temperatura, način pripreme svježe paste i slično) i na utjecaje koji su vezani za prirodu svih komponenata u cementnom

kompozitu. Portland cementu se dodaju različiti dodatci (aditivi) i to uglavnom radi utjecaja na njegova svojstva kao što su mehanička svojstva, ali i zbog povećanja ekonomičnosti proizvodnje cementa te smanjenja štetnog utjecaja na okoliš. Mineralni dodatci s obzirom na njihovo podrijetlo mogu se podijeliti na: prirodne (vulkanski pepeo) i industrijske dodatke (leteći pepeo, troska visokih peći itd.). Tijekom mljevenja i homogenizacije cementnom klinkeru se osim gipsa mogu dodavati i neki drugi kemijski i mineralni dodatci. Kemijski dodatci dodaju se u vrlo malim količinama, da bi se olakšalo mljevenje ili da bi se modificirala svojstva cementa. Mineralni dodatci dodaju se radi uštede energije, koja se troši na pečenje portlandcementnog klinkera.[7,6]

1.6.1. Otpadna građevinska opeka

Građevinski otpad nastaje svakodnevno i to u vrlo velikim količinama te je neupitna težnja za njegovim što boljim iskorištenjem, što podrazumijeva njegovu obradu (recikliranje) i ponovnu upotrebu. Osnovni ciljevi reciklaže i ponovne primjene građevinskog otpada su: smanjivanje velikih količina otpada koji nastaju rušenjem, rekonstrukcijom i izgradnjom građevina koji bi završio na deponiju, očuvanje mineralnih resursa koji bi bili utrošeni za potpuno nove građevinske proizvode. Osnovni procesi u okviru reciklaže materijala su sortiranje, lomljenje i ispitivanje kako bi se dobili agregati koji se ponovno koriste u različitim područjima građevinarstva, najčešće u cestogradnji, uređenju tla i kao agregati za betonske proizvode. Glavne količine građevinskog otpada su mineralnog porijekla i primarno se mogu koristiti kao reciklirani agregat za izgradnju cesta ili nakon dodatnih ispitivanja i kao agregat za proizvodnju betonskih proizvoda.

Građevinski otpad i to oko 80%, ovisno o podrijetlu i sastavu, uz određene tehnologije recikliranja može se ponovno iskoristiti kao ekonomski vrijedna sirovina za uporabu.

1.6.2. Aditivi

To su sastojci cementa koji se koriste za poboljšavanje proizvodnje ili svojstava cementa, primjerice, dodatci za mljevenje. Ukupna količina ovih aditiva ne smije prijeći 1 mas.%. Ovi aditivi ne smiju pospješiti koroziju armature niti slabiti svojstva cementa, odnosno maltera i/ili betona.[8]

Plastifikatori su dodatci betonu koji omogućuju smanjenje vode potrebne za pripremu betona zadane obradljivosti. Ovisno o tome kako utječe na stupanj hidratacije cementa (α) razlikuju se:

- Normalni plastifikatori (NP), koji ne mijenjaju bitno α
- Plastifikatori – ubrzivači (PA), koji utječu na povećanje α
- Plastifikatori – usporivači (PR) koji smanjuju α u tijeku rane hidratacije (do približno 14 dana).

Većina usporivača djeluje na vrijeme vezivanja, pa se ti usporivači često nazivaju i usporivačima vezivanja. S druge strane, ubrzivači nemaju izrazit utjecaj ili tek malo skraćuju vrijeme vezivanja, jer je njihov učinak najočitiji na razvoju čvrstoća. Zato se ubrzivači često nazivaju i ubrzivačima očvršćavanja. Ta dva pravila nisu striktna, ali se vrlo često primjenjuju. Supstancije koje se rabe kao plastifikatori mogu se svrstati u 4 skupine:

- lignosulfonske kiseline (u obliku Ca-soli, Na-soli ili amonijevih soli),
- hidroksikarbonske kiseline (u obliku Ca-soli, Na-soli ili NH_4 soli),
- ugljikohidrati i
- ostale vrste.

Lignosulfonati - dodatak plastifikatora lignosulfonata uz dodatak Na_2CO_3. Danas je to još uvijek najviše uporabljivana supstancija za proizvodnju plastifikatora, a početak uporabe datira iz tridesetih godina prošlog stoljeća.

Manja raznolikost u kemijskom sastavu, tj. bolje definirana kemijska struktura lakše se kontrolira i usmjerava ka željenom učinku na betonu. Lignosulfonati nastaju u procesu proizvodnje celuloze sulfitnim postupkom, kao nusproizvod (sulfitna podlužnica) koji sadrže oko 20-30 mas.% sulfoniranog lignina. Sulfoniranjem je lignin preveden u oblik koji je topljiv, a izdvaja se kao kalijeva, natrijeva, kalcijeva ili amonijeva sol. Obrađena otopina lignosulfonata može se upariti (do suha) i tako dobiti plastifikator u suhom obliku. Komercijali lignosulfonski plastifikator sadrži do 30% ugljikohidrata. Lignosulfonati se prilikom pripremanja betona najčešće koriste kad se traži djelovanje plastifikatora – usporivača.

1.7. METODE ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE

Toplina hidratacije ne ovisi samo o kemijskom sastavu cementa nego i o konstitucijskom stanju u kojem se klinker nalazi, tj. o odnosu kristalne i staklaste faze, načinu obrade klinkera po izlasku iz peći, specifičnoj površini cementnog praha odnosno finoći mljevenja, vodocementnom faktoru, prethodnoj hidrataciji te o temperaturi.

Određivanje topline hidratacije cementa ima dvostruki cilj:

- da se utvrde termokemijska svojstva cementa, čime se utvrđuje je li cement visoke ili niske topline hidratacije, kako bi se na temelju tih rezultata ispitivanjem mogla razraditi tehnologija niskotemperaturnih cemenata
- da se predvide moguća termička naprezanja u građevinskom objektu, betonu kao posljedica topline nastale hidratacijom.

Metode određivanja topline hidratacije mogu se podijeliti na računske i eksperimentalne. Eksperimentalne metode izvode se pomoću kalorimetrijskih uređaja, te se s obzirom na vrstu i namjenu kalorimetra koriste dva tipa: kalorimetri s konstantnom i kalorimetri s promjenjivom temperaturom. Eksperimentalno određivanje topline hidratacije provodi se na dva načina: direktnom metodom ili indirektnom metodom.

U metode direktnog mjerenja spadaju adijabatska metoda i metoda termos boca, a u metode indirektnog mjerenja spada metoda otapanja.

Kod adijabatske metode nema izmjene topline između uzorka i okoline. Radi se o kalorimetru u kojem razvijena toplina ostaje akumulirana.

Kod metode termos boca razvijena toplina dijelom ostaje akumulirana u kalorimetru, a dijelom prelazi u vanjski medij, odnosno u vodu u kojoj se nalazi uronjena termos boca.

