

**KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU
SVEUČILIŠTA U SPLITU**

**ZAVOD ZA ANORGANSKU TEHNOLOGIJU I
METALURGIJU**

Petar Krolo

**TEHNOLOGIJA VEZIVA I KOMPOZITNIH
MATERIJALA**

**Osnove, laboratorijska i terenska nastava - vježbe
(Za internu uporabu)**

Split, 1999.

UVOD

Skripta "Tehnologija veziva i kompozitnih materijala", Laboratorijska i terenska nastava - vježbe, napisana su prema dijelu novog nastavnog plana i programa za predmet Tehnologija veziva i kompozitnih materijala. Namijenjena su studentima IV. godine Sveučilišnog dodiplomskog studija koji upisuju usmjerenje Anorganski materijali. Pisani tekst je usko specijalističkog karaktera i sadržaja kojim omogućuje studentima, produbljivanje dosadašnjih znanja vezanih za kemijske procese i tehnologiju vezivnih materijala.

Skripta sadrže teorijske osnove s definicijama koje se odnose na mineralna veziva i kompozitne materijale, njihovu podjelu i osnovna tehnologijska svojstva. Kako je "Tehnologija" po definiciji "znanost" u manuskriptu su naznačeni i osnovni procesi te reakcije na kojima se temelji njihova tehnološka proizvodnja, fizikalno-kemijska i druga svojstva važna za njihovu uporabu u praksi.

Prikazani teorijski dio dostatan je za razumijevanje i provedbu Laboratorijske i terenske nastave - vježbi koje se izvode u laboratorijima Fakulteta ili Instituta te laboratorijima i pogonima u industriji gdje se ista proizvode i ispituju.

Koncept i sadržaj napisanog teksta trebaju studentima omogućiti praktičnu izvedbu laboratorijske i terenske nastave - vježbi, a isto tako olakšati im pripremu za polaganje ispita iz predmeta "Tehnologija veziva i kompozitnih materijala"

Za eventualno uočene manjkavosti kako teksta tako i koncepta autor će biti zahvalan i spreman primiti svaki novi prijedlog ili sugestiju, ako se time povećava razina i efikasnost u usvajanju znanja kod studenata, kojima je skripta i namijenjena.

U Splitu, rujna 1999.godine.

Autor

Autor se zahvaljuje recenzentima dr.sc. R.Krstulović red. prof. i dr.sc. Jelici Zelić, doc. za korisne savjete i prijedloge kod izrade konačnog teksta i sadržaja ponuđenih skripti.

SADRŽAJ

	Str.
Uvod	I
I. VEZIVA I VEZIVNI KOMPOZITNI MATERIJALI	1
Veziva	1
Kompozitni materijali	1
Anorganska mineralna veziva i kompozitni materijali	1
Podjela anorganskih mineralnih veziva i kompozita	2
II. HIDRAULIČNA MINERALNA VEZIVA	3
1. CEMENTNI VEZIVNI I KOMPOZITNI MATERIJALI	3
1.1. Cementi	3
Standardizacija cementa i norme	4
1.1.1. Silikatni ili portland cement	6
Glavni ili osnovni minerali cementnog klinkera	11
Sporedni sastojci cementnog klinkera ili tzv. "minorne faze" ...	14
Osnove tehnologijske proizvodnje silikatnog ili portland cementa	14
1.1.2. Hidratacija silikatnog ili portland cementa	20
1.1.3. Fizikalno kemijska svojstva i fenomeni koji se javljaju	
tijekom hidratacije cementnog kompozita	26
Finoća mljevenja i specifična površina cementnih čestica	26
Normalna konzistencija cementa	27
Vrijeme vezivanja cementa	27
Lažno vezivanje (vezanje) cementa	28
Stalnost ili stabilnost volumena	28
Toplina hidratacije cementa	29
Otpornost na koroziju	29
1.1.4. Metode ispitivanja fizikalno kemijskih svojstava silikatnog cementa	30
1.1.4.1. Određivanje veličine cementnih čestica	30
Određivanje veličine čestica cementa prosijavanjem kroz	
standardna sita i određivanje finoće mljevenja	31
1.1.4.2. Određivanje specifične površine cementa i drugih praškastih materijala	32
1.1.4.2.1. Određivanje specifične površine praškastih materijala	
mjerenjem zračne permeabilnosti	33
Određivanje specifične površine cementnih čestica pomoću	
Blaine-ovog zračnog permeabilimetra.....	33
Određivanje specifične površine metodom adsorpcije plina (BET-metoda)	38
1.1.4.3. Određivanje normalne konzistencije cementne paste Vicatovim aparatom.....	39
1.1.4.4. Određivanje početka i kraja vezivanja cementa standardnom	
metodom po Vicatu	41
1.1.4.5. Određivanje vremena vezivanja cementa i cementnih	
kompozitnih materijala elektrokemijskom metodom	43
1.1.4.5.1. Osnove određivanja vremena vezivanja cementa	
pomoću Pb - Cu elektrodnog para.....	43
Određivanje vremena vezivanja cementa i cementnih	
kompozita Pb - Cu elektrodnim parom	46
1.1.4.6. Određivanje nestalnosti (stalnosti) volumena hidratiziranog cementa	49
Određivanje nestalnosti (stalnosti) volumena na hidratiziranim	
cementnim kolačićima	49
Određivanje stalnosti volumena pomoću Le Chatelier-ovih prstenova	50
1.1.4.7. Određivanje topline hidratacije cementa i cementnih kompozita	53

1.1.4.7.1. Neizravna ili indirektna metoda određivanja topline hidratacije cementnog veziva - metoda otapanja	55
Eksperimentalno određivanje topline hidratacije cementa metodom otapanja	56
1.1.4.7.2. Određivanje topline hidratacije cementa izravnim metodama - mikrokalorimetrijska metoda	62
Mikrokalorimetrija	62
Određivanje topline hidratacije cementa diferencijalnim mikrokalorimetrom	63
1.2. Betoni i programirani cementni kompozitni materijali	67
1.2.1. Beton	67
1.2.2. Aditivi kao dodaci cementu i betonu te programirani beton	69
Ubrzivači	69
Usporivači	70
Plastifikatori i superplastifikatori	71
Aeranti ili uvlačivači zraka	72
1.2.3. Metode ispitivanja fizikalno-mehaničkih svojstava svježeg betona	73
Određivanje konzistencije svježeg betona metodom po Valzu	74
Određivanje konzistencije svježeg betona slijeganjem ili "slump" metodom pomoću Abramsovog konusa	76
Ispitivanje i određivanje konzistencije svježeg betona zbijanjem, VeBe metoda	79
Određivanje konzistencije svježeg betona metodom potresnog stola ili potresne ploče	82
Određivanje uvučenog zraka u svježem betonu	83
1.2.4. Svojstva stvrdnjavajućeg i očvrslog betona	85
Čvrstoća betona	86
Volumna ili prostorna masa	86
Kompaktnost betona	86
Poroznost betona	86
Tvrdoća betona	87
Trošenje ili habanje betona	87
Vodoupojnost	87
Vodonepropusnost betona	88
Postojanost betona na niske temperature i smrzavanje	89
Skupljanje i širenje betona	90
1.2.5. Metode ispitivanja fizikalno-kemijskih i mehaničkih svojstava stvrdnjavajućeg i očvrslog cementnog kompozita - betona	91
1.2.5.1. Određivanje čvrstoće betona	91
1.2.5.1.1. Standardne ili razorne metode određivanja čvrstoće betonskih kompozita	92
Određivanje tlačne čvrstoće betona	92
Određivanje čvrstoće betona na zatezanje pri savijanju prizmi	94
1.2.5.1.2. Bezrazorne metode određivanja čvrstoće kompozitnih materijala	95
Određivanje čvrstoće betonskih kompozita metodom sklerometra ili odskočnog čekića	96
Određivanje čvrstoće kompozitnih materijala ultrazvučnom metodom	98
1.2.5.2. Određivanje vodonepropusnosti betona	102
III. NEHIDRAULIČNA MINERALNA VEZIVA	105
1. VAPNO I VAPNENI VEZIVNI MATERIJALI	105
1.1. Građevno vapno	105
1.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva živog vapna	109
Kemijski sastav vapna	109
Izdašnost vapna	109
Sadržaj neugašenih čestica	110

Vodovapneni faktor	110
Sposobnost zadržavanja vode	110
Reaktivnost vapna	110
Čvrstoća vapnenog morta	111
1.1.2. Metode ispitivanja fizikalno kemijskih svojstava živog vapna	111
Određivanje reaktivnosti vapna	111
2. GIPS I GIPSNI VEZIVNI MATERIJALI	115
2.1. Gips	115
2.1.1. Gips poluhidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, ili štukaturni gips	118
2.1.2. Estrih gips	119
2.2. Metode ispitivanja fizikalnih, fizikalno-kemijskih i mehaničkih svojstava gipsnih veziva.	120
Određivanje slobodne vode	121
Određivanje ukupnog sadržaja vode	122
Određivanje sadržaja anhidrida, CaSO_4 u nalazištu prirodnog gipsa dihidrata, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	123
2.3. Određivanje vezivnih svojstava gipsnih veziva	124
Određivanje vremena lijevanja štukaturnog gipsa	125
Određivanje plastičnosti ili obradljivosti gipsnog veziva	125
Određivanje kraja vezivanja gipsnog veziva	126
3. GLINA I GLINENI VEZIVNI KOMPOZITNI MATERIJALI	126
3.1. Glineni vezivni kompoziti	126
3.1.1. Glina	127
Plastičnost glina	130
Ponašanje gline pri sušenju	131
Ponašanje gline kod pečenja	134
Sposobnost upijanja i zadržavanja vode	137
Sposobnost izmjene iona kod glina	137
3.1.2. Građevinska opeka i crijep	138
3.1.2.1. Tehnološki proces i postupak dobivanja građevinske opeke i crijepa	140
3.1.2.2. Fizikalno kemijska svojstva opeke i crijepa	143
Literatura	144

I. VEZIVA I VEZIVNI KOMPOZITNI MATERIJALI

VEZIVA

Veziva kao pojam predstavljaju tvari čija je namjena da spajaju ili povezuju iste ili različite materijale u kompaktne cjeline. U suvremenom graditeljstvu ovaj osnovni pojam, spajanja i povezivanja neobično je važan, jer se na taj način realizira priprava građevinskih materijala kao osnovnih komponenti građenja, a isto tako osigurava stabilnost i opstojnost izgrađenih objekata. S obzirom na tako veliki značaj i ulogu samih veziva, u graditeljskoj praksi posebno značenje imaju baš anorganska mineralna veziva.

KOMPOZITNI MATERIJALI

Kompozitni materijali kao pojam, mogu se shvatiti kao složeni materijali za čiju je pripravu osim veziva uporabljena još jedna ili više drugih materijalnih komponenata. U tom smislu i svaka smjesa veziva i vode bila bi, vezivni kompozit, koji se usložnjava uvođenjem drugih aktivnih ili inertnih sastojaka, kao što su pijesak, agregat (punilo) i drugi dodaci kao npr. pucolani i troske te amorfni SiO_2 i aditivi.

ANORGANSKA MINERALNA VEZIVA I KOMPOZITNI MATERIJALI

Anorganska mineralna veziva po definiciji predstavljaju tvari, anorganskog mineralnog podrijetla, koje pomiješane s vodom djelovanjem fizikalno kemijskih procesa tijekom vremena stvrdnjavaju ili vežu u krutu kamenu sličnu tvorevinu određene čvrstoće.

Iz definicije proizlazi i njihova osnovna namjena pa se kao takve tvari najviše koriste za pripravu jednostavnih i složenih kompozita, kao što su malteri ili žbuke i sve vrste betona.

Malteri i betoni kao složeni kompoziti pripremaju se miješanjem mineralnog veziva, agregata i vode u određenom međusobnom omjeru. Tako se formiraju mekane, plastične ili čak tekuće mase, koje zbog takvog svog početnog fizikalnog i kemijskog stanja omogućuju ispunjavanje prostora ili šupljina između osnovne graditeljske građe uz njihovo međusobno povezivanje i učvršćivanje.

PODJELA ANORGANSKIH MINERALNIH VEZIVA I KOMPOZITA

Podjela veziva može se izvršiti na više načina, što ovisi o pristupu samoj podjeli, pa se ista može napraviti prema:

- a) načinu proizvodnje i temperaturi termičke obrade sirovine
- b) načinu stvrdnjavanja ili očvršćivanja i
- c) prema kemijskom sastavu.

Prema načinu proizvodnje i temperaturi termičke obrade sirovine, veziva mogu biti podijeljena na:

- veziva pripremljena iz prirodnog oblika sirovine bez termičke obrade (glina, ilovača)
- veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom do temperature dehidracije (gips ili sadra)
- veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom ili pečenjem do temperature kalcinacije (vapno, hidraulično vapno, magnezitno vezivo i tzv. Sorel cement)
- veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom do temperature sintriranja (silikatni ili portland cement)
- veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom ili pečenjem do temperature taljenja (aluminatni cement)

Prema načinu stvrdnjavanja i očvršćivanja veziva se dijele na:

- hidraulična veziva i
- nehidraulična ili zračna veziva.

Hidraulična veziva su ona veziva, koje vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom, svejedno da li se nalaze na zraku ili pod vodom, jer reakcijom s vodom daju stabilne ili netopljive produkte (sve vrste cementa i hidraulično vapno).

Nehidraulična veziva su ona veziva koja vežu i stvrdnjavaju djelovanjem vode na zraku, a pod vodom ne mogu očvrnuti, jer su im produkti reakcija s vodom topljivi spojevi i nestabilni u vodi (ilovača, vapno i gips).

Prema kemijskom sastavu veziva se mogu podjeliti na:

- **cement (sve vrste cementa),**
- **vapno (sve vrste vapna),**
- **gips (sve vrste gipsa), i**
- **glinu kao vezivo.**

Sva anorganska mineralna veziva s izuzetkom veziva na bazi gipsa i magnezitnog veziva,

pokazuju se kao više komponentni sustavi u kojima osnovni sastojci tih veziva i njihova zastupljenost utječu kako na njihova svojstva isto tako definiraju ili određuju i njihovu podjelu te svrstavanje u vrstu 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 koji se i proučavaju kao takvi, kroz obradu i primjenu Gibbsovog pravila faza i analizu ternarnih faznih dijagrama kako kod provedbe procesa i reakcija u uvjetima njihove proizvodnje tako isto i u njihovoj uporabi.

II. HIDRAULIČNA MINERALNA VEZIVA

1. CEMENTNI VEZIVNI I KOMPOZITNI MATERIJALI

1.1. CEMENTI

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 kalcij-silikat hidrati, kalcij-aluminat hidrati ili kalcij-aluminat-ferit hidrati te spojevi sa sulfatima. U nastalim hidratima voda nije vezana kao molekularna voda, H_2O , već u obliku OH grupa iz čega proizlazi i stabilnost tako nastalih spojeva. Proces hidratacije kao osnova procesa vezivanja i stvrdnjavanja svakog veziva, pa tako i cementa podrazumjeva reakciju između vrlo fino usitnjenog veziva tj. cementa (cementni klinker + gips ili cementni klinker + gips + drugi dodaci) i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima.

S obzirom na uporabu cementa kao veziva u graditeljstvu, a posebno u suvremenom graditeljstvu gdje se od veziva traži da udovolji nizu posebnih zahtjeva s naglašenim vezivnim svojstvima u različitim uvjetima primjene, današnja suvremena tehnološka proizvodnja cementa omogućuje proizvodnju različitih vrsta i tipova cementa koje su standardizirane i prema Standardima može ih se različito podijeliti.

Prema tome, cimente kao izrazita hidraulična veziva može se najjednostavnije podijeliti na silikatni ili portland-cement i cimente koji se izводе iz čistog portland cementa te ostale

cemente. Na taj način definira se 6 vrsta cementa i to:

- 1. Silikatni ili portland cement (PC), čisti portland cement**
- 2. Portland cementi s dodacima troske i/ili pucolana,**
- 3. Bijeli cement,**
- 4. Metalurški cement**
 - a) cement visoke peći, i**
 - b) željezni portland cement**
- 5. Pucolanski cement , i**
- 6. Aluminatni cement (AC),**

koji su određeni po Standardima.

STANDARDIZACIJA CEMENTA I NORME

Kako se silikatni ili portland cement smatra najvažnijom vrstom cementa i proizvodom od posebnog interesa, tj. strateškim materijalom za državu, on podliježe obveznoj kontroli kakvoće, koja se sastoji u nizu mjera i propisa (normne specifikacije, normne metode, normni postupci preporuke i sl.). Takav sustav mjera i propisa obuhvaća i definiranje vrsta cementa te propisuje uvjete kakvoće za pojedine vrste.

U sadašnjem okviru europska norma (ENV 197-1) definira vrste cementa na potpuno različit način od većine dosadašnjih definicija i specifikacija. Razlog tome je povezan s idejom zajedništva, zbog koje su napravljeni veliki kompromisi kako bi se omogućilo lakše uključivanje svih članica CEN-a (Comite Europeen de Normalisation, Bruxelles, Belgija) u okvir ove norme. U ENV 197-1 definirani su i klasificirani cementi opće namjene (specijalni i aluminatni cement za sada nisu obrađeni u ENV 197). Cementi opće namjene podijeljeni su u pet glavnih vrsta (s ukupno 25 podvrsta):

- CEM I - portland-cement (samo jedna grupa),**
- CEM II - kompozitni portland-cement (sedam grupa s ukupno 15 podvrsta),**
- CEM III - metalurški cement (s tri grupe),**
- CEM IV - pucolanski cement (s dvije grupe),**
- CEM V - kompozitni cement (s dvije grupe).**

Sukladno ENV 197-1 kao dodaci portland-cementnom klinkeru mogu se uporabiti: granulirana troska visokih peći, pucolani (prirodni ili industrijski), leteći pepeli, pečeni škrljevc, vapnenac, filtarska SiO₂ prašina, punila (prirodna ili industrijska), te kalcij sulfat u obliku prirodne sadre ili gipsa kao regulatora vezanja i eventualno intenzifikatori mljevenja

(do maksimalno 1 mas.% s obzirom na masu cementa). Kod uporabe pojedinih zamjenskih materijala za portland-cementni klinker propisani su minimalni uvjeti za njihovu kakvoću.

Među predloženim vrstama cementa pet tipova cementa sadrži manje od 40 mas.% portland cementnog klinkera, a jedan tip cementa sadrži samo 5 mas.% klinkera.

ENV 197-1 svrstava cemente prema aktivnosti (određenoj prema tlačnoj čvrstoći normnog morta nakon 28 dana njegovanja) u tri klase, a svaka klasa ima dva tipa. Brojčani kriteriji za pojedine klase različiti su od danas uobičajenih.

Normirana se ispitivanja provode točno propisanom procedurom u kojoj se traži da sve okolnosti budu uvijek iste (točnije u okviru dopuštenih varijacija), a da se kao jedina promjenljiva komponenta pojavljuje ispitivani uzorak (u ovom slučaju cement, odnosno njegove karakteristike). Postupci, metode, instrumenti i naprave, uvjeti okoliša, potrebni materijal (kemikalije, voda, pijesak itd.), te uvježbanost osoblja koje je uključeno u proces ispitivanja mora zadovoljavati točno propisane uvjete i održavati ih stalnim (baždarenjem i periodičnom kontrolom koju provode ovlaštene ustanove ili pravni subjekti). Samo pod takvim pretpostavkama utvrđeni rezultati mogu imati vjerodostojnost i služiti za daljnje usporedbe ili kao ulazni podaci za neke druge sustave.

Prema hrvatskom standardu ili hrvatskoj normi, HRN, tj. normativnim aktima koji su na snazi u Republici Hrvatskoj, portland-cementom se definira svaki cement koji je proizveden od portlandcementnog klinkera, regulatora vezanja (prirodne sadre ili gipsa), uključujući i cement u kojima je portlandcementni klinker zamijenjen troskom visokih peći i/ili pucolanom do maksimalnog udjela od 30 mas.%.

Hrvatska norma HRN B.C1.011 "Cement - Portland cement, portland cement s dodacima, metaluški cement, pucolanski cement - definicije, klasifikacija i tehnički uvjeti" klasificira portland-cemente u sedam vrsta prema sastavu i to:

- Portland-cement (čisti); oznaka **PC-k** (gdje "k" označuje klasu cementa, koja se definira prema tlačnoj čvrstoći utvrđenoj na normnom mortu poslije 28 dana hidratacije i njegovanja po Standardom utvrđenim uvjetima)
- Portland-cement s dodatkom troske,(zgure), **z**, do najviše 15 mas.%: oznaka **PC-15z-k**
- Portland-cement s dodatkom pucolana ili zgure iznad 15 mas.% do 30 mas.%: oznaka **PC-30z-k**
- Portland-cement s dodatkom pucolana, **p**, do najviše 15 mas. %: oznaka **PC-15p-k**
- Portland-cement s dodatkom pucolana iznad 15 mas. % do 30 mas. %: oznaka **PC-30p-k**
- Portland-cement s najviše 15 mas. % miješanog dodatka, **d**, :oznaka **PC-15d(z ili p)-k**
- Portland-cement iznad 15 do 30 mas.% miješanog dodatka:oznaka **PC-30d(z ili p)-k**

Također, HRN B.C1.011 klasificira navedene portland-cemente prema aktivnosti, tj. razvijenoj čvrstoći, u ove klase: klasu 25, klasu 35 S, klasu 35 B, klasu 45 S, klasu 45 B i klasu 55. Slovo "S" označuje spori tip, a slovo "B" brzi tip pojedine klase cementa. Spori i brzi tip cementa razlikuju se u brzini razvijanja čvrstoće. Klasa cementa definirana je kako je već spomenuto prema tlačnoj čvrstoći morta poslije 28 dana njegovanja u standardom definiranim uvjetima.

Analogno kao i američka normna specifikacija, ASTM, i hrvatska normna specifikacija, HRN B.C1.011, propisuje potrebnu minimalnu finoću čestica samljevenog portland-cementa, koja se karakterizira iznosom specifične površine $240 \text{ m}^2/\text{kg}$, te početkom vezanja ne ranije od 60 minuta i krajem vezanja najkasnije do 600 minuta. Iznos vode za standardnu konzistenciju uvjetuje se samo u portland-cementima koji imaju dodatak pucolana, gdje je maksimalna voda dopuštena do 31 mas. %, uz postojanost volumena kuhanjem cementne paste. Također se traže još neka ispitivanja za koja nisu postavljeni kriteriji za utvrđivani rezultat (primjerice linearne deformacije).

HRN B.C1.011 uvjetuje i minimalnu gustoću, ali samo za anhidritni portland-cement bez dodatka, tj. čisti, s vrijednošću $3,0 \text{ g/cm}^3$.

1.1.1. SILIKATNI ILI PORTLAND CEMENT (PC)

Silikatni ili portland cement, PC, je najvažnija vrsta cementa koja se uopće proizvodi kao mineralno hidraulično vezivo. Njegova godišnja proizvodnja u svijetu je tolika da (već 90-tih godina XX. stoljeća) iznosi preko 1,5 milijardi tona, čime ga svrstava u najvažnije proizvode suvremene tehnologijske struke. Kada je prvi put proizveden i kada je dobio ime Portland cement (1824, u Leeds-u, J. Aspidin), iako u današnjem smislu značenja pojma cementa to nije bio, (jer je pečen kod nižih temperatura od temperature sintriranja), zbog svojih svojstava i produkta, cementnog kamena, koji je sličio kamenu iz Portlanda, (mjesto s poznatim kamenolom u Engleskoj), dobio je to svoje ime, koje nosi i dan danas. Prvi pravi portland cement ili PC, proizveden je tek 1844., (I. C. Johnson), pečenjem kod temperature sintriranja.

U osnovi, portland cement kojeg je ispravnije nazivati silikatnim cementom dobiva se termičkom obradom ili žarenjem odgovarajuće sirovine kod temperature sintriranja, a koja iznosi oko $1350 - 1450^\circ\text{C}$. Tako "pečeni" proizvod predstavlja cementni klinker, koji se nakon hlađenja i uklanjanja slobodnog vapna, CaO_{sl} , melje zajedno s određenim iznosom 2 - 4 mas.% prirodnog gipsa ili sadre, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, što tek tada predstavlja konačni proizvod, silikatni, tj. portland cement ili jednostavno, cement.

Sirovina za cement je smjesa karbonatne i glinene komponente, koja pokazuje približni sastav od oko 75% kalcij karbonata i oko 25% gline. Prirodna sirovina, lapor ili tupina, sadrži upravo takav sastav, koji zadovoljava taj zadani omjer, koji se može prikazati kao:

karbonatna komponenta : glinena komponenta = 3 : 1

što je omogućavalo da se kao takva izravno žari, tj. peče u svrhu dobivanja cementa. Međutim, ovakve prirodne sirovine sve je manje pa se stoga uglavnom sirovina za dobivanje cementa komponira i podešava dodatkom pojedinih komponenti iz različitih izvora, da bi zadovoljila zadani sastav na ulazu u tehnološki proces proizvodnje cementa. Prirodni gips ili sadra dodaje se cementnom klinkeru kod mljevenja i služi kao regulator vremena vezivanja, što je vrlo važno i praktično svojstvo cementa, zbog čega je taj dodatak cementnom klinkeru određeno vrijeme u razvoju tehnologije cementa bio i strogo čuvana tajna proizvođača cementa. Dodatak gipsa utječe na svojstva obradljivosti i ugradljivosti svježe pripremljenih cementnih kompozitnih materijala, kao što su malteri i betoni.

Ako se izvrši kemijska analiza cementnog klinkera, odnosno cementa, pokazat će se da su glavne kemijske komponente: CaO , SiO_2 i Al_2O_3 uz Fe_2O_3 . Ostale komponente javljaju se u mnogo manjim iznosima i predstavljaju sporedne ili minor komponente, kao što su: MgO , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , FeO i dr. Od četiri glavne komponente, CaO je izrazito bazična, SiO_2 je izrazito kisel, dok su Al_2O_3 i Fe_2O_3 u odnosu na CaO kiselog karaktera. Al_2O_3 je amfoternog karaktera. Osnovne komponente: CaO , Al_2O_3 , SiO_2 i Fe_2O_3 u procesu sinteze cementnog klinkera, međusobnim reakcijama pod zadanim uvjetima stvaraju klinker minerale, koji u reakcijama s vodom pri uporabi cementa stvaraju konačne produkte hidrauličnih svojstava.

Stvaranje klinker minerala ili sinteza cementnog klinkera dešava se provedbom procesa sintriranja i odvijanjem visokotemperaturnih reakcija u krutom ili čvrstom stanju. Za provedbu procesa sintriranja i reakcija koje se provode u krutom i djelomično tekućem stanju poseban značaj imaju međusobni površinski dodiri reaktanata, gdje se reakcijom stvara produkt kao međusloj između još neizreagiranih reaktanata i koji je prepreka daljnjoj reakciji. Daljnji napredak reakcija određuje brzina difuzije jedne ili obje komponente kroz sloj nastalog produkta. Reakcije u krutom ili čvrstom stanju obično se odigravaju neposredno poslije termičkih disocijacija karbonata i dehidroksilacije glina. Ove reakcije prethode osnovnom procesu djelomičnog ili potpunog taljenja klinkera kao produkta i imaju odlučnu ulogu za njegovu konačnu kakvoću. Kod provedbe ovih reakcija dva su osnovna procesa koje obuhvaća sama reakcija u krutom stanju a to su:

- kemijska reakcija na površini dodira između reaktanata, i
- prijenos tvari do zone reagiranja

Oba ova procesa mogu biti složeni procesi koji se odvijaju preko stvaranja aktivacijskog kompleksa ili tzv. prijelaznog stanja, kojeg karakterizira određeni iznos energije aktivacije.

Temperatura kod koje započinje ova reakcija u krutom stanju je tzv. "kritična temperatura mekšanja" i ona za silikatne sustave iznosi 80 - 90 % vrijednosti temperature taljenja, tj. $T_{ks} = (0,8 - 0,9)T_T$. Proces stvaranja silikata s reakcijama u krutom stanju je vrlo složen proces pri kojemu se ne postiže stanje prave ravnoteže u čitavom reakcijskom sustavu, jer su koncentracijski odnosi uvjetovani raznolikošću difuzije reakcijskih komponenti.

Kod provedbe ovakvih procesa uz reakcije u krutom stanju sudjeluju i drugi procesi koji također utječu na konačno stanje reakcijskog sustava. Takav posebno značajan i utjecajan proces je i proces sintriranja. Procesom sintriranja, koji je spontani proces u kojem je pogonska sila velika površinska energija reakcijskog sustava, ukupna razvijenost površine sustava se smanjuje, što za posljedicu ima i smanjivanje poroznosti produkta odnosno povećanje njegove gustoće u odnosu na reaktante. Promjena slobodne Gibbsove energije, ΔG , je negativno, tj. $\Delta G < 0$.

Promjene koje nastaju pri sintriranju dovode do promjena oblika i veličina pora u materijalu uz istovremeno odvijanje procesa rekristalizacije i rasta zrna produkata reakcija. Konačno stanje sustava kao posljedica procesa sintriranja ovisit će o ponašanju tvari kod provedbe sintriranja i mehanizma prijenosa tvari do mjesta odvijanja reakcije. Najvjerojatniji mehanizmi prijenosa tvari kod sintriranja su:

- isparavanje i kondenzacija,
- površinska difuzija, te
- plastični i viskozni tok

U realnim reakcijskim sustavima najčešće dolazi do međusobnog superponiranja pojedinih mehanizama prijenosa tvari. Rezultirajući mehanizam po kojem će teći proces sintriranja kao i intenzitet s kojim će se odvijati, ovisit će o nizu faktora od kojih su najbitniji:

- svojstva površine (oblik čestica ili zrna, veličinu zrna, deformaciju površine zrna),
- strukturna izgradnja zrna (forma zrna - amorfna ili kristalna, čistoća s obzirom na primjese ili defekte),
- karakter kemijskih veza (homeo ili heteropolarne), te
- kapilarni efekt

Kako se cementni klinker dobiva provedbom procesa sintriranja i reakcijama u krutom stanju tj. međusobnim reakcijama između osnovnih kemijskih sastojaka CaO , Al_2O_3 i SiO_2 te Fe_2O_3 , to se u njegovom sastavu mogu razlikovati točno definirani mineralni sastojci, kao klinker minerali. Sastav i udio klinker minerala ovisan je o sastavu sirovinske smjese te uvjetima provedbe zadanih procesa sinteze i uspostave ravnoteže u tom reakcijskom sustavu. Na

konačno stanje ravnoteže utječe brzina zagrijavanja sirovinske smjese, konačna temperatura, brzina hlađenje klinkera i dr.

Prosječni kemijski sastav portlandcementnog klinkera, odnosno udjeli njegovih oksida, obično se kreću u granicama koje prikazuje tablica 1., iz čega se vidi da su ti glavni kemijski sastojci, upravo CaO , Al_2O_3 , SiO_2 i Fe_2O_3 .

Tablica 1. Prosječni kemijski sastav portland-cementnog klinkera

Sastojak	w,(mas.%)	Sastojak	w,(mas.%)
SiO_2	16-26	CaO	58-67
Al_2O_3	4-8	MgO	1-5
Fe_2O_3	2-5	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0-1
Mn_2O_3	0-3	SO_3	0,1-2,5
TiO_2	0-0,5	P_2O_5	0-1,5
Gubitak žarenjem			0-0,5

Iz ovog osnovnog sastava u običnom ili normalnom portlandcementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza, a koje se obično prikazuje bruto formulama kao oksidne spojeve i ako oni to nisu. U kemiji cementa i kemiji silikata radi jednostavnosti prikaza takvih složenih mineralnih spojeva uobičajeno je da se oksidne i hidratne komponente označavaju dogovorenim kraticama kao što su:



Na osnovu takvog prikaza glavne ili osnovne klinker minerale koji nastaju u cementnom klinkeru i koji su osnovni nositelji fizikalno kemijskih te vezivnih svojstava konačnog proizvoda, cementa, može se prikazati kao:

Trikalcij-silikat, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, odnosno C_3S ili alit

Dikalcij-silikat, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, odnosno C_2S ili belit

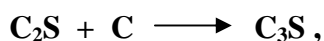
Trikalcij-aluminat, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, odnosno C_3A ili aluminantna faza

Tetrakalcij-aluminat-ferit, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, odnosno C_4AF ili feritna faza

Potencijalni sadržaj tih mineralnih faza tj. klinker minerala u cementnom klinkeru odnosno dobivenom cementu može se izračunati na osnovu kemijskog sastava korištenjem Bogue-ovih formula koje su izvedene uz određene pretpostavke i to, da:

- kompletan udio željeza kao Fe_2O_3 u klinkeru stvara aluminat-feritnu fazu sastava C_4AF ,
- aluminij kao Al_2O_3 koji nije utrošen za formiranje i stvaranje aluminat-feritne faze, C_4AF , stvara aluminatnu fazu ili C_3A
- sav silicij kao SiO_2 (u prvoj fazi) s CaO formira i stvara C_2S

- neutrošeni CaO u formiranju i stvaranju C_2S -a reagira s primarno nastalim C_2S stvarajući C_3S . Ova reakcija stvaranja C_3S , koja se može prikazati kao



smatra se ujedno i jednom od najvažnijih reakcija u formiranju i nastajanju cementnog klinkera.

Sam proračun za potencijalne vrijednosti iznosa klinker minerala može se osmisлити i koncipirati tako da se za svaki glavni kemijski sastojak, tj. oksid, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 definira jednačina. Ona povezuje sadržaj svakog pojedinog oksida u klinker mineralu s njegovom formulom u stehiometrijskom odnosu. Isto tako za sadržaj svakog pojedinog klinker minerala u klinkeru ili cementu definira se jednačina koja povezuje sadržaj svakog pojedinog oksida u njemu.

Ako se za maseni udio svakog oksida uzme jedna slovna oznaka kao na pr: $CaO = a$, $SiO_2 = b$, $Al_2O_3 = c$, $Fe_2O_3 = d$, i analogno tome pojedini klinker minerali označe kao: $C_3S = w$, $C_2S = x$, $C_3A = y$ i $C_4AF = z$, proračun započinje izračunavanjem %-tnog udjela svakog oksida u pojedinoj mineralnoj fazi iz stehiometrije, tj. bruto formule i njihovih molekulskih masa. Na temelju toga mogu se postaviti odnosi tih pojedinih udjela koji su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Parcijalni udio pojedinih oksida u glavnim mineralnim fazama portland-cementnog klinkera prema Bogueovom konceptu.