Kod metode otapanja određivanje topline hidratacije cementa temelji se na primjeni Hessovog zakona, prema kojem promjena u toplinskom sadržaju jednog sustava, pri prijelazu iz jednog u drugo stanje te ne ovisi o putu kojim se vrši prijelaz, nego samo o početnom i konačnom stanju sustava.[2]

1.7.1. Određivanje topline hidratacije diferencijalnim kalarimetrom

Mikrokalorimetrija je suvremena istraživačka tehnika koja ima dvostruku primjenu: kao analitička tehnika i termodinamička tehnika. Toplinski sadržaj (entalpija) je veličina koja je karakteristična i konstantna za određenu tvar, kao što je i njezina molekulska masa. Ako se još odredi i pokretačka sila reakcije (Gibbsova slobodna energija) i izračuna promjena entropije, termodinamička sila reakcije je upotpunjena. Pod pojmom ″mikrokalorimetrija″ podrazumijeva se istraživačka tehnika koja omogućava kvantitativna određivanja topline u iznosu od $4\ 10^{-4}$ J i više, registrira temperaturne promjene od 10^{-7} do 10^{-8} °C, uz male količine reakcijskih komponenti u radnom volumenu uređaja 10 cm^3. Mikrokalorimetrija je kontinuirana i izravna metoda kod koje su subjektivne i sustavne pogreške zanemarive. Tijekom određivanja nije potrebno ni prekidati reakciju ni uzimati uzorke za analizu. Mikrokalorimetri *(Slika 4)* također, omogućavaju praćenje fizikalno-kemijskih promjena, a razlikuju se:

- → izoperibolni,
- → izotermni (s faznim prijelazom i s termoelektričnom pumpom),
- → adijabatski i
- → kondukcijski.

Osnovni kalorimetrijski uređaji mogu biti izvedeni kao zatvoreni ili otvoreni kalorimetri. Kod zatvorenih mjerenje se izvodi uz konstantan volumen pa je izmjerena toplina jednaka promjeni unutarnje energije sustava ΔU. Kod otvorenih kalorimetara mjerenje se izvodi uz konstantan tlak pa je izmjerena toplina reakcije jednaka promjeni entalpije ΔH. Razlika između ΔU i ΔH bit i će značajna kod procesa u kojima sudjeluju plinovi, tj. kod procesa gdje se plinovi stvaraju ili apsorbiraju.

U diferencijalnim kalorimetrima primjenjuje se sustav s dvije kalorimetrijske jedinice, a od njih se traži velika osjetljivost. Kod ovakvih kalorimetara primjenjuje se diferencijalni signal između dvije serije termoparova. Proces mikrokalorimetrije odvija se samo u jednoj od kalorimetrijskih jedinica, a druga služi kao referentna jedinica čime se uklanjaju ili smanjuju pogreške utjecaja okoline.

Slika 4. *Termostatski uređaj (u kojem se nalazi diferencijalni mikrokalorimetar) te uređaj za registriranje – Data Logger*

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. CILJ RADA

U eksperimentalnom dijelu rada ispitivana je toplina hidratacije cementa CEM I pri 20 ^{o}C uz dodatak 5-30 mas.% mljevene opeke i 0,3% plastifikatora ″Aquarex direct″ (u odnosu na masu krutog uzorka, V/K=0,5).

Usporedbom dobivenih rezultata (topline hidratacije, brzine oslobođene topline, stupnja proreagiranosti) bez dodataka i s različitim udjelom dodatka otpadne građevinske opeke i plastifikatora ″Aquarex directa″ dobiva se uvid o utjecaju navedenih dodataka na hidratacijske procese cementnog kompozita.

2.2. MATERIJALI

2.2.1. Portland cement CEM I 42,5 R

U radu je korišten portland cement prema normi (HRN EN 197-1, HRN EN 197-2, BAS EN 197-1, BAS EN) CEM I 42,5 R kao komercijalni proizvod cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca. Ovu vrstu cementa odlikuju različite karakteristike, a to su: vrlo visoka i rana čvrstoća, kratak period početka vezivanja, optimalna obradljivost te znatan razvoj topline hidratacije.

Kemijski sastav (određen EDXRF-eng. Energy Dispersive X-ray Fluoroscence uređajem prikazanim na *slici 5*) i fizikalno mehanička svojstva prikazani su u *tablici 4*.

Slika 5. *EDXRF uređaj za kvantitativnu analizu*

Tablica 4. *Kemijski sastav i fizikalno – mehanička svojstva portland cementa*

Sastojak	Udjel sastojka, mas. %	Fizikalno svojstvo i mjerna veličina	Iznos
SiO_2	22,85	Specifična površina po Blaine – u, cm^2 / g	3300
Al_2O_3	4,81	Standardna konzistencija, mas. %	26
Fe_2O_3	2,79	Početak vezanja, min	85
CaO	65,23	Kraj vezanja, min	150
MgO	1,61	Prosječne čvrstoće na savijanje, MPa	
SO_3	3,00	- na 3 dana	6,52
K_2O	1,89	- na 28 dana	8,44
Ti	0,37	Prosječne čvrstoće na tlak, MPa	
Mn_2O_3	0,12	- na 3 dana	33,50
Cr_2O_3	0,04	- na 28 dana	50,70
Gubitak žar.	0,04		

2.2.2. Otpadna građevinska opeka

Otpadna građevinska opeka je izlomljena, samljevena u tarioniku i mlinu. Nakon toga je osušena do konstantne mase pri temperaturi od 105 ºC te prosijana kroz standardno sito od 4900 očica/cm^2. Kemijski sastav je određen s EDXRF aparatom i prikazan je u *tablici 5*.

Tablica 5. *Kemijski sastav otpadne građevinske opeke*

Sastojak, mas %	Otpadna građevinska opeka
SiO_2	63,42
Al_2O_3	15,36
Fe_2O_3	6,18
K_2O	3,03
CaO	6,60
MgO	2,99

2.2.3. Aditiv –plastifikator (Aquarex direct)

Plastifikator na bazi lignosulfonata uz dodatak Na_2CO_3.

Slika 6. *Aquarex direct u krutom i tekućem stanju*

2.3. PRIPREMA UZORKA ZA MIKROKALORIMETRIJSKA MJERENJA

Uzorci za mikrokalorimetrijska mjerenja pripremljeni su homogenizacijom portland cementa CEM I 42,5 R i otpadne građevinske opeke s ultra čistom vodom (2 mL). Masa uzorka iznosila je 4 g te je konstantna. Vodocementni (V/C), odnosno voda/kruto (V/K) omjer je također konstantan i njegov iznos za sve uzorke je 0,5. Udio otpadne građevinske opeke u uzorcima iznosio je w = 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas.% u odnosu na masu cementa, te udio aditiva ″Aquarex directa″ u svim uzorcima iznosio je 0,3%. Temperatura mjerenja u diferencijalnom mikrokalorimetru bila je 20 °C. U *tablici 6.* prikazani su različiti udjeli za otpadnu građevinsku opeku i portland cement u uzorku.

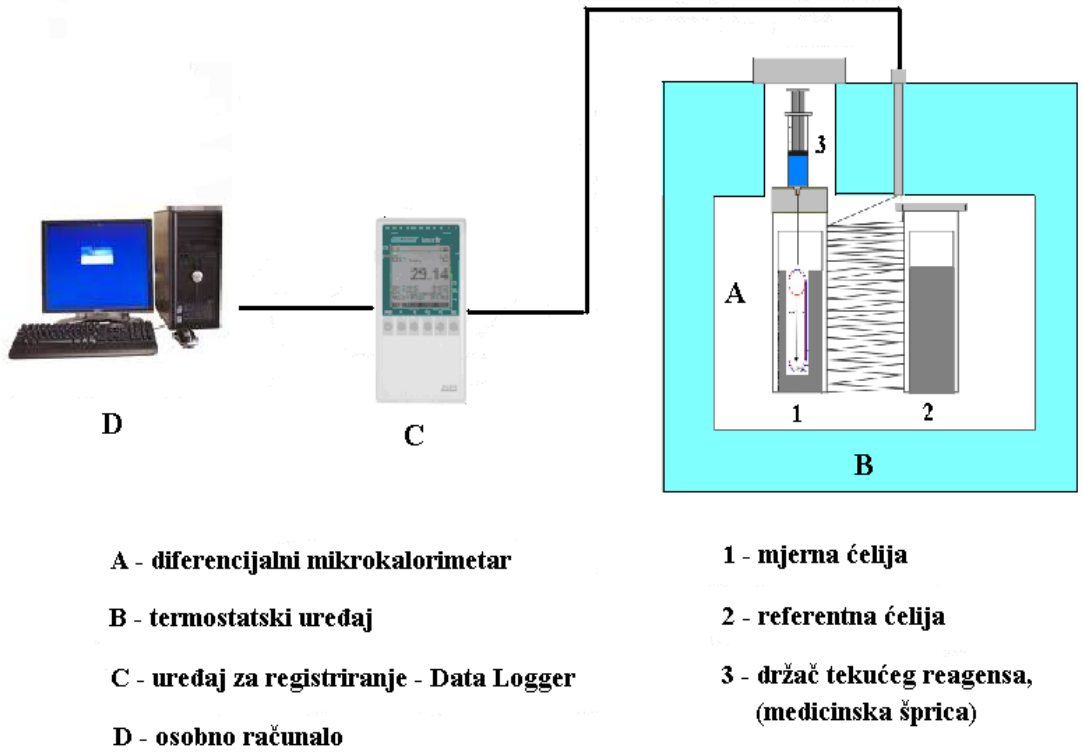
Tablica 6. *Različiti udjeli otpadne građevinske opeke i portland cementa u masi uzorka od 4 g.*

UZORAK	w (OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE), %	M (CEM I), G	m (OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE), g
C_0	0,0	4,0	0,0
C_5	5,0	3,8	0,2
C_{10}	10	3,6	0,4
C_{15}	15	3,4	0,6
C_{20}	20	3,2	0,8
C_{25}	25	3,0	1,0
C_{30}	30	2,8	1,2

2.4. APARATURA

2.4.1. Diferencijalna mikrokalorimetrija

Aparatura se sastoji od nekoliko osnovnih dijelova kojima se mogu pratiti i određivati toplinski učinci procesa i reakcija koji se događaju u reakcijskom sustavu cement-dodatak-voda. Osnovni dijelovi aparature su: diferencijalni mikrokalorimetar, DMK s termostatskim uređajem, DATA Logger ALMEMO 2390-8 i osobno računalo koji su prikazani na *slici 7*.



Slika 7. *Aparatura za praćenje oslobođene topline hidratacije*[3]

Određivanje točne mase uzorka vrši se pomoću analitičke vage, nakon čega se odvaga stavlja u držač uzorka, a zatim u mjernu ćeliju kalorimetra. Držač uzorka izrađen je od dva dijela: vanjski dio je izrađen od Al – folije, a unutrašnji dio od polietilenske folije (PE). Tanka polietilenska vrećica otporna je na agresivnost reakcijske smjese cementa i vode. Vanjska Al – folija osigurava dobar i brz prijenos topline na stjenke mjerne ćelije mikrokalorimetra. Dimenzije držača odgovaraju dimenzijama reakcijske ćelije. Držač

tekuće faze je zapravo medicinska šprica točno definiranog volumena. U uzorku cementa napravi se rupa tako da je debljina sloja uzorka u svim smjerovima približno jednaka u cilju ravnomjernog kontakta između cementa i vode. Uzorak je spreman za mjerenje kada se mikrokalorimetrijska ćelija zatvori čepom u kojem se nalazi šprica s vodom. Nakon toga uključi se Data Logger, tj. uređaj za registriranje mjerne veličine, kojim se prati toplinsko uravnoteženje temperature u mjernoj i referentnoj ćeliji. Uzorak se termostatira dok vrijednost promjene naponske veličine registrirane na Data Loggeru ne postignu vrijednosti manje od ± 1,0 μV/h. Kada se postigne ovo stanje (nakon 48 sati), započinje se mjerenje pritiskom na klip medicinske šprice, čime se ostvaruje kontakt cementa s vodom. Tim kontaktom definiran je početak hidratacije. Izmjerene vrijednosti oslobođene topline hidratacije u ovisnosti o vremenu, $\Delta U = f(t)$, unose se u računalo, gdje se vrši obrada podataka te dobiva grafički prikaz rezultata u obliku DMK – krivulje. Dobiveni rezultati se pomoću računalnog programa ″Hidratacije cementa″ obrađuju i izračunavaju sljedeće veličine kao što su:

→ Topline hidratacije,

→ Brzina oslobađanja topline i

→ Stupanj proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije.

Ovaj program prati funkciju $\Delta(t) = f(t)$ te očitava parove zabilježenih vrijednosti Data Loggera za svako određeno vrijeme i prati jednadžbu:

$$Q(t) = Q_1(t) + Q_2(t) \tag{11}$$

gdje je:

$Q(t)$ – ukupna oslobođena toplina tijekom procesa hidratacije

$Q_1(t)$ – toplina koja se oslobodi u mjernoj ćeliji i koja uzrokuje promjene temperature

$Q_2(t)$ – toplina koja se izmjeni s okolinom.

Toplina koja se oslobodi u mjernoj ćeliji ; Q_1 :

$$Q_1(t) = (C_p / g_0) \cdot \Delta(t) \tag{12}$$

Toplina koja se izmjeni s okolinom, može se prikazati izrazom:

$$Q_2(t) = (C_p / g_0) \cdot \beta \cdot S \cdot P(t) \tag{13}$$

Uvrštavanjem gornjih izraza u jednadžbu dobiva se:

$$Q(t) = (C_p / g_0) \cdot \Delta(t) + (C_p / g_0) \cdot \beta \cdot S \cdot P(t) \tag{14}$$

gdje je:

C_p – toplinski kapacitet praznog uređaja, J/°C,

C_p (cem), C_p (H_2O), C_p (PE), C_p (Al) – toplinski kapaciteti cementa, vode, PE i Al koji se unose u kalorimetar prilikom mjerenja, a iznose:

$$C_p\ (cem) = m_{cem} \cdot c_p(cem) \qquad c_p(cem) = 0{,}8372\ J/g\ °C \qquad (15)$$

$$C_p\ (H_2O) = m_{H2O} \cdot c_p(H_2O) \qquad c_p(H_2O) = 4{,}1860\ J/g\ °C \qquad (16)$$

$$C_p(PE) = m_{PE} \cdot c_p(PE) \qquad c_p(PE) = 2{,}0930\ J/g\ °C \qquad (17)$$

$$C_p\ (Al) = m_{Al} \cdot c_p(Al) \qquad c_p(Al) = 0{,}8958\ J/g\ °C \qquad (18)$$

gdje je:

g_θ – faktor proporcionalnosti, µV/°C

β – konstanta hlađenja, min^{-1}

$\Delta(t)$ – izmjerena vrijednost naponske veličine.

Toplina koju oslobađa jedinica mase cementa određuje se dijeljenjem ukupno oslobođene topline s masom uzorka, prema jednadžbi:

$$q(t) = Q(t)/m \qquad (19)$$

gdje je:

Q(t) – toplina hidratacije u određenom vremenu t,

m – masa ispitivanog uzorka (cement + otpadno ambalažno staklo)

Mikrokalorimetrija se smatra općenitom analitičkom metodom, ona se može koristiti i za određivanje stupnja proreagiranosti kod praćenja procesa.