Oksidni Sastojak	Klinker mineral			
	C_3S (w)	C_2S (x)	C_3A (y)	C_4AF (z)
a CaO	0,7369	0,6512	0,6227	0,4616
b SiO_2	0,2631	0,3488	-	-
c Al_2O_3	-	-	0,3773	0,2098
d Fe_2O_3	-	-	-	0,3286

U mješavini koja se sastoji od 4 glavna klinker minerala ukupni udio svakog oksidnog sastojka predstavlja sumu ili zbroj parcijalnih udjela, što se može izraziti jednačinama

$$a = CaO = 0,7369 w + 0,6512 x + 0,6227 y + 0,4616 z$$

$$b = SiO_2 = 0,2631 w + 0,3488 x$$

$$c = Al_2O_3 = 0,3773 y + 0,2098 z$$

$$d = Fe_2O_3 = 0,3286 z$$

Rješavanjem skupova spomenutih jednačbi konačni izrazi za potencijalni sastav klinkera, tj. za pojedinačne klinker minerale bit će:

$$C_3S = 4,071 \cdot CaO - 7,600 \cdot SiO_2 - 6,718 \cdot Al_2O_3 - 1,430 \cdot Fe_2O_3$$

$$C_2S = 8,602 \cdot SiO_2 + 5,068 \cdot Al_2O_3 + 1,078 \cdot Fe_2O_3 - 3,071 \cdot CaO$$

$$C_3A = 2,650 \cdot Al_2O_3 - 1,692 \cdot Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3,043 \cdot Fe_2O_3$$

gdje C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF te CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 predstavljaju %- tne udjele klinkernih mineralnih faza odnosno oksida

Kod proračuna potencijalnog mineralnog sastava cementa (normalnog silikatnog ili portland cementa) u izrazu za C_3S treba uzeti u obzir, tj. oduzeti dio CaO koji je vezan u gipsu koji se dodaje klinkeru kod mljevenja i dobivanja cementa. U tom slučaju potencijalni iznos C_3S biti će:

$$C_3S = 4,071 \cdot CaO - 7,600 \cdot SiO_2 - 6,718 \cdot Al_2O_3 - 1,430 \cdot Fe_2O_3 - 2,852 \cdot SO_3$$

Spomenute jednadžbe vrijede za slučaj da je omjer Al_2O_3 prema Fe_2O_3 jednak ili veći od 0,64.

Ukoliko je omjer Al_2O_3 prema Fe_2O_3 manji od 0,64 tada se formira kruta ili čvrsta otopina sastava $C_4AF + C_2F$, (C_3A se ne formira). Sadržaj te krute otopine, C_3S i C_2S izračunava se iz izraza:

$$(C_4AF + C_2F) = 2,100 \cdot Al_2O_3 - 1,702 \cdot Fe_2O_3$$

i

$$C_3S = 4,071 \cdot CaO - 7,600 \cdot SiO_2 - 4,479 \cdot Al_2O_3 - 2,859 \cdot Fe_2O_3 - 2,852 \cdot SO_3$$

te

$$C_2S = 8,602 \cdot SiO_2 + 5,068 \cdot Al_2O_3 + 1,078 \cdot Fe_2O_3 - 3,071 \cdot CaO$$

Rezultati dobiveni izračunavanjem primjenom izraza po Bogueu zaokružuju se na cijele brojeve bez decimalnih dijelova.

Klinker minerali nisu čisti kemijski spojevi, već spojevi s onečišćenjima izomorfno ugrađenim u njihovu strukturu. Tako nastaju supstituirane faze. U slučaju da neka čista faza ima više polimorfni oblika ugradnjom "onečišćenja" nastat će supstituirana polimorfna modifikacija. Isto tako u nekim slučajevima tek ugradnjom "onečišćenja" može nastati polimorfna modifikacija.

GLAVNI ILI OSNOVNI MINERALI CEMENTNOG KLINKERA

Trikalcij-silikat, $3CaO \cdot SiO_2$ ili C_3S , alit

Alit (tj. C_3S s "onečišćenjima") glavni je mineral običnog portland-cementnog klinkera (maseni udjel viši od 50%) o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. Odgovoran je za čvrstoću

cementa na 7 i 28 dana. Dok je čisti C_3S mineral heksagonalan, alit je triklinski odnosno monoklinski, što je ovisno o količini uklopljenog Al ili Mg koje u sebi sadrži alit kao C_3S . Njegov habitus se raspoznaje po prizmatičnim kristalima. Pokazuje osrednju obradljivost, a pri hidrataciji oslobađa toplinu od oko 502 J/g.

C_3S se formira reakcijom C_2S i CaO na temperaturama višim od 1250°C jer na temperaturama nižim od 1250 °C dolazi do raspada C_3S na C_2S i CaO .

U industrijskome klinkeru nema "čistog" C_3S -a, već klinker obično sadrži samo dvije visokotemperaturne modifikacije, koje su stabilizirane ugradnjom stranih iona. Ugradnja Al i Mg stabilizira monoklinske polimorfe (i formira nove), a to se i događa u industrijskoj proizvodnji. Alkalije otežavaju stvaranje alita uz znatne promjene njegove strukture. Suprotno pak tome, Mg stabilizira strukturu C_3S , čak i ako je formiran C_3S s Na_2O kao "onečišćenjem", MgO će tu strukturu stabilizirati odnosno otežati njen raspad. Otprilike 2 mas.% MgO mogu se ugraditi u strukturu C_3S .

"Onečišćenja" izomorfnom zamjenom u strukturi C_3S daju određene defekte u kristalnoj rešetki što se odražava i na hidrauličnu aktivnost alita.

Dikalcij-silikat, $2CaO \cdot SiO_2$ ili C_2S , belit

Belit je uglavnom β -modifikacija C_2S -a. Prilikom pečenja klinkera na temperaturi sintiranja iznad otprilike 1420 °C nastaje alfa- C_2S , ispod 1420 °C nastaje pak alfa'- C_2S . U polimorfiji belita poznato je pet oblika: alfa-modifikacija, alfa'_L-modifikacija, alfa'_H-modifikacija, β -modifikacija i γ -modifikacija.

Pojedine polimorfne modifikacije C_2S mogu se stabilizirati ugradnjom različitih "minor" elemenata (do 4 mas.%) i neke od njih imaju značajna hidraulična svojstva u normalnim ili hidrotermalnim uvjetima.

Minor elementi kao što su Mg, Al ili K, nalaze se u sirovini za proizvodnju portland-cementnog klinkera, te stabiliziraju β -formu koja se i zbog nagla hlađenja klinkera u tijeku proizvodnje, pojavljuje i kao najčešća modifikacija u cementu.

Belitna ili β - C_2S pasta hidratacijom otvrdnjava znatno sporije od paste C_3S ili alita, ali nakon dugog vremena reakcije njihove konačne čvrstoće su približno jednake.

β - C_2S čine okrugli kristali s grubim lamelama, koje se javljaju u dva ili više pravaca ili stvaraju sraslace. C_2S daje čvrstoću cementu u vremenskom periodu od jedne godine i kasnije. Niske je topline hidratacije, koja iznosi oko 251 J/g.

Trikalcij-aluminat, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ili C_3A , aluminatna faza

Za razliku od C_3S -a i C_2S -a, "čisti" trikalcij-aluminat, C_3A , nema polimorfni modifikacija. U velikome temperaturnome intervalu stabilna je samo kubična forma. Polimorfne modifikacije nastaju ugradnjom "minor elemenata".

Trikalcij aluminat vrlo brzo reagira s vodom, ali nema posebno izražene hidraulične karakteristike.

Aluminatna faza ili C_3A , javlja se u obliku prizmatičnih kristala i to u međuprostornoj masi, s oblikom i veličinom kristala koja je ovisna o uvjetima i brzini hlađenja klinkera. U normalno hlađenom klinkeru, to su fina zrnca, a u sporo hlađenom klinkeru veliki kristali okruženi prethodno iskristaliziranim kristalima alita, C_3S i belita, $\beta\text{-C}_2\text{S}$. C_3A daje početnu čvrstoću cementnom vezivu i to u prvom danu hidratacije. S vodom burno reagira i oslobađa oko 866 J/g toplinske energije. Dodatak sadre ili gipsa usporava njegovu burnu reakciju. Sa sulfatima stvara entringit, $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$. Pokazuje veliko skupljanje pri hidrataciji i u većim iznosima u cementu ima negativno djelovanje, zbog čega se njegov sadržaj u cementu limitira na iznos manji od 10mas.%.

Tetrakalcij-aluminat-ferit, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, ili C_4AF , alumo-feritna faza

Pod alumo-feritnom fazom podrazumijeva se čvrsta ili kruta otopina sastava $\text{C}_2\text{A}_x\text{F}_{1-x}$ u kojoj x može varirati od 0 do 0,7, odnosno to je čvrsta otopina C_2F - C_2A sustava. Iako neovisna o sastavu, alumo-feritna faza kristalizira uvijek rombski, kod nekih određenih x -vrijednosti nastaju znatnije strukturne promjene, što upućuje na činjenicu da se može očekivati da su neki sastavi stabilniji i da se kod određenih stehiometrijskih odnosa $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ stvaraju definirane strukture, a ne čvrste ili krute otopine. Takva se promjena događa kod $x = 0.33$, što odgovara alumo-feritnoj fazi $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$. Stabilne se strukture mogu očekivati i za sastave C_4AF ($x = 0.5$) i C_6AF_2 ($x = 0.66$).

Alumo-feritna faza u klinkeru nakon ugradnje "minor"-elemenata najčešće ima sastav između C_4AF i $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, ali sastav može biti i bitno drukčiji, što ovisi o kemijskom sastavu sirovine i o vođenju tehnološkog procesa proizvodnje portland-cementnog klinkera. Tetrakalcij alumo-ferit neznatno utječe na porast čvrstoće cementa.

Feritna faza ili C_4AF , javlja se kao drugi međuprostorni sastojak cementnog klinkera, ona je nepravilnog oblika. Kristalizira posljednja od klinker minerala, njen oblik određuju ostali minerali i faze koji su već iskristalizirali. Kristalizirana je prizmatičnog oblika, tali se kod 1410 °C i u sebi otapa C_3A i C_2F . S vodom brzo reagira, ali ne tako kao C_3A faza, pri čemu oslobađa 419 J/g.

SPOREDNI SASTOJCI CEMENTNOG KLINKERA ILI TZV. "MINORNE FAZE"

Iako se veći dio tzv. "minor"-elemenata ugrađuje u strukture osnovnih konstituenata portland-cementnog klinkera (C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF) stvarajući stabilne polimorfne modifikacije i čvrste ili krute otopine, manji dio može formirati posebne "minorne" faze. Tako višak magnezija u klinkeru (iznad 2 mas.%) može kristalizirati kao periklas, čisti MgO. Neugrađene alkalije (alkalijske ulaze u sve minerale klinkera, no preferirano ulaze u aluminatnu fazu) mogu se pojaviti kao alkalijski sulfati.

U cementnom klinkeru osim spomenutih minor komponenti moguće je naći slobodnog vapna, CaO, koje kao i periklas, MgO, mogu štetno djelovati u procesu stvrdnjavanja cementnog veziva, zbog zakašnjele hidratacije koja je praćena volumnom promjenom tj. njihova prisutnost može dovesti do destruktivnih djelovanja na već očvrslu matriks cementnog veziva.

OSNOVE TEHNOLOGIJSKE PROIZVODNJE SILIKATNOG ILI PORTLAND CEMENTA

Dobivanje i proizvodnja silikatnog cementa predstavlja složen tehnološki proces u kojem se polazni materijal, sirovina, bitno mijenja i transformira termičkom obradom stvarajući cementni klinker koji nakon mljevenja s gipsom predstavlja konačni proizvod, silikatni ili portland cement. Urotacijskim pećima kod proizvodnje koristi se suhi postupak.

Sirovine za proizvodnju silikatnog ili PC su u osnovi karbonatna komponenta kojom se osigurava CaO i glinena komponenta kojom se osiguravaju Al_2O_3 i SiO_2 , te Fe_2O_3 . Na taj način osiguravaju se potrebne reakcijske komponente za sintezu i stvaranje klinker minerala, procesima sintriranja i odvijanja reakcija u krutom ili čvrstom stanju. Da se zadovolje uvjeti nastajanja cementnog klinkera zadanog sastava izbor i sastav komponenti sirovine mora se podesiti tome zahtjevu, a taj zahtjev definiraju cementni moduli. Cementni moduli određuju odnose CaO prema drugim oksidima, ili odnose drugih oksida prema ostalim oksidima i ako se ti odnosi nalaze u određenim iznosima, sirovina zadovoljava uvjete za dobivanje cementnog klinkera određene kakvoće. Kod pripreme i komponiranja sirovine te procjene njene kakvoće za dobivanje cementnog klinkera koriste se hidraulični, silikatni i aluminatni modul, te stupanj zasićenosti vapnom.

Hidraulični modul određen je izrazom :

$$HM = \frac{\%CaO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}$$

Optimalne vrijednosti nalaze se u granicama 1.7 do 2.3 . Cementi s niskim HM, gdje je $HM < 1.7$ pokazuju najčešće niske čvrstoće, a oni s $HM > 2.4$ najčešće nepostojan volumen. Također, porastom HM pri pečenju takve sirovine treba više energije, dobiveni cement pokazuje i veće rane čvrstoće te povećanu toplinu hidratacije, a takvom cementu se općenito kemijska otpornost smanjuje.

Uvođenjem silikatnog i aluminatnog modula upotpunjuje se mogućnost procjene kakvoće sirovine i sama ocjena gotovog cementnog klinkera.

Silikatni modul (SM) određen je izrazom:

$$SM = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}$$

Vrijednosti silikatnog modula, SM, za prosječnu kakvoću cementnog klinkera kreću se u okviru vrijednosti 1.9 - 2.7 . Optimalne vrijednosti su između 2.2 i 2.6 . Vrijednost SM ne bi smjela biti ispod vrijednosti od 1,9, tj. $SM > 1.9$.

Kod visoke vrijednosti SM pečenjem nastaje manje taline pa se pri tome umjesto C_3S -alita više stvara C_2S , što će utjecati na sporije vezivanje cementa i njegovo otvrdnjavanje. Ako je SM nizak stvarat će se više taline i to utječe pozitivno na proces pečenja, međutim pri tome nastaju veće naslage obljepa na ozidu peći, što je vrlo nepovoljno i štetno. Stvaranje obljepa na unutrašnjem plaštu peći treba svakako izbjegavati.

Aluminatni modul je odlučujući za stvaranje faze taline u klinkeru. Definira se izrazom:

$$AM = \frac{\%Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Optimalna vrijednost AM općenito se kreće između vrijednosti 1.5 do 2.5 . Ako se oksidi Al_2O_3 i Fe_2O_3 nalaze u takvom masenom omjeru koji odgovara molekularnim odnosima ovih komponenti, tj.

$$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = \frac{102}{160} = 0,637$$

u klinkeru se može formirati feritna faza, C_4AF , što je slučaj u tzv. Ferrari-cementu, koji ima nisku toplinu hidratacije, sporo vezivanje i neznatno skupljanje.

Viša vrijednost AM uz istovremeno niski SM karakterizira cement s brzim vezivanjem, koji zahtjeva i veći iznos dodatka gipsa za reguliranje vezivanja.

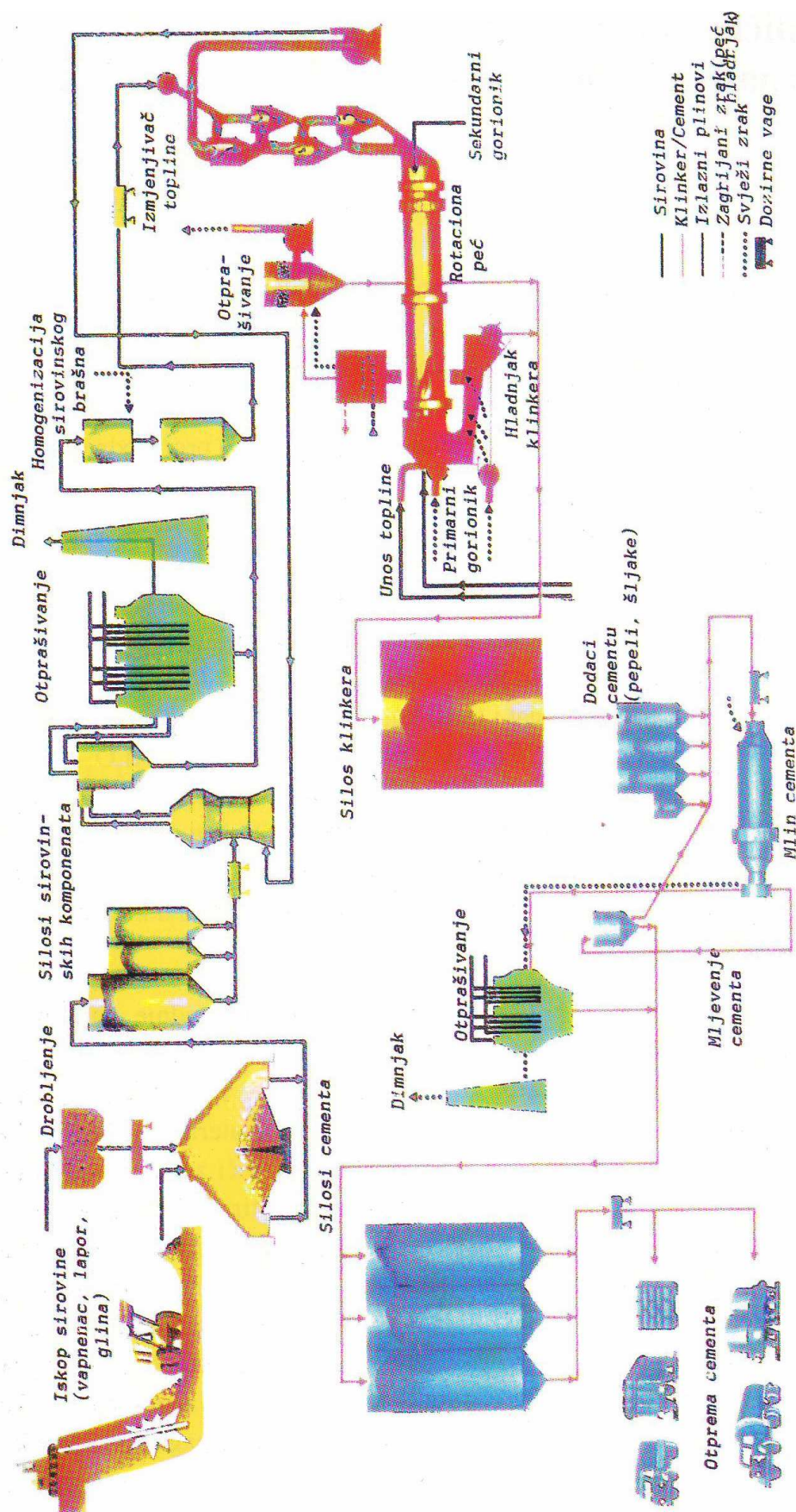
Stupanj zasićenosti ili standard vapna definira se izrazom

$$SZ = \frac{\% \text{ CaO}}{2,8 \% \text{ SiO}_2 + 1,18 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3} \cdot 100$$

čija vrijednost se kreće između 66 - 100%. Ovaj izraz ukazuje na zasićenost vapnom mogućih spojeva cementnog klinkera, i izreagiranost vapna u reakcijskom sustavu, odnosno pokazuje, je li svo vapno izreagiralo. Kao ciljne vrijednosti ovog standarda u proizvodnji cementnog klinkera uzimaju se, vrijednosti stupnja zasićenosti od 90 - 95%, a za cemente visoke aktivnosti stupanj zasićenosti trebao bi imati vrijednosti između 95% i 98%.

Sirovinska smjesa koja zadovoljava spomenute kriterije s obzirom na sastav, isto tako mora zadovoljiti i određeni granulometrijski sastav (veličinu čestica od oko 75 µm) te dobru homogenizaciju i tek tada se može podvrći termičkoj obradi i procesu sinteze i stvaranja cementnog klinkera. Nakon provedene pripreme i komponiranja te homogeniziranja sirovine za cement, ona se uvodi u proces termičke obrade (proces pečenja) koji se vrši u rotacijskim pećima.

Zbog određenih prednosti pred mokrim postupkom pa i zbog uštede energije danas se u suvremenoj cementnoj industrijskoj praksi uglavnom koristi tzv. suhi postupak. Sama proizvodna postrojenja su složena i sastoje se iz više osnovnih dijelova kao što su predgrijači, kalcinatori, rotacijske peći te hladnjaci klinkera, koji su integralno povezani i čine osnovu proizvodnog postrojenja. Shema jednog suvremenog postrojenja za proizvodnju silikatnog cementa prikazana je na sl.1.

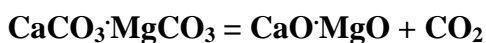


Sl.1. Shema tehnološkog procesa proizvodnje silikatnog cementa

Stvaranje cementnog klinkera i transformacija sirovine odvija se u širokom temperaturnom intervalu uz niz procesa i reakcija razlaganja i sinteze.

Zagrijavanjem sirovinske smjese od 50 - 100 °C iz materijala izlazi mehanički vezana voda, a od 100 - 300 °C i voda vezana adsorpcijom te voda u međuslojevima. Ili općenito se može reći, da se do 200 °C vrši proces sušenja, nakon čega slijedi proces dehidratacije i dehidroksilacije glinenih tvari, a što se sve skupa događa do temperature cca 900 °C. Temperature procesa dehidratacije i dehidroksilacije ovise o vrsti glinenih minerala koji se nalaze u sirovinskoj smjesi (kaolinit, montmorillonit ili illit itd.)

Kod temperatura 900 - 1100 °C odvija se proces termičke disocijacije karbonata pri čemu se razlažu vapnenac, CaCO_3 , dolomit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, ili magnezit, MgCO_3 , prema reakcijama:



Provedba ovih reakcija može započeti i ranije, kod nižih temperatura, tj. kod temperatura koje odgovaraju i procesima dehidratacije i dehidroksilacije, a što uvjetuje prisutnost različitih onečišćenja koja djeluju i kao mineralizatori i/ili topitelji. Kod normalnog pečenja sirovine za cement, ovi procesi obično završe do cca 1100 °C. Kod temperatura iznad 1100 °C praktički započinju reakcije spajanja vapna s glinenim tvarima, tj. započinju reakcije stvaranja silikata, odnosno stvaranje klinker minerala i konačnog proizvoda cementnog klinkera. Ove reakcije stvaranja ili sinteze klinker minerala, zbog prisutnih mineralizatora i topitelja započinju već iznad 700 °C. Tako je i dokazano da se već :

- i ispod 800 °C stvara $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ili CA, a moguće i $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ tj. CF,
- između 800 - 900 °C započinje stvaranje $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ili CS, koji se transformira kod oko 1000 °C u spojeve s većim sadržajem CaO,
- između 900 - 950 °C nastaje $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ili C_5A_3 odnosno C_{12}A_7 koji se kao takav može naći i u gotovom proizvodu
- između 950 - 1200 °C stvara se $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ili C_2S koji također ostaje u gotovom proizvodu
- između 1200 - 1300 °C stvara se $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ili C_3A koji po svoj prilici prelazi u aluminatferitnu fazu $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ili C_4AF
- kod 1260 °C dolazi do pojave prve taline. Pojava prve taline ovisi o broju i vrsti komponenti koje sudjeluju u reakcijama. Svaka nova komponenta u sastavu sustava snižava temperaturu kod koje se talina javlja. Tako primjerice za sustave sastava

- CaO - SiO₂ - Al₂O₃ talina se javlja kod 1455 °C,
 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ talina se javlja kod 1338 °C,
 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - MgO talina se javlja kod 1300 °C,
 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - MgO - Na₂O talina se javlja kod 1280 °C
 - iznad 1260 pa do 1450 °C stvara se 3CaO·SiO₂ ili C₃S kao glavni i osnovni klinker mineral, alitnih klinkera, čime se smanjuje količina slobodnog CaO u sustavu.

Stvaranje taline, dovodi do povećanja brzina reakcija, a isto tako kod tih uvjeta u prisutnosti taline dolazi i do brzog izdvajanja, tj. kristalizacije klinker minerala. Za izdvajanje odnosno kristalizaciju klinker minerala vrijedi sve ono što vrijedi za kristalizaciju u višekomponentnim kondeziranim sustavima kao što je **talina(tekuće)-kruto**. Kod uspostave ravnotežnih stanja, kao konačnog stanja termičke obrade, tj. procesa pečenja kojim se dobiva željeni proizvod, cementni klinker, vrijedi primjena Gibbsovog pravila faza.

U sinter zoni, tj. kod temperatura 1450 °C i više, uspostavlja se stanje ravnoteže zadanog sustava definiranog svojstvima sirovine (kemijski sastav, granulometrijski sastav, homogeniziranost) koje je stabilno baš kod tih uvjeta i koje kao takvo treba zadržati trajno, a što se može provesti jedino naglim hlađenjem ili tzv. "zamrzavanjem ravnoteže". Proces hlađenja nakon uspostave ravnoteže i kristalizacije klinker minerala treba provesti što brže posebno u intervalu od 1450 °C do cca 1250 °C, kako bi se spriječilo, posebno raspad C₃S, koji se kod nižih temperatura razlaže prema reakciji



Sastav klinkera koji se obično postiže kod oko 1450 °C odgovara sadržaju alita, C₃S, belita, C₂S i aluminatnoferitne faze, C₄AF, koja se nalazi kao intersticijska faza. Alit i belit uglavnom su iskristalizirani dok je feritna faza amorfno skrtnuta i često se naziva staklasta faza.

Stvaranje klinker minerala ili klinkerizacija odvija se iznad 1250 °C (u praksi oko 1450 °C) uz udio tekuće faze koji obično iznosi oko 25 mas.%. Potpuni prelazak u talinu svih komponenti sirovine za cement postigao bi se kod oko 1800 °C.

Proces hlađenja klinkera predstavlja posebno važnu fazu tehnološkog procesa i provodi se nakon izlaska klinkera iz sinter zone. Hlađenje se može provesti na različite načine i primjenom različitih hladnjaka kroz koje struji zrak, a koji mogu biti izvedeni kao:

- cijevni izravni hladnjaci
- satelitski (sastavljeni od cijevnih hladnjaka s vijencem) i
- "fuler hladnjaci" u obliku pokretnih roštilja koji rade na principu beskonačne trake

Nakon provedenog hlađenja klinkera čime je zadržan njegov mineralni sastav iz stanja i uvjeta ravnoteže kod njegovog nastajanja, dobiveni klinker se skladišti u silose klinkera gdje odstoji određeno vrijeme prije mljevenja, kako bi u njemu eventualno zaostalo slobodno vapno, CaO_{sl} , izreagiralo s vlagom i CO_2 iz zraka. Mljevenje dobivenog cementnog klinkera izvodi se u čeličnim kugličnim mlinovima gdje se dodaje 2 - 4 mas.% prirodnog gipsa, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tj. sadre, radi reguliranja vremena vezivanja dobivenog cementa. Nakon mljevenja cementnog klinkera s dodatkom gipsa, dobije se konačni proizvod silikatni ili portland cement. U postupku mljevenja pored gipsa cementnom klinkeru mogu se dodati i drugi dodaci kao što su troska i/ili pucolani, što se čini kod proizvodnje cementa s dodacima. Tehnologijska proizvodnja cementa i njena ekonomičnost usko su vezani za osnovne sirovinske i energetske resurse. Potrebna energije za proizvodnju klinkera ovisi o tipu proizvodnog procesa. Kod suhog postupka koji je ekonomičniji, u suvremenim postrojenjima s predgrijačima, kalcinatorima potrebna energija kreće se oko 3200 kJ/kg cementnog klinkera. Srednja vrijednost teoretski potrebne energije iznosi oko 1674 kJ/kg, a u praksi varira od 3138 do 4184 kJ/kg (750 - 1000 kcal/kg), što ukazuje da je iskorištenje toplinske energije negdje oko 50%. Odnos utrošene sirovine i dobivenog cementnog klinkera kreće se u iznosu od oko 1,5 kg sirovine za 1,0 kg cementnog klinkera. Kapaciteti današnjih suvremenih rotacijskih peći za proizvodnju cementnog klinkera su različiti, ali mogu imati i vrijednost od 2000 - 4000 t/dan.

1.1.2. HIDRATACIJA SILIKATNOG ILI PORTLAND CEMENTA

Kada se cement kao vezivo pomiješa s vodom dolazi do procesa, koji se naziva hidratacijom. Tim procesom odvija se niz kemijskih reakcija između sastojaka ili konstituenata cementnog klinkera, dodanih sulfata (sadra ili gips) i vode, a koje se u odvijanju međusobno preklapaju i čije su brzine različite. Ovakav složeni reakcijski sustav, procesima hidratacije, tijekom vremena se počinje ugušćivati, i to nakon određenog vremena, kada dolazi do nagle promjene i to porasta viskoznosti sustava. Ta nagla promjena i porast viskoznosti sustava definiraju tzv. "početak vezivanja". Do početka vezivanja posljedica kemijskih reakcija između sastojaka cementa i vode je transformacija plastične, fluidne ("kvazi tekuće") obradljive cementne paste u krutu ili čvrstu kamenu sličnu tvorevinu, koja ne pokazuje svojstva fluidnosti i plastičnosti. Kraj vezivanja karakteriziran je pojavom koja se sastoji u stabilizaciji oblika stvrdnute mase

cementne paste. Stoga se i prelazak iz fluidno-plastičnog stanja u kruto ili čvrsto, kamenu slično stanje ili solidifikacija naziva jednostavno vezivanjem cementa. Ova solidifikacija posljedica je stvaranja ili formiranja međusobno isprepletenih produkata hidratacije koji čine prolaznu promjenu u cementnoj pasti tijekom njenog prijelaza u konačno stanje, tj. otvrdlu pastu ili cementni kamen.

Reakcijski sustav **cement - voda**, je vrlo složen sustav, koji je sastavljen od velikog broja anhidrida, krutih hidratiziranih spojeva (hidrata) i vodene otopine bogate različitim ionima. U tako složenom reakcijskom sustavu teško je definirati pojedine faze procesa, kao i uvjete uspostave pojedinih ravnotežnih stanja. Ova složenost je i osnovni razlog što se proces hidratacije ne može opisati jednom kemijskom jednadžbom.

Hidratacijski procesi u realnim reakcijskim sustavima cementa i vode u odnosu na procese sa sintetiziranim cementnim smjesama čistih klinker minerala, sulfata i vode su različiti i mnogo složeniji, a k tome su još i modificirani zbog prisutnosti drugih minor komponenti. Prisutne alkalije koje prelaze u tekuću fazu utječu na pH, snizuju potrebnu koncentraciju Ca^{2+} - iona za prezasićenje $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pa ubrzavaju reakcije u ranim fazama hidratacije. Isto tako alkalije utječu i na morfološke promjene C-S-H gela, što se odražava na čvrstoću i druga tehnološka svojstva dobivenog veziva.

Reakcijski sustav cement-voda kao vrlo složeni sustav pokazuje karakteristike finodisperznih heterogenih sustava. Brzina reakcije i mehanizmi odvijanja procesa u tim sustavima su usko vezani za granične površine faza. U njima su komponente reakcijske smjese raspodijeljene u dvije ili više faza i reakcije se u njima mogu odvijati u volumenu jedne, jedne i druge ili na granici odnosno sučelju površina faza.

Odvijanje procesa obuhvaća i kemijsku reakciju i prijenos mase do granične površine reagiranja. Svaki od spomenutih procesa, kako kemijska reakcija tako i prijenos mase, mogu biti složeni i sastavljeni iz više stupnjeva, od kojih onaj čija je brzina najmanja određuje brzinu ukupne reakcije. Zbog svega toga kemijske i fizikalno-kemijske promjene te transformacije koje se javljaju pri hidrataciji cementnih spojeva, a koje se već dugi niz godina istražuju, zaokupljajući pozornost velikog broja istraživača u svijetu, ciljaju ka postavljanju teorije o vezivanju i očvršćivanju cementa. Dosadašnje spoznaje o hidrataciji cementa izdvajaju tri teorije koje pokušavaju objasniti taj fenomen koji rezultira hidratacijskim procesima s vezivanjem i očvršćavanjem hidratiziranog cementa.

Prva teorija je **Le Chatelierova**, tzv. kristalizacijska teorija iz 1887 godine, po kojoj se proces hidratacije pripisuje kristalizaciji hidratiziranih cementnih faza iz prezasićene otopine, a čvrstoća se pripisuje postojanju adhezijskih sila između kristalića hidratiziranih cementnih faza.

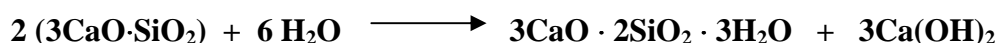
Michaelis oko 1892. - 1900. uvodi hipotezu o postojanju takvih koloidnih hidratacijskih produkata u cementnoj pasti, kojima se mogu pripisati sva karakteristična svojstva hidratiziranog cementa. Očvršćivanje nastaje kao posljedica sušenja mekog i vlažnog gela, zbog povlačenja vode, djelovanjem još neizregiranih tvari.

Bajkow 1930. objavljuje koloidno-kristalizacijsku teoriju hidratacije, prema kojoj se sve tvari mogu iz zasićenih otopina pojaviti u koloidnom obliku da bi kasnije te stvorene koloidne tvorevine bile transformirane u kristalne faze. Ova teorija interpretira hidrataciju cementa kroz nekoliko faza, počevši od kvašenja preko stvaranja intermedijera, preko gela do konačnog stanja i tako povezuje kristalizacijsku teoriju s koloidnom i daje daljni doprinos u objašnjavanju procesa hidratacije.

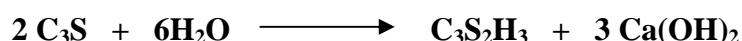
Zbog toga što je cement tako složeni kompozit i proces njegove hidratacije tako kompliciran, pokušava se njegova hidratacija pojednostavljeno interpretirati razlučivanjem hidratacije pojedinačnih konstituenata cementnog klinkera, jer oni čine glavninu mase samog cementa. Tako se hidratacijom glavnih minerala cementnog klinkera zaključuje o procesima i mehanizmima te kinetici reakcija koje za posljedicu imaju fenomen vezivanja i očvršćivanja cementa kao mineralnog veziva.

Klinker minerali od kojih se sastoji silikatni cement su bezvodni spojevi ili anhidridi. Oni se u dodiru s vodom kao reagensom prvo hidroliziraju, pri čemu se razara njihova kristalna rešetka, a ioni prelaze u otopinu nakon čega slijede procesi zasićenja i prezasićenja uz stvaranje novih spojeva, hidrata i hidroksida.