Stupanj proreagiranosti je definiran kao odnos oslobođene topline u vremenu Q(t) i ukupne oslobođene topline, Q_{uk}:

$$\alpha(t) = Q(t)/Q_{uk} \qquad (20)$$

Proces hidratacije se odvija određenim intenzitetom i brzinom, pa se smatra da se sva toplina osobodi u prva 72 sata hidratacije. Stoga se toplina hidratacije nakon 72 sata može zamijeniti s vrijednošću ukupno oslobođene topline gdje slijedi da je:

$$Q_{72} = Q_{uk} \qquad (21)$$

odnosno stupanj proreagiranosti α:

$$\alpha(t) = Q(t)/Q_{72} \qquad (22)$$

Osim pomoću diferencijalne kalorimetrije, stupanj proreagiranosti se može odrediti i drugim metodama kao npr. metodama otapanja. Ove metode nisu izravne niti omogućuju kontinuirano praćenje topline hidratacije zbog toga je potrebno zaustavljati proces u određenom vremenu hidratacije, što može prouzročiti određene poteškoće pri reproducibilnosti rezultata.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Primjenom diferencijalne mikrokalorimetrije dobiveni su rezultati ovisnosti diferencijalnog naponskog signala ΔU u ovisnosti o vremenu hidratacije za portland cement CEM I 42,5 R bez dodataka i uz dodatak (5, 10,15, 20, 25 i 30) mas.% mljevene opeke i 0,3% plastifikatora ″Aquarex directa″. Hidratacija se odvijala pri temperaturi od 20 °C. Rezultati termonapona su prikazani u *tablicama (7-14)* te na *slikama (8-11)* te pomoću DMK krivulja.

Tablica 7. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine hidratacije te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak čistog cementa bez dodataka.*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina hidratacije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J / g	J / g h	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	63	6,6762	6,6762	0,0238
2	25	7,2335	0,5572	0,0259
3	28	8,5152	1,2818	0,0304
4	45	10,8199	2,3047	0,0386
5	69	14,3889	3,5690	0,0514
6	93	19,0997	4,7107	0,0682
7	113	24,6758	5,5761	0,0881
8	127	30,8352	6,1594	0,1102
9	135	37,3351	6,4999	0,1333
10	136	43,8198	6,4847	0,1565
11	136	50,2781	6,4584	0,1795
12	132	56,5310	6,2529	0,2019
13	129	62,5810	6,0500	0,2236
14	125	68,4400	5,8589	0,2444
15	117	73,9015	5,4616	0,2639
16	112	79,1274	5,2258	0,2826
17	102	83,8402	4,7128	0,2995
18	93	88,1127	4,2725	0,3146
19	82	91,8595	3,7468	0,3281
20	76	95,3960	3,5364	0,3407
21	69	98,5875	3,1917	0,3521
22	63	101,5427	2,9550	0,3626
23	64	104,6112	3,0685	0,3736
24	63	107,5825	2,9713	0,3842
25	58	110,3002	2,7177	0,3939
26	54	112,8358	2,5356	0,4030
27	53	115,3176	2,4818	0,4118
28	51	117,6894	2,3718	0,4203
29	48	119,9057	2,2163	0,4283
30	46	121,8909	1,9852	0,4353
31	43	123,7897	1,8988	0,4421
32	42	125,8766	2,0869	0,4495
33	40	127,8117	1,9351	0,4564
34	37	129,4949	1,6833	0,4625
35	33	131,0307	1,5358	0,4679
36	30	132,3936	1,3630	0,4729
37	26	133,5938	1,2001	0,4771
38	23	134,6710	1,0773	0,4809
39	21	135,6200	0,9490	0,4844
40	17	136,3652	0,7452	0,4870
41	16	137,1130	0,7478	0,4897
42	16	137,8745	0,7614	0,4924
43	14	138,4768	0,6024	0,4946
44	12	138,9782	0,5014	0,4963
45	12	139,5195	0,5413	0,4983
46	10	139,9817	0,4622	0,4999
47	7	140,2530	0,2713	0,5009
48	5	140,4658	0,2130	0,5016

Tablica 8. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine hidratacije te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak čistog cementa sa 0,3% plastifikatora ″Aquarex directa″*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina hidratacije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J / g	J / g h	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	56	4,8810	4,8810	0,0174
2	26	5,7143	0,8332	0,0203
3	17	6,2936	0,5793	0,0225
4	18	7,0740	0,7804	0,0252
5	29	8,5742	1,5002	0,0306
6	44	10,8565	2,2823	0,0388
7	60	13,8674	3,0109	0,0495
8	72	17,3916	3,5242	0,0621
9	83	21,4449	4,0533	0,0766
10	90	25,8043	4,3593	0,0921
11	96	30,4084	4,6041	0,1086
12	95	34,8557	4,4471	0,1245
13	97	39,4975	4,6420	0,1410
14	97	44,0719	4,5742	0,1574
15	96	48,5689	4,4971	0,1735
16	94	52,9164	4,3474	0,1890
17	90	57,0850	4,1687	0,2038
18	88	61,1464	4,0612	0,2184
19	85	65,0776	3,9314	0,2324
20	80	68,7983	3,7205	0,2457
21	78	72,4472	3,6489	0,2587
22	74	75,8806	3,4334	0,2710
23	71	79,1615	3,2809	0,2827
24	70	82,3991	3,2375	0,2943
25	65	85,4126	3,0136	0,3050
26	64	88,4166	3,0040	0,3158
27	60	91,2090	2,7923	0,3257
28	60	94,0472	2,8383	0,3359
29	59	96,8151	2,7677	0,3458
30	58	99,5113	2,6962	0,3555
31	56	102,1453	2,6341	0,3649
32	54	104,6467	2,5014	0,3738
33	53	107,1104	2,4637	0,3826
34	52	109,4808	2,3705	0,3910
35	50	111,8184	2,3375	0,3994
36	48	114,0628	2,2443	0,4073
37	48	116,3390	2,2764	0,4155
38	48	118,5570	2,2179	0,4234
39	46	120,6621	2,1051	0,4309
40	46	122,8103	2,1483	0,4386
41	43	124,8052	1,9949	0,4458
42	42	126,8170	2,0118	0,4529
43	42	128,8091	1,9919	0,4601
44	42	130,7615	1,9524	0,4670
45	41	132,6613	1,8998	0,4737
46	41	134,6024	1,9411	0,4808
47	41	136,5436	1,9411	0,4877
48	40	138,4227	1,8791	0,4943

Tablica 9. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine hidratacije te stupnja proreagiranost u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 5% otpadne građevinske opeke i 0,3% plastifikatora "Aquarex directa"*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina hidratacije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J / g	J / g h	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	53	4,2692	4,2692	0,0152
2	29	5,2494	0,9802	0,0187
3	23	6,2433	0,9938	0,0223
4	27	7,5357	1,2925	0,0269
5	35	9,2521	1,7164	0,0330
6	46	11,5720	2,3199	0,0413
7	58	14,4939	2,9219	0,0518
8	68	17,8398	3,3460	0,0637
9	75	21,5015	3,6617	0,0768
10	80	25,3761	3,8746	0,0906
11	81	29,2192	3,8431	0,1044
12	82	33,1097	3,8905	0,1182
13	85	37,1727	4,0629	0,1328
14	85	41,1914	4,0187	0,1471
15	86	45,2971	4,1057	0,1618
16	84	49,2629	3,9658	0,1759
17	83	53,2018	3,9389	0,1900
18	82	57,0695	3,8677	0,2038
19	80	60,8170	3,7475	0,2172
20	77	64,4592	3,6423	0,2302
21	76	68,0785	3,6193	0,2431
22	74	71,5997	3,5212	0,2557
23	72	74,9928	3,3931	0,2678
24	70	78,2893	3,2965	0,2796
25	65	81,2727	2,9834	0,2903
26	62	84,1840	2,9113	0,3007
27	60	87,0226	2,8385	0,3108
28	63	90,0863	3,0638	0,3217
29	60	92,9249	2,8385	0,3319
30	60	95,8116	2,8867	0,3422
31	57	98,4674	2,6558	0,3517
32	56	101,0891	2,6217	0,3610
33	52	103,5171	2,4280	0,3697
34	51	105,9315	2,4144	0,3783
35	52	108,4036	2,4721	0,3872
36	51	110,8260	2,4224	0,3958
37	50	113,2294	2,4034	0,4044
38	48	115,5157	2,2863	0,4126
39	49	117,8589	2,3432	0,4209
40	48	120,1238	2,2649	0,4290
41	48	122,4029	2,2791	0,4372
42	47	124,6236	2,2206	0,4451
43	45	126,7469	2,1234	0,4527
44	46	128,9540	2,2071	0,4606
45	44	131,0093	2,0553	0,4679
46	44	133,1026	2,0932	0,4754
47	42	135,0812	1,9786	0,4824
48	42	137,1103	2,0291	0,4897