Hidratacija alita može se pojednostavljeno prikazati jednadžbama



ili



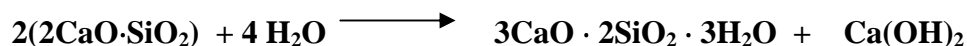
ili još jednostavnije



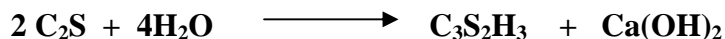
Kako procesom hidratacije silikatnih komponenti iz cementnog klinkera, a time i silikatnog cementa ne nastaju silikathidrati točno definiranog sastava, što znači da su indeksi uz C, S i H promjenjivi, radi jednostavnosti prikaza hidratacije i C_3S i C_2S uobičajeno je iste označavati samo kao C-S-H. Iz toga razloga hidratacija C_3S općenito se prikazuje kao:



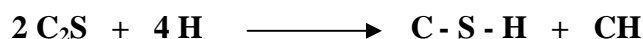
Hidrataciju C₂S, belita, pojednostavljeno prikazuju jednađbe:



ili



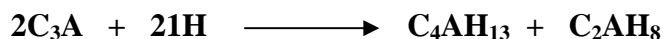
odnosno



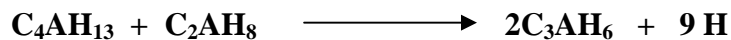
Aluminatna faza, C₃A, hidratizira prema jednađbi



ili



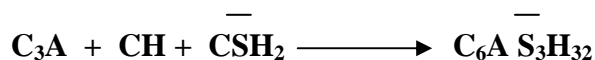
Zbog burne reakcije i visoke topline hidratacije pri čemu se povećava temperatura dolazi do spontanog prijelaza nastalih hidrata heksagonske strukture u kubičnu strukturu koja je stabilnija, a hidrati dobivaju heksahidratni oblik prema jednađbi



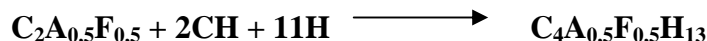
U prisutnosti vapna , aluminatna faza reagira s vodom prema jednađbi



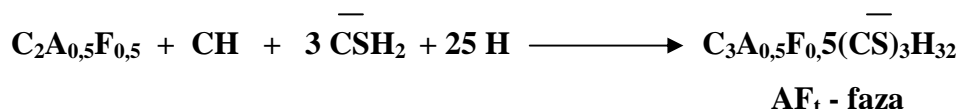
a u prisutnosti i gipsa uz vapno koje nastaje hidratacijom silikatnih minerala (C₃S i C₂S), aluminatna faza hidratizira stvarajući etringit, C₆A S₃H₃₂ , prema jednađbi



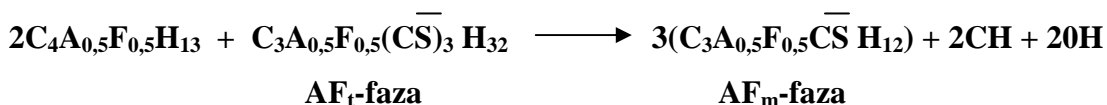
Aluminat-feritna faza, C_4AF , hidratizira slično aluminatnoj fazi, C_3A , ali ne tako burno. Uz prisutnost vapna hidratacija se može prikazati jednačom



U prisutnosti vapna, CH, i gipsa, CSH_2 , hidratacijom feritne faze nastaje produkt sličan produktu hidratacije C_3A , a što se može prikazati jednačom



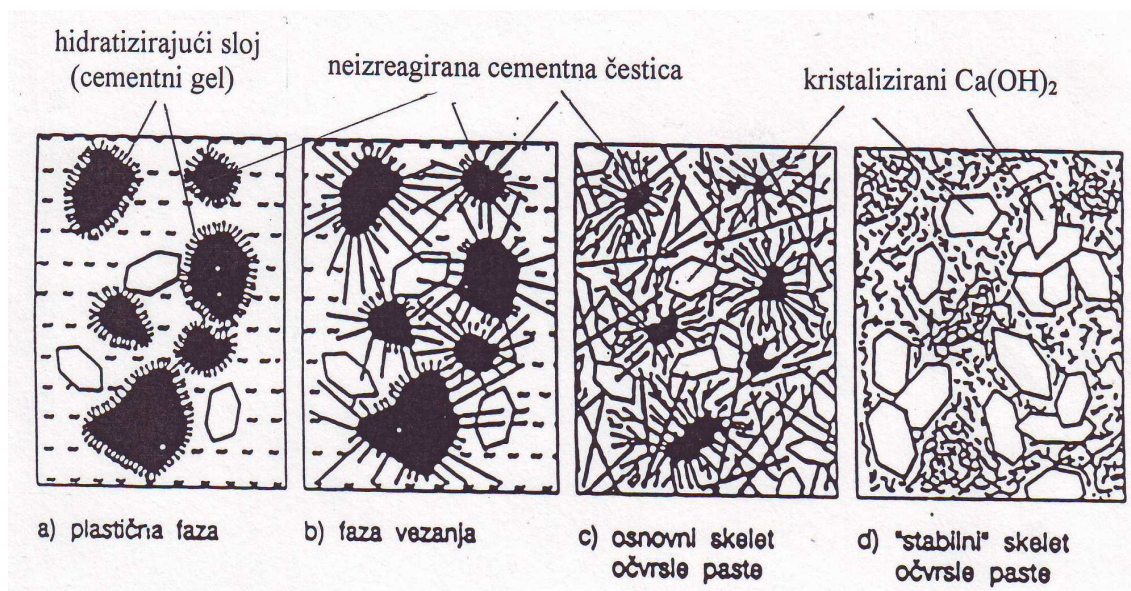
Kada se sav gips utroši tada $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ reagira s AF_t - fazom stvarajući monosulfatnu fazu prema reakciji



Produkti hidratacije cementa su spojevi niske topljivosti, zbog čega mogu nastajati i pod vodom. To su uglavnom kalcijevi silikathidrati kao C-S-H faze, te kalcij hidroksid, $Ca(OH)_2$ ili CH, koji nastaju iz kalcijevih silikata C_3S i C_2S . Hidratacijom aluminatne faze, C_3A i feritne faze C_4AF , nastaju kalcij aluminathidrati, C_4AH_{13} i C_2AH_8 , odnosno kalcij aluminatferiti, $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$, koji zbog prisutnosti gipsa, tj. sulfata stvaraju kalcij sulfoaluminathidrate, kao AF_t ili AF_m faze. Već nakon nekoliko sati hidratacije može se potvrditi i vidjeti kako se oko svake čestice cementa stvara C-S-H gel, dok kalcij hidroksid kristalizira i raste u brojnim centrima unutar mase. Tijekom vremena tako nastali C-S-H i CH kao produkti kristalizacije, stalno rastu, popunjavaju prostor, razvijajući i stvarajući određenu mikrostrukturu cementnog veziva.

Proces hidratacije silikatnog ili portland cementa prikazan kroz koncept hidratacije njegovih glavnih konstituenata i sve dosadašnje spoznaje daju mogućnost da se praćenjem hidratacijskog procesa tijekom vremena daju osnovne smjernice i prognostička predviđanja ponašanja očvrsllog cementnog veziva, ali isto tako ostaje još niz nedorečenosti koje će znanost dopunjavati tijekom daljnjih istraživanja.

Formiranje strukture očvrsllog cementa kao kompozitnog vezivnog materijala u ranom periodu hidratacije, a na osnovu danog koncepta hidratacije glavnih ili osnovnih minerala iz cementnog klinkera, shematski se može prikazati kao na slici.2.



Sl.2. Shematski prikaz stvaranja strukture očvrslje cementne paste

Iz ove sheme uviđaju se osnove procesa hidratacije i razvoj strukture, odnosno tijek provedbe osnovnih procesa i reakcija te njihove posljedice na reakcijski sustav koji iz jednog "fluidnog stanja" stanja "paste" odnosno suspenzije prelazi u novo nefluidno stanje, stanje slično kamenu, s određenim fizikalno kemijskim i mehaničkim svojstvima.

Ovakav pristup omogućuje da se objasni fenomenologija transformacije fluidne cementne paste u kruti ili čvrsti cementni kamen - cementni gel, te formiranje njegove strukture, kao temelja njegove stabilnosti i trajnosti tijekom uporabe u praktičnoj primjeni kao hidrauličnog kompozitnog veziva.

1.1.3. FIZIKALNO KEMIJSKA SVOJSTVA I FENOMENI KOJI SE JAVLJAJU TIJEKOM HIDRATACIJE CEMENTNOG KOMPOZITA

Uz sam fenomen hidratacije koja se odvija između reaktanata, tj. cementa i vode, gdje tijekom vremena nastaje kamenu slična tvorevina, povezuje se nekoliko fizikalnih ili fizikalno-kemijskih fenomena koji se mogu registrirati na specifičan način, različitim instrumentalnim i drugim metodama i tehnikama.

U ta najčešće određivana fizikalna i fizikalno-kemijska svojstva cementa svakako se ubrajaju:

- finoća mljevenja i specifična površina čestica
- normalna konzistencija
- vrijeme vezivanja
- lažno vezivanje
- stalnost volumena
- toplina hidratacije i
- otpornost na koroziju

Finoća mljevenja i specifična površina cementnih čestica

Značaj finoće mljevenja cementnog klinkera i gipsa, kako bi se dobio cement, ukazuje da je veličina čestica koja se time dobiva od presudnog značenja i za sva druga svojstva koja cement kao vezivo pokazuje. Proces hidratacije cementa otpočinje kontaktom vode s površinom cementnih čestica, stoga će ukupna površina cementnih čestica predstavljati mjeru potencijalnih mogućnosti procesa hidratacije u reakcijskom sustavu cement-voda.

Ukoliko su čestice cementa finije samljevane, utoliko su pojedina zrnca sitnija i njihova ukupna površina veća, što je onda izravno vezano s brzinom procesa i reakcija koje se odvijaju tijekom hidratacije. Porastom finoće mljevenja svakako rastu troškovi proizvodnje, međutim treba imati na umu i činjenice da finije samljeven cement ima veće čvrstoće, veću toplinu hidratacije, isto tako brže propadne pod utjecajem atmosferilija, da intenzivnije reagira s alkalno-reaktivnim agregatima, da pri hidrataciji i očvršćavanju pokazuje veće skupljanje i pojavu nestabilnosti (naprslina), zahtjeva veći iznos gipsa kao regulatora vezivanja, zahtjeva povećani iznos vode za pripremu paste normalne konzistencije, a nasuprot k tome i pored povećanog sadržaja vode ne pokazuje znatnije povećanje obradljivosti i ugradljivosti.

Veličina čestica, tj. stupanj usitnjenosti pri mljevenju utječe i na sadržaj uvučenog zraka, finije samljevani cement više uvlači zrak. Iz ovog proizlazi veliki značaj poznavanja stupnja

usitnjenosti nekog vezivnog materijala, odnosno njegove samljevenosti, kojom se definira veličina njegovih čestica i reakcijska površina.

Normalna konzistencija cementa

Normalna konzistencija podrazumijeva određenu konzistenciju ili ugušćenost cementne paste koja se dobije s dodatkom vode pri čemu je definirano penetriranje konusa Vicatova aparata u tako pripremljenu cementnu pastu.

Količina vode koja se pri tome dodaje u cement radi pripreme cementne paste definira tzv. vodocementni faktor ili V/C-faktor, koji predstavlja maseni odnos vode prema cementu.

Određivanje normalne konzistencije služi da bi se rezultati određenih ispitivanja međusobno mogli uspoređivati i da bi se određena mjerenja mogla ponavljati uz iste uvjete (npr. vrijeme vezivanja, stalnost volumena, skupljanje itd.,itd.).

Vrijeme vezivanja cementa

Vrijeme vezivanja ili vrijeme vezanja je vrlo važno svojstvo, jer se kakvoća konačnog vezivnog cementnog kompozita, maltera ili betona, najčešće očituje kroz njegovu konačnu čvrstoću tj., čvrstoća se dovodi u izravnu vezu s njegovom obradljivošću i ugradljivošću te sposobnošću da određeno vrijeme bude plastičan, a time i lako obradljiv i lako ugradljiv.

Iz toga proizlazi i definicija pojma vezivanja, koja vrijeme vezivanja definira trenutkom kada se reakcijskom sustavu cement-voda naglo mijenja viskoznost i kada ona naglo raste, što sustav iz plastičnog stanja vodi u neplastično stanje, karakterizirano gubitkom i plastičnosti i obradljivosti.

Kod primjene ovog fizikalno kemijskog svojstva cementnog veziva, definira se početak i kraj vremena vezivanja.

Početak vezivanja - predstavlja vrijeme proteklo od trenutka dodatka vode cementu pa do pojave vezivanja, a kraj vezivanja predstavlja i trajanje vezivanja do početka stabilizacije stanja sustava, tj. početka otvrdnjavanja.

Prema vremenu vezivanja cimente se može podijeliti na:

- brzo vezujuće - koji počinju vezati prije 15 min.,
- srednje vezujuće - koji vežu između 15 minuta i 1 sata, te
- sporo vezujuće - koji vežu poslije 1 sat

(Ovdje je važno napomenuti da treba razlikovati vezivanje i očvršćivanje.)

Lažno vezivanje (vezanje) cementa

Lažno vezivanje pokazuje se kao gubitak plastičnosti koji nije trajan, jer se produženim miješanjem ponovo vraća. Ono je posljedica nenormalno brzog vezivanja. Rijetko se susreće, ali se ipak može pojaviti i treba ga razlikovati od pravog vezivanja.

Stalnost ili stabilnost volumena

Stalnost volumena cementa predstavlja postojanost hidratiziranog produkta, tj. cementnog kamena. Kako je proces hidratacije dugotrajan proces i kako se tim procesom formira sama struktura cementnog kamena ili cementnog gela, odnosno samog veziva, to cement u cementnom hidratiziranom kompozitu, betonu, trpi razne promjene koje mogu utjecati na njegovu stabilnost i manifestirati se na različite načine, pa tako i pojavom nestabilnosti volumena.

Nestalnost ili nestabilnost volumena hidratiziranog cementa posljedica je niza mogućih čimbenika ili faktora koji se mogu podijeliti na vanjske i unutarnje. Vanjski utjecajni faktori mogu biti, povišena temperatura, vlažnost i tlak, a unutarnji mogu biti posljedica samog kemijskog sastava cementa. Sastojci iz kemijskog sastava koji mogu dovesti do nestabilnosti volumena hidratiziranog cementnog veziva su:

- slobodno vapno, CaO ,
- slobodni MgO , periklas,
- aluminatna faza, C_3A , te
- sulfati, CaSO_4

Nestabilnost izazvana sastojcima u sastavu cementnog veziva, kao što su slobodno vapno, CaO_{sl} , slobodni MgO , MgO_{sl} i aluminatna faza, C_3A , posljedica je ili njihove zakašnjele hidratacije i/ili velikih volumnih razlika koje nastaju prijelazom njihovih anhidridnih oblika u hidratne oblike. Naime slobodno vapno, CaO_{sl} i periklas, MgO_{sl} , hidratiziraju sa zakašnjenjem kada je već stvorena i realizirana osnovna struktura samog vezivnog matriksa, a koju tom naknadnom hidratacijom narušavaju hidratacije CaO u $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ili MgO u $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Isto tako C_3A ako se nalazi u povećanim iznosima u cementnom klinkeru, može s prisutnim SO_4^{2-} topokemijskom reakcijom stvarati etringit koji u tom slučaju djeluje razarajuće na stvoreni hidratizirani cementni produkt, pa se tada i naziva "cementnim bacilom". Zbog svega toga, da bi se proizveo cement koji će pokazivati stalnost volumena, tehnološkim postupcima mora se pažljivo pristupiti kako glede sastava cementne sirovine tako isto i provedbe samih procesa, kroz sve pojedine faze od brzine zagrijavanja, konačne temperature termičke obrade, načina i brzine hlađenja dobivenog cementnog klinkera, do mljevenja i dodavanja gipsa kao regulatora vezivanja te finoće samog mljevenja.

Toplina hidratacije cementa

Toplina hidratacije je toplina koja se oslobađa reakcijom cementa i vode. Kod običnih građevinskih radova gdje se koriste manji volumeni pripremljenog betona, oslobođena toplina hidratacije gubi se isijavanjem u okolinu. Međutim, kod gradnje masivnih objekata, kao što su hidrobrane ili vodne ustave, toplina oslobođena hidratacijom cementa u tako velikoj masi može doseći i vrlo visoke vrijednosti. Zbog slabe toplinske vodljivosti betona, a isijavanje topline u atmosferu je slabo, može doći do znatnih promjena i porasta temperature u masi betona. Posljedica takvog unutarnjeg pregrijavanja je povećanje brzina reakcija. To uvjetuje povećanje sušenja betonske mase, te povećanje skupljanja i pojave lokalnih naprezanja. Ovo sve skupa omogućuje uvjete za stvaranje brojnih šupljina i pukotina u vezivnom kompozitnom materijalu, betonu, koji stvrdnjava. Na taj način narušava se kompaktnost betona, a istovremeno otvara put za ulaz agresivnih voda u betonsku masu, koje dovršavaju njegovo razaranje. To utječe na opću propusnost objekta (brane) što onda završava i njenim konačnim rušenjem. Zbog toga je vrlo važno poznavati toplinu hidratacije cementa koji se primjenjuje za izradu betona, jer je cement jedini termički aktivni sastojak ili čimbenik koji će dati sliku o količini topline i temperaturi koja bi se mogla postići u masi objekta primjenom toga cementa.

Otpornost na koroziju

Iako je pronalazak cementa, kao mineralnog hidrauličnog veziva u svoje vrijeme bio veliko otkriće novog i visokovrijednog vezivnog materijala, u graditeljskoj praksi s vremenom se pokazalo da i objekti izgrađeni s tim vezivom pokazuju određene promjene odnosno nestabilnosti koje su uvjetovane prilikama u kojima se ti objekti koriste.

Poznato je da se u normalnim uvjetima hidratacije cementa stvaraju stabilni hidraulični produkti, hidrati, kao što su: C-S-H, C-A-H i C-(AF)-H, a koji nastaju hidratacijom osnovnih klinkernih faza. Ovako nastali hidrati čine osnovnu vezivnu tvar u hidratiziranom mineralnom vezivu. Međutim, kako se hidratizirano vezivo kao konačni proizvod primjene cementa u određenom objektu, cementni kamen ili beton, tijekom svoje eksploatacije ili uporabe može naći u dodiru s kemijskim agensima otopljenim u vodama tla, industrijskim otpadnim vodama ili morskom vodom, kao i zrakom, te u zraku prisutnim kemijskim onečišćenjima to se pojave nestabilnosti na produktima hidratacije pripisuju pojmu "korozije". Stoga se i "korozija" cementnog vezivnog materijala može definirati kao niz fizikalnih, fizikalno-kemijskih i kemijskih procesa, koji mogu teći simultano ili pojedinačno, a dovode do razaranja strukture cementnog gela, tj. cementnog kamena u kompozitnom vezivnom materijalu.

S obzirom na korozijske agense koji uzrokuju nestabilnost hidratiziranog veziva, korozija se

može podijeliti na:

- a) koroziju izazvanu otapanjem ili izluživanjem Ca(OH)_2
- b) koroziju izazvanu procesima ekspanzije sastojaka cementnog gela
- c) koroziju izazvanu razaranjem ili otapanjem C-S-H gela
- d) koroziju izazvanu kombiniranim djelovanjem a), b) i c)

1.1.4. METODE ISPITIVANJA FIZIKALNO KEMIJSKIH SVOJSTAVA SILIKATNOG CEMENTA

1.1.4.1. ODREĐIVANJE VELIČINE CEMENTNIH ČESTICA

Svojstva cementnog veziva, kao što su njegova brzina vezivanja, postojanost na vanjske utjecaje, njegova trajnost i čvrstoća u velikoj mjeri ovise o veličini i raspodjeli samih cementnih čestica te njihovoj specifičnoj površini.

Sam postupak kojim se opisuje ovo fizikalno stanje naziva se granulometrijskom analizom, koja se može provesti različitim metodama.

Metode određivanja granulometrijskog sastava cementnog veziva mogu se razvrstati na:

- izravne ili direktne metode, i
- neizravne ili indirektne metode.

Izravna ili direktna određivanja mogu se također podijeliti na:

- a) određivanje veličine čestica (finoće) prosijavanjem pomoću standardnih sita,
- b) određivanje veličine i raspodjele čestica pomoću sedimentacijskih metoda, i
- c) određivanje veličine i raspodjele čestica primjenom mikroskopskih metoda

Neizravne ili indirektne metode određivanja veličine i raspodjele čestica zasnivaju se na određivanju specifične površine samih čestica cementa.

Kao što se veličina i raspodjela veličina čestica može smatrati mjerilom homogenosti samog sustava tako se i specifična površina može koristiti za iste svrhe. Iz tih i takvih mjerenja mogu se dobiti i podatci o obliku samih čestica koji su često veoma značajni pri odabiru sirovina za određene praktične svrhe.

Cement kao hidraulično vezivo dobiveno mljevenjem cementnog klinkera i gipsa pokazivat će svoja karakteristična svojstva ovisno o tome do kojeg stupnja usitnjenosti je izvršeno to

mljevenje i homogenizacija. Povećanjem stupnja usitnjenosti, tj. finoće mljevenja, povećavaju se hidraulična svojstva, jer se povećava i reakcijska površina cementa koja se izlaže procesu hidratacije, čime se brzina hidratacije povećava. Osim toga povećanjem finoće mljevenja povećava se čvrstoća nastalog hidratiziranog veziva, posebno tzv. rane čvrstoće, isto tako povećava se i njegova vodonepropusnost kao i otpornost na niske temperature odnosno smrzavanje.

ODREĐIVANJE VELIČINE ČESTICA CEMENTA PROSIJAVANJEM KROZ STANDARDNA SITA I ODREĐIVANJE FINOĆE MLJEVENJA

Općenito se može reći da usitnjeni čvrsti ili kruti materijal predstavlja gomilu dijelića koji se međusobno razlikuju po masi, veličini i obliku. Sijanjem se vrši razdvajanje ili odjeljivanje tvari jedino na osnovu "veličine zrna" i to na ona zrna koja prolaze i na ona zrna koja zaostaju na situ. Ona zrna koja prolaze kroz sito kaže se da su "zrna ispod", a ona koja zaostaju na situ da su "zrna iznad" sita. Kako stvarne veličine čestica nisu sve istih dimenzija i nisu ni pravilna geometrijska tijela kao što je kugla, ili kocka, već su bilo kojeg oblika, to ih se stoga može definirati kao čestice tih veličina ili djelića veličine koja može proći kroz svijetlu širinu otvora očica sita. Ako je sito kvadratnog otvora veličina zrna se definira duljinom stranice ili dijagonale otvora, a ako je očica kružnog oblika tada se veličina čestice koja prolazi kroz nju definira promjerom otvora očice.

Veličina zrna i njihova raspodjela sijanjem određuje se tako da se složi set ili garnitura sita, karakterističnih veličina okaca, debljine žice ili broja otvora po jedinici površine - što je definirano standardom ili normom (HRN, DIN itd.), tako da je prvo gornje sito, sito s najvećim otvorom, a najdonje sito, sito s najmanjim otvorom očice.

Za određivanje finoće mljevenja cementa izmjeri se 100 g cementa prethodno osušenog kod 105 °C, stavi u standardno sito otvora 0.09 mm (4900 očica/cm²) izrađenog od mesingane ili bronzane žice i prosijava ručno ili strojno. (HRN B.C1.010).

Strojno sijanje vrši se brzinom 120 potresanja u minuti, do ukupno 500 potresanja. Ostatak cementa na situ istrese se u posudicu za vaganje i izvaže s točnošću 0.5 g. Dobivena vrijednost predstavlja finoću mljevenja, a izračunava se iz izraza:

$$P = \frac{100 - R}{100} \cdot 100$$

gdje je:

P - finoća mljevenja, tj. postotak mase cementa koja prođe kroz zadano sito

R - masa cementa koja je zaostala na zadanom situ ili ostatak na situ

Kod ručnog sijanja, prosijavanje se vrši na taj način što se sito drži jednom rukom i u jednom blago nagnutom položaju udara oko 120 puta u minuti o drugu ruku. Poslije svakih 25 udara sito se u vertikalnom položaju nekoliko puta blago udari o čvrstu ili krutu podlogu. Poslije devete i petnaeste minute sijanja donja površina sita se očetka mekom četkom da se začepljena okanca otvore.

Nakon 20 minuta sijanja ostatak na situ se pomoću nekoliko udaraca o tvrdu podlogu sakupi uz rub sita, istrese u posudu za vaganje i izvaže. Zatim se izmjereni ostatak ponovno vrati u isto sito i sije toliko puta po 2 minute dok kroz sito ne prolazi manje od 0.1 g cementa. Tako zaostali ostatak na situ predstavlja finoću mljevenja koja se računa kao prije. Dozvoljena odstupanja između ponovljenih mjerenja iznose $\pm 1\%$.

ZADATAK

Odrediti finoću mljevenja uzoraka industrijskog portland cementa metodom prosijavanja na standardiziranim sitima. Na osnovu provedenih mjerenja i dobivenih rezultata dati procjenu o njegovoj finoći mljevenja i veličini čestica ispitivanih uzoraka cementa

1.1.4.2. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE CEMENTA I DRUGIH PRAŠKASTIH MATERIJALA

Specifična površina neke praškaste tvari predstavlja razvijenu površinu zrnaca mase 1 g te tvari izraženu u m^2 ili cm^2 . Specifična površina može se odrediti na više načina i primjenom različitih metoda, kao što su:

- a) izravne ili direktne metode
- b) neizravne ili indirektne metode

Izravne ili direktne metode svode se na određivanja raspodjele veličina čestica pomoću optičkog ili elektronskog mikroskopa i izračunavanjem specifične površine.

Neizravne ili indirektne metode određivanja specifične površine zasnivaju se na svojstvima propustljivosti ili permeabilnosti plina (zraka) kroz sloj praškastog materijala, odnosno na svojstvu adsorpcije plinova na česticama ispitivanog praškastog materijala.

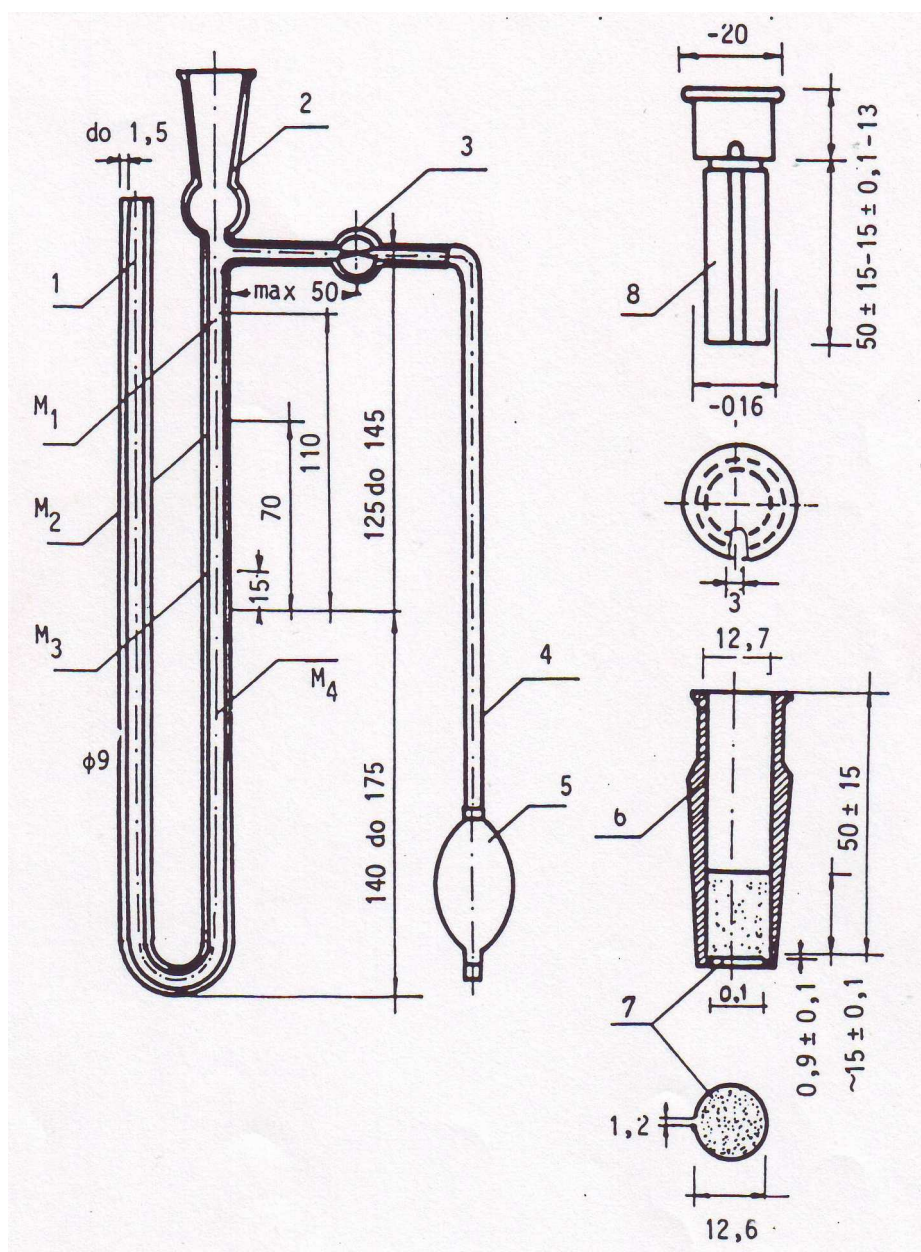
1.1.4.2.1. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE PRAŠKASTIH MATERIJALA MJERENJEM ZRAČNE PERMEABILNOSTI

Određivanje specifične površine praškastih materijala ovom metodom zasniva se na principu ovisnosti otpora kojeg pruža određeni sloj praškastog materijala prolazu zraka kroz njega. Osnovni zahtjev koji se postavlja za mjerenje je izrada sloja praškastog materijala određenih dimenzija čija je poroznost konstantna. Sama poroznost podrazumijeva omjer volumena pora prema volumenu cementnog sloja kroz koji se propušta zrak. Otpor prolazu zraka kroz sloj praškastog materijala ovisan je o veličini čestica i što su čestice finije tj. sitnije imaju veću specifičnu površinu i pružaju veći otpor prolazu zraka.

ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE CEMENTNIH ČESTICA POMOĆU BLAINE-OVOG ZRAČNOG PERMEABILIMETRA

Specifična površina cementa kao praškastog (vezivnog kompozitnog) materijala određuje se Blaine-ovim permeabilimetrom na osnovu mjerenja vremena potrebnog za prolaz određene količine zraka kroz "epruvetu" ili uzorak praškastog materijala, sabijenu ili zbijenu po propisanom postupku i pri određenim uvjetima.(HRN. B.C8.024)

Shema aparature, za određivanje zračne permeabilnosti, tj. sam Blainov permeabilimetar s osnovnim dijelovima prikazan je na sl.3. Blainov permeabilimetar sastoji se od: staklenog manometra (1) sa oznakama M_1 do M_4 , na kojem se nalazi i stakleni brušeni lijevak (2) te staklena slavina (3), gumene cijevi (4), gumene pumpice za usisavanje (5), metalne ćelije (6) , metalne rešetke (7) s 30 do 40 rupica promjera 1,2 mm, te klipa (8) od nehrđajućeg čelika ili od plastične mase. Ćelija (6) i rešetka (7) , moraju biti izrađene od metala koji nije podložan oksidaciji ili hrđanju. U manometru se mora koristiti nehigroskopna tekućina niske viskoznosti i gustoće, koja je postojana i nehlapljiva ili slabo hlapljiva (neko lako mineralno ulje, petrolej ili pak dibutilftalat). Osim toga potreban je filter papir određene kakvoće (Schleicher Schull No 589/3).



Sl. 3. Blainov zračni permeabilimetar

Prije izvođenja mjerenja i određivanja specifične površine cementa pomoću Blainovog permeabilimetra potrebno je izvršiti baždarenje samog uređaja. Baždarenje uređaja sastoji se u određivanju volumena sabijenog sloja cementa koji će pokazivati konstantnu poroznost, te određivanju konstante aparata K.

Baždarenje uređaja provodi se tako da se prvo unutarnje stijenke metalne ćelije (6), namažu tankim slojem parafinskog ulja, da se spriječi izravni dodir metala i žive i mogućnost stvaranja amalgama na stijenkama same ćelije. Zatim se na dno metalne ćelije postavi perforirana metalna rešetka (7), i na nju dva kolutića filter papira. Nakon toga u ćeliju se nalije tekuća živa do samog vrha, koja se lagano potresa da iz ćelije sa živom potpuno iziđu

mjehurići zraka. Nivo žive u ćeliji izravna se staklenom pločicom. Sada se živa iz ćelije prenese u posudicu za vaganje i izvažuje njena masa na analitičkoj vagi s točnošću ne manjom od 0.01 g.

Izvagana masa žive, predstavlja vrijednost m_1 . Nakon toga u metalnu ćeliju (6) stavlja se tj. doda se $2,70 \pm 0,01$ g cementa, zbijе i k tome doda žive do vrha ćelije i poravna staklenom pločicom. Živa se iz ćelije prenese (izruči) u posudicu za vaganje te se izmjeri njena masa kao i prije, što tada predstavlja vrijednost m_2 .

Volumen zbijenog sloja cementa sada se izračuna pomoću izraza:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{Hg}}$$

gdje je:

ρ_{Hg} - predstavlja gustoću žive, g/cm³ kod temperature prostorije u kojoj se provodi mjerenje

Pri ponovljenom postupku razlike dobivenih vrijednosti za, V, nesmiju biti veće od 0.01 cm³. Za određivanje konstante Blaineovog aparata, K, potrebno je uzeti cement poznate gustoće ρ_{CEM} (g/cm³) i poznate specifične površine S (cm²/g). S tako poznatim cementom izvrši se pokus na način opisan u "postupku" za određivanje specifične površine cementa.

Na osnovu tako provedenog pokusa konstanta aparata određuje se iz izraza:

$$K = \frac{S \cdot \rho_c (1 - \epsilon) \sqrt{\eta}}{\sqrt{\epsilon^3} \cdot \sqrt{t}}$$

gdje je:

ϵ - poroznost sabijenog cementa ($\epsilon = 0.505$)

η - viskoznost zraka na temperaturi prostorije gdje se izvodi pokus, Pas

Vrijednost za K je aritmetička sredina dobivena iz tri probe istog cementa.

Potrebna masa cementa za određivanje konstante aparata izračunava se iz izraza:

$$m = \rho_{CEM} \cdot V(1 - \epsilon)$$

Ova masa osigurava poroznost sabijenog cementa volumena V od $\epsilon = 0.505$.

Baždarenje treba ponoviti najmanje jednom godišnje (radi provjere eventualne razlike volumena usljed trošenja ćelije i klipa, zatim kada se promijeni vrsta ili kvalitet filter papira ili manometarske tekućine).

Sam postupak određivanja specifične površine cementa Blainovim permeabilimetrom izvodi se tako da se uvijek prije početka određivanja provjeri je li nivo manometarske

tekućine u U - cijevi manometra na oznaci M₄. Kad je to podešeno, u ćeliju (6) stavi se metalna perforirana rešetka koja se prekrije kolutom filter papira. Filter papir se potpuno razastre na metalnu mrežicu, koristeći stakleni štapić s ravnom donjom stranom. Izmjeri se masa cementa određena izrazom (30), osušena kod 105 - 110 °C do konstantne mase, pomoću lijevka oprezno se doda u ćeliju (6). Ćelija se lagano potresa da se površina cementa u njoj izravna, zatim se na cement stavlja drugi kolut filter papira. Sada se klip (8) uvuče u ćeliju i polako potiskuje na niže, sabijajući cement sve dok gornji rub klipa ne nalegne u gornji rub ćelije. Zatim se klip uz primjenu izmjenične rotacije izvuče iz ćelije. Ovaj postupak treba raditi oprezno, da cement ne izbiye na površinu gornjeg filter papira i da se ne zalijepi za klip.

Vanjska izbrušena površina ćelije namaže se vazelinom i ćelija stavi u lijevak aparata (2) uz lagano okretanje, kako bi se vazelin razmazao po površini ćelije. Treba paziti da se pri tomu ne promijeni sabijenost cementnog uzorka (epruvete). U slučaju da sabijanje zahtjeva posebno veliku silu, postupak treba prekinuti (jer se ne može provesti po metodi konstantne poroznosti) i prijeći na postupak po metodi konstantne mase.