Tablica 10. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine hidratacije te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 10% otpadne građevinske opeke i 0,3% plastifikatora ˝Aquarex directa˝*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina hidratacije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J / g	J / g h	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	45	3,7687	3,7687	0,0135
2	29	4,8578	1,0891	0,0173
3	21	5,7038	0,8460	0,0204
4	23	6,8089	1,1051	0,0243
5	30	8,3228	1,5139	0,0297
6	39	10,2891	1,9663	0,0367
7	48	12,6913	2,4022	0,0453
8	57	15,5065	2,8152	0,0554
9	64	18,6239	3,1174	0,0665
10	69	21,9867	3,3627	0,0785
11	73	25,4974	3,5107	0,0911
12	74	29,0272	3,5298	0,1037
13	76	32,6804	3,6532	0,1167
14	77	36,3565	3,6762	0,1298
15	77	40,0074	3,6509	0,1429
16	77	43,6654	3,6580	0,1559
17	77	47,3242	3,6588	0,1690
18	77	50,9806	3,6564	0,1821
19	77	54,6379	3,6572	0,1951
20	77	58,2911	3,6533	0,2082
21	76	61,8843	3,5932	0,2210
22	75	65,4245	3,5402	0,2337
23	74	68,9108	3,4864	0,2461
24	73	72,3458	3,4350	0,2584
25	73	75,8005	3,4547	0,2707
26	73	79,2654	3,4650	0,2831
27	72	82,6640	3,3986	0,2952
28	73	86,1210	3,4570	0,3076
29	73	89,5757	3,4547	0,3199
30	71	92,8667	3,2910	0,3317
31	69	96,0802	3,2135	0,3431
32	65	99,1435	3,0632	0,3541
33	64	102,1932	3,0497	0,3650
34	62	105,1155	2,9224	0,3754
35	61	107,9761	2,8606	0,3856
36	58	110,6683	2,6922	0,3952
37	56	113,3011	2,6328	0,4046
38	53	115,7718	2,4707	0,4135
39	50	118,1365	2,3647	0,4219
40	49	120,4394	2,3029	0,4301
41	46	122,5691	2,1297	0,4377
42	45	124,6964	2,1273	0,4453
43	44	126,7849	2,0885	0,4528
44	42	128,7770	1,9920	0,4599
45	41	130,7405	1,9635	0,4669
46	39	132,6091	1,8686	0,4736
47	38	134,4160	1,8069	0,4801
48	37	136,1501	1,7341	0,4863

Tablica 11. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine hidratacije te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 15% otpadne građevinske opeke i 0,3% plastifikatora ˝Aquarex directa˝*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina hidratacije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J / g	J / g h	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	37	3,1361	3,1361	0,0112
2	21	3,8962	0,7600	0,0139
3	13	4,3909	0,4947	0,0157
4	10	4,8411	0,4502	0,0173
5	11	5,3711	0,5300	0,0192
6	17	6,2577	0,8866	0,0223
7	21	7,2543	0,9966	0,0259
8	27	8,5942	1,3399	0,0307
9	32	10,1659	1,5717	0,0363
10	37	11,9916	1,8257	0,0428
11	41	14,0040	2,0124	0,0500
12	45	16,1983	2,1943	0,0579
13	49	18,5485	2,3502	0,0662
14	51	20,9660	2,4175	0,0749
15	53	23,5093	2,5433	0,0840
16	57	26,2432	2,7339	0,0937
17	57	28,9345	2,6913	0,1033
18	59	31,7704	2,8360	0,1135
19	61	34,7101	2,9396	0,1240
20	64	37,7715	3,0614	0,1349
21	64	40,7927	3,0212	0,1457
22	65	43,9158	3,1232	0,1568
23	68	47,1837	3,2679	0,1685
24	69	50,4549	3,2711	0,1802
25	69	53,7181	3,2632	0,1919
26	70	57,0399	3,3218	0,2037
27	71	60,4336	3,3937	0,2158
28	72	63,8574	3,4238	0,2281
29	73	67,3255	3,4681	0,2404
30	71	70,6529	3,3274	0,2523
31	71	73,9984	3,3455	0,2643
32	69	77,2088	3,2103	0,2757
33	66	80,3210	3,1123	0,2869
34	64	83,3612	3,0402	0,2977
35	61	86,2678	2,9066	0,3081
36	60	89,1316	2,8638	0,3183
37	57	91,8016	2,6700	0,3279
38	56	94,4558	2,6541	0,3373
39	53	96,9059	2,4501	0,3461
40	51	99,2990	2,3931	0,3546
41	48	101,5435	2,2444	0,3627
42	47	103,7704	2,2270	0,3706
43	44	105,8044	2,0340	0,3779
44	42	107,7514	1,9469	0,3848
45	40	109,6002	1,8489	0,3914
46	37	111,2695	1,6693	0,3974
47	34	112,8518	1,5823	0,4030
48	31	114,2877	1,4359	0,4082

Tablica 12. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine hidratacije te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 20% otpadne građevinske opeke i 0,3% plastifikatora ˝Aquarex directa˝*