Ako je primijenjeni postupak izvodljiv, otvori se pipac (3) i pumpicom (5) lagano usisa manometarska tekućina do oznake M₁ i zatvori pipac (3). Nepropusnost pipca (3) provjeri se tako da se otvor ćelije začepi prstom i prati da li tekućina u manometru miruje. Ako je taj uvjet zadovoljen, tada se otvor ćelije oslobodi i pusti da se manometarska tekućina polako spusti do oznake M₂. U tom trenutku uključi se sat (štoperica) i mjeri vrijeme t, koje je potrebno da se nivo manometarske tekućine spusti do oznake M₃. (Točnost mjerenja vremena treba biti u granicama 0.2 s). Istovremeno treba registrirati temperaturu prostorije pri kojoj se mjerenje provodi. Temperaturu treba zaokružiti na iznos punog stupnja, °C.

Postupak mjerenja vremena treba ponoviti barem još jednom i izračunati srednju vrijednost. Na osnovu izmjenjenog vremena i temperature, specifična površina cementa određuje se iz jednadžbe:

$$S = K \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon^3} \cdot \sqrt{t}}{\rho_{\text{cem}} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sqrt{\eta}}$$

gdje je:

S - specifična površina u cm²/g

K - konstanta aparata

ε - poroznost sabijenog cementa (ε = 0.505, pa je $\sqrt{\varepsilon^3} = \sqrt{0,505^3} = 0,359$)

t - izmjereno vrijeme, s

ρ - gustoća cementa, g/cm³

η - viskoznost zraka kod temperature prostorije, Pa·s

Dozvoljene razlike ili odstupanja kod mjerenja trebaju biti u granicama $\pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$, (ista aparatura i isti ispitivač).

U slučaju da se postupak izvodi po metodi stalne mase (jer se nije mogao provesti po metodi stalne poroznosti uz $\varepsilon = 0.505$) mora se poroznost ε izračunati po izrazu:

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_0}{\rho_{\text{cem}} \cdot V}$$

gdje je:

$$m_0 = 2.700 \pm 0.01 \text{ g},$$

i onda se primjenjuje isti izraz za specifičnu površinu kao i u slučaju metode stalne poroznosti, tj.

$$S = K \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon^3} \cdot \sqrt{t}}{\rho_{\text{cem}} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sqrt{\eta}}$$

Kod određivanja specifične površine cementa, gustoća cementa kao veličina javlja se u izrazima za S i K i ona se mora odrediti. Gustoća kao karakteristična veličina služi za ocjenu stupnja pečenja i provedbe procesa sinteriranja, odnosno ona daje podatke o stupnju pečenosti klinkera ili drugim riječima daje sliku o uspješnosti provedbe tehnološkog procesa proizvodnje.

Gustoća cementa može se odrediti na različite načine, kao što su:

- a) metoda po Erdmanger - Mann-u
- b) metoda po Le Chatelieru
- c) metoda pomoću piknometra

U praksi se najčešće provodi metoda po Erdmanger - Mann-u, po kojoj se gustoća određuje tako da se na vagi izmjeri točno 30 g cementa osušenog kod 105°C . Cement se dodaje u piknometar od 50 cm^3 u kojeg je iz birete od 50 cm^3 prethodno dodano oko 25 cm^3 petroleja. Piknometar se dobro promućka, da bi eventualno prisutni mjehurići zraka unešeni s cementom izišli van. Sada se u piknometar do oznake od 50 cm^3 , dolijeva petrolej iz birete. Kada se postigne oznaka na piknometru očita se ostatak volumena petroleja u bireti koji upravo predstavlja volumen zadane mase, izvaganih 30 g cementa, koja je dodana u piknometar.

Gustoća se tada izračunava iz izraza:

$$\rho_{\text{cem}} = \frac{30}{V}$$

gdje je:

V - volumen zaostalog petroleja u bireti, a ujedno i volumen cementa cm^3 ,
čija je masa 30 g.

ZADATAK

Odrediti specifičnu površinu uzoraka industrijskog portland cementa primjenom Blaine-ovog zračnog permeabilimetra. Na osnovu dobivenih rezultata dati osvrt na reakcijsku sposobnost i aktivnost cementa pri njegovoj hidrataciji.

ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE METODOM ADSORPCIJE PLINA (BET-METODA)

Specifične površine praškastih materijala određene na osnovu kapaciteta adsorpcije plinova međusobno se uspoređuju već od početka XX stoljeća.

Razvojem teorije multimolekularne adsorpcije za koju su jednačbu za izračunavanje specifične površine izveli Brunauer Emmett i Teller i koja se prema inicijalima njihovih imena i zove BET - jednačbom, prihvaćena je kao uobičajena i pouzdana metoda za praktičnu provedbu određivanja specifične površine praškastih materijala.

Jednačba kojom se opisuje BET metoda može se prikazati izrazom:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_1 \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_1 \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

gdje je:

p_0 - napon (tlak) zasićene tekućine

V - volumen plina kojeg se adsorbira, (sveden na 273 K ili 0 °C i tlak 1 bar ili 101,325 kPa), pri tlaku p i temperaturi T, po jedinici mase adsorbensa

V_1 - volumen adsorbata koji prekriva površinu u monomolekularnom sloju, po jedinici mase adsorbensa

C - konstanta čija se približna vrijednost može prikazati jednačbom:

$$C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$$

gdje je:

E_1 - entalpija adsorpcije prvog sloja, a

E_L - entalpija isparavanja (kondenzacije) adsorbata

Prikazana BET - jednačba omogućuje, da se na osnovu eksperimentalnih vrijednosti volumena V adsorbiranog plina po jedinici mase krutog adsorbensa na određenoj temperaturi i uz $\frac{p}{p_0}$ vrijednost, odrede vrijednosti konstanti C i V_1 . Ako je poznata površina poprečnog presjeka adsorbirane molekule plina, onda se specifična površina praškastog materijala - cementa može izračunati primjenom jednačbe:

$$S = \frac{V_1 \cdot N_A \cdot a}{V_m}$$

u kojoj je:

N_A - Avogadrov broj, koji iznosi $6,023 \cdot 10^{23}$ jedinki

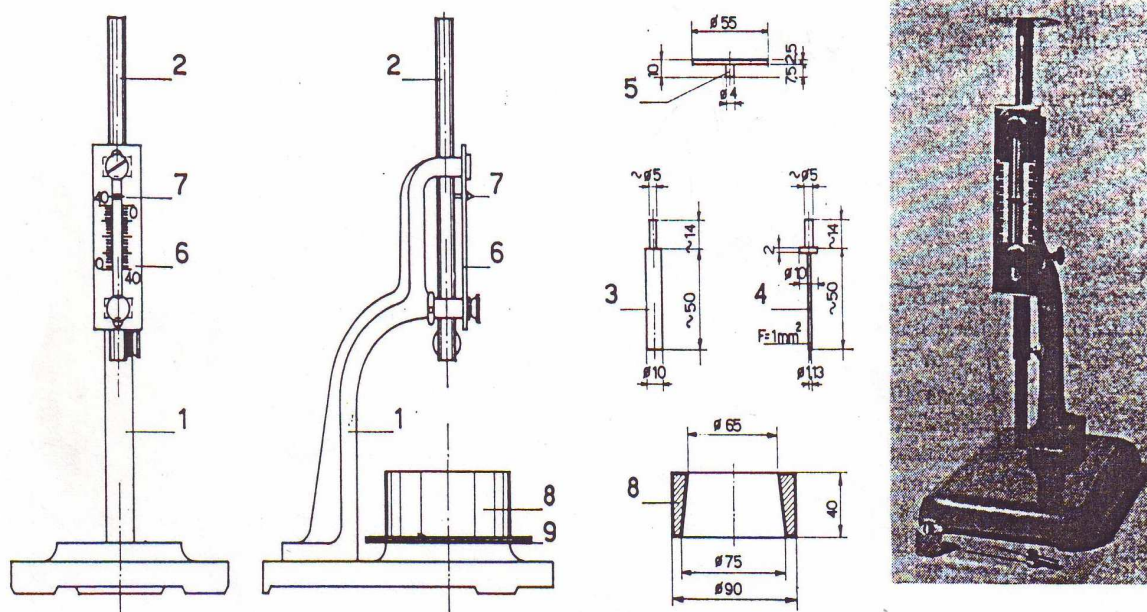
a - površina adsorbirane molekule, koja za N_2 iznosi $0,162 \text{ nm}^2$

V_m - molarni volumen (m^3/mol)

Za egzaktnija mjerenja specifične površine potrebno je snimiti adsorpcijske krivulje za čitav niz eksperimentalnih vrijednosti V i p , odnosno dobiti kompletnu izotermu.

1.1.4.3. ODREĐIVANJE NORMALNE KONZISTENCIJE CEMENTNE PASTE VICATOVIM APARATOM

Prema standardu, (HRN B.C8.023), normalna konzistencija cementa određuje se Vicat-ovim aparatom prikazanim na sl. 4.



Sl. 4. Shema aparature za određivanje vremena vezivanja i normalne konzistencije po Vicat-u

Aparatura se sastoji iz sljedećih osnovnih dijelova: 1 - stalak, 2 - pokretna sonda, 3 - valjak $\varnothing = 10$ mm, 4 - čelična igla poprečnog presjeka 1 mm^2 , 5 - uteg, 6 - skala, 7 - kazaljka, 8 -konični prsten, držač uzorka, 9 -staklena pločica $120 \text{ mm} \times 120 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, a služi da bi se prema Standardu ili Normi odredilo vrijeme vezivanja cementa i druga mjerenja za koja se koristi pasta normalne konzistencije.

U donji dio Vicatovog aparata sondu, stavlja se valjak (umjesto igle) koji s pokretnom sondom ima masu od 300 g. Valjak s pokretnom sondom se spusti do staklene površine, a pločica sa skalom (6) se postavi tako da kazaljka na stalku pokazuje donju nulu skale i skala se učvrsti (fiksira). Zatim se i sonda s valjkom podigne i učvrsti.

U posebnu mesinganu posudu izmjeri se 400 g cementa i doda voda u iznosu 23 - 32 mas.% u odnosu na cement. Cement s vodom se miješa i gnječi podesnom žlicom 3 min., brzinom 160 - 180 gnječenja u minuti. Nakon toga, tom cementnom pastom napuni se konusni prsten (8) i poravna gornja površina paste bez potresanja.

Na poravnatu površinu cementne paste spusti se do dodira s njom valjak sonde, zatim se isti pusti da slobodno prolazi kroz nju.

Nakon 30 sekundi penetriranja kroz pastu pročita se položaj kazaljke na skali (8). Ako se valjak zaustavi na 5 - 7 mm iznad staklene površine (podloge), cementna pasta pokazuje

normalnu konzistenciju. Također, ako se valjak zaustavi iznad 7 mm ili propadne ispod 5 mm treba pripremiti novi uzorak cementne paste s većim, odnosno manjim iznosom vode od prethodnog i ponoviti ispitivanje. Postupak se ponavlja dok dobivena vrijednost ne zadovolji postavljeni uvjet za normalnu konzistenciju.

Za vrijeme izvođenja mjerenja i cement i voda i prostorija u kojoj se vrši mjerenje moraju biti termostatorani, tj. njihova temperatura mora biti $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

ZADATAK

Odrediti normalnu konzistenciju različitih uzoraka industrijskog portland cementa standardnom metodom pomoću Vicat-ovog aparata.

1.1.4.4. ODREĐIVANJE POČETKA I KRAJA VEZIVANJA CEMENTA STANDARDNOM METODOM PO VICATU

Početak i kraj vezivanja cementa određuju se na uzorku cementne paste koji zadovoljava normalnu konzistenciju.

Za određivanje početka i kraja vezivanja koristi se Vicat-ov aparat, kao i kod određivanja normalne konzistencije, samo što se valjak (3) zamjenjuje iglom (4). Igla ne smije biti iskrivljena i mora biti brušena i polirana po svojoj duljini. Da bi igla s pokretnom sondom opet imala ukupnu masu kao i sonda s valjkom (300 ± 2 g), na aparat (sondu) stavlja se odgovarajući uteg, kao dodatno opterećenje. Dimenzije valjka i igle date su na sl.1., prikaza Vicatovog aparata.

Početak vezivanja određuje se tako, da se obrisana i čista igla (4), postavi na gornju površinu pripremljene cementne paste i svakih 5 - 10 minuta (ručno ili automatski) pusti da slobodno prodire 15 sekundi kroz pastu, nakon čega se očitava visina od podloge na kojoj se zaustavi igla Vicatovog aparata. Mjerenje i očitavanje se ponavljaju sve dok se igla ne zaustavi na 5 - 7 mm iznad podloge. Kod svakog pokusa mjerenja se ponavljaju na tri različita mjesta na površini cementne paste.

Vrijeme proteklo od trenutka dodavanja vode u cement do trenutka kada se igla Vicatovog aparata zaustavi na visini 5 - 7 mm iznad podloge, predstavlja početak vezivanja cementa.

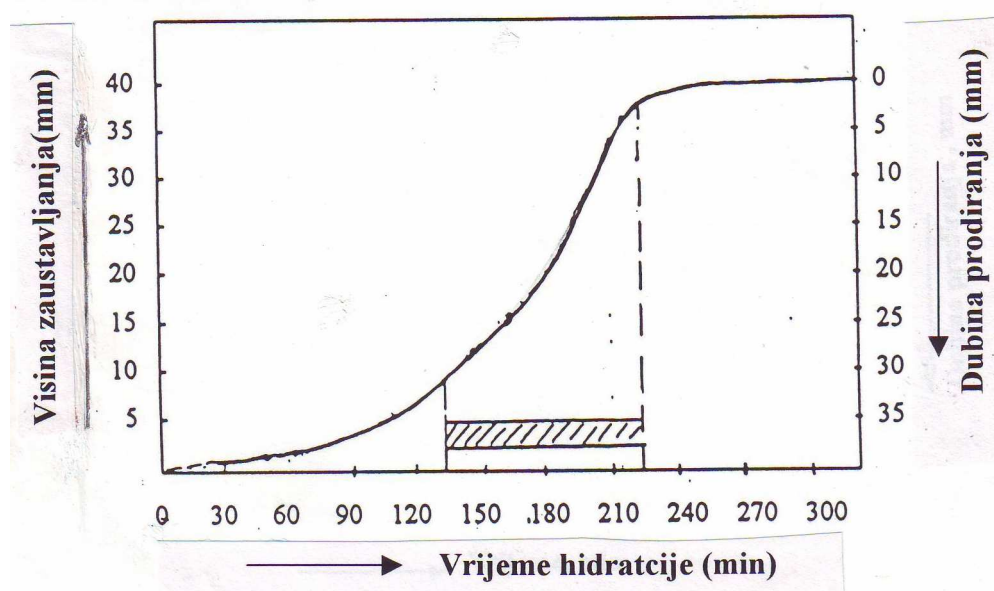
Dozvoljene razlike mjerenja kod ispitivanja u jednom laboratoriju mogu iznositi ± 10 min.

Kraj ili završetak vezivanja određuje se nakon određivanja početka vezivanja, i to tako da se

uzorak s prstenom (držačem uzorka) pažljivo skine sa staklene podloge i preokrene, te na istom uzorku kao i kod određivanja početka vezivanja mjere penetriranja ili prodiranja igle kroz pastu. Vrijeme kraja vezivanja predstavlja vrijeme proteklo od trenutka dodavanja vode u cement do trenutka kada penetriranje igle kroz pastu postaje manje od 1 mm, odnosno kada na pasti ostavlja samo trag uboda.

Dozvoljene razlike mjerenja kod ispitivanja u jednom laboratoriju mogu biti do ± 30 minuta.

Kao i kod određivanja normalne konzistencije tako i kod određivanja početka i kraja vezivanja temperatura cementa, vode i prostorije za vrijeme mjerenja mora biti $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, a relativna vlažnost prostorije $65 \pm 5 \%$. Isto tako da se smanji isparivanje i isušivanje površine cementne paste tijekom mjerenja pasta se prekriva satnim stakalcem. Rezultati mjerenja vremena vezivanja prikazuju se tabelarno ili grafički kao na sl. 5.



Sl. 5. Ovisnost visine zaustavljanja odnosno prodiranja Vicatove igle kroz cementnu pastu kod određivanja vremena vezivanja

ZADATAK

Odrediti početak i kraj vremena vezivanja uzoraka industrijskog portland cementa. Prikazati grafički dobivene rezultate. Iz ovisnosti visine prodiranja (penetracije) Vicatove igle kroz masu uzorka odrediti brzinu vezivanja u periodu od početka vezivanja do kraja vezivanja. Dati osvrt na dinamiku procesa vezivanja i razvrstati ispitivane cemente prema duljini trajanja perioda do početka vezivanja.

1.1.4.5. ODREĐIVANJE VREMENA VEZIVANJA CEMENTA I CEMENTNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA ELEKTROKEMIJSKOM METODOM

Uobičajena i standardizirana metoda mjerenja vremena vezivanja cementa koja se provodi na cementnim pastama pomoću Vicatovog aparata, nije primjenjiva za određivanje vremena vezivanja u kompozitnim cementnim vezivima, kao što su cementni malteri i betoni.

Zbog toga elektrokemijska metoda koja se ne zasniva na mehaničkom prodiranju (penetriranju) krutog tijela kroz vezivni kompozit, već na promjeni elektrodnih potencijala primjenom odgovarajućeg elektrodnog para, dvije metalne (Pb-Cu) ili druge elektrode, pokazuje određene prednosti.

Ova elektrokemijska metoda pokazuje se vrlo pogodnom i za ispitivanje različitih dodataka i aditiva na procese hidratacije, vezivanje i očvršćivanje cementnih kompozitnih veziva, pa tako i u definiranju uvjeta za dobivanje veziva programiranih željenih svojstava.

1.1.4.5.1. OSNOVE ODREĐIVANJA VREMENA VEZIVANJA CEMENTA POMOĆU Pb-Cu ELEKTRODNOG PARA

Elektrokemijska metoda određivanja vremena vezivanja cementa zasniva se na mjerenjima promjene EMS (elektromotorna sila) u sustavu sastavljenom od dvije metalne elektrode, olovne i bakarne, koje se nalaze uronjene u cementnu pastu, malter ili beton. Postojanje veze između promjene EMS ovog elektrokemijskog sustava i vremena vezivanja cementa ustanovljeno je već oko 1930.godine, međutim tek u novije vrijeme pokušava se ova veza u potpunosti razraditi. Pored Pb-Cu elektroda u hidratiziranom cementu slično se ponašaju i elektrodni parovi kao što su: Cu-Ag, C-Cu, Cu₂O-Cu.

EMS u elektrokemijskom sustavu sastavljenom od Pb i Cu elektroda u svježem betonu, malteru ili cementnoj pastu u početku iznosi oko 300 mV. Za vrijeme rane faze hidratacije, tj. prvih sati hidratacije, EMS je konstantna ili neznatno opada, dok se ne postigne vrijeme vezivanja, kada se naglo mijenja tj. raste i postiže vrijednosti od oko 500 mV. Kada je vezivanje završeno i kada cementna pasta, malter ili beton stvrdnjavaju i očvršćivaju, EMS postaje konstantna i održava se na oko 500 mV.

Mehanizam djelovanja ovog elektrokemijskog sustava može se jednostavno prikazati korištenjem osnovnih znanja iz elektrokemije. Na površini metala koji se koriste kao

elektrode, a nalaze se u hidratiziranom cementu, stvaraju se oksidi ili oksidni slojevi, pri čemu se primjenjene metalne elektrode nalaze u ravnoteži s tekućom fazom, što se općenito može opisati Nernstovim izrazima za svaku elektrodu.

Za bakarnu elektrodu vrijedi

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_p(\text{Cu}),$$

a za olovnu elektrodu

$$E_{\text{Pb}} = E_{\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_p(\text{Pb}),$$

gdje su:

$K_p(\text{Cu})$ i $K_p(\text{Pb})$ - konstante ravnoteže stanja (oks) + e^- = (red) na bakarnoj odnosno olovnoj elektrodi.

Kod razmatranja elektrokemijskih procesa koji se odvijaju na granici faza elektroda-elektrolit, treba ukazati da u konstantu ravnoteže ulazi i aktivnost OH^- iona.

EMS ili ΔE ovog ravnotežnog sustava može se prikazati kao:

$$\mathbf{EMS = \Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Pb}}}$$

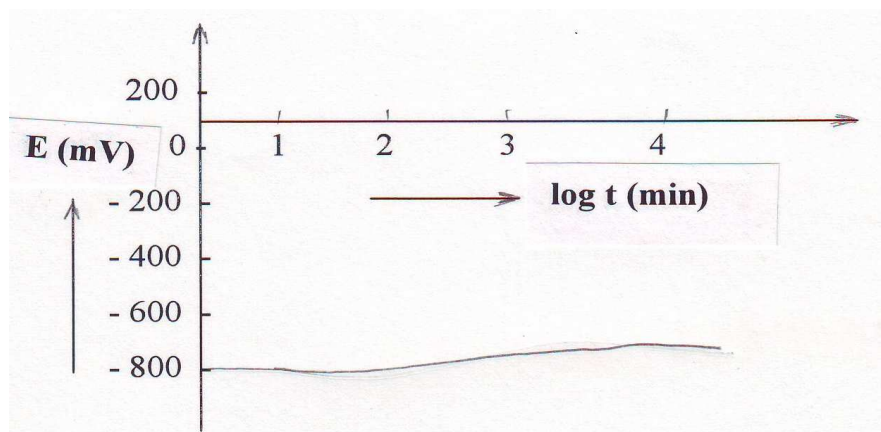
odnosno, zamjenom i sređivanjem jednadžbe proizlazi da je:

$$\text{EMS} = \Delta E = (E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Pb}}^0) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_p(\text{Cu})}{K_p(\text{Pb})}$$

Ako se prikazuje razlika potencijala između dvije metalne elektrode, to je potencijal svake od njih određen odnosom oksidirane i reducirane forme.

Aktivnost iona koji učestvuju u elektrokemijskoj reakciji na različitim elektrodama je različita. Ta različitost se može povezati s prisutnošću specifične adsorpcije na elektrodi, strukturom električnog dvojnog sloja stvorenog na površini elektrode kao i nejednolikim sastavom tekuće faze oko elektrode.

Promjena aktivnosti OH^- iona u hidratizirajućim silikatnim sustavima, kao što je sustav cement-voda, dovodi do neznatne promjene potencijala Pb-elektrode, što je vidljivo i iz prikaza na sl.6.



Sl. 6. Promjena potencijala Pb-elektrode u hidratiziranim silikatnim sustavima

Ukoliko se potencijal elektrode neznatno mijenja u vremenu od t_1 do t_2 , kao što je slučaj za Pb elektrodu pri mjerenjima koja ne zahtijevaju apsolutnu točnost veličina, to se onda može za praktične svrhe uzeti da je promjena potencijala te elektrode jednaka nuli, a što se može prikazati kao:

$$\Delta E_{Pb} = E_{Pb}^{t_1} - E_{Pb}^{t_2}$$

a uz uvjet da je

$$E_{Pb}^{t_1} - E_{Pb}^{t_2} \approx 0$$

proizlazi da je

$$\Delta E_{Pb} = 0$$

U svježoj cementnoj pasti Pb-elektroda se uistinu nalazi u korozivnoj sredini. Alkalijske tvari napadaju Pb pri čemu dolazi do formiranja oksidacijskih produkata koji su u pH području tekuće faze cementne paste uglavnom plumbiti. Kao rezultat toga početnog stvaranja olovnog oksida ili hidroksida raste potencijal olova. Ovo stanje se vrlo brzo postiže tako da je daljnja promjena potencijala Pb-elektrode neznatna i može se zanemariti suglasno izrazu , $\Delta E_{Pb} = 0$. Prema tome, sveukupna promjena EMS u sustavu Pb-Cu elektrode, hidratizirani cement biti će jednaka promjeni potencijala Cu-elektrode, što se onda može napisati kao:

$$EMS = \Delta E = E_{Cu}$$

odnosno

$$EMS = \Delta E = E_{Cu} = E_{Cu}^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_p (Cu)$$

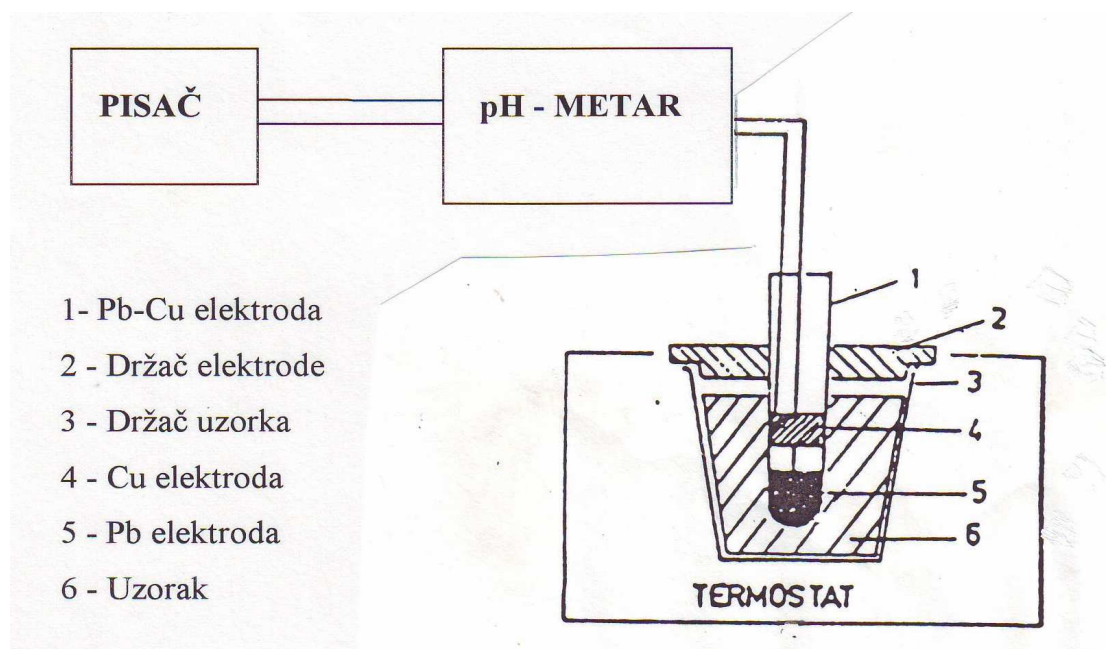
Promjena potencijala Cu-elektrode posljedica je stvaranja oksidnog sloja na njenoj površini i

to u trenutku kada cement počima vezivati. Naime u tome trenutku tj. kada cement veže i kada dolazi do izrazite promjene viskoznosti reakcijskog sustava, dolazi do gubitka njegove plastičnosti, tj. dolazi do nagle sorpcije i vezivanja vode iz prostora tekuće faze. Sorpcijom i vezivanjem vode zaostaju napušteni kapilarni prostori u sustavu cementne paste, maltera ili betona i time se otvara put za ulazak zraka odnosno kisika koji na taj način dolazi u dodir s bakarnom elektrodnom površinom i oksidira je, posljedica čega je i promjena potencijala Cu-elektrode.

ODREĐIVANJE VREMENA VEZIVANJA CEMENTA I CEMENTNIH KOMPOZITA Pb-Cu ELEKTRODNIM PAROM

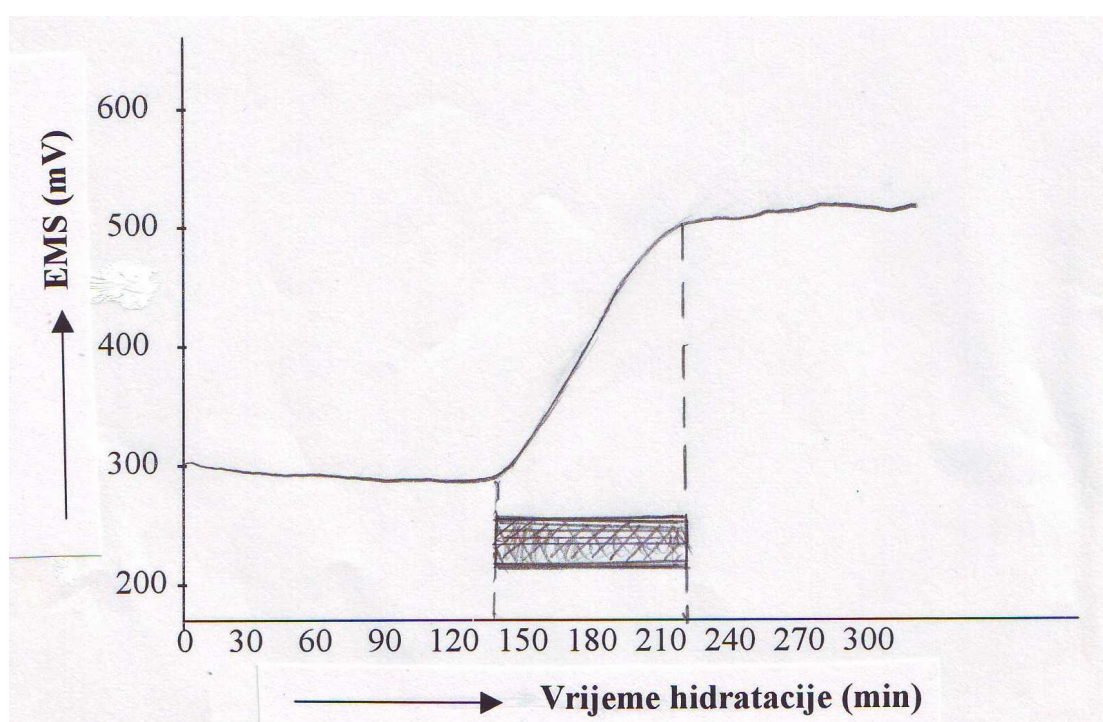
U praktičnoj provedbi mjerenja, aparatura za izvođenje određivanja vremena vezivanja Pb-Cu elektrodnim parom prikazana je na sl. 7. , a sastoji se iz:

- termostata,
- držača uzorka (Vicatov prsten ili plastična čaša),
- elektrodnog para Cu-Pb,
- pH-metra s mV-skalom ili drugog preciznog visokoomskog potenciometra s područjem mjerenja od 200 - 600 mV, i
- uređaja za grafičko registriranje potencijala (pisač)



Sl.7. Shema aparature za određivanje vremena vezivanja Pb-Cu elektrodom

Uzorak za određivanje vremena vezivanja pripremi se na način pripremanja uzorka za Vicatovu metodu ili na drugi način ovisno o znanstveno-istraživačkim namjerama ispitivanja. Cement i voda se pomiješaju u određenom omjeru prema zadanom V/C faktoru koji je određen normalnom konzistencijom ili zadan istraživačkim zadatkom. Nakon miješanja cementa i vode u vremenu od 3 minute, pripremljena pasta se stavlja u držač uzorka. U pastu se stavlja Pb-Cu elektroda tako da se gornja površina same Cu-elektrode nalazi oko 1 - 2 mm ispod površine cementne paste. Elektrode se spoje s pH-metrom ili drugim potencimetrom na kojem se kontinuirano mogu pratiti promjene potencijala ovog elektrodnog sustava. Ako se izlaz pH-metra priključi na pisač, tada se na pisaču izravno registrira krivulja na kojoj se kontinuirano može pratiti vrijeme vezivanja cementa kao na sl. 8.



Sl. 8. Određivanje vremena vezivanja cementa upotrebom Pb-Cu elektrode u usporedbi s metodom Vicatove igle (osjenjeno područje)

Početak vremena vezivanja registriran je naglom promjenom potencijala, do koje dolazi u trenutku oksidacije bakarne elektrode, djelovanjem uvučenog zraka u cementnu masu. Oksidacija Cu-površine, odnosno stvaranje oksidnog sloja na površini bakra, uvjetuje promjene elektrodnog potencijala Cu-elektrode.

U svježoj cementnoj pasti Pb elektroda se vrlo brzo oksidira, na njenoj površini formiraju se oksidacijski produkti uglavnom plumbiti koji dovode do promjene potencijala Pb-elektrode.

Međutim, kako ta promjena potencijala nije toliko izražajna ona se može zanemariti suglasno jednačbi (10). Promjena potencijala Cu-elektrode, stvaranjem oksidnog sloja je jako izražajna pa se iz tih razloga može uzeti da je sveukupna promjena izmjerena Pb-Cu elektrodom posljedica oksidacije Cu-elektrode.

Naime, svježa cementna pasta predstavlja jednu plastičnu kohezionu masu sastavljenu od čestica klinkera, vodene faze i fino usitnjenog gipsa. Čestice klinkera su mnogo veće od vodom ispunjenih prostora među njima. Ovaj skup međusobno odvojenih čestica klinkera pokazuje niski stupanj mehaničke otpornosti i predstavlja primarnu strukturu cementne paste, koja će se tijekom hidratacije transformirati u konačnu krutu strukturu.

Promjena potencijala je vrlo izražajna i ona tijekom vezivanja iznosi oko 200 mV, tj. od oko 300 na početku vezivanja do oko 500 na kraju vezivanja.

Kada završi vezivanje cementa i kada dolazi do stabilizacije stanja sustava i početka očvršćivanja vrijednost potencijala se stabilizira i postiže više manje konstantne vrijednosti oko 500 mV, i na tim vrijednostima ostaje kroz duži vremenski period. Prema tome početak vremena vezivanja indicira nagla promjena, tj. porast elektrodnog potencijala, a kraj vezivanja njegova stabilizacija i konačna vrijednost kao na sl.2.. Očitavanjem vrijednosti iz grafičkog prikaza ili ukoliko se ne raspolaže s instrumentom za grafičku registraciju, tada iz tabličnog prikaza ovisnosti **EMS - t** dobije se podatak o početku i kraju vezivanja kompozitnog vezivnog materijala, kao i podatak o dinamici procesa koji se odvijaju tijekom vezivanja i koji se registriraju na krivulji između početka te kraja vezivanja.

ZADATAK

Odrediti početak i kraj vremena vezivanja pripremljenih uzoraka cementnih pasta, odnosno cementnog maltera ili betona (sa i bez dodataka aditiva za cement ili beton) pomoću Pb - Cu elektrodnog para. Za uzorke ispitivanja cementne paste dobivene rezultate usporediti s istim dobivenim ispitivanjem prema standardnoj metodi pomoću Vicatovog aparata. Prikazati grafički ovisnost promjene potencijala u funkciji vremena za pojedine ispitivane uzorke cementnih kompozita. Iz ovisnosti promjene potencijala tijekom vremena hidratacije za pojedine ispitivane uzorke (pripremljene uz određeni V/C -faktor ili različiti dodatak aditiva, odnosno različitu temperaturu hidratacije), odrediti utjecaj primijenjenog parametra na početak i kraj vezivanja te brzinu vezivanja u periodu od početka do kraja vezivanja. Na osnovu dobivenih rezultata dati osvrt na procese hidratacije tijekom vremena vezivanja cementa.

1.1.4.6. ODREĐIVANJE NESTALNOSTI (STALNOSTI) VOLUMENA HIDRATIZIRANOG CEMENTA

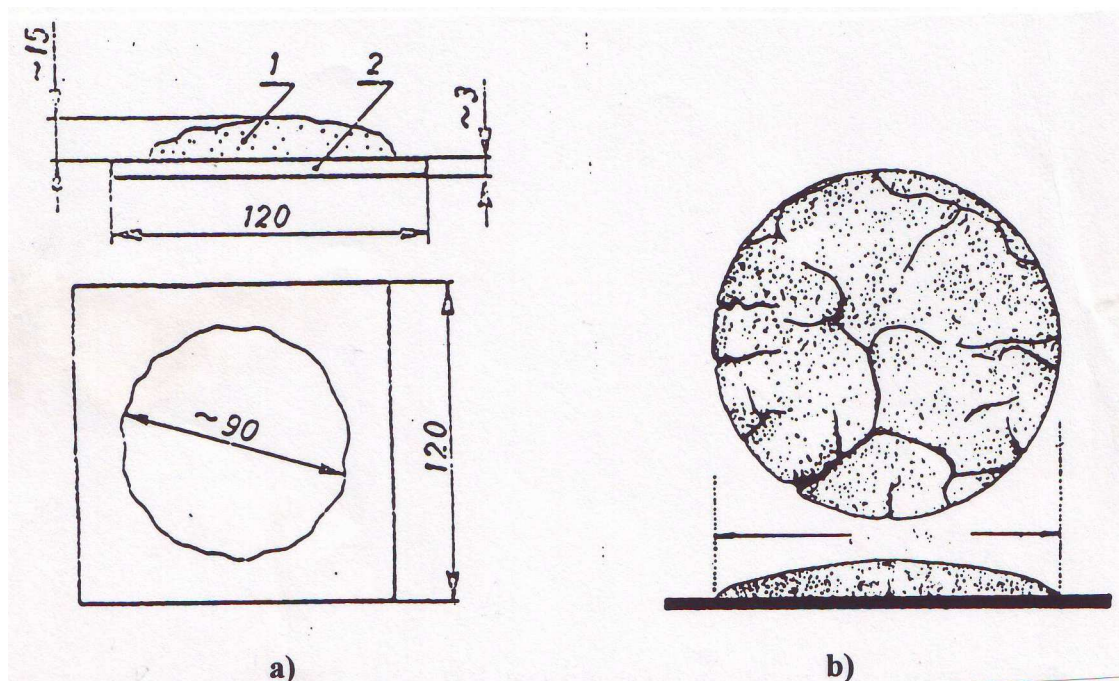
Nestalnost volumena prema standardu (HRN B.C8.023) određuje se na dva načina i to:

- a) ispitivanjem hidratiziranih kolačića
- b) ispitivanjem pomoću Le Chatelier-ovih prstenova

ODREĐIVANJE NESTALNOSTI (STALNOSTI) VOLUMENA NA HIDRATIZIRANIM CEMENTNIM KOLAČIĆIMA

Kolačići hidratiziranog cementa, cementne paste, prave se iz određene mase, 100 g cementa i sadržaja vode koji odgovara normalnoj konzistenciji, tj. kolačići se rade od cementne paste normalne konzistencije.

U pravilu izrađuje se tri kolačića, tako što se na staklene pločice dimanzija 12 cm x 12 cm, prethodno premazane lakim strojnim uljem, stavljaju cementne paste i oblikuju kolačići promjera 9 cm i visine u sredini oko 15 mm, kao na sl.9.



Sl. 9. Oblikovanje kolačića za ispitivanje stalnosti volumena a), te uzorak cementnog kolačića koji pokazuje nestabilnost volumena b)

Tako izrađeni kolačići ostavljaju se 24 sata u zatvoreni prostor s minimalnim iznosom relativne vlažnosti od 95% kod temperature $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Nakon 24 sata sva tri kolačića se odvajaju od staklenih ploča.

Jedan se kolačić polaže u posudu s pitkom vodom, temperature $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, u položaju da je izbočena strana kolačića okrenuta prema dnu posude. Tako pripremljena posuda s vodom i kolačićem se zagrijava da prokuha za oko 30 min. i nakon toga kuha još 3 sata. Nakon završenog kuhanja promatra se kolačić na postojanje radijalnih i mrežastih pukotina.

Drugi kolačić stavlja se u otvoreni prostor zaštićen od propuha i izravnog zagrijavanja kod temperature $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Treći kolačić stavlja se u posudu s pitkom vodom kod temperature $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Drugi i treći kolačić drže se u spomenutim medijima i zadanim uvjetima 28 dana. U cilju promatranja stanja stabilnosti trećeg kolačića tijekom stajanja u vodi, isti se smije iz vode izvaditi po najduže 15 min., jer bi se inače na rubovima mogle stvoriti radijalne pukotine zbog skupljanja.

Prema standardu smatra se da cement pokazuje stabilnost, ako sva tri kolačića zadrže nepromijenjeni oblik i veličinu bez vidljivih radijalnih i mrežastih pukotina.

Ako bilo koji od kolačića ne zadovoljava postavljene uvjete, tj. pokazuje nestabilnost, ispitivanje se mora ponoviti s cementom koji se prethodno drži u zdjelici u sloju visine do 5 cm 3 dana kod temperature $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ i relativne vlažnosti ne manje od 50%.

Na uzorcima od tako pripremljenog cementa ponove se ispitivanja i rezultati tako dobiveni su mjerodavni za ocjenu stabilnosti cementa.

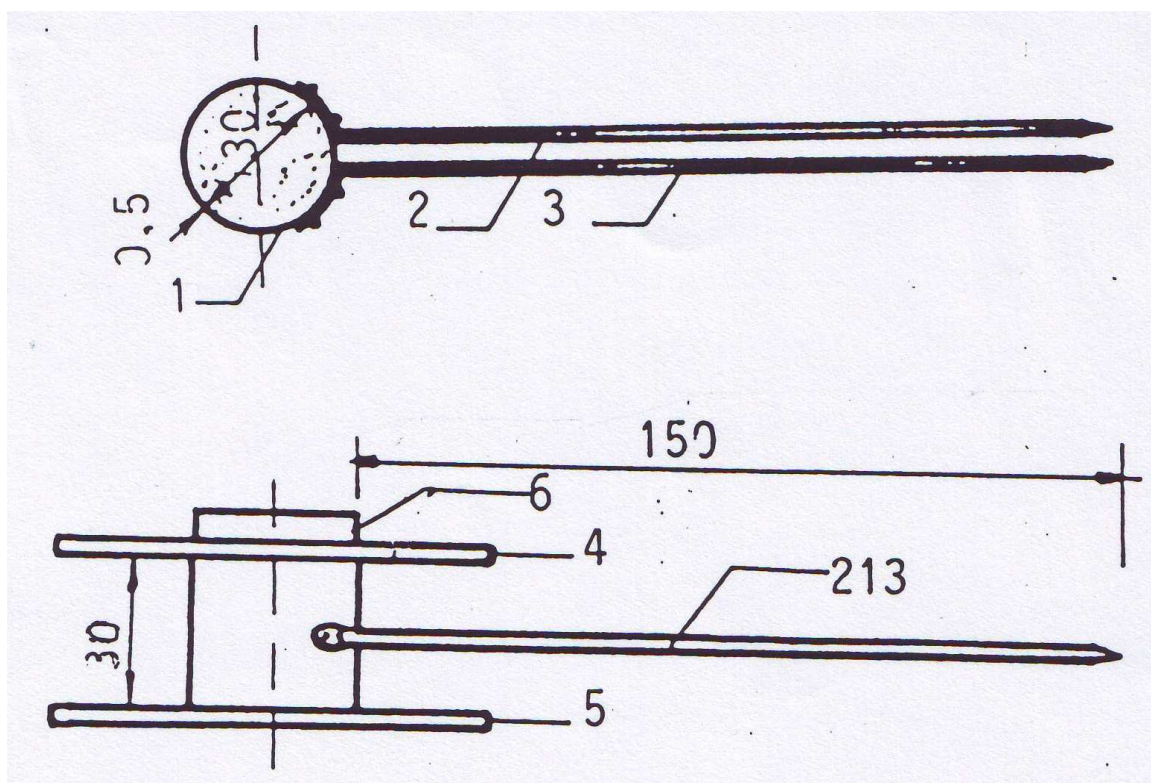
ZADATAK

Odrediti stalnost odnosno nestalnost uzoraka industrijskog portland cementa ispitivanjem hidratiziranih cementnih kolačića. Na osnovu dobivenih rezultata dati ocjenu o stabilnosti cementa.

ODREĐIVANJE STALNOSTI VOLUMENA POMOĆU LE CHATELIER-OVIH PRSTENOVA

Le Chatelier-ovi prstenovi izrađeni su od bronzе za opruge, visine 30 mm, unutarnjeg promjera 30 mm. Izrađeni su od brončanog lima debljine 0.5 mm, s rascijepljenjem duž jedne izvodnice. Sa svake strane rascijepljenja pričvršćene su na polovici visine kazaljke duljine

150 mm. Shematski Le Chatelier-ov prsten prikazan je na sl.10.

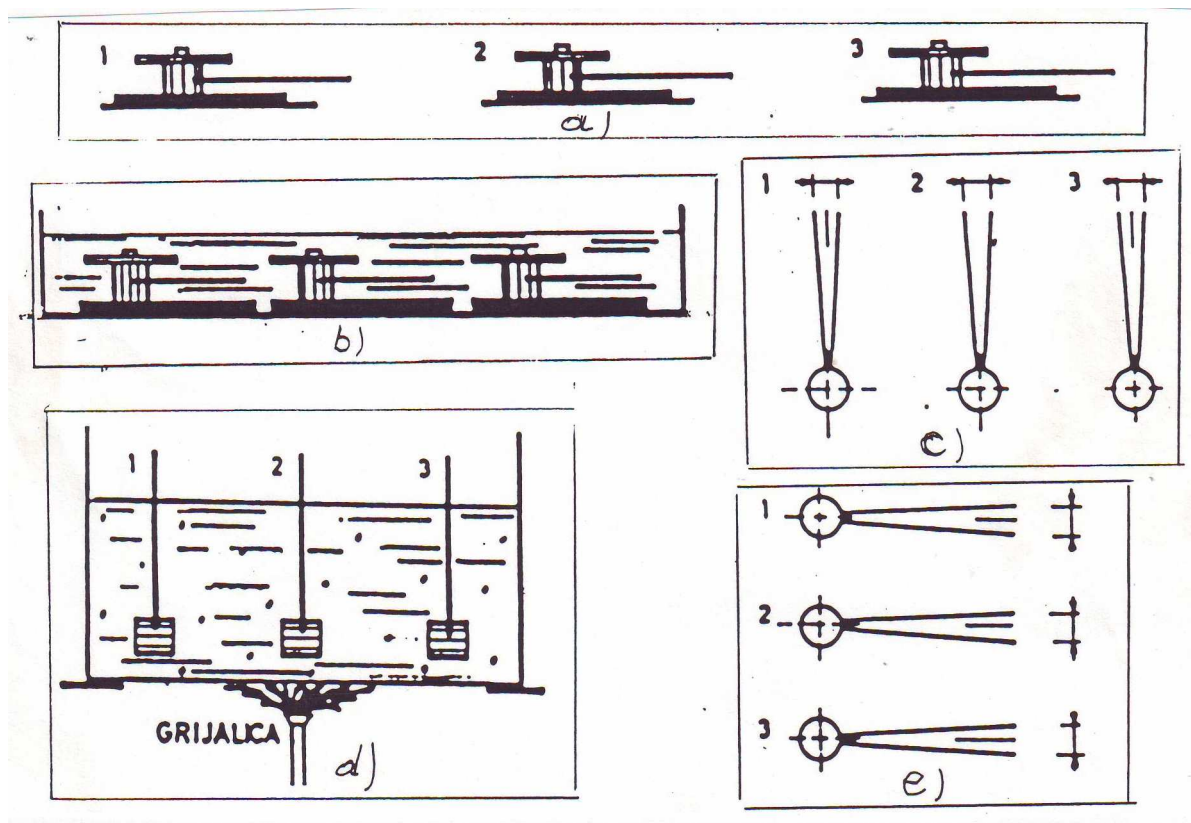


Sl. 10. Shematski prikaz Le Chatelierovog prstena za određivanje stalnosti volumena hidratiziranog cementa

Le Chatelierov prsten za određivanje stabilnosti volumena hidratiziranog cementa sastoji se od:

- rasječenog mesinganog prstena (1),
- dvije kazaljke (2) i (3)
- dvije staklene ploče, (4) i (5)
- utega mase 150 g (6)

Tri Le Chatelierova prstena stavljaju se na staklene ploče (5) dimenzija 6 cm x 6 cm, koje su premazane lakim strojnim uljem (da se cementna pasta ne zalijepi za staklenu podlogu). Prstenovi se napune pripremljenom cementnom pastom normalne konzistencije. Gornja površina cementne paste se poravna bridom druge staklene pločice i potom istom prethodno podmazanom prekrije (4). Gornja staklena pločica optereti se utegom mase 150 g (6). Tako pripremljeni uzorci zajedno s Le Chatelierovim prstenovima stavljaju se u termostatiranu kupelj s vodom temperature $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ i drže 24 sata. Faze postupka vide se na sl.11.



Sl. 11. Faze postupka određivanja stalnosti volumena pomoću Le Chatelier-ovih prstenova;

- a) punjenje prstenova cementnom pastom normalne konzistencije
- b) njegovanje pod vodom 24 sata , kod $T = 20 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- c) očitavanje "razmaka" d_1
- d) kuhanje u vodi $0,5 + 2,5$ sati
- e) očitavanje "razmaka" d_2

Nakon 24 sata hidratacije u termostatiranoj vodenoj sredini prstenovi s uzorcima se vade, pažljivo oslobode utega i staklenih ploča. Sada se izmjere razmaci između vrhova kazaljki, kao aritmetička sredina na sva tri prstena, što se označava veličinom d_1 , te ponovo vraćaju u termostatiranu kupelj, ali tako da su kazaljke prstenova okrenute u vis.

Nakon toga posuda s uzorcima se zagrijava tako da za oko 30 minuta prokuha i dalje se još kuha daljnjih 2,5 sata. Pri ovome prstenovi moraju biti pod vodom. Nakon toga prstenovi se izvade i ohlade na temperaturu $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Zatim se ponovo izmjere vrijednosti razmaka vrhova kazaljki na sva tri prstena (aritmetička sredina) što predstavlja veličinu d_2 .

Za ocjenu stalnosti volumena hidratacije cementa mjerodavna je vrijednost razlike $d_2 - d_1$ izražena u mm. Cement pokazuje stalnost volumena, ako je vrijednost razlike $d_2 - d_1$ manja od

10 mm. Ako je vrijednost izmjerene razlike $d_2 - d_1$ veća od 10 mm, cement je nestabilan, što onda postavlja upitnim njegovu uporabu u pripremi kvalitetnog betona.

ZADATAK

Odrediti stalnost odnosno nestalnost industrijskog portland cementa ispitivanjem uzoraka hidratiziranog cementa pomoću Le Chatelierovih prstenova. Na osnovu dobivenih rezultata dati ocjenu o stabilnosti cementa.

1.1.4.7. ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE CEMENTA I CEMENTNIH KOMPOZITA

Kako je toplota hidratacije posljedica egzotermne reakcije cementa s vodom, to je ona rezultat i sljedećih efekata:

- topline kvašenja cementnog praha vodom,
- topline otapanja cementnih minerala u vodi,
- topline kemijskih reakcija stvaranje hidrata,
- topline kristalizacije koja nastaje kod stvrdnjavanja cementa, i
- topline adsorpcije vode u produktima hidratacije

Toplota 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, i
- temperaturi

Određivanje iznosa topline hidratacije cementa ima dvostruki cilj:

- da se ustvrde 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 niskotermičkih cementa, i
- da se predvide moguća termička naprezanja u građevinskom objektu, betonu kao posljedica topline nastale hidratacijom

Metode određivanja topline hidratacije cementa mogu se podijeliti u dvije grupe:

- računske metode, i
- eksperimentalne metode

Eksperimentalne metode određivanja topline hidratacije cementa izvode se pomoću kalorimetrijskih uređaja. S obzirom na vrstu i namjenu kalorimetara, u praksi se koriste dva tipa i to:

- kalorimetri s konstantnom temperaturom, ili
- kalorimetri s promjenjivom temperaturom

S obzirom na način izvođenja mjerenja, 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 topline hidratacije spada metoda otapanja.

Kod **adijabatske metode** ne dolazi do prijelaza topline iz jedne sredine u drugu, tj. nema izmjene topline između uzorka i okoline. Radi se o kalorimetru u kojem razvijena toplina ostaje akumulirana. Gubici su svedeni na minimum zahvaljujući preciznoj termoregulaciji.

Toplina hidratacije računa se prema općenitoj jednadžbi:

$$\Delta H = \Delta T \cdot \sum G_i \cdot c_{pi}$$

tj.

$$\Delta H = \Delta T (G_c C_c + G_a C_a + G_v C_v)$$

gdje je:

ΔH - toplina hidratacije, J/g

ΔT - temperaturni porast, °C

G_c, G_a, G_v - mase cementa, agregata i vode, g

C_c, C_a, C_v - specifične topline cementa, agregata i vode, J/g °C

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

Ukupna toplina oslobođena reakcijom može se prikazati kao:

$$\Delta H = Q = Q_u + Q_g$$

gdje je:

Q_u - količina topline koja se je zadržala u uzorku

Q_g - količina topline koja je predana okolini

Kod **metode otapanja** određivanje topline hidratacije cementa temelji se na primjeni Hess-ovog zakona, prema kojem promjena u toplinskom sadržaju jednog sustava, pri prijelazu iz

jednog u drugo stanje, ne ovisi o putu kojim se vrši prijelaz, već jedino ovisi o početnom i konačnom stanju sustava. Toplina hidratacije ovom metodom može se dakle odrediti pomoću izraza:

$$\Delta H = Q = H = Q_s - Q_h$$

gdje je

Q_s - toplina otapanja nehidratiziranog cementa

Q_h - toplina otapanja hidratiziranog cementa

1.1.4.7.1. NEIZRAVNA ILI INDIREKTNA METODA ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE CEMENTNOG VEZIVA - METODA OTAPANJA

Ovom metodom najčešće se određuje toplina hidratacije u laboratoriju i ona daje dosta točne rezultate. Njene prednosti pred ostalim metodama su:

- određivanje topline hidratacije cementa i za veće vremenske periode,
- aparat se može koristiti za niz određivanja topline hidratacije hidratiziranog i nehidratiziranog cementa u relativno kratkom vremenu,

dok su nedostaci ove metode:

- produženi period otapanja cementa s troškom u kiselom mediju, što može dovesti do velike pogreške u ocjenjivanju pravog porasta temperature uzorka,
- pripremljena cementna pasta vrlo je osjetljiva na vanjsku atmosferu kad se toplina mjeri poslije tri dana. Ovo dolazi uslijed toga što nevezana voda isparava, a CO_2 iz zraka izaziva transformaciju $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u CaCO_3 , što smanjuje toplinu otapanja,
- sadržaj vode kod portland cementa može se odrediti iz gubitka žarenja, ali to je neprihvatljivo za cimente s troškom. U tom slučaju nastaju pogreške uslijed oksidirajućih komponenti
- cementi se ne moraju potpuno otopiti u smjesi kiselina.

Ipak ove poteškoće se uklanjaju modificiranom tehnikom rada:

- izostavljanjem završnog perioda mjerenja,
- vršenjem korekcija na gubitak žarenja, CaO i sulfata.

Ova metoda, metoda otapanja, posebno je propisana britanskim standardom kao B.S._I za čiste portland cimente, dok je za cimente s dodacima označena kao B.S._{II}. Modificirana B.S._{II} metoda opisana je u prijedlogu primjene i prema hrvatskim normama (HRN B.C8.028).

Sama mjerenja provode se određivanjem toplina otapanja nehidratiziranog i hidratiziranog

cementa. Otapanje se vrši u smjesi kiselina: nitratne, HNO_3 i fluorovodične, HF . Iz razlike toplina otapanja nehidratiziranog (Q_s) i hidratiziranog (Q_h) cementnog uzorka dobije se toplina hidratacije cementa (ΔH) u J/g za odgovarajući vremenski interval (npr. nakon 3, 7, 28, ..., dana), što je kod izravnih metoda praktički neizvodivo, posebno kad su u pitanju određivanja topline hidratacije za duže vremenske periode.

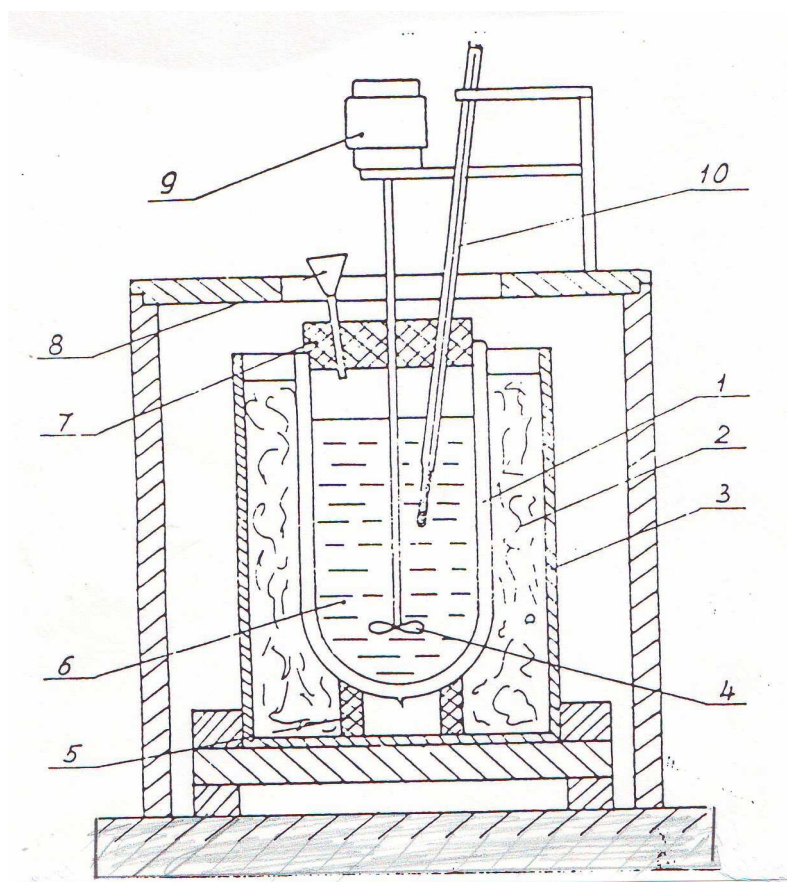
Toplina hidratacije cementa ovom metodom izračunava se kako je već spomenuto prema jednadžbi

$$\Delta H = Q_s - Q_h$$

Određivanje veličina Q_s i Q_h vrši se u kalorimetru, pri čemu se oslobođena toplina jednim dijelom zadržava u otopini, a drugi dio odlazi na zagrijavanje kalorimetra i u okolinu.

EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE CEMENTA METODOM OTAPANJA

Toplina hidratacije metodom otapanja određuje se u kalorimetru koji je prikazan na sl.12.



Sl.12. Kalorimetar za određivanje topline hidratacije metodom otapanja

Aparatura se sastoji iz Dewarove (termos) posude (1), izolacijske komore s izolacijom (2), limene posude (3), miješalice (4) s elektromotorom (9), plutenog prstena (5), plutenog ili gumenog čepa (7) te smjese HNO_3 (6) i HF (6), Beckmannovog ili nekog drugog preciznog termometra (10) i lijevka za dodavanje uzorka (8).

Termos posuda ima volumen od oko 500 mL, tako da je njena unutarnja visina 18 cm, a promjer oko 10 cm. Za zatvaranje termos posude upotrebljava se pluteni ili gumeni čep debljine 3 cm. Po promjeru čepa nalaze se tri otvora: za miješalicu, termometar i za stakleni lijevak. Unutarnja površina termos posude, dijelovi termometra i miješalice koji se nalaze u kalorimetru zaštićeni su premazom od smjese parafina i pčelinjeg voska, koji djeluje kao tzv. kiselinska obloga.

Izolacijska komora je toliko velika da se u nju može smjestiti termos posuda. Vanjski dio je obložen metalom, dok je unutrašnji napravljen od izolacijskog materijala debljine 3 cm. Za izolaciju služi sintetski izolacijski materijal - stiropor. Komora je s gornje strane zatvorena drvenim poklopcem, a on je također podijeljen u dva dijela. Na poklopcu su otvori isto kao i na plutenom čepu. Drveni poklopac i čep zalijepljeni su radi lakšeg rukovanja.

Termometar je Beckmanov ili drugi precizni graduiran s podjelom na 0.01°C , i s temperaturnim intervalom od nekoliko $^\circ\text{C}$. Termometar se ne smije izvlačiti iz svog položaja na poklopcu, jer je kapacitet kalorimetra ovisan i o njegovom položaju u kalorimetru.

Električni motor pokreće miješalicu. Smješten je dovoljno iznad kalorimetra, jer bi u protivnom moglo doći do zagrijavanja termos posude. Brzina motora iznosi oko 500 okretaja/min. Toplina razvijena okretanjem miješalice ne izaziva porast temperature veći od $0.01^\circ\text{C}/\text{min}$.

Miješalica je od stakla, propelerskog tipa s rasponom krilca oko 3.5 cm. Miješalica ima dvostruku ulogu: miješanjem održava jednaku temperaturu tekućine u svim slojevima kalorimetra tj. održava homogeno toplinsko polje i omogućuje potpuniju reakciju cementa ili ZnO sa smjesom kiselina.

Lijevak kroz koji se dodaje uzorak ima dovoljno dugu cijev koja doseže oko 3 mm ispod donje granice plutenog ili gumenog čepa termos posude. Time je spriječeno nalijepljivanje cementa na zidove otvora u plutenom ili gumenom čepu.

Za eksperimentalno određivanje topline hidratacije metodom otapanja potrebno je poznavati vrijednost toplinskog kapaciteta kalorimetrijskog sustava u kojem se izvodi mjerenje i vrijednost korigiranog porasta temperature koja se događa tijekom mjerenja.

Određivanje toplinskog kapaciteta kalorimetra kao i određivanje topline otapanja hidratiziranog i nehidratiziranog uzorka cementa vrše se u klimatiziranoj sredini kod određene temperature. Za ta određivanja potrebni su sljedeći reagensi:

$2 \text{ M} \pm 0.05 \text{ M HNO}_3$

40 % HF p.a.

ZnO p.a.

Toplinski kapacitet kalorimetra je funkcija nekoliko veličina i ovisi o; koncentraciji kiseline, svojstvima izolacijske komore, termos posude, termometra i njegovog položaja u kalorimetru, miješalice i njenog položaja, debljine i karaktera zaštitnog sloja kiselinske obloge. Ako se promijeni bilo koja od ovih veličina mora se ponovo odrediti kapacitet.

Određivanje toplinskog kapaciteta kalorimetra vrši se tako što se određena masa oko 50 g ZnO prethodno žari u električnoj peći na 900 - 950 °C u vremenu od jednog sata da bi se iz njega odstranila vlaga. Nakon toga ZnO se stavlja u eksikator i hladi do sobne temperature. Poslije se prosijava kroz sito otvora 0.150 mm. Neposredno prije određivanja toplinskog kapaciteta, uzme se malo više od 7 g ZnO prethodno izarenog i prosijanog, te se ponovo žari, ali ne duže od 5 minuta kod temperature 900 - 950 °C. Potom se ohladi u eksikatoru i izvaže točno 7,000 g ZnO za eksperiment. Ova masa ZnO izaziva reakciju čija je promjena temperature približno jednaka intenzitetu reakcija nehidratiziranog (suhog) cementa mase 3,000 g ili hidratiziranog cementa mase 4.180 g.

Nitratna kiselina, HNO_3 , se ohladi ispod temperature okoline za 4 - 5 °C, da bude u području mjerne skale termometra ili nule Beckmanovog termometra. Pomoću birete ulije se u termos posudu točno $388 \pm 0.1 \text{ mL HNO}_3$ i pomoću polietilenske menzure 9.6 mL HF. Nakon toga se kalorimetar zatvori i miješalica pusti u rad. Za prvih 10 minuta miješanja postiže se termička ravnoteža i zatim se nakon toga očita temperatura koja predstavlja temperaturu nultog vremena, T_0 . Poslije sljedećih 10 minuta očita se temperatura T_{10} , i zatim se u tijeku jedne minute ravnomjerno dodaje sipanjem ZnO u kalorimetar kroz stakleni lijevak. Ukoliko dio ZnO zaostane bilo na lijevku bilo u posudici iz koje se dodaje ZnO, potrebno je finom četkicom i taj dio ZnO ubaciti u kalorimetar. Nakon toga uklanja se lijevak i zatvori taj otvor na poklopcu. Sada se uz pomoć povećala očitava vrijednosti temperature na preciznom termometru i to tako da se u prvih pet minuta ne moraju temperature očitavati s visokom preciznošću, a zatim se u 10., 15., i 20. minuti nakon početka otapanja, tj. nakon dodavanja ZnO u kiselinsku smjesu u kalorimetru temperature očitavaju sa što većom preciznošću. Trideseta minuta, koja predstavlja prethodnih 20 minuta otapanja smatra se završetkom otapanja i bilježi se kao T_{30} , a nakon 40-te minute je kraj eksperimenta i označava se kao T_{40} . Toplinski kapacitet nakon tako provedenih mjerenja određuje se iz izraza

$$C = \frac{G}{R} [(1084.9 + 0.418 (30 - T_0) + 0.418 (T - T_0))]$$

koji se nakon sređivanja može prikazati kao,

$$C = \frac{G}{R} (1084,9 + 0,836 T_0 + 0,418 T)$$

gdje je :

G - masa uzorka ZnO, g

R - korigirani porast temperature u °C

$T_0 = T_{sob.}$ - temperatura ZnO u momentu kada je ubačen u kalorimetar ili sobna temperatura

$T = T_{kon.}$ - temperatura kalorimetra u trenutku završetka eksperimenta

1084.9 - toplota otapanja ZnO na 30 °C , kJ/kg)

0.418 - koeficijent topline otapanja ZnO koja raste za svaki stupanj opadanja temperature ispod 30 °C, J/g

Konačna temperatura $T_{kon.}$ izračuna se na temelju izraza:

$$T_{kon.} = T_r + T_s$$

gdje je:

T_r - relativna temperatura na Beckmanovu termometru u °C na kraju kalorimetrijskog mjerenja

T_s - temperatura vanjskog medija okoline koja odgovara temperaturi od 0°C na Beckmanovu termometru

Korigirani porast temperature, R, kod određivanja toplinskog kapaciteta kalorimetra računa se prema izrazu:

$$R = R_0 + 2 (T_{30} - T_{40}),$$

a R_0 se računa prema izrazu:

$$R_0 = T_{30} - T_{10}$$

gdje je:

R_0 - porast temperature u °C za vrijeme procesa otapanja uzorka, a predstavlja proces od trenutka sipanja uzorka u smjesu kiselina do trenutka kad prestaje razvijanje topline

T_{30} - relativna temperatura na kraju procesa otapanja, tj. nakon dvadeset minuta samoga otapanja uzorka ili ukupno trideset minuta od početka eksperimenta

T_{10} - relativna temperatura na početku procesa otapanja

Kod određivanja toplinskog kapaciteta kalorimetra otapanjem ZnO, postupak mjerenja izvodi se do četrdesete minute, zbog izračunavanja koeficijenta toplinskih promjena K, gdje se K izračunava na osnovu izraza

$$K = \frac{(T_{10} - T_0) - (T_{40} - T_{30})}{T_{30} - T_{10}}$$

gdje je:

T_0 - relativna temperatura u 0 (nultoj) minuti

T_{10} - relativna temperatura u 10 minuti, tj. na početku otapanja

T_{30} - relativna temperatura na kraju otapanja

T_{40} - relativna temperatura na kraju kalorimetrijskog mjerenja

Nakon određivanja toplinskog kapaciteta kalorimetra i koeficijenta toplinskih promjena, K, određuje se iznose vrijednosti toplina otapanja nehidratiziranog i hidratiziranog cementa.

Za određivanje topline otapanja nehidratiziranog cementa odvaže se 3,000 g suhog kod 105 °C osušenog nehidratiziranog cementa s točnošću 0,001 g. Daljnji postupak je isti kao kod određivanja toplinskog kapaciteta kalorimetra s ZnO samo što se određivanje porasta temperature odnosno eksperiment prekida u tridesetoj minuti a ne u četrdesetoj.

Za određivanje topline otapanja hidratiziranog uzorka cementa potrebno je, stvrdnuti hidratizirani cement koji je hidratiziran kod određene temperature u hermetički zatvorenim držačima uzorka ili recipijentima određeno vrijeme (3, 7 ili 28 dana) zdrobiti, usitniti i prosijati kroz sito od 0.600 mm. Usitnjavanje i prosijavanje uzorka treba vršiti što je moguće brže, kako bi uzorak bio što manje izložen utjecaju CO₂ iz zraka i da se gubici vlage svedu na minimum. Od tako pripremljenog uzorka odvaže se 4.180 grama hidratiziranog cementa, vrši otapanje u kalorimetru i određuje porast temperature na isti način kao i za nehidratizirani cement.

Priprema uzorka hidratiziranog cementa, vrši se tako što se na preciznoj vagi izvaže određena masa 20 - 30 g zadanog suhog nehidratiziranog cementa i prebaci u mesinganu ili porculansku zdjelicu. Cementu se doda točno određeni iznos vode, koji je definiran vodocementnim faktorom V/C, a koji definira maseni iznos vode prema masi cementa (npr. V/C = 0.4). Cement i voda se intenzivno pomoću metalne žlice miješaju 4 minute. Dobivena cementna pasta se nakon toga stavlja u posebno pripremljene recipijente (staklene ampule, epruvete, bočice ili druge plastične posudice) koji omogućuju hermetičko zatvaranje. Tako pripremljeni uzorci se stavljaju u termostatirani prostor (U-termostate s vodom) gdje se proces hidratacije provodi određeno vrijeme (3, 7, 28 ili više dana) kod zadane temperature 20.0 ± 1 °C.

Kada protekne određeno, zadano vrijeme hidratacije (3, 7, ili 28 dana), neposredno prije mjerenja i određivanja topline hidratacije, uzimaju se uzorci hidratiziranog cementa, nakon provedene pripreme usitnjavanja i prosijavanja te točnog vaganja, koji se podvrgavaju procesu otapanja u kalorimetrijskom uređaju za određivanje topline otapanja prema zadanom postupku.

Nakon eksperimentalno provedenog mjerenja i otapanja uzoraka ispitivanog cementa, **toplina otapanja za nehidratizirani cement** određuje se primjenom jednadžbe,

$$Q_s = \frac{R \cdot C}{G} - c_{\text{cem}} \cdot (T_{\text{sob}} - T_{\text{kon}})$$

gdje je:

c_{cem} - specifičnog toplina nehidratiziranog cementa, a predstavlja vrijednost od 0,837 J/g°C

Korigirani temperaturni porast, R, kod određivanja topline otapanja cementa računa se prema izrazu

$$R = (T_{30} - T_{10}) + 2 [K (T_{30} - T_{10}) - (T_{10} - T_0)]$$

Toplina otapanja za hidratizirani cement određuje se primjenom jednadžbe

$$Q_h = \frac{R \cdot C}{G} - c_{\text{cem.hid.}} \cdot (T_{\text{sob}} - T_{\text{kon}})$$

Preostali dijelovi uzoraka cementa, nehidratiziranog odnosno hidratiziranog, koriste se za određivanje gubitka žarenjem, određivanje sulfata, određivanje CaO i gubitka vode radi potrebnih korekcija koje predviđa primjena zadanog standarda.