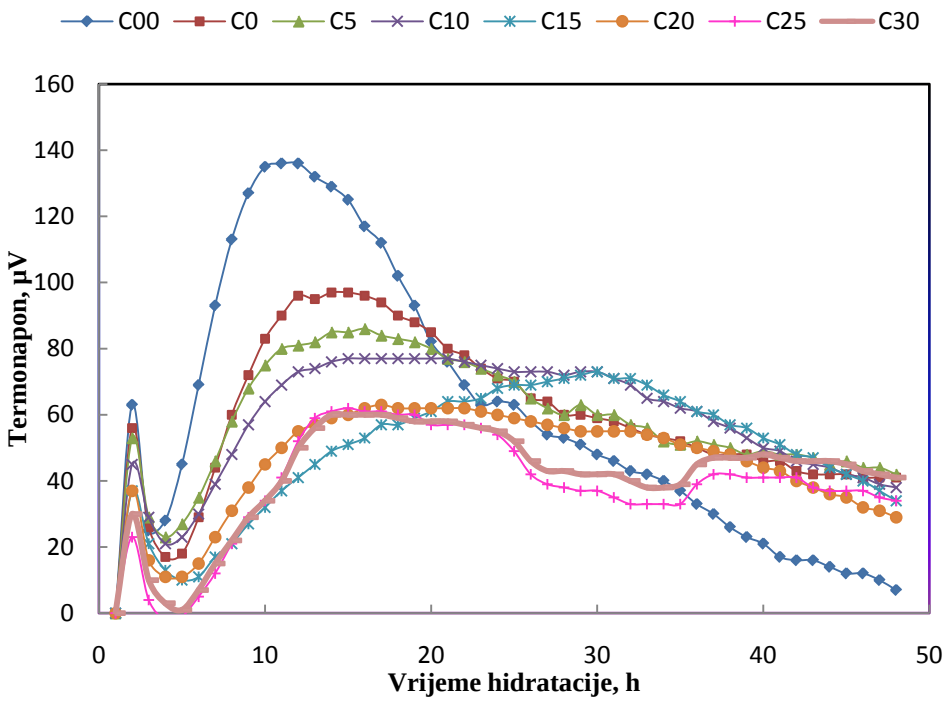
Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina hidratacije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J / g	J / g h	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	37	3,3972	3,3972	0,0121
2	16	3,8164	0,4192	0,0136
3	11	4,2082	0,3918	0,0150
4	11	4,6481	0,4398	0,0166
5	15	5,3955	0,7474	0,0193
6	23	6,5826	1,1871	0,0235
7	31	8,1123	1,5297	0,0290
8	38	9,9925	1,8802	0,0357
9	45	12,2025	2,2101	0,0436
10	50	14,6191	2,4166	0,0522
11	55	17,2754	2,6563	0,0617
12	57	19,9904	2,7150	0,0714
13	59	22,8351	2,8447	0,0816
14	60	25,6964	2,8613	0,0918
15	62	28,6590	2,9626	0,1024
16	63	31,6414	2,9824	0,1130
17	62	34,5526	2,9112	0,1234
18	62	37,5018	2,9492	0,1339
19	62	40,4628	2,9611	0,1445
20	62	43,4223	2,9595	0,1551
21	62	46,3636	2,9413	0,1656
22	61	49,2416	2,8780	0,1759
23	60	52,0738	2,8321	0,1860
24	59	54,8663	2,7926	0,1960
25	58	57,6170	2,7507	0,2058
26	57	60,3107	2,6937	0,2154
27	56	62,9775	2,6668	0,2249
28	55	65,5786	2,6011	0,2342
29	55	68,1892	2,6106	0,2435
30	55	70,7872	2,5979	0,2528
31	55	73,3574	2,5703	0,2620
32	54	75,8723	2,5149	0,2710
33	53	78,3430	2,4706	0,2798
34	51	80,7195	2,3765	0,2883
35	50	83,1031	2,3836	0,2968
36	49	85,4511	2,3480	0,3052
37	48	87,7168	2,2657	0,3133
38	46	89,8710	2,1542	0,3210
39	44	91,9374	2,0664	0,3283
40	43	93,9452	2,0078	0,3355
41	40	95,7814	1,8362	0,3421
42	38	97,5520	1,7705	0,3484
43	36	99,2426	1,6906	0,3544
44	35	100,8731	1,6305	0,3603
45	32	102,3359	1,4628	0,3655
46	31	103,7844	1,4485	0,3707
47	29	105,1523	1,3679	0,3755
48	27	106,4324	1,2801	0,3801

Tablica 13. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine hidratacije te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 25% otpadne građevinske opeke i 0,3% plastifikatora ″Aquarex directa″*

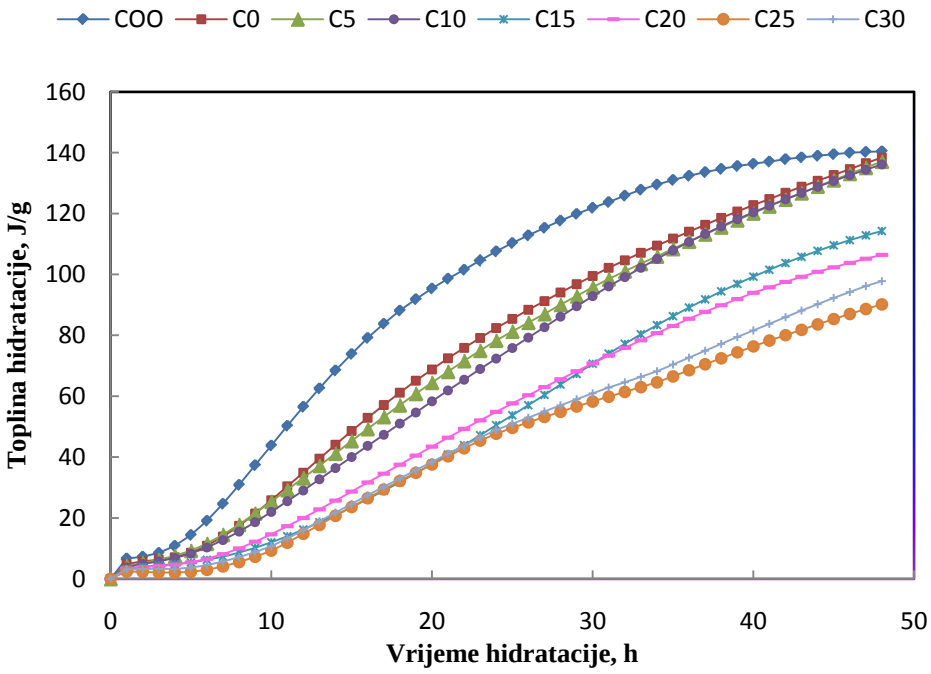
Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina hidratacije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J / g	J / g h	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	23	2,3978	2,3978	0,0086
2	4	2,2798	0,1180	0,0081
3	-2	2,0909	0,1889	0,0075
4	-1	2,0323	0,0586	0,0073
5	5	2,3185	0,2862	0,0083
6	12	2,9511	0,6326	0,0105
7	21	4,0734	1,1222	0,0145
8	29	5,5144	1,4411	0,0197
9	34	7,2056	1,6912	0,0257
10	41	9,2567	2,0510	0,0331
11	52	11,8795	2,6229	0,0424
12	59	14,7778	2,8983	0,0528
13	61	17,7182	2,9404	0,0633
14	62	20,6880	2,9697	0,0739
15	61	23,5897	2,9018	0,0842
16	61	26,4954	2,9057	0,0946
17	60	29,3528	2,8575	0,1048
18	60	32,1644	2,8115	0,1149
19	57	34,8241	2,6598	0,1244
20	57	37,5518	2,7277	0,1341
21	57	40,2526	2,7008	0,1438
22	56	42,8767	2,6241	0,1531
23	54	45,3948	2,5181	0,1621
24	49	47,6939	2,2991	0,1703
25	42	49,5983	1,9044	0,1771
26	39	51,4108	1,8125	0,1836
27	38	53,1718	1,7610	0,1899
28	37	54,8924	1,7207	0,1960
29	37	56,6273	1,7349	0,2022
30	35	58,2562	1,6289	0,2081
31	33	59,8322	1,5759	0,2137
32	33	61,4143	1,5822	0,2193
33	33	62,9973	1,5830	0,2250
34	33	64,5566	1,5592	0,2306
35	39	66,4953	1,9387	0,2375
36	42	68,5386	2,0433	0,2448
37	42	70,5187	1,9801	0,2519
38	41	72,4569	1,9382	0,2588
39	41	74,4188	1,9619	0,2658
40	41	76,3665	1,9477	0,2727
41	41	78,2975	1,9311	0,2796
42	38	80,0530	1,7555	0,2859
43	37	81,8243	1,7713	0,2922
44	37	83,5995	1,7752	0,2986
45	37	85,3573	1,7578	0,3048
46	35	87,0045	1,6471	0,3107
47	34	88,6310	1,6265	0,3165
48	32	90,1563	1,5253	0,3220

Tablica 14. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine hidratacije te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 30% otpadne građevinske opeke i 0,3% plastifikatora ˝Aquarex directa˝*