Nakon provedenih mjerenja i određivanja pojedinačnih vrijednosti toplina otapanja cementnih uzoraka izračunava se **toplina hidratacije cementa** za zadani period hidratacije primjenom jednadžbe

$$\Delta H = H = Q_s - Q_h$$

gdje je:

Q_s - toplina otapanja nehidratiziranog uzorka cementa, kJ/g

Q_h - toplina otapanja hidratiziranog uzorka cementa, kJ/g

ZADATAK

Odrediti toplinu hidratacije industrijskih cemenata za periode hidratacije od 3, 7 i 28 dana metodom otapanja. Na osnovu dobivenih rezultata, grafički prikazati ovisnost razvijene topline hidratacije o vremenu hidratacije i dati osvrt na termokemijska svojstva ispitivanog cementa.

1.1.4.7.2. ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE CEMENTA IZRAVNIM METODAMA - MIKROKALORIMETRIJSKA METODA

MIKROKALORIMETRIJA

Mikrokalorimetrija kao suvremena istraživačka tehnika ima naglašenu dvostruku svoju primjenu, prvo kao analitička tehnika i drugo kao 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 slika reakcije je upotpunjena. Kada se jednom izmjeri toplina određene reakcije, ona se može primijenjivati direktno za analitičke svrhe.

Pod pojmom "mikrokalorimetrija" podrazumijeva se istraživačka tehnika koja omogućuje kvantitativna određivanja topline u iznosu od $4 \cdot 10^{-4}$ J pa na više, registrira promjene temperature od 10^{-7} do 10^{-8} °C, uz uporabu male količine reakcijskih komponenti reda mikromola ili nekoliko mikromolova u radnom volumenu uređaja od 10 cm^3 .

Mikrokalorimetri kao osnovni mjerni uređaji mikrokalorimetrijske tehnike kojima se prate fizikalno-kemijske promjene uzrokovane promjenom topline u toku odvijanja kemijskih reakcija izgrađeni su na osnovu pet različitih principa djelovanja i to kao:

- izoperibolni
- izotermni
 - a) s faznim prijelazom
 - b) s termoelektričnom pumpom
- adijabatski
- kondukcijski

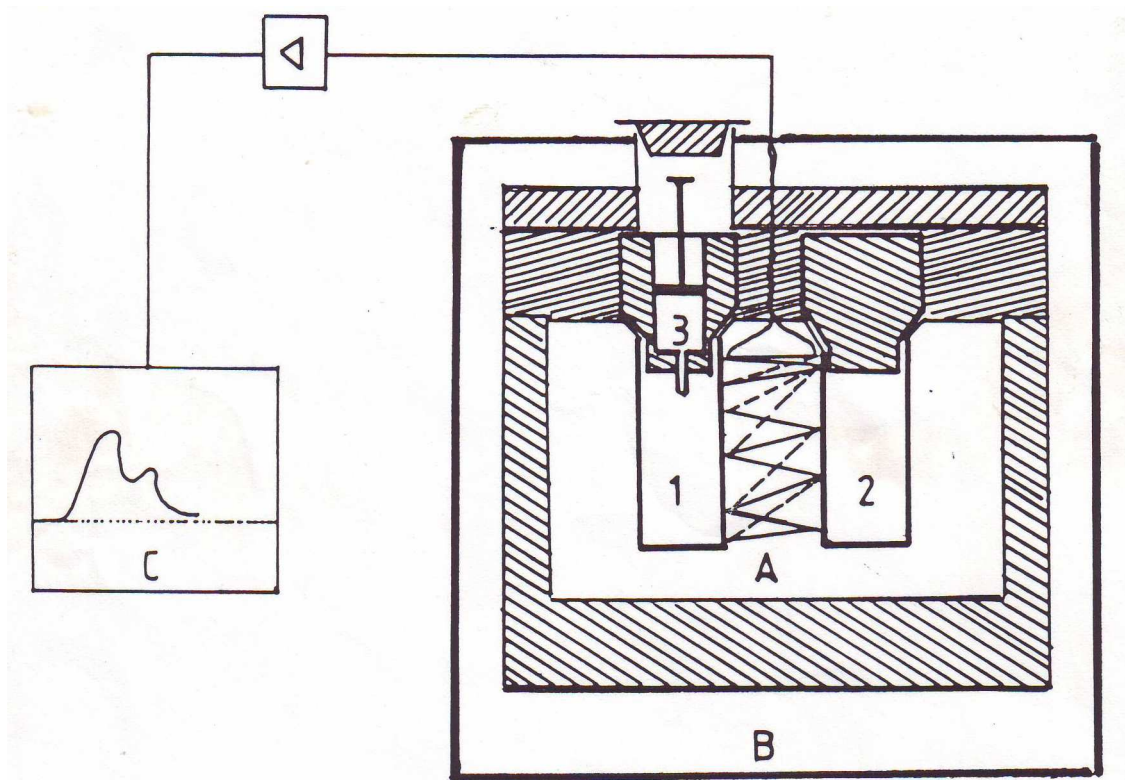
Osnovni kalorimetrijski uređaji mogu biti izvedeni kao zatvoreni ili otvoreni kalorimetri. Kod zatvorenih kalorimetara mjerenje se izvodi uz konstantan volumen pa je izmjerena toplina jednaka promjeni unutarnje energije sustava ΔU . Kod otvorenih kalorimetara mjerenje se izvodi uz konstantan tlak pa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

procesa gdje se plinovi stvaraju ili apsorbiraju. Kalorimetrijski uređaji mogu biti izvedeni kao uređaji s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. U mikrokalorimetrijskim uređajima gdje se traži izuzetna osjetljivost primjenjuje se sustav sa dvije kalorimetrijske jedinice pa se takvi mikrokalorimetri nazivaju "diferencijalni mikrokalorimetri".

Kod primjene diferencijalnog mikrokalorimetra registrira se diferencijalni signal između dviju serija termoparova, koji pripadaju dvjema kalorimetrijskim jedinicama. Proces koji se proučava odvija se u jednoj kalorimetrijskoj jedinici, a druga služi kao "termička tara" i u njoj se nalazi referentni ili inertni sustav čime se uklanjaju smetnje izazvane okolinom.

ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE CEMENTA DIFERENCIJALNIM MIKROKALORIMETROM

Shema aparature za izvođenje diferencijalne mikrokalorimetrije prikazana je na sl.13.



A - diferencijalni mikrokalorimetar

B - termostatski uređaj

C - uređaj za registriranje

1 - mjerna ćelija

2 - referentna ćelija

3 - držač tekućeg reagensa
(medicinski špric)

Sl. 13. Shema aparature za izvođenje diferencijalne mikrokalorimetrije

Aparatura je sastavljena u Laboratoriju i sastoji se iz nekoliko osnovnih dijelova kao što su: ultratermostat, uređaj za registriranje (pisač) i diferencijalni mikrokalorimetar.

Za uspješno određivanje topline hidratacije primjenom diferencijalne mikrokalorimetrije, DMC, potrebno je na određeni način pripremiti kako uzorak tako i samu aparaturu. Priprema uzorka sastoji se u točnom vaganju mase cementa i mase vode (odnosno vodene otopine aditiva ukoliko se u hidrataciji koriste i aditivi) potrebne za hidrataciju prema zadanom V/C faktoru. Točno definirana masa cementa se odredi pomoću analitičke vage, stavi u držač uzorka, pa u mjernu ćeliju mikrokalorimetra. Držač uzorka sastoji se iz dva dijela, unutarnjeg, koji je izrađen iz polietilenske vrećice (PE), te vanjskog dijela izrađenog iz Al-folije. Tanka PE-vrećica, kao unutarnji dio, rezistentna je na agresivnost reakcijske smjese cementa i vode (visoki pH), dok Al-folija kao vanjski dio držača uzorka omogućuje dobar i brz prijenos topline na stjenku reakcijske (mjerne) ćelije mikrokalorimetra. Dimenzije držača odgovaraju dimenzijama reakcijske ćelije.

Voda (vodena otopina aditiva) odmjeri se pomoću graduirane pipete. Stavi u drugi držač uzorka, koji se nalazi smješten u čepu mjerne ili reakcijske ćelije. Ovaj držač uzorka je jedan medicinski špric definiranog volumena.

Da bi međusobni kontakt cementa i vode bio što ravnomjerniji (miješanje nije zgodno izvesti), u uzorku cementa pomoću staklenog štapića načini se rupa, tako da je debljina cementnog sloja prema dnu i bočnim stijenkama držača uzorka približno ista.

Zatvaranjem mikrokalorimetrijske reakcijske ćelije čepom u kojem se nalazi špric s vodom (ili vodenom otopinom aditiva), te zatvaranjem mikrokalorimetra poklopcem s vodenim plaštem, uzorak je pripremljen za mjerenje. Tada se uključi uređaj za registriranje (pisač). Na pisaču se postavi definirano mjerno područje zapisa, te brzina pomaka papira. Uzorak se termostatira dok promjena amplitude otklona pisača ne bude manja od $\pm 1.0 \mu\text{V/h}$. Kada se postigne ovo stanje, postavlja se "nulta" linija zapisa i započne mjerenje pritiskom šprica iz kojeg se voda unosi u uzorak cementa. Kontakt vode i cementa definira početak procesa hidratacije. Efekt oslobođene topline hidratacije se tijekom vremena registrira na pisaču u obliku krivulje kao DMC-a krivulja. Iz tako dobivene DMC-a krivulje koja predstavlja funkciju

$$\Delta(t) = f(t)$$

nakon završenog mjerenja, očitavaju se registrirane vrijednosti amplituda otklona pisača, $\Delta(\mu\text{V})$, za svako određeno vrijeme, $t(\text{h})$, i unose u jednadžbu

$$Q(t) = \frac{C_p}{g_\Theta} \cdot \Delta(t) + \frac{C_p}{g_\Theta} \cdot \beta \cdot S \cdot P(t)$$

gdje je:

C_p - toplinski kapacitet mjernog sustava, J/°C, a izražava se izrazom

$$C_p = C_p(p) + C_p(\text{cem}) + C_p(\text{H}_2\text{O}) + C_p(\text{PE}) + C_p(\text{Al})$$

u kojem je:

$C_p(p)$ - toplinski kapacitet praznog uređaja, J/°C

$C_p(\text{cem})$, $C_p(\text{H}_2\text{O})$, $C_p(\text{PE})$, $C_p(\text{Al})$ - toplinski kapaciteti cementa, vode, PE i Al koji se unose u kalorimetar prilikom mjerenja, a iznose

$$C_p(\text{cem}) = m_{\text{cem}} \cdot c_p(\text{cem}) \quad c_p(\text{cem}) = 0.8372 \text{ J/g}^\circ\text{C}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}) \quad c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4.186 \text{ J/g}^\circ\text{C}$$

$$C_p(\text{PE}) = m_{\text{PE}} \cdot c_p(\text{PE}) \quad c_p(\text{PE}) = 2.093 \text{ J/g}^\circ\text{C}$$

$$C_p(\text{Al}) = m_{\text{Al}} \cdot c_p(\text{Al}) \quad c_p(\text{Al}) = 0.8958 \text{ J/g}^\circ\text{C}$$

gdje je

m_x - masa tvari X, g; (X = cement, voda, polietilenska folija, aluminijska folija)

g_Θ - faktor proporcionalnosti; $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$

β - konstanta hlađenja; min^{-1}

$\Delta(t)$ - amplituda otklona DMC-a krivulje u vremenu t; μV

G - masa uzorka (cementa); g

P(t) - površina ispod DMC-a krivulje u vremenu t. Površina, P(t), ispod krivulje i nulte linije za određeno vrijeme (t), odredi se ili računski ili planimetričnim.

Računski se može odrediti koristeći pravilne geometrijske likove (pravokutnik ili trokut) uz primjenu odgovarajućeg programa na PC-u.

S - faktor površine, ovisi o brzini pomaka papira i mjernom području zapisa;
 $\mu\text{V} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-2}$

Na taj način određena je ukupno oslobođena toplina, Q(t), koja se razvija odvijanjem procesa hidratacije cementa (ili drugog reakcijskog sustava) u mikrokolorimetru.

Toplina koju oslobađa jedinica mase ispitivanog reakcijskog sustava (cementa) određuje se iz jednadžbe dijeljenjem ukupno oslobođene topline s masom uzorka (cementa) prema jednadžbi

$$q(t) = \frac{Q(t)}{G}$$

Primjenom ovih jednadžbi u koje se unose numeričke vrijednosti proteklog vremena hidratacije, t(h) i amplitude otklona diferencijalne krivulje od početnog položaja, $\Delta(\mu\text{V})$, koji

se očitava iz registrirane DMC-a krivulje, te korištenjem odgovarajućeg programa na elektroničkom računalu dobivaju se numeričke vrijednosti topline hidratacije ispitivanog uzorka cementa.

Budući da je oslobođena topline reakcijskog procesa u direktnom kvantitativnom odnosu s napredovanjem i intenzitetom reakcije, i kako se promjena topline određuje s velikom točnošću, to se mikrokolorimetrija može smatrati općenitom analitičkom metodom. Ovaj općeniti analitički princip omogućuje da se mikrokolorimetrija može koristiti i za određivanje stupnja proreagiraniosti u slučaju praćenja procesa hidratacije cementa. U tom slučaju stupanj proreagiraniosti α , može se definirati kao omjer oslobođene topline u nekom vremenu $Q(t)$ i ukupno oslobođene topline Q_{uk} , dakle

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{uk}}$$

Kako se proces hidratacije cementa odvija određenim intenzitetima i brzinom, zavisno o primijenjenim uvjetima rada, smatra se da je uglavnom sva topline praktički oslobođena do 72 sata hidratacije, i da je daljnje oslobađanje topline u toku vremena neznatno. (Za točnija mjerenja, konačna vrijednost topline hidratacije može se dobiti metodom otapanja za 28 odnosno 90 ili više dana hidratacije) Zbog toga se topline hidratacije nakon 72 sata odvijanja procesa može zamijeniti s vrijednošću ukupno oslobođene topline iz čega proizlazi, da je:

$$Q_{72} = Q_{uk}$$

odnosno, stupanj proreagiraniosti α , kao:

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{72}}$$

Na ovaj način se stupanj proreagiraniosti reakcijskog sustava vrlo jednostavno određuje iz podataka koji se registriraju DMC-a krivuljom za određeni uzorak koji se prati diferencijalnim mikrokolorimetrom.

Određivanje stupnja proreagiraniosti procesa hidratacije cementa drugim analitičkim metodama povezano je s nizom poteškoća koje su posljedica karakteristika hidratiziranog sustava cement-voda. Naime, kada se određuje stupanj proreagiraniosti drugim analitičkim metodama ispitivani uzorak se za svako ispitivano vrijeme mora posebno pripremiti. Ta priprema se sastoji u zaustavljanju procesa hidratacije u željenom vremenu (tzv.blokiranje uzorka), kako bi uzorak bio analiziran baš u trenutku željenog vremena hidratacije. Nakon pripreme uzorka za analizu koja je i dugotrajna i specifična uzorak se analizira nekom od tehnika koje omogućuju da se odredi proreagirani ili neproreagirani dio (termogravimetrijska analiza - TG, rendgenska analiza - XR i dr.). Svako pojedinačno mjerenje izvedeno na ovaj

način daje samo podatak za jednu od niza potrebnih vrijednosti koje treba odrediti da se obradi ispitivano vremensko područje praćene reakcije.

Iz toga proizlazi da su mikrokalorimetrijska mjerenja, gdje izmjereni i dobiveni rezultati proizlaze iz izravne kvantitativne ovisnosti pojedinih veličina, pri čemu se u sam ispitivani uzorak tijekom ispitivanja i ne dira, u prednosti u odnosu na druge analitičke metode.

Osim primjene mikrokalorimetrije kao analitičke metode, ona se isto tako uspješno koristi i za određivanje termodinamičkih parametara kao što su promjena entalpije ΔH , promjena slobodne energije ΔG i promjena entropije ΔS .

Mikrokalorimetrijska mjerenja se mogu uspješno koristiti i za studiranje ravnotežnih procesa i određivanje stehiometrijskih odnosa reakcijskih komponenti koje ulaze u ravnotežu.

ZADATAK

Provesti mikrokalorimetrijsko određivanje topline hidratacije industrijskih cemenata za određene periode hidratacije pomoću diferencijalnog mikrokalorimetra. Na osnovu rezultata mjerenja topline hidratacije, odrediti i grafički prikazati ovisnost brzine promjene oslobađanja topline s vremenom hidratacije. Odrediti i grafički prikazati ovisnost relativnog stupnja proreagiranoosti o vremenu hidratacije. Na osnovu dobivenih rezultata, i grafičkih prikaza dati osvrt na termokemijska svojstva i kinetiku hidratacije ispitivanog cementa.

1.2. BETONI I PROGRAMIRANI CEMENTNI KOMPOZITNI MATERIJALI

1.2.1. BETON

Beton po definiciji predstavlja složeni mineralni vezivni i kompozitni materijal, koji se sastoji iz najmanje tri (3) osnovne komponente, i to: veziva, punila ili agregata te vode.

Kao vezivo može se koristiti sve vrste vapna, cementa, sadre ili gipsa te glina, dok se kao agregat ili punilo može koristiti također niz različitih tvari, kao što su: kameni agregati (vapnenci), kvarcni ili kremeni pijesak, kruti ili čvrsti umjetni ili prirodni materijali kao što su troske i dr.

Svaku vrstu agregata ili punila koja dolazi u obzir za pripremu betona, karakterizira određena fizikalno kemijska kakvoća i granulometrijska karakteristika, s različitim vrijednostima

veličina pojedinih zrna, od 0 - 32 ili iznad 32 mm. S obzirom na gustoću agregata koji se kao punilo koristi kod pripreme svježeg betona, betone se može razvrstati u

- klasični ili obični beton, i
- lagane betone

Klasični ili obični beton karakterizira volumna masa $2200 - 2450 \text{ kg/m}^3$, dok lagane betone karakteriziraju vrijednosti od $300 - 1600 \text{ kg/m}^3$ betona.

Klasični ili obični beton u praktičnoj primjeni svoga značenja, kao kompozitni vezivni materijal određuje vrstu betona u kojoj je vezivo baš cement, a agregat kamen (tucani kamen ili tucanik, šljunak ili pijesak). Ovakva smjesa s vodom, tijekom vremena veže i stvrdnjava te dobiva određenu visoku čvrstoću sličnu prirodnom kamenu, zbog čega se uglavnom koristi u suvremenom graditeljstvu kao najvažniji građevinski materijal.

Lagani betoni karakterizirani su upravo onim što su nedostaci klasičnog ili teškog betona. Zbog niske vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti stupanj kondenzacije vodene pare u atmosferi prostora gdje se koriste kao izolacijski materijal, svedene su na minimum. Lagani betoni se odlikuju i relativno niskom volumnom masom $300 - 1600 \text{ kg/m}^3$. Dobivaju se na različite načine, kojima se dio klasičnog agregata zamjenjuje ili laganim agregatom ili zračnim mjehurićima. Tako dobiveni lagani beton dobiva na izolacijskim, a gubi na mehaničkim svojstvima.

Kao što se fizikalno mehanička svojstva cementa mogu iskazati markom cementa, tako se i beton može okarakterizirati tzv. "markom betona". **Marka betona** može se definirati kao vrijednost tlačne sile, koju mogu izdržati probni uzorci betona (kocke) pripremljeni i njegovani prema određenim uvjetima 28 dana, izraženo u MPa ili MN/m^2 .

Marka betona uvjetovana je nizom parametara i ovisi posebno o vrsti i masi cementa koja je uporabljena za pripremu 1 m^3 betona. Marka betona određena je i kakvoćom agregata, njegovim granulometrijskim karakteristikama, te iznosom vode s kojom je pripremljen, odnosno V/C-faktorom, kao i načinom izrade te ugradnje samoga betona.

Suvremeno graditeljstvo u primjeni betona postavlja niz zahtjeva prema tom građevnom kompozitnom materijalu. Posebna zahtjevnost postavlja se na njegova fizikalno mehanička i reološka svojstva.

Obradljivost, ugradljivost te čvrstoća, trajnost i otpornost na različite korozijske agense svakako su parametri kroz koje se procjenjuje kakvoća nekog betona kao složenog kompozitnog materijala. Zadovoljenje ovih parametara beton može ostvariti samo ako se u reakcijski sustav cement-voda u betonskoj masi dodaju različiti specifični dodaci i aditivi, čime se omogućuje dobivanje i proizvodnja betona, naglašenih dominantnih svojstava.

1.2.2. ADITIVI KAO DODACI CEMENTU I BETONU TE PROGRAMIRANI BETONI

Prisutnost aditiva kao tvari koje se dodaju u reakcijski sustav cement-voda, omogućuje proizvodnju programiranih i unaprijed određenih svojstava veziva te kompozita željenih karakteristika s posebno naglašenim dominantnim veličinama određenog svojstva (visoka čvrstoća, vodonepropusnost, stabilnost na korozijske agense itd.). Pri tome potpunije se iskorištavaju potencijalna vezivna svojstva cementa, kao osnovnog materijala čijim procesima i reakcijama s vodom, tj. procesima hidratacije nastaje osnova vezivne tvari u konačnom produktu složenom kompozitu, odnosno stvrdnutom betonu.

Dodatak aditiva u reakcijski sustav cement-voda je vrlo mali i kreće se od 0,05 do 3,00 mas.% u odnosu na cement. S obzirom da su aditivi kod pripreme betona, može se reći nezaobilazni, a zbog velikog broja različitih tvari koje se može koristiti kao aditive, njih se može klasificirati i podijeliti na različite načine.

Najjednostavnija podjela može se načiniti prema djelovanju na reakcijski sustav cement-voda.

Po toj podjeli aditivi se mogu razvrstati na:

- aditive koji utječu na hidrataciju (ubrzivači i usporivači)
- aditive koji djeluju na obradljivost i ugradljivost (plastifikatori i super-plastifikatori)
- aditive za vodonepropusnost (aeranti ili uvlačivači zraka)
- aditive s posebnim djelovanjem (inhibitori korozije, antifrizne tvari), te
- aditive s kombiniranim djelovanjem

UBRZIVAČI

Ubrzivači, ubrzavaju proces hidratacije. Mogu se podijeliti na dvije podvrste i to:

- ubrzivače vezanja ili vezivanja
- ubrzivače očvršćavanja

Ubrzivači vezanja skraćuju indukcijski period hidratacije cementa i skraćuju vrijeme prelaska iz plastičnog stanja u skrutnuto ili očvršlo stanje, tj. skraćuju vrijeme vezivanja.

Ubrzivači očvršćavanja ubrzavaju razvoj ranih čvrstoća s ili bez utjecaja na vrijeme vezivanja.

Aktivne tvari u ubrzivačima mogu se podijeliti na dvije glavne skupine i to:

- kloridne
- beskloridne aktivne tvari.

Kao kloridne aktivne tvari u ubrzivačima mogu se pojaviti CaCl_2 , NaCl i AlCl_3 . Najčešće se pojavljuje CaCl_2 .

Među beskloridnim tvarima u ubrzivačima mogu se naći anorganski i organski spojevi kao što su alkalijski hidroksidi, karbonati, silikati, fluorosilikati, nitrati, nitriti, Ca-propionat, Ca-tiosulfat, Ca-tiocijanat, etanolamini, formijati i dr.

Ubrzivači se koriste za radove koji se izvode u kraćem vremenskom roku. Njihovo djelovanje usmjereno je na povećanje stupnja hidratacije, povećanjem vjerojatnosti uspješnih sudara reagirajućih komponenti. Destabiliziraju površinu C-S-H, ubrzavaju kristalizaciju $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dovode do povećanja koeficijenta difuzije, kada difuzija postaje odlučujući čimbenik pri hidrataciji i stvrdnjavanju, čime utječu na sveukupnu brzinu procesa i postizanje konačnog stanja.

USPORIVAČI

Usporivači usporavaju proces hidratacije cementa i produžuju vrijeme vezivanja. Obično djeluju i kao reducensi vode. Proces usporavanja posljedica je adsorpcije ili kemisorpcije na površini cementnih čestica, čime "stabiliziraju" površinu i onemogućavaju kontakt reagirajućih čestica s vodom, odnosno onemogućuju i usporavaju proces stvaranja produkata hidratacije. Oni onemogućuju stvaranje kristalnih jezgri, ometaju dakle nukleaciju i rast kristala $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Efikasnost usporavanja uvjetovana je i sastavom i strukturom usporivača. Kao usporivači mogu se upotrijebiti različite tvari i to:

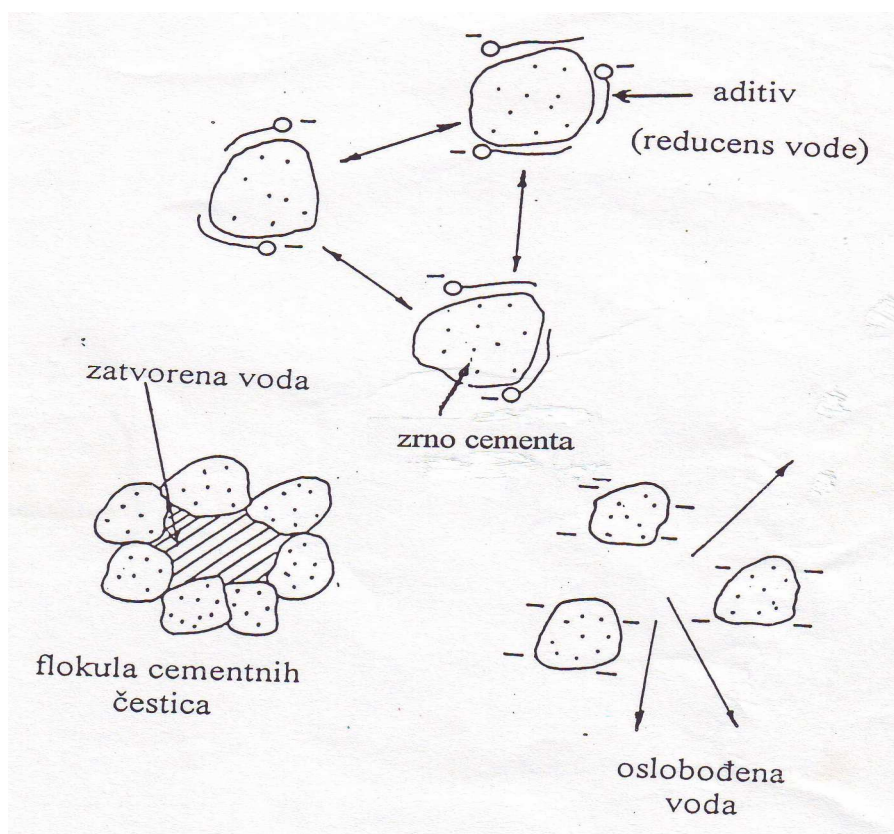
- nerafinirani lignosulfonati koji sadrže šećere, njihovi derivati i modifikacije
- hidroksikarboksilne kiseline i njihove soli
- ugljikohidrati, posebno šećeri
- heptoni koji su u vezi sa šećerom i škrobom
- anorganske soli, te
- kombinacije (za superusporivače)

Aditiv će pokazivati to veći efekt usporavanja ukoliko se u njegovom sastavu i strukturi nalazi to veći broj $-\text{OH}$ i $-\text{COOH}$ grupa. Isto tako efekt usporavanja biti će veći ako konfiguracija aktivnog dijela spoja iz usporivača omogućuje stvaranje kelatnog prstena s kationom, tj. metalom iz cementne čestice. Pri tome, također, treba uzeti u obzir i veličinu nastalog kelatnog prstena te prostorne i elektronske efekte.

PLASTIFIKATORI I SUPERPLASTIFIKATORI

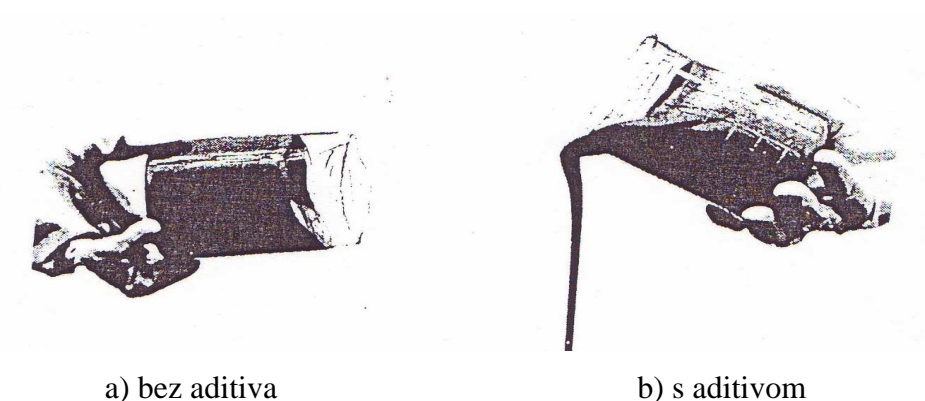
Plastifikatori i superplastifikatori su površinski aktivne tvari, tj. tenzidi, topljivi u vodi koji znatno utječu na površinsku napetost vode, poboljšavajući kvašenje. Smanjuju iznos potrebne vode kod pripreme svježeg betona, pa se i nazivaju reducensima vode. Molekule ovih aditiva u suspenziji cementnih čestica i vode orijentiraju se svojim aktivnim hidrofilnim krajem s negativnim nabojem prema vodenom sloju, a neaktivnim, hidrofobnim, ili tzv. "repom" na cementne čestice.

Rezultat takve orijentacije i djelovanja je razdvajanje cementnih čestica, spriječavanje stvaranja "flokula", koje zatvaraju dio vode pa voda postaje "slobodna", čime se dobiva efekt kao da je u reakcijski sustav dodan višak vode. Djelovanje ovih aditiva kao reducensa vode, shematski je prikazano na slici 14., gdje do izražaja dolazi efekt razdvajanja cementnih čestica i proces deflokulacije.



Sl. 14 . Shema djelovanja plastifikatora reducensa vode kao deflokulansa

Na ovaj način povećava se obradljivost i ugradljivost betona, a cementnoj suspenziji se povećava fluidnost uz isti V/C-faktor, kao na sl.15.



Sl. 15 . Učinak superplastifikatora na fluidnost cementne paste uz isti V/C-faktor

Superplastifikatori su tvari uglavnom polimerne prirode, koje se dobivaju procesima polikondenzacije i to kao sulfonirani melamin formaldehidni ili naftalen formaldehidni kondenzati, ali mogu biti i spojevi dobiveni na bazi sulfoniranih lignina.

AERANTI ILI UVLAČIVAČI ZRAKA

Aeranti, kao i plastifikatori su tenzioaktivne tvari, koje u reakcijskom sustavu cementa i vode izazivaju stvaranje zračnih mjehurića prosječne veličine 120 - 150 μm , koji prekidaju kapilarne pore i otvorene kapilarne kanaliće u nastalom hidrauličnom vezivu.

Njihova molekula se sastoji iz

- hidrofilne polarne grupe koja ima veliki afinitet prema vodi (HSO_3^- , NH_4CO_2^+ , NaSO_3^-) i
- hidrofobne grupe koja je nepolarna i formirana obično od dugog ugljikovodičnog lanca netopljivog u vodi

Orijentacija ove tenzioaktivne molekule je takva da je hidrofilna grupa postavljena prema vanjskom dijelu zračnog mjehurića, a hidrofobna prema unutarnjem, tako da se zračni mjehurić formira kao jedna sitna elastična membrana koja odbija vodu.

Kao aeranti koriste se:

- soli drvnih smola,
- sintetski detergentsi,
- soli sulfoniranih lignina,
- soli karboksilnih kiselina koje se dobivaju iz nafte,
- soli dobivene iz proteinskih materijala,
- masne kiseline i njihove soli, te
- organske soli sulfoniranih ugljikovodika

U pravilu aerati stabiliziraju zračne mjehuriće koji su uvučeni u betonsku masu stvaranjem vrtloga pri miješanju kod same pripreve svježeg betona. Uvučeni zrak raspršen u sitne mjehuriće djelovanjem aeranata neće "koalescirati" čime je spriječeno njegovo izlaženje iz betonske mase. Prisutnost zračnih mjehurića u betonskoj masi dobivenih primjenom aeranata, te njihova statistička raspodjela uvjetuju smanjenje vodopropusnosti i povećanje stabilnosti betona na smrzavanje i niske temperature.

Povećana stabilnost na niske temperature i smrzavanje betona, uzrokovano je osim prekidanjem kapilara i efektom amortizacije promjene volumena vode prijelazom u led, gdje zračni mjehurići primaju na sebe volumne promjene transformacije vode u led.

Prekomjerno uvlačenje zraka u beton smanjuje njegovu čvrstoću.

ZADATAK 1.

Pripremiti uzorke cementnih pasta normalne konzistencije industrijskog cementa sa i bez dodatka aditiva tipa plastifikatora ili super plastifikatora. Dodatak aditiva mijenjati po iznosu od 0,1 - 3,0 mas.%. (prema preporuci proizvođača - deklaraciji). Odrediti smanjenje sadržaja vode za pripremu cementnih pasta normalne konzistencije za pojedini dodatak aditiva. Na osnovu dobivenih rezultata odrediti efikasnost primijenjenog aditiva kao reducensa vode kod pripreme cementnog veziva programiranih svojstava.

ZADATAK 2.

Pripremite tri uzorka cementnih pasta s različitim V/C -omjrom (1. s V/C koji odgovara " normalnoj konzistenciji, 2. s 10 % -tnim viškom vode i 3. s 20 %-tnim viškom vode u odnosu na uzorak 1. Odredite utjecaj V/C-omjera na tecljivost tih cementnih pasta, odnosno njihovu obradljivost i ugradljivost.

ZADATAK 3.

Pripremite četiri (4) uzorka cementnih pasta uz stalni V/C-omjer koji odgovara dodatku vode za "normalnu konzistenciju". Uzorak 1. bez dodatka "superplastifikatora", uzorak 2. s udjelom superplastifikatora nižim od udjela što ga proizvođač preporuča svojom delaracijom kao optimalni iznos, uzorak 3. s optimalnim udjelom i uzorak 4. sudjelom superplastifikatora s višim od optimalnog dodatka. (Npr. ako se radi o superplastifikatoru na bazi organskog polimera i ako proizvođač preporuča optimalni dodatak $w = 2,5 \%$, tada neka se pripremi; uzorak 2. s $w_1 = 2,0 \%$, uzorak 3. s $w_2 = 2,5 \%$ te uzorak 4. s $w_3 = 3,0 \%$.) Odredite utjecaj dodanog aditiva na tecljivost cementnih pasta te utjecaj aditiva na obradljivost i ugradljivost tako pripremljenih cementnih veziva.

1.2.3. METODE ISPITIVANJA FIZIKALNO-MEHANIČKIH SVOJSTAVA SVJEŽEG BETONA

Predviđanje svojstava očvrslog kompozitnog veziva - betona koji je ugrađen u objekat te njegova graditeljska uporabnost najčešće se izvode iz rezultata mjerenja tlačnih čvrstoća probnih tijela. hidratiziranih određeno vrijeme i pod točno propisom određenim uvjetima.

Iako ovako dobiveni rezultati mjerenja nisu rezultati koji istinski odgovaraju stvarnom stanju i kakvoći betona, jer beton ugrađen u objekat nalazi se u pravilu u potpuno različitim uvjetima hidratacije i očvršćavanja od onoga na kojem se vrše laboratorijska ispitivanja i čiji rezultati se koriste za zaključak o kakvoći ugrađenog betona.

Svježi beton, njegova obradljivost i ugradljivost, a kasnije i sama čvrstoća te druga svojstva ovise o njegovoj konzistenciji. Konzistencija, kao mjera "tvrdoće" odnosno "mekoće" svježebetonske mase ovisi o nizu parametara, a kao osnovni su sadržaj vode s kojom se beton priprema, granulometrijski sastav i hrapavost primijenjenog agregata, masa cementa prema masi agregata te obradljivosti samog cementa. Prema konzistentnosti svježi beton se može okarakterizirati kao:

- vlažan beton
- plastičan beton, i
- tekući beton

Konzistencija svježe pripremljenog betona u praksi se može odrediti na više načina, (ovisno o primjeni pojedinih Standarda) i to:

- određivanjem zbijenosti (metoda po Walz-u)
- određivanjem visine slijeganja betonske mase (slijeganje pomoću Abrams-ovog konusa ili slump-metoda)
- određivanjem vremena za potpuno slijeganje (VeBe-metoda) i
- određivanjem mjere rasprostiranja (metoda s potresnom pločom ili stolom)

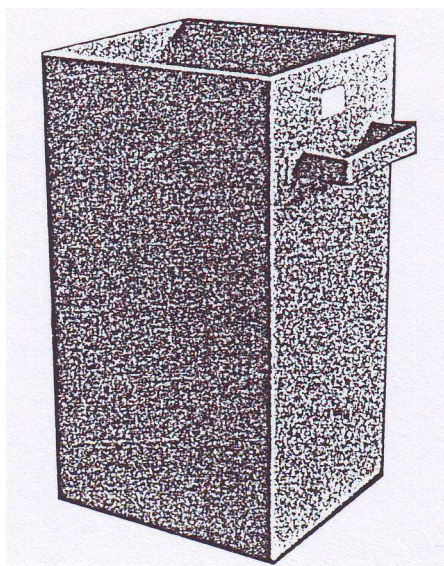
ODREĐIVANJE KONZISTENCIJE SVJEŽEG BETONA METODOM PO WALZU

Ova metoda ispitivanja konzistencije odgovara i standardu HRN U.M8.056. Zasniva se na zbijanju betonske mase vibriranjem, pri čemu se mjeri visina slijeganja, odnosno razlika visina nezbijenog i zbijenog betona.

Koristi se za beton vlažan kao zemlja, plastični beton i tekući beton.

Uređaj za ispitivanje prikazan je na slici 16., a sastoji se iz:

- posude 200 mm x 200 mm x 400 mm debljine lima 2 mm. Odstupanje dimenzija mora biti u okviru $\pm 1\%$. Gornja površina posude mora biti otvorena.
- uređaja za zbijanje (nabijanje) betona, tzv. pervibratar
- zidarske lopatice duljine 160 mm i širine vrha oko 100 mm
- čeličnog ravnala s milimetarskom podjelom



Sl.16. Uređaj za određivanje konzistencije betona po Walz-u

Uzorci svježeg betona čija se konzistencija određuje, uzimaju se odmah kod pripreme, tj. poizlasku iz mješalica ili pak na mjestu ugrađivanja neposredno prije ugrađivanja. Uzima se najmanje tri uzorka iz kojih se moraju prethodno ukloniti zrna agregata veća od 50 mm.

U čisti uređaj, prethodno obrisani vlažnom krpom stavlja se beton pomoću zidarske lopatice i to tako da pada s visine oko 10 cm u posudu preko duže ivice zidarske lopatice. Kada se posuda napuni do vrha, višak betona se uklanja čeličnim ravnalom. Nakon toga pristupa se zbijanju betona pervibratorom sve dok se uočava njegovo slijeganje u uređaju. Kada je slijeganje završeno vrši se poravnavanje površine betona, ukoliko je to potrebno. Sada se mjeri visina od gornje ivice Walz-ove posude do površine ugrađenog betona u sva četiri kuta posude s točnošću od 1 mm.

Stupanj slijeganja vibriranjem, kao mjere zbijenosti određuje se iz izraza:

$$V = \frac{40}{h} = \frac{40}{40 - s}$$

gdje je:

V - mjera slijeganja ili koeficijent slijeganja

40 - visina Walz-ove posude, cm

h - visina betona poslije slijeganja, cm, ($h = 40 - s$)

s - prosječna vrijednost visine slijeganja (srednja vrijednost od 4 mjerenja), tj.

visina od gornje ivice posude do površine betona nakon slijeganja, cm

Na osnovu dobivenih vrijednosti za koeficijent slijeganja vrši se razvrstavanje i definiranje konzistencije betona prema tablici 3.

Tablica 3. Mjera konzistencije prema koeficijentu slijeganja

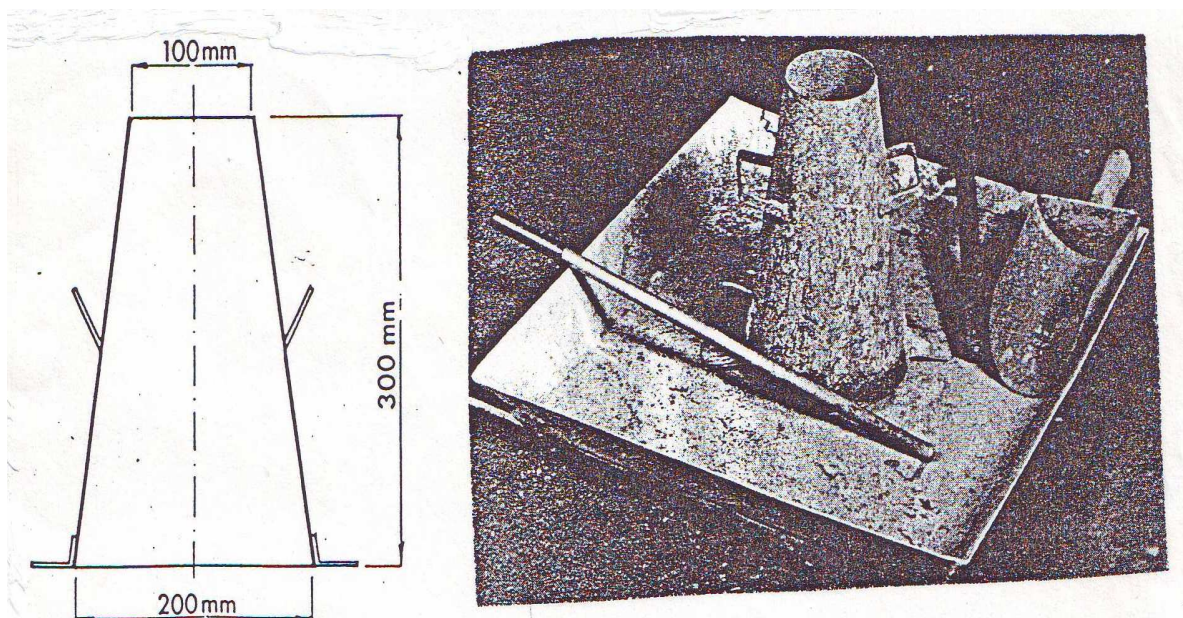
Vrsta konzistencije	Mjera slijeganja ili koeficijent slijeganja
Beton vlažan, k_1	1,45 do 1,26
Plastičan beton, k_2	1,25 do 1,11
Tekući beton, k_3	1,10 do 1,04

ZADATAK

U pogonu proizvodnje i primjene betona, pripremljenom svježem betonu odrediti konzistenciju određivanjem stupnja slijeganja pomoću Walz-ovog uređaja. Na osnovu dobivenih rezultata mjerenja stupnja slijeganja razvrstati i definirati konzistenciju betona

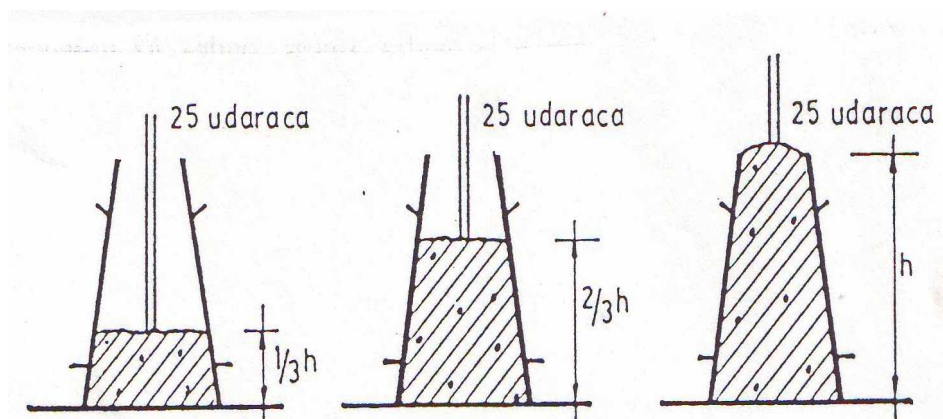
ODREĐIVANJE KONZISTENCIJE SVJEŽEG BETONA SLIJEGANJEM ILI "SLUMP" METODOM POMOĆU ABRAMSOVOG KONUSA

Ova metoda za određivanje konzistencije svježeg betona prema HRN U.M8.050., zasniva se na slijeganju betonske mase, do koje dolazi kada se Abramsov konus ukloni s ispitivanog uzorka betona. Za mjerenje se koristi Abramsov konus čije su dimenzije i oblik prikazani na sl.17.

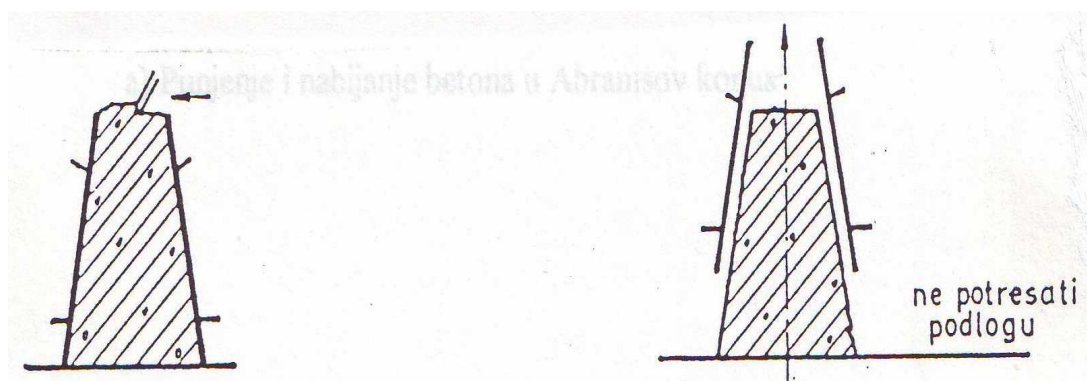


Sl.17. Shema i slika Abramsovog konusa za određivanje slijeganja betona, "slump metoda"

Ovaj krnji stožac postavlja se na ravnu podlogu širim krajem prema dolje, kao na sl.16.. Faze punjenja i nabijanja svježeg betona u Abramsovu konusu prikazane su na slici 18.



a) Punjenje i nabijanje betona u Abramsov konus



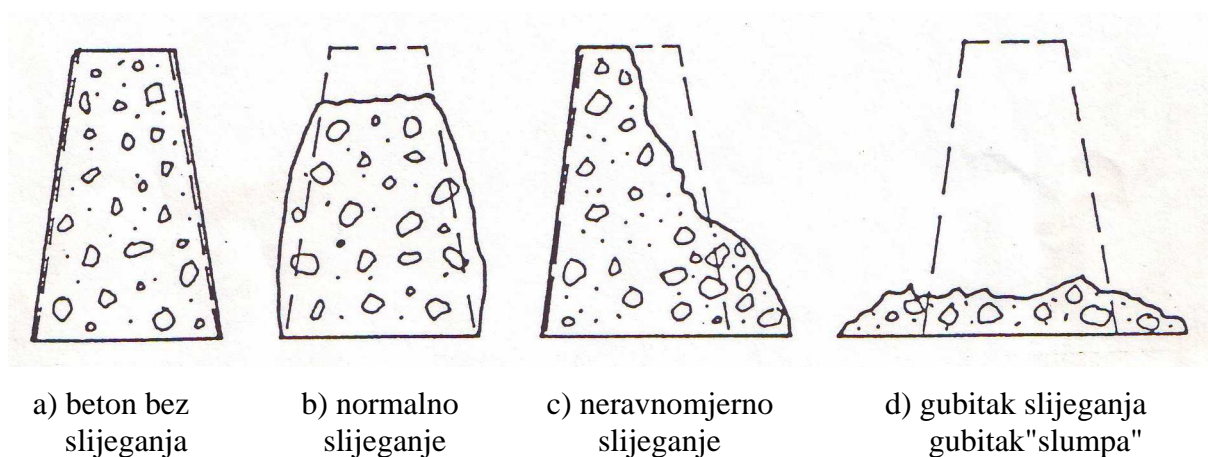
b) Poravnavanje gornjeg ruba
betona u konusu

c) Podizanje i uklanjanje
Abramsovog konusa

Sl.18. Faze punjenja Abramsovog konusa svježim betonom kod određivanja slijeganja ili "slumpa"

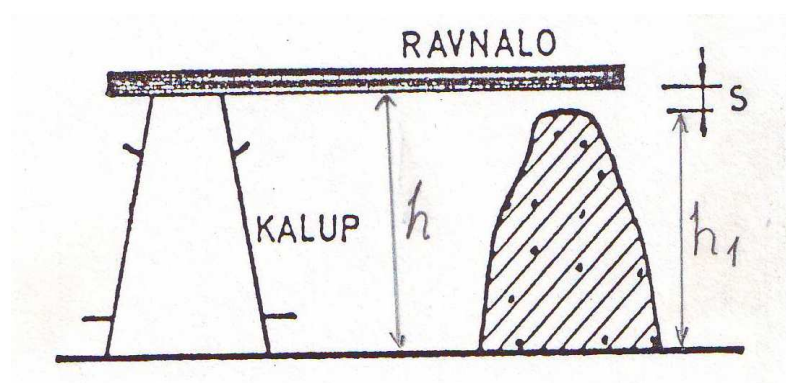
Abramsov konus se puni svježim betonom u tri sloja. Svaki sloj se nabija i probija metalnom šipkom promjera 16 mm određeni broj puta (25 udaraca).

Kada se napuni Abramsov konus betonom, vrh se poravna, zatim se okomito podiže sam stožac. Uklanjanjem Abramsovog konusa, konična masa betona se deformira i sliježe, kao na slici 19.



Sl.19. Slika slijeganja ili "slumpa" za različite svježe pripremljene betone

Nakon uklanjanja Abramsovog konusa, i nakon što je betonska masa zauzela konačni oblik, mjeri se njeno slijeganje, usporedbom visine (razlike visine) Abramsovog konusa i betonske mase, kao na slici 20.



Sl.20. Mjerenje slijeganja ili "slumpa" - betona

Ako je visina Abramsovog konusa $h = 300 \text{ mm}$, a visina betonske mase nakon uklanjanja konusa h_1 , tada se slijeganje ili "slump" može izraziti, u cm., kao:

$$S = \Delta h = h - h_1$$

odnosno:

$$S = 30 - h_1$$

Primjena ove metode je jednostavna, a koristi se samo za plastične betone koji se ugrađuju nabijanjem, a ne vibriranjem.

Slump, ili slijeganje koje se dobije uspoređuje se s vrijednostima koje odgovaraju standardnim konzistencijama betona, za koje vrijede iznosi slijeganja ili slumpa, **S**:

$S = 0$ do 5 cm	vlažan beton
$S = 5$ do 18 cm	plastičan beton
$S > 18$ cm	tekući beton

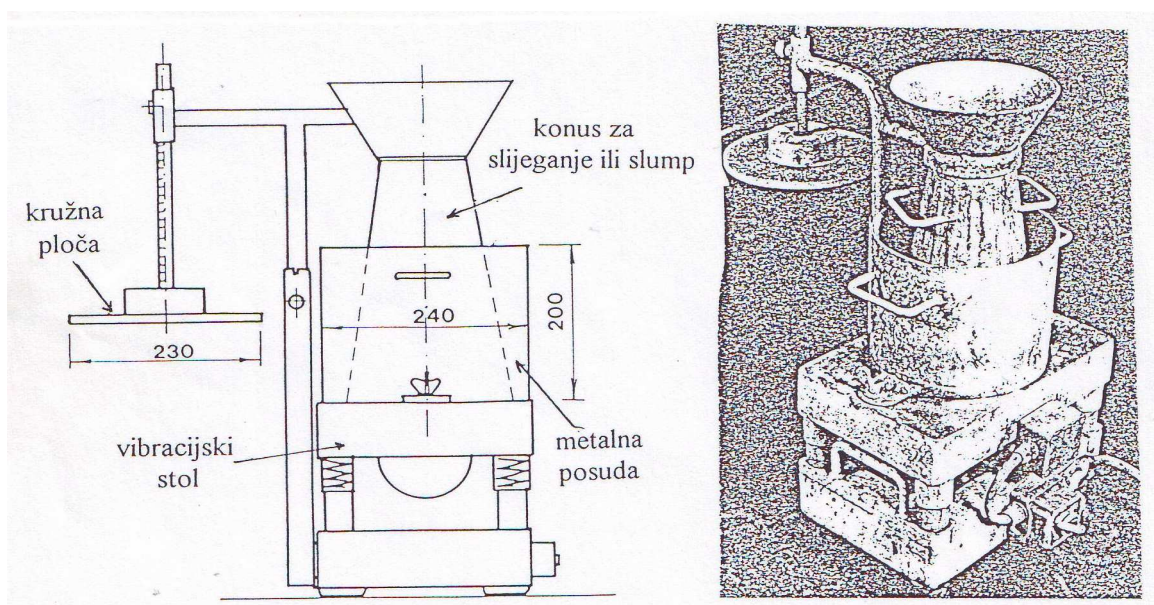
Ova metoda ne daje uvijek sigurne rezultate zbog toga što se krnji stožac betona ne slegne uvijek pravilno (kao što se vidi i na slici 18.), zbog čega je otežano pravilno i točno očitavanje slijeganja, **S**.

ZADATAK

U pogonu proizvodnje i primjene betona, pripremljenom svježem betonu odrediti konzistenciju određivanjem slijeganja ili "slumpa" Abramsovog konusa. Na osnovu dobivenih rezultata mjerenja slijeganja razvrstati i definirati konzistenciju betona

ISPITIVANJE I ODREĐIVANJE KONZISTENCIJE SVJEŽEG BETONA ZBIJANJEM, VeBe METODA

Ova metoda prema HRN U.M8.054., koristi se za betone kod kojih je slijeganje određeno Abramsovim konusom neznatno. Mjerenja se izvode pomoću VeBe aparature koja je prikazana na slici 21. (VeBe ili V-B prema Victor Bährner).

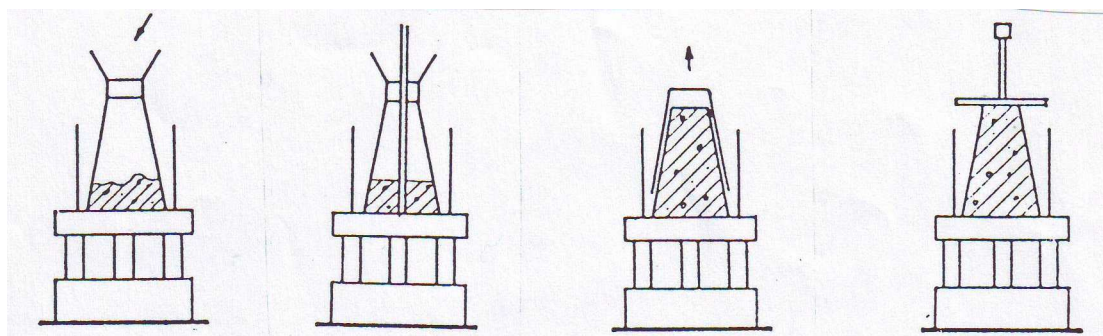


Sl. 21 . Shema i slika VeBe aparature za određivanje konzistencije svježeg betona

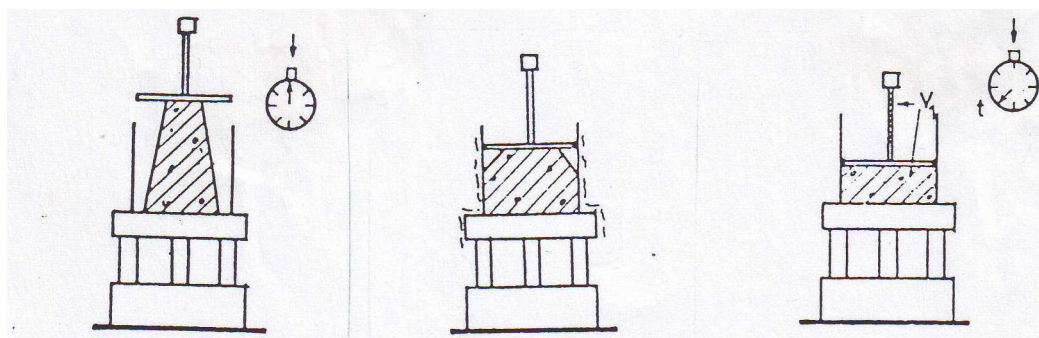
Aparatura se sastoji iz dvije posude, jedne čelične s dnom čija je visina 200 mm, a promjer 240 mm (5) i druge koju čini krnji stožac (Abramsov konus bez repera ili graničnika na dnu)(6), kružne ploče od stakla ili "pleksiglasa"(7). Lonac (5) je učvršćen za vibracijski stol (2) kojega pokreće vibrator (4). U lonac, čeličnu posudu (5) centrično se postavi krnji stožac, konus, (kao na sl.) i puni uzorkom svježeg betona u tri približno jednaka sloja. Svaki sloj se nabija čeličnom šipkom (13) s po 25 udaraca, pri čemu šipka svaki put mora proći kroz taj sloj betona i ući u sljedeći ispod njega. Nakon punjenja i nabijanja betona u krnji stožac, betonsku masu se poravna zidarskom lopaticom i višak betona odstrani.

Trideset sekundi nakon završenog nabijanja svježe betonske mase podigne se i ukloni metalni krnji stožac (6), a u loncu (5) ostane uzorak svježeg betona u obliku krnjeg stošca. Na vrh toga "betonskog" stošca oprezno se postavi i učvrsti kružna ploča (7), koja svojom masom i masom šipke (8) tlači uzorak svježeg betona. Tada se istovremeno uključi vibrator (4) i sat (štoperica). Vibrator (4) potresa vibracijski stol (2), a s njim i lonac (5) zajedno s uzorkom svježeg betona. Zbog djelovanja vibracija i tlačne sile kružne ploče (7) sa šipkom (8) uzorak svježeg betona se zbija i iz oblika krnjeg stošca prelazi u valjak promjera lonca (5).

Shema pojedinih faza ispitivanja konzistencije betona zbijanjem prikazana je na slici.22.



- a) punjenje kalupa betonom u tri sloja b) nabijanje slojeva betona s po 25 udaraca c) podizanje kalupa sa zbijenog betona d) postavljanje kružne na površinu betona



- e) uključivanje vibracijskog stola i sata ("štoperica") f) vibriranje betona g) isključivanje vibratora i sata te očitavanje t i V_1

Sl.22. Faze određivanja konzistencije svježeg betona sabijanjem po metodi VeBe

Kada beton u potpunosti postigne oblik valjka tj. popuni lonac do određene visine, pri kojoj kružna ploča po čitavoj svojoj površini leži na svježem betonu, smatra se da je zbijanje završeno. Tada se isključi vibrator, zabilježi proteklo vrijeme u sekundama te na skali ugraviranoj na šipki (8) očita volumen V_1 u dm^3 zbijenog svježeg betona na dnu lonca (5). Ako na šipki nema skale, tada se volumen V_1 određuje iz dimenzija valjka koji je nastao u loncu nakon zbijanja.

Konzistencija svježeg betona, kao VeBe-ov stupanj sabijenosti, N , određuje se iz izraza:

$$N = \frac{V_1}{V_0} \cdot t$$

gdje je:

V_0 - volumen betona prije zbijanja (volumen krnjeg stošca $V_0 = 5.5 \text{ dm}^3$)

V_1 - volumen betona nakon zbijanja, dm^3

t - vrijeme zbijanja ili vrijeme vibriranja, s

Prema dobivenim vrijednostima VeBe-ovog stupnja zbijenosti, te usporedbe s podacima za pojedine vrijednosti konzistencije betona prikazanih u tablici, zaključuje se o konzistenciji ispitivanog betona.

Tablica 4. Klasifikacija konzistencije betona prema VeBe stupnjevima

Vrsta konzistencije	VeBe-ov stupanj
Jako plastični ili tekući beton	3
Plastičan beton	3 - 6
Slabo plastičan beton	6 - 11
Beton vlažan kao zemlja	11 - 23
Slabo vlažan beton suh kao zemlja	23 - 49

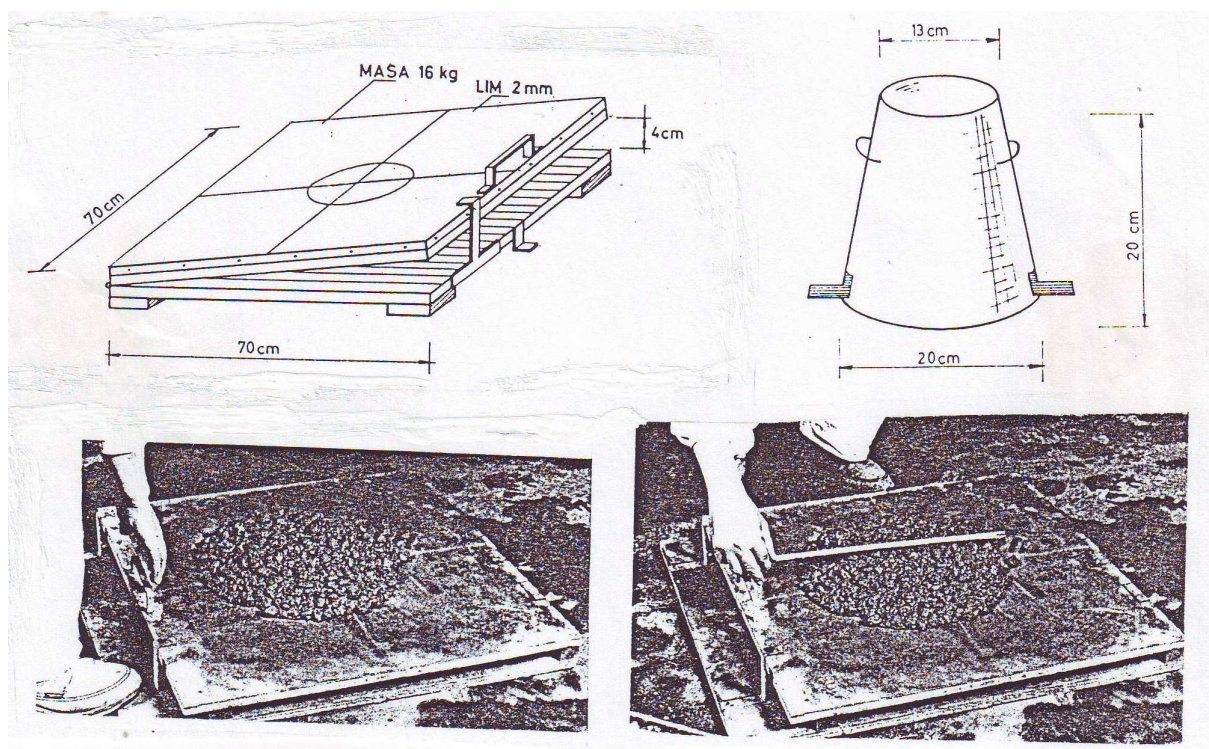
Ova metoda je pogodna za betone čija veličina zrna agregata ne prelazi 31.5 mm.

ZADATAK

U pogonu proizvodnje i primjene betona, pripremljenom svježem betonu odrediti konzistenciju određivanjem stupnja zbijenosti primjenom VeBe aparature. Na osnovu dobivenih rezultata mjerenja VeBe- ovog stupnja zbijenosti razvrstati i definirati konzistenciju betona.

ODREĐIVANJE KONZISTENCIJE SVJEŽEG BETONA METODOM POTRESNOG STOLA ILI POTRESNE PLOČE

Ispitivanje konzistencije svježeg betona ovom metodom prema HRN U.M8.052., temelji se na rasprostiranju betonske mase potresanjem i mjerenjem promjera "pogače" ili "kolača" betonske mase. Naime, mjerenja se provode na potresnom stolu, koji se sastoji iz dvije ploče određenih dimenzija, kao na slici 23.



Sl. 23. Potresni stol i krnji stožac s fazama rada kod određivanja konzistencije svježeg betona rasprostiranjem

Krnji stožac sa svojim širim dijelom postavi se na potresnu ploču, točno na ucrtani krug. Nogama se pritisnu reperi (papuče) krnjeg stošca koji se puni svježe pripremljenim betonom. Punjenje se vrši u dva približno jednaka sloja. Svaki sloj se nabija s po deset udaraca drvenom letvom 4x4 cm. Vrh napunjenog stošca se poravna zidarskom žlicom. Pola minute (30 sekundi) nakon završenog punjenja, podigne se metalni stožac pri čemu zaostane krnji stožac svježeg betona na potresnoj ploči stola. Nakon 15 udaraca potresanja svježeg betonska masa se rasprostire po površini potresne ploče u obliku "pogače" ili "kolača". Novonastali promjer "pogače" svježeg betona mjerodavan je za ocjenu konzistencije. Što je promjer pogače veći

konzistencija je mekša i obrnuto, što je promjer pogače manji konzistencija je kruća. promjera. Uzima se prosjek, zaokružen na cijeli iznos u cm. Za svako pojedinačno ispitivanje uzima se aritmetička sredina dva međusobno okomita očitavanja vrijednosti promjera kolača ili pogače, tj.

$$d_I = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Konačna vrijednost promjera kolača d , koja definira konzistenciju svježeg betona dobije se kao srednja vrijednost iz tri ponovljena mjerenja, tj.

$$d = \frac{d_I + d_{II} + d_{III}}{3}$$

Na osnovu dobivenih vrijednosti " d " betoni se klasificiraju prema konzistenciji koja iznosi za:

- plastični beton	36 - 50 cm
- tekući beton	50 - 65 cm

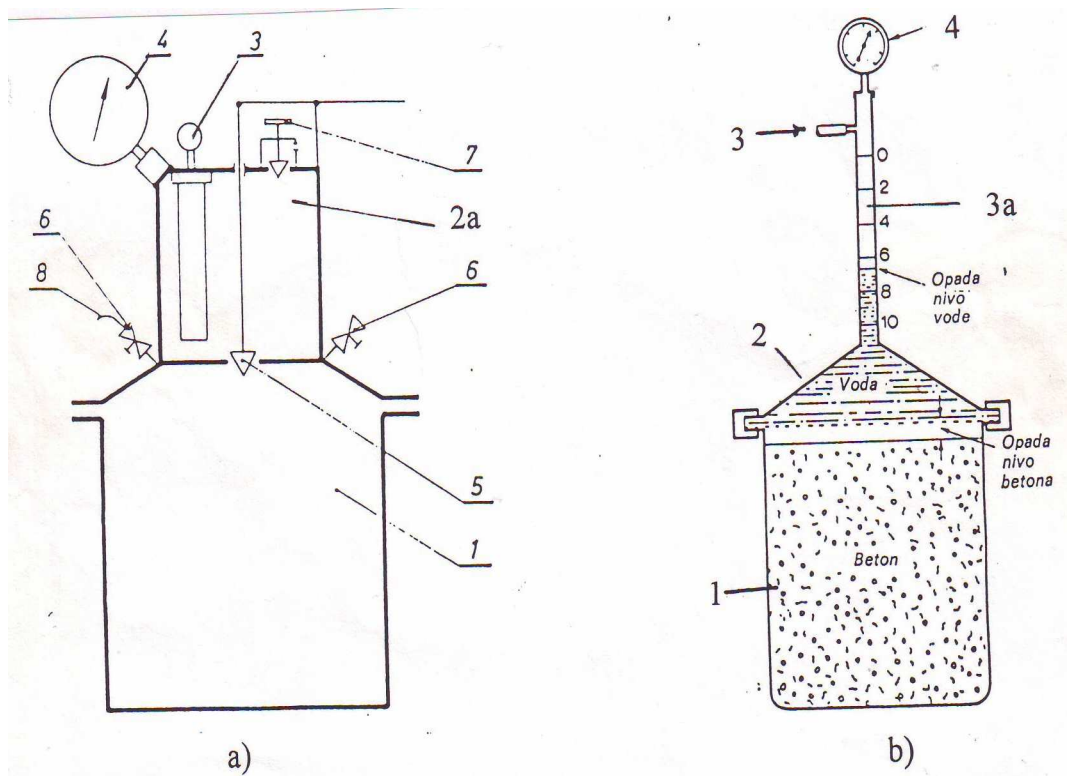
Ova metoda se primjenjuje za plastične betone s agregatom veličine zrna do 30 mm.

ZADATAK

U pogonu proizvodnje i primjene betona, na osnovu mjerenja promjera nastalog "kolača" betonske mase, pripremljenom svježem betonu odrediti konzistenciju određivanjem rasprostiranja primjenom potresnog stola. Na osnovu dobivenih rezultata rasprostiranja, razvrstati i definirati konzistenciju pripremljenog svježeg betona.

ODREĐIVANJE SADRŽAJA UVUČENOG ZRAKA U SVJEŽEM BETONU

Ovo određivanje prema HRN U. M1. 031., vrši se u cilju utvrđivanja sadržaja zraka uvučenog u svježi beton, posebno kada se pripremaju betoni otporni na niske temperature i zaleđivanje, tj. kada se pripremaju aditivi tipa aeranta. Postupak se zasniva na stlačljivosti plinskih mjehurića, tj. primjeni Boyle-Mariottovog zakona. Shema aparature može se prikazati kao na slici 24.a ili b.



Sl. 24. Shema aparature za određivanje sadržaja uvučenog zraka u betonsku masu

Osnovni dijelovi aparatura su:

- 1-glavna komora ili posuda za uzorak svježeg betona
- 2- poklopac uređaja
- 2a - pretkomora s ventilima i uređajima za mjerenje tlaka
- 3 - ručna pumpa za zrak
- 3a - staklena cijev sa skalom
- 4 - manometar
- 5 - ventil za izjednačavanje tlaka
- 6 - prelazni ventil
- 7 - isputni ventil
- 8 - ventil za uvođenje i ispuštanje vode na ili sa uzorka betona

Postupak mjerenja i samo mjerenje svode se na registriranje i određivanje promjene volumena uzoraka za iznos volumena kojega zauzimaju zračni mjehurići u svježoj betonskoj masi kada su izloženi tlačnoj sili vode s kojom se sabija zrak u kapilarnom sustavu svježeg betona.