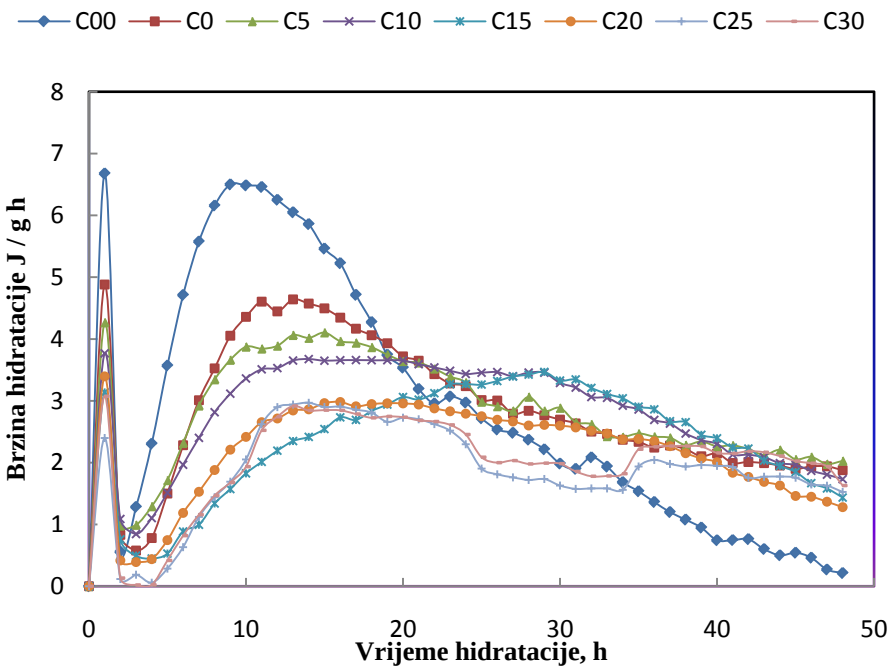
Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina hidratacije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J / g	J / g h	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	30	3,0739	3,0739	0,0110
2	10	3,2059	0,1320	0,0114
3	3	3,2275	0,0216	0,0115
4	1	3,2529	0,0254	0,0116
5	7	3,6720	0,4191	0,0131
6	15	4,4913	0,8193	0,0160
7	22	5,6492	1,1579	0,0202
8	29	7,1188	1,4696	0,0254
9	34	8,7973	1,6785	0,0314
10	40	10,7329	1,9356	0,0383
11	50	13,2553	2,5224	0,0473
12	56	15,9994	2,7441	0,0571
13	60	18,9160	2,9166	0,0676
14	60	21,7600	2,8440	0,0777
15	60	24,6103	2,8503	0,0879
16	60	27,4574	2,8471	0,0981
17	59	30,2444	2,7870	0,1080
18	58	32,9698	2,7253	0,1177
19	58	35,7196	2,7498	0,1276
20	58	38,4544	2,7348	0,1373
21	57	41,1378	2,6834	0,1469
22	56	43,8046	2,6668	0,1564
23	55	46,4168	2,6122	0,1658
24	52	48,8733	2,4564	0,1745
25	46	50,9628	2,0895	0,1820
26	43	52,9636	2,0008	0,1892
27	43	54,9982	2,0347	0,1964
28	42	56,9776	1,9793	0,2035
29	42	58,9688	1,9912	0,2106
30	42	60,9536	1,9848	0,2177
31	40	62,8112	1,8576	0,2243
32	38	64,5904	1,7792	0,2307
33	38	66,3759	1,7855	0,2371
34	39	68,1985	1,8226	0,2436
35	45	70,4157	2,2172	0,2515
36	47	72,6726	2,2569	0,2595
37	47	74,9423	2,2696	0,2677
38	47	77,2119	2,2696	0,2758
39	48	79,4736	2,2617	0,2838
40	47	81,6317	2,1581	0,2915
41	46	83,7804	2,1486	0,2992
42	46	85,9654	2,1850	0,3070
43	46	88,1330	2,1676	0,3148
44	45	90,2389	2,1059	0,3223
45	43	92,2649	2,0261	0,3295
46	42	94,2546	1,9896	0,3366
47	41	96,1936	1,9390	0,3435
48	35	97,8234	1,6299	0,3494



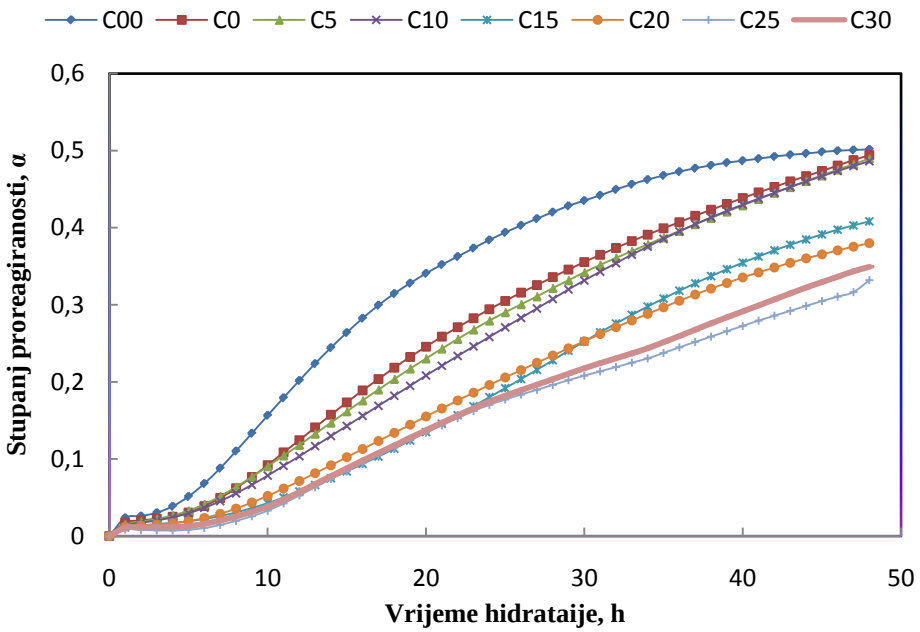
Slika 8. *Ovisnost termonapona o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz masene udjele otpadne građevinske opeke 0-30% s 0,3% plastifikatora ″Aquarex direct″*



Slika 9. *Ovisnost topline hidratacije o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz masene udjele otpadne građevinske opeke 0-30% s 0,3% plastifikatora ″Aquarex direct″*



Slika 10. *Ovisnost brzine oslobađanja topline o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz masene udjele otpadne građevinske opeke 0-30% s 0,3% plastifikatora ″Aquarex direct″*



Slika 11. *Ovisnost stupnja proreagiranosti o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz masene udjele otpadne građevinske opeke0-30% s 0,3% plastifikatora ″Aquarex direct″*

Termonaponske vrijednosti određene diferencijalnom mikrokalorimetrijom za uzorke cementa bez dodatka i uz različite dodatke 5-30 mas.% otpadne građevinske opeke te 0,3% plastifikatora ″Aquarex directa″ prikazani su na slici 8. Tijekom hidratacije javljaju se efekti koji se očituju u obliku maksimuma i minimuma u različitim vremenima. Prvi pikovi kratko traju i javljaju se odmah nakon kontakta vode i cementnog kompozita. U početnom periodu odvijaju se reakcije kvašenja, otapanja i hidrolize. Neposredno nakon kontakta cementa s vodom dolazi do izmjene iona čvrste i tekuće faze. Položaj i veličina maksimuma ovisi o udjelu otpadne građevinske opeke u cementnom kompozitu. Kod uzorka bez otpadne građevinske opeke trebao bi biti najviše izražen maksimum na krivuljama. Povećanjem dodatka udjela otpadne građevinske opeke maksimumi poprimaju niže vrijednosti. Nakon maksimuma slijedi usporavanje hidratacije koje je karakterizirano malom količinom razvijene topline i smanjenom ukupnom brzinom hidratacije.

Prikazi vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti cementnih uzoraka uz dodatak otpadne građevinske opeke nalaze se grafički na slikama (9-11) te u tablicama (7-14).

Iz dobivenih rezultata vidljiv je utjecaj otpadne građevinske opeke na konačnu vrijednost topline hidratacije. Tijekom prvih 48 sati hidratacije, vrijednost topline hidratacije opada povećanjem udjela otpadne građevinske opeke.

Toplina hidratacije iznosi 137,1103 J/g za uzorak cementa s 5 mas.% otpadne građevinske opeke dok uzorak s 30 mas.% oslobađa toplinu hidratacije od 97,8234 J/g. Vrijednost topline hidratacije uzorka bez otpadne građevinske opeke s dodatkom 0,3% plastifikatora ″Aquarex directa″ iznosi 116,3216 J/g (tablica 8). Dok je za uzorak čistog cementa oslobođena toplina hidratacije od 122,1442 J/g Rezultati su očekivani jer se sadržaj aktivne komponente cementa smanjuje.

Dodatak otpadne građevinske opeke utječe na vrijeme postizanja maksimalne brzine hidratacije *(tablica 15).*

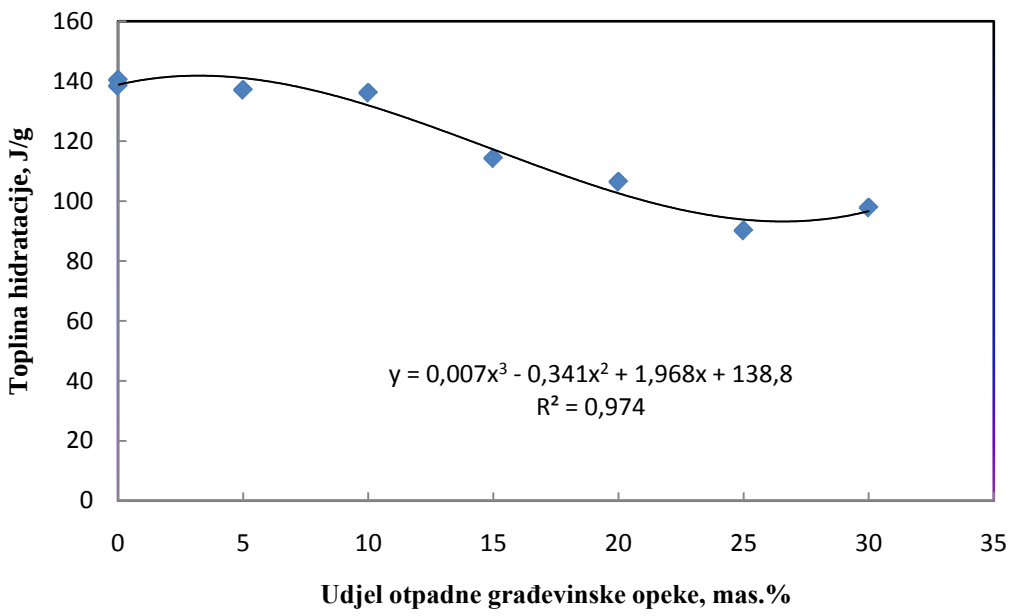
Krivulje termonapona i brzine oslobađanja topline ponašaju se slično. Kod krivulja topline hidratacija i stupnja proreagiranosti također se uočava sličnost.

Stupanj proreagiranosti ovisi o udjelu otpadne građevinske opeke u uzorku cementa što je vidljivo iz rezultata analize. Uzorak s 5 mas.% otpadne građevinske opeke pokazuje najveći stupanj proreagiranosti i iznosi $\alpha = 0,4897$ dok uzorak s 30 mas.% pokazuje najnižu vrijednost i iznosi $\alpha = 0,3320$.

Ukupna ovisnost oslobođene topline hidratacije tijekom prvih 48 sati i vremena pojavljivanja maksimuma hidratacije prikazane su u tablici 14 i slici 12.

Tablica 15. *Ukupna ovisnost oslobođene topline hidratacije razvijene nakon 48 sati i vremena pojave maksimuma na krivulji brzine hidratacije o udjelu otpadne građevinske opeke*

Uzorak	Ukupno oslobođena toplina, J/g	Vrijeme pojave maksimuma na krivulji brzine hidratacije, h
C00	140,4658	10
C0	138,4227	13
C5	137,1103	15
C10	136,1501	14
C15	114,2877	29
C20	106,4324	19
C25	90,1563	14
C30	97,8234	15



Slika 12. *Ovisnost oslobođene topline hidratacije o udjelu otpadne građevinske opeke*

Prema slici 12, ovisnost pojave oslobođene topline hidratacije o udjelu otpadne građevinske opeke slijedi funkcijsku zakonitost:

$$y= 0{,}007x^3 – 0{,}341x^2 + 1{,}968x + 138{,}8 \qquad (23)$$

gdje je :

- x – količina dodane otpadne građevinske opeke
- y – oslobođena toplina, J/g

Toplina hidratacije određuje se poznavanjem ove funkcijske zakonitosti.

Primjer proračuna ukupno oslobođene topline hidratacije za dodatak otpadne građevinske opeke od 17 mas.% i 0,3% dodatka plastifikatora ″Aquarex directa″.

- $y = 0{,}007x^3 – 0{,}341x^2 + 1{,}968x + 138{,}8$
- $y = 0{,}007\cdot 17^3 – 0{,}341\cdot 17^2 + 1{,}968\cdot 17 + 138{,}8$
- $y = 108{,}098$ J/g

4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Mikrokalorimetrijska metoda omogućuje kontinuirano praćenje i određivanje utjecaja otpadne građevinske opeke na procese hidratacije portland cementa.
- Uvođenjem otpadne građevinske opeke u reakcijski sustav cement-voda događaju se promjene mjerene veličine (termonaponske veličine) tijekom hidratacije cementnog kompozita.
- Ukupno oslobođena toplina do 48 sati hidratacije ukazuje da se s povećanjem udjela otpadne građevinske opeke registriraju niže vrijednosti topline hidratacije te pojava maksimalne brzine hidratacije u kasnijim vremenima hidratacije.
- Povećanjem udjela otpadne građevinske opeke stupanj proreagiranosti se smanjuje.
- Pomoću dobivenog modela moguće je točno procijeniti ukupnu oslobođenu toplinu za cemente kompozite uz različite udjele otpadne građevinske opeke 0-30 mas.%.

5. LITERATURA

1. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodatci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
2. P. Krolo, Tehnologijska veziva i kompozitni materijali, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, 1999.
3. D. Barbir, Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita, disertacija, KTF, Split, 2013.
4. F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, Arnold (Publishers), LTD, Glasgow, 1970.
5. J. Zelić, Anorganski procesi u heterogenim sustavima, KTF, Split, 2015.
6. D. Bjegović, N. Štirmer, Teorija i tehnologija betona, Građevinski fakultet, Zagreb, 2012.0
7. http://www.cemex.hr/CEMI42,5R.aspx (11.07.2017.)
8. J. Barbalić, Mjerenje i modeliranje tijeka topline hidratacije u betonu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2011.
9. http://www.gradimo.hr/clanci (15.07.2017.)