Ako se primjenjuje aparatura prikazana na sl. 24.b, uzorak svježeg betona stavlja se u uređaj za određivanje sadržaja zraka, glavnu komoru uređaja (1). Suvišni materijal se uklanja, poravnavanjem uzorka. Nakon toga postavlja se poklopac uređaja (2), koji se napuni vodom,

tako da voda ispunja prostor između gornje površine svježeg betona i poklopca uređaja. Pomoću ručne pumpe (3) iznad nivoa vode uvodi se i tlači zrak, čiji se tlak registrira na manometru (4). Zbog povećanja tlaka iznad atmosferskog dolazi do zbijanja betonske mase i smanjenja volumena zraka u betonu što se očituje u vidu snižavanja nivoa vode u cijevi (3a). Ako je skala cijevi (3a), izbaždarena tako, da promjena nivoa vode u njoj izravno odgovara % smanjenja volumena betonske mase, tada ona odgovara i sadržaju uvučenog zraka kod pripreme svježeg betona. Kod primjene aparature prikazane shemom na sl. 24.a, ručnom pumpom (3), u predkomoru (2a), napumpa se toliko zraka da vrijednost na manometru pokazuje "nulu" (tada je tlak u pretkomori jednak 1 bar, što se postiže prethodnim baždarenjem). Kada je to postignuto, nakon nekoliko sekundi, pomoću ventila (5) za izjednačavanje tlaka u glavnoj komori (1) i pretkomori (2a), očita se na manometru (4) vrijednost tzv. "porozimetrijskog indeksa" ili % uvučenog zraka u betonu. Ako je skala manometra baždarena tako da razlike tlaka nastale sabijanjem zraka u betonu budu izražene izravno u %, tada očitana vrijednost promjene tlaka predstavlja iznos uvučenog zraka u betonsku masu.

ZADATAK

U pogonu proizvodnje, laboratoriju za kontrolu i primjenu betona, odrediti sadržaj uvučenog zraka u uzorcima svježe pripremljenog betona, koji je spravljen iz industrijskog portland cementa sa i bez dodatka aditiva tipa aeranta. Na osnovu dobivenih rezultata i grafičkog prikaza ovisnosti iznosa uvučenog zraka o iznosu dodanog aditiva, odrediti i procijeniti optimalni dodatak aditiva te svojstva i karakteristike aeriranog betona. Procijeniti njegovu stabilnost prema niskim temperaturama.

1. 2. 4. SVOJSTVA STVRDNJAVAJUĆEG I OČVRSLOG BETONA

Procjena kakvoće očvrslog betona je vrlo važan čimbenik, kako s gledišta njegove ciljane uporabe tako isto i s gledišta njegovog ponašanja na različite utjecajne faktore tijekom njegove eksploatacije kao graditeljskog ili konstrukcijskog materijala.

Općenito je mišljenje da je čvrstoća njegovo najvažnije svojstvo, premda u praktičnoj primjeni kao programiranog kompozitnog materijala mogu biti i druga dominantna svojstva važnija od

same čvrstoće. Osim čvrstoće kao karakteristične veličine određuju se i drugi parametri koji daju mogućnost procjene kakvoće nekog betona, kao što su: volumna masa, kompaktnost, poroznost, tvrdoća, trošenje (habanje), vodoupojnost, vodonepropusnost, postojanost na niske temperature, skupljanje i širenje batona, linearna dilatacija, te elastične i plastične deformacije.

Čvrstoća betona

Čvrstoća betona, kao fizikalno kemijsko i mehaničko svojstvo, predstavlja vrijednost vanjske usmjerene sile s kojom se uspijeva svladati kohezijske i adhezijske sile koje drže na okupu povezane čestice veziva i agregata u stvrdnutom betonu, a što dovodi do razrušavanja strukture samog betona i njegove mehaničke nestabilnosti.

Volumna ili prostorna masa

Volumna ili prostorna masa betona, predstavlja masu 1 m³ svježe pripremljenog betona pri zadanim uvjetima rada i određenoj recepturi komponiranja.

Kompaktnost betona

Kompaktnost betona, predstavlja gustoću betona i definira se stupnjem kompaktnosti:

$$\delta = \frac{V_0}{V}$$

gdje je:

V_0 - volumen betona bez šupljina

V - volumen betona sa šupljinama

Ako se 1 m³ betona priprema s masom C (cementa), P (pijeska), \check{S} (šljunka) i W (vode) čije su gustoće poznate kao: γ_{SC} , γ_{SP} , $\gamma_{S\check{S}}$ i γ_W , tada je V_0 , dano izrazom:

$$V_0 = \frac{C}{\gamma_{SC}} + \frac{P}{\gamma_{SP}} + \frac{\check{S}}{\gamma_{S\check{S}}} + \frac{W}{\gamma_W}$$

Poroznost betona

Poroznost betona predstavlja slobodni i nezauzeti volumen ili prostor sastojcima betona kao kompozitnog veziva. Svaki beton je više ili manje porozan i nema apsolutno gustog betona. Pore u betonu javljaju se kao posljedica zračnih mjehurića koji su zaostali ili su uvučeni pri pripremi te ugradnji betona. Pore mogu biti posljedica samog sastava betona ili pak posljedica

isparivanja viška vode kod primjene visoke vrijednosti V/C-faktora i dr. Najveće pore nastaju zbog lošeg sabijanja betona.

Smanjenje poroznosti klasičnog betona, a time i povećanje mehaničkih svojstava može se poboljšati uz sve druge uvjete pripreme i dodatkom aditiva tipa plastifikatora ili superplastifikatora, koji pored ostalog omogućuju i dobru ugradljivost i obradljivost uz deflokuliranje cementnih čestica i desegregiranje čestica agregata, te drugih dodataka kao npr. SiO_2 - prašine.

Tvrdoća betona

Kao i tvrdoća drugih materijala, tvrdoća betona predstavlja otpornost površine betona utiskivanju krutog tijela u njegovu masu (kod metala, metoda po Brinel-u).

U praksi se ovo mjerenje provodi pomoću sklerometara, koji se zasnivaju na metodi odskoka. (Ova metoda pomoću sklerometra, može se primijeniti i kao bezrazorna metoda kod određivanja čvrstoće betona).

Trošenje ili habanje betona

Trošenje ili habanje betona predstavlja značajno svojstvo, koje do izražaja dolazi posebno kada su u pitanju, podovi, betonske pločice, gornji sloj kolovoznih cesta, kao i drugi dijelovi hidrotehničkih konstrukcija preko kojih prelazi vodena struja koja nosi čestice pijeska i na taj način vrši svoj učinak na beton, bilo erozijom bilo kavitacijom.

Erozija je značajan način trošenja ili habanja betona, čiji intenzitet ovisi od iznosa, veličine i tvrdoće čestica koje tok vode pokreće i nosi sa sobom, njihove brzine kretanja, prisutnosti vrtloženja i samih svojstava betona.

Trošenje će prema tome posebno ovisiti o čvrstoći betona, sadržaju i marki cementa kod pripreme betona, granulometrijskom sastavu i vrsti agregata, te V/C-faktoru.

Otpornost betona na trošenje može se odrediti na različite načine, pri čemu se uvijek nastoji simulirati onaj način na koji se abrazija u praktičnoj primjeni betona i provodi. Kod svih postupaka određivanja kao mjerilo trošenja uzima se gubitak mase uzorka betona nakon provedenog postupka abrazijskog djelovanja. Sigurno je i praktično potvrđeno da će u pravilu, betoni većih čvrstoća pokazivati bolju postojanost na trošenje ili habanje.

Vodoupojnost betona

Vodoupojnost betona je svojstvo da beton u dodiru s vodom istu upija u svoju masu. Upijanje vode ovisit će o volumenu pora u betonu, njihovom obliku, dimenzijama i statističkoj raspodjeli

i razmještaju. Beton s finim i povezanim porama upija vodu naglašenije od betona čije pore mogu biti po dimenzijama i veće ako one nisu povezane. Isto tako beton s uvučenim zrakom i uz primjenu aeranta manje upija vodu.

Vodonepropusnost betona

Vodonepropusnost betona predstavlja svojstvo betona da se suprostavlja ulazu i propusnosti za vodu, s kojom se osim vode u betonsku masu mogu unijeti i sve druge tvari koje mogu agresivno djelovati na sama svojstva i postojanost betona. Nepropusnost kao antiteza propusnosti od posebnog značenja je kod spremnika za vodu, kao i kod nekih drugih betonskih objekata kao što su vodne ustave ili brane. Vodopropusnost i provlaživanje ima negativni utjecaj na toplinsko-izolacijske karakteristike. Kretanje vode kroz betonsku masu u osnovi je slično kretanju vode kroz bilo koje porozno tijelo.

Voda relativno lako prolazi kroz kapilarne pore u odnosu na gel pore. Odnos kapilarnih i gel pora ovisi o nizu faktora, od kojih je od posebnog značenja V/C- faktor. Ako je V/C-faktor visok i iznosi više od 0,7 tada ni teoretski, procesom hidratacije cementnih čestica neće biti popunjene kapilarne pore i one će ostati otvorene. To znači da će takvi hidratizirani vezivni kompoziti biti propusni za vodu, a ujedno pokazivati će i vrlo niske čvrstoće. Na vodopropusnost betona ima utjecaja i sami primijenjeni cement, odnosno njegova finoća mljevenja. Uz iste uvjete V/C-faktora, veća finoća cementa uvjetuje manju vodopropusnost. Također, na vodopropusnost utječe i sama prisutnost kamenog agregata, ali manje značajno, jer svako zrno agregata u dobro pripremljenom betonu mora biti potpuno obavijeno cementnim vezivom, tj. hidratizirajućom cementnom masom, kroz koju onda može teže ili lakše prolaziti voda. Prema tome može se reći da će vodopropusnost nekog betona ovisiti o vrsti i količinskom iznosu upotrijebljenog cementa za pripravu betona, V/C-faktora, vrste i oblika agregata, te kompaktnosti samog betona.

Za dobivanje vodonepropusnog betona potrebno je beton pripremiti sa što manje vode, tj. uz što niži V/C-faktor, a da pri tome beton zadovoljava što bolju ugradljivost i obradljivost. Ovom uvjetu se može udovoljiti, primjenom aditiva za smanjenje V/C-faktora i korištenjem pucolanskih dodataka, gdje do izražaja dolazi pucolanska reakcija i dodatno stvaranje C-S-H gela. Također poboljšanje vodonepropusnosti može se postići i aerizacijom betona čime se u betonsku masu uvode zračni mjehurići koji prekidaju kapilarne sustave pa osim toga djeluju i na postojanost kod niskih temperatura tj. na stabilnost prema smrzavanju.

Postojanost betona na niske temperature i smrzavanje

Otpornost betona prema zaleđivanju (smrzavanju) definira se kao sposobnost da u stanju zasićenosti vodom podnosi višekratno zaleđivanje i odleđivanje. U pravilu, kompaktniji betoni postojaniji su na niske temperature tj. postojani su prema zaleđivanju i odleđivanju. Razaranje betona zaleđivanjem uzrokovano je promjenom volumena vode, koja pri tome prelazi iz tekućeg u kruto stanje, pri čemu se njen volumen povećava za oko 9 vol.%, a što onda dovodi do naprezanja. Do razaranja strukture betona doći će ukoliko su sile naprezanja zbog zaleđivanja vode i povećanja njenog volumena veće od čvrstoće pri zatezanju cementnog kamena, odnosno maltera u betonu.

Na ponašanje betona i njegovu otpornost na zaleđivanje utjecati će svi oni faktori koji djeluju i na njegovu kompaktnost i čvrstoću. Beton otporan na zaleđivanje priprema se kontroliranim doziranjem pojedinih komponenti: cementa, vode i agregata te potrebnih dodataka aditiva tipa plastifikatora i aeranta kao i pravilnom ugradnjom u same betonske objekte.

Utjecaj zaleđivanja na svježi beton može a i ne mora uvijek biti posljedičan za sami betonski objekat, što ovisi o tome kada je tijekom hidratacije i očvršćivanja došlo do zaleđivanja. Ako se beton koji još nije vezao izloži zaleđivanju dolazi do njegovog širenja (nadimanja) tj. povećanja njegovog volumena. Zbog niske temperature brzine procesa hidratacije su smanjene, a i voda u obliku tekućeg reagensa nije više na raspolaganju, dakle dolazi do zaustavljanja hidratacije tj. "blokiranja". Ako se nakon toga tako "napuhana" betonska masa odleđi, tj. voda iz stanja leda pretvori u tekuću vodu proces hidratacije će ponovo započeti i nastaviti se. Da se ostvari proces vezivanja i stvrdnjavanja potrebno je tako "odleđenu" betonsku masu kompaktirati, a što se postiže vibriranjem, pri čemu zaleđivanje neće biti posljedično za konačno stanje i svojstva očvrstlog betona, tj. njegovu čvrstoću.

Ako se beton koji je već vezao i otvrdnuo podvrgne zaleđivanju i ako pri zaleđivanju dođe do razaranja strukture već stvrdnutog betona, nastajanje leda može uzrokovati nepopravljivi gubitak čvrstoće, a time i ostalih svojstava betona. Također, beton izložen niskim temperaturama i zaleđivanju može pokazati i svoju postojanost, što znači da je hidratacijom realizirao vrijednosti čvrstoća koje su bile veće od naprezanja izazvanih zaleđivanjem.

Općenito bi se moglo reći da će opasnost od zaleđivanja biti manja, a time i postojanost betona na niske temperature biti će veća ukoliko je hidratacija više napredovala i ukoliko je realizirana to kompaktnija i gušća mikrostruktura cementnog kamena, kao vezivnog hidratiziranog gela u betonskoj masi.

Skupljanje i širenje betona

Skupljanje i širenje betona predstavlja pojavu deformacije u vidu smanjivanja ili povećanja dimenzija u sva tri smjera tijekom vremena. Skupljanje i širenje betona javlja se kao posljedica procesa hidratacije. Tim procesom reaktanti, cement i voda, se transformiraju u konačne produkte koji čine vezivnu tvar u betonu s mikrostrukturom koja je odgovorna za njegova konačna svojstva i postojanost u primjeni.

Ukupna deformacija skupljanja općenito se sastoji iz:

- hidratacijskog skupljanja (kontrakcija i smanjenje volumena produkata hidratacije)
- skupljanja zbog isparavanja vode tijekom vezivanja (plastično skupljanje)
- skupljanja nakon vezivanja (hidraulično skupljanje)

Za karakterizaciju skupljanja betona i posljedica koje mogu zbog toga nastati, od značaja je tzv. plastično i hidraulično skupljanje, jer mogu biti uzrokom naprslina i pukotina na površinama betonskih elemenata. Plastično skupljanje je najizraženije, ali nije od značaja jer se odvija vrlo brzo i u prvih nekoliko sati hidratacije, tj. dok traje i indukcijski period i kada tek započinje vezivanje cementa, odnosno dok još nije razvijena mikrostruktura cementnog kamena u betonu.

Plastično skupljanje se javlja kada zbog isparavanja vode dolazi do ugušćivanja betonske mase, tj. kada dolazi do zbližavanja čestica sadržanih u svježoj betonskoj masi. Ovi efekti se također mogu efikasno i ukloniti, i to pravilnom i intenzivnom njegovom betona (kvašenjem odnosno polijevanjem betona vodom, kako bi se nadoknadilo izgublenu vodu).

Osim skupljanja zbog "sušenja" skupljanje betona može biti izazvano i karbonatizacijom, koja se događa istovremeno s isušivanjem. Pri tome CO_2 reagira s Ca(OH)_2 . Ova reakcija karbonatizacije moguća je i uz vrlo niski parcijalni tlak CO_2 , odnosno nisku koncentraciju ugljične kiseline, CO_2 . Posljedica ovakvog djelovanja CO_2 može imati i pozitivne učinke na čvrstoću betona, jer tako iz Ca(OH)_2 i CO_2 nastaje CaCO_3 , što dovodi do povećanja gustoće nastale hidratizirane cementne mase pa čvrstoća može i porasti. Povećanjem čvrstoće smanjuje se propusnost betona i njegova stabilnost.

Skupljanje betona u kondicioniranim uvjetima ovisit će kako o relativnoj vlažnosti medija ili okoliša u kojem stvrdnjava beton, tako isto i o temperaturi. Skupljanje betona ovisit će i o dimenzijama elemenata, vrsti i iznosu cementa s kojim je pripremljen beton, V/C-faktoru, granulometriji agregata, načinu ugradnje betona, starosti betona u trenutku početka njegova sušenja i uklanjanja slobodne vode iz hidratizirane mase. Na skupljanje također, utječe i finoća mljevenja cementa. Veća finoća mljevenja, veće skupljanje, veći V/C-faktor također veće skupljanje posebno tzv. hidrauličko skupljanje.

Uzroci promjene dimenzija betona, dakle, mogu biti različiti. I promjena temperature izaziva stezanje ili rastezanje betonske mase. Isto tako na promjenu volumena mogu utjecati i različita opterećenja. Dugotrajna opterećenja mogu izazvati i tzv. "puzanje" betona. Kako je već spomenuto promjena vlažnosti izaziva skupljanje i širenje (bubrenje). Skupljanje je posebno izražajno tijekom vezivanja cementa u betonu, zbog naglog gubitka i vezanja vode iz slobodnih prostora između konstituenata u strukturi svježeg betona.

1. 2. 5. METODE ISPITIVANJA FIZIKALNO KEMIJSKIH I MEHANIČKIH SVOJSTAVA STVRDNJAVAJUĆEG I OČVRSLOG CEMENTNOG KOMPOZITA - BETONA

1. 2. 5. 1. ODREĐIVANJE ČVRSTOĆE BETONA

Čvrstoća betona kao najvažnije fizikalno mehaničko svojstvo očvrslog betona, koje daje sliku o kakvoći betona u najužoj svezi je i sa samom strukturom stvrdnutog hidratiziranog cementa. Ova neobično važna veličina ovisi o nizu čimbenika, kao što su: vodocementni faktor, V/C , stupanj zbijenosti te stupanj hidratacije cementa, zatim, odnosu cementa prema agregatu, granulometrijskom sastavu obliku, hrapavosti i čvrstoći agregata, maksimalnoj veličini zrna agregata, uvjetima hidratacije i njegovanja, a posebno o temperaturi, vlažnosti, te svakako starosti betona i različitim dodacima kao što su aditivi.

Sve spomenute veličine svaka na svoj način uvjetuju razvoj i realizaciju makro i mikrostrukture u kojoj kao konačnica rezultira očvrslu beton koji se sastoji iz više ili manje guste mase i šupljina odnosno pora. Ovisno o odnosu krutog ili čvrstog prema šupljinama ili porama te međusobnom povezivanju krupnozrnatog agregata s malterom rezultirat će se vezivni sustav određene čvrstoće.

U praksi čvrstoća betona može se odrediti na više različitih načina pri čemu se mogu koristiti i različite metode, kao što su razarne metode i bezrazarne metode.

Razarne metode određivanja čvrstoće betona koriste uzorke bilo pripremljene i njegovane pod točno definiranim uvjetima prema standardu, bilo uzorke izvađene iz već gotovih objekata koji su hidratizirali ili "starili" pod uvjetima okoliša, kojima su izloženi tijekom "starenja" ili

hidratacije od početka hidratacije tj. pripreme betona do trenutka kada se podvrgavaju ispitivanju.

Razarne metode karakterizira - razaranje strukture uzorka i neponovljivost mjerenja na istom uzorku.

Bezrazorne metode karakteriziraju mjerenja iz kojih se dobivaju podaci o čvrstoći, a da se uzorak ne dovodi u stanje destrukcije.

Na taj način izbjegnute su poteškoće koje se javljaju pri uzimanju uzoraka za klasičnu razarnu metodu, gdje uzimanje uzoraka može utjecati i na statiku i estetiku objekta. Ove metode su prikladne i pogodne da se jednostavno iz mjerenih vrijednosti može dobiti uvid u stvarne vrijednosti stanja izrađenih betonskih objekata i njihovu uporabnu vrijednost. Kao bezrazorne metode koriste se:

- metoda odskočnog čekića (sklerometar)
- metoda pomoću ultrazvuka

1. 2. 5. 1. 1. STANDARDNE ILI RAZORNE METODE ODREĐIVANJA ČVRSTOĆE BETONSKIH KOMPOZITA

Određivanje čvrstoće nekog betonskog kompozita nakon određenog vremena hidratacije ili "starenja" u definiranim uvjetima njegovanja, najčešće se promatra i mjeri kao tlačna, vlačna te posmična čvrstoća.

ODREĐIVANJE TLAČNE ČVRSTOĆE BETONA

Tlačna čvrstoća betona, koja se definira kao prosječna tlačna sila koja u ispitivanom uzorku betona nakon određenog vremena hidratacije, 3, 7, 28 ili 90 dana, dovodi do loma njegove strukture, određuje se na uzorcima kocke, prizme ili valjka određenih dimenzija prema HRN U.M1.020 .

Betonske kocke su u pravilu brida 20 odnosno 15 cm. Pripremaju se primjenom metalnih kalupa. Ako se beton u metalnom kalupu zbija ručno, puni se u dva sloja, a ukoliko se zbijanje vrši vibriranjem puni se u jednom sloju. Kod ručnog zbijanja koje se provodi ili probijanjem ili nabijanjem, zbijanje se vrši metalnom šipkom. Kod zbijanja vibriranjem, koristi se vibracijska igla. Nakon završenog zbijanja poravna se zidarskom lopaticom gornja površina betona i

ukloni višak betona. Nakon toga uzorak, betonska kocka, odstoji 1 dan (24 sata) u zračnom prostoru kod 20 ± 2.0 °C i uz relativnu vlažnost ne manje od 95%. Tada, nakon 1 dana hidratacije, skida se kalup s betonskog uzorka, i uzorak se potapa u termostatisanu vodu kupelj kod 20 ± 2.0 °C, do trenutka određivanja čvrstoće (3, 7 ili 28 ili 90 dana). Ispitivani uzorak se postavlja između tlačnih ploča prese, tako da svojim glatkim stranama koje su bile u kalupu, naliježe na tlačne ploče prese. Uključi se presa i tlačna sila djeluje okomito na pravac ugrađivanja betona u kalupu kocke. Tlačenje ploha kocke vrši se brzinom 0.6 ± 0.4 N/mm²/s. Vrijednost tlačne sile ili sile na pritisak određuje se primjenom izraza

$$\beta_p = \frac{F}{A_c}$$

gdje je

β_p - tlačna čvrstoća, MPa ili MN/m²

F - ukupna sila pri kojoj je došlo do loma betonskog uzorka

A_c - površina betona (površina plohe) na koju je djelovala tlačna sila

Dakle, vrijednost ukupne tlačne sile pri kojoj je došlo do loma strukture betona preračunava se na vrijednost tlačne sile po jedinici površine i izražava se kao **$\beta_p = \text{MN/m}^2$ ili MPa**.

Ovisno kakvih su dimenzija pripremljene betonske kocke za ispitivanje, tj. kolika je površina ploha kocke (brid 20 cm ili 15 cm) potrebno je stoga izvršiti zadani proračun s obzirom na ukupno opterećenje prilikom mjerenja. Vrijednosti tlačnih čvrstoća koje se dobiju za vrijeme hidratacije od 28 dana predstavljaju i marku betona.

Marka betona je važan podatak za statičke proračune betonskih konstrukcija, odnosno stupanj njihove sigurnosti. Prema Normama predviđaju se sljedeće marke betona od MB 100 do MB 600. Za armirani beton klasičnih armiranih konstrukcija najniža marka je MB 150, dok je za prednapregnute armiranobetonske konstrukcije najviša marka MB 300.

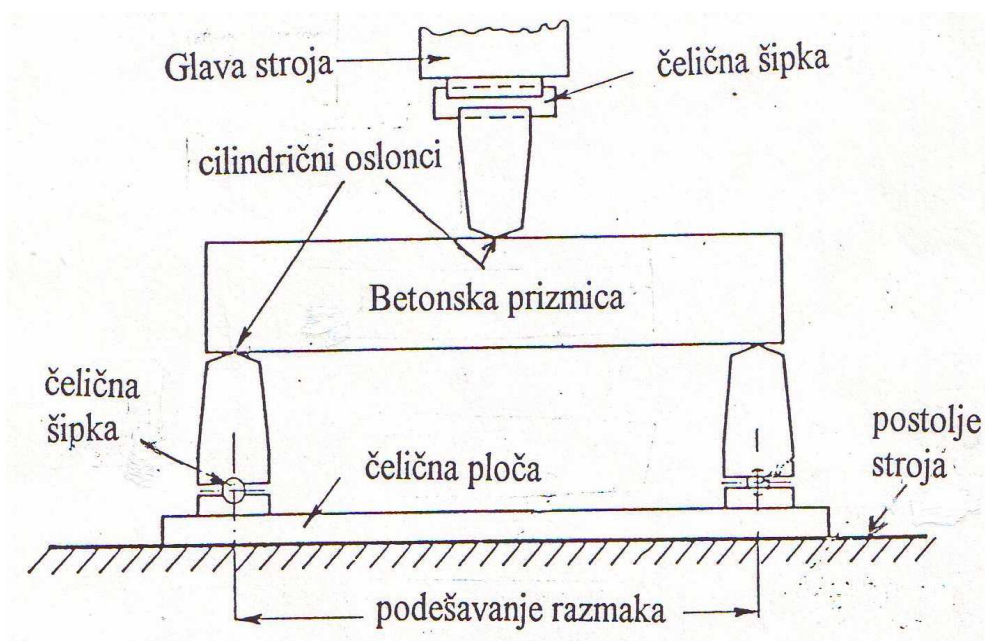
Beton marke MB 100 predviđen je samo za konstrukcije bez armature, a beton marke MB 250 i niže ne smije se koristiti za prednapregnute konstrukcije.

ZADATAK

U pogonu proizvodnje, laboratoriju za kontrolu i primjenu betona, na uzorcima betonskih kocki, odrediti tlačne čvrstoće betona za 3, 7, 28,... dana hidratacije. Na osnovu dobivenih rezultata i grafičkog prikaza ovisnosti tlačnih čvrstoća o vremenu hidratacije odrediti kakvoću ispitivanih uzoraka betona s osvrtom na dinamiku prirasta odnosno razvoja čvrstoća tijekom hidratacije, vrijednosti iznosa čvrstoća i marke koju zadovoljavaju uzorci ispitivanih betona.

ODREĐIVANJE ČVRSTOĆE BETONA NA ZATEZANJE PRI SAVIJANJU PRIZMI

Ovo određivanje se provodi prema HRN.U.M.1.010. tako da se izrađene prizme $L \times d \times a$, opterećuju tlačnom silom u sredini raspona oslonca samo na jednom mjestu. Potrebno je da sila opterećenja uvijek bude okomita na prizmu i bez ekscentričnosti. Opterećenje se ravnomjerno povećava, kako bi se izbjeglo udarce. Uzorci za ispitivanje pripremaju se i njeguju kao i za određivanje tlačne čvrstoće. Uzorak, ispitivana betonska prizma, nakon određenog vremena hidratacije, se okrene na onu stranu koja joj je glatka (ne gornja zaravnata strana), tj. stranom iz kalupa s kojom se naslanja na oslonce prese. Dio uređaja (prese) za prijenos opterećenja dovede se u dodir s prizmom, i vrši kontinuirano opterećenje do loma prizme, kao na sl. 25.



Sl. 25. Shematski prikaz određivanja čvrstoće betona na zatezanje pri savijanju

Dimenzije uzoraka betonskih prizmica za ispitivanje mogu biti:

$$L \times d \times d,$$

gdje je:

$$L = 100, 150, 200, 250 \text{ i } 300 \text{ mm, pri čemu je } L = 4d \text{ ili } 5d.$$

Čvrstoća na zatezanje pri savijanju do loma određuje se iz izraza:

$$\beta_s = \frac{3 \cdot P \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

gdje je:

β_s - čvrstoća na zatezanje pri savijanju do loma, MPa

P - maksimalno opterećenje (ukupna sila) na stroju, presi za ispitivanje, N

b - prosječna širina ispitivanog uzorka, cm

h - prosječna visina uzorka, cm

l - razmak oslonaca ispod ispitivanog uzorka, cm

Vrijednost čvrstoće na zatezanje do loma prizmice izračunate prema zadanom izrazu, zaokružuje se na iznos od 0.5 MPa.

Dijelovi prelomljene prizme mogu se koristiti za određivanje tlačne čvrstoće betona, kao i betonske kocke pripremljene za tu namjenu.

ZADATAK

U pogonu proizvodnje, laboratoriju za kontrolu i primjenu betona, na uzorcima betonskih prizmica odrediti čvrstoću betona na savijanje za 3, 7, 28,... dana hidratacije. Na osnovu dobivenih rezultata i grafičkog prikaza ovisnosti čvrstoća pri savijanju o vremenu hidratacije odrediti kakvoću ispitivanih uzoraka betona s osvrtnom na dinamiku prirasta odnosno razvoja vrijednosti čvrstoća na savijanje tijekom hidratacije, vrijednosti iznosa čvrstoća i marke koju zadovoljavaju uzorci ispitivanih betona.

1. 2. 5. 1. 2. BEZRAZORNE METODE ODREĐIVANJA ČVRSTOĆE KOMPOZITNIH MATERIJALA

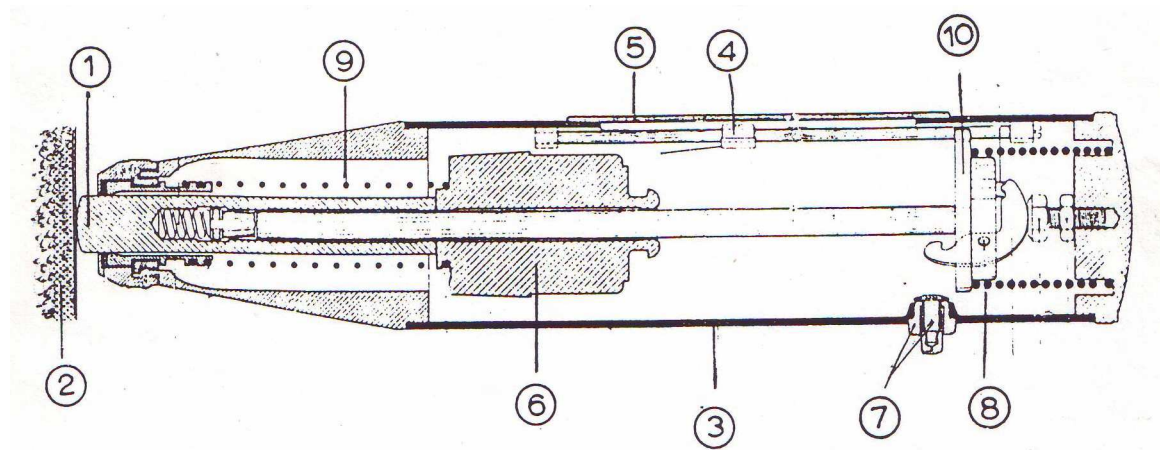
Poteškoće koje se javljaju kod uzimanja i pripreme uzoraka iz betonskih konstrukcija za klasične razorne tehnike ispitivanja navele su istraživače na pokušaj da se ispitivanje betona u betonskoj konstrukciji proved na takav način koji neće niti oštetiti konstrukciju i niti joj nanijeti estetsku manu. Tako su nastali brojni pokušaji određivanja svojstava ugrađenog betona tzv. bezrazornim metodama.

Za primjenu ovih metoda važno je definirati vezu između funkcionalnih ovisnosti fizičkih veličina koje se mjere i karakteristika betona koji se ispituje. Ta funkcionalna ovisnost obično se dobije usporedbom mjerenja i dobivenih veličina na uzorcima pripremljenim i njegovanim u istim uvjetima do trenutka ispitivanja.

Za dobivanje pouzdanih funkcionalnih ovisnosti te potvrdnosti i točnosti dobivenih rezultata bezrazornim metodama potreban je dostatan broj mjerenja, koji će primjenom standardne devijacije dobivenih rezultata odgovoriti, je li primijenjena bezrazorna metoda pouzdana i dostatna za praktičnu primjenu.

ODREĐIVANJE ČVRSTOĆE BETONSKIH KOMPOZITA METODOM SKLEROMETRA ILI ODSKOČNOG ČEKIĆA

Ovo je metoda koju je razradio E.Schmidt i koja se već uvelike primjenjuje, a specifizirana je u njemačkom standardu (DIN 4240.), a nalazi se i u hrvatskim normama za naknadno određivanje kvalitete betona prema standardu (HRN U. M1.048.) Odskočni čekić ili sklerometar "Schmidt" koristi se za određivanje kakvoće betona i drugih građevinskih kompozitnih materijala. Njegovom uporabom ne dolazi do razaranja ispitivanom materijala. Sklerometar mjeri tvrdoću morta koja izravno ovisi o kompresivnoj snazi materijala koji se ispituje. Samo mjerenje i ispitivanje zasniva se na principu "odskoka" pri udaru elastične mase na neku ravnu površinu. Kod mjerenja os "sklerometra" mora biti okomito usmjerena na površinu ispitivanog betona, jer svako odstupanje od okomitosti ima utjecaja na "odskočni broj". Taj je efekt posljedica gravitacijske sile na masu čekića. Zbog toga će odskočni broj biti manji kada se ispituje čvrstoća gornje površine neke ploče u odnosu na donju površinu. Shema uređaja, "sklerometra", prikazana je na sl. 26.

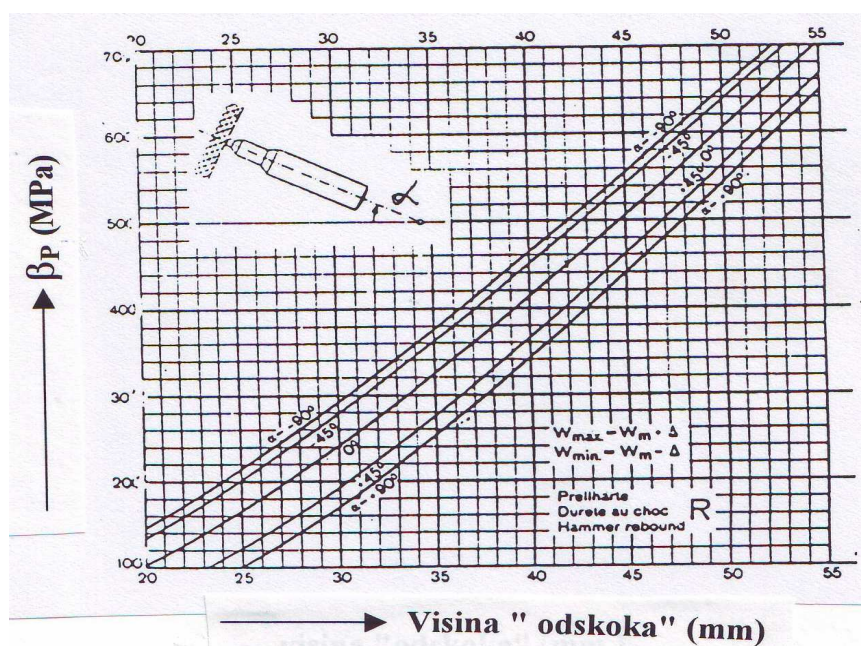


- 1 - udarni čekić, 2 - beton, 3 - cijevno kućište, 4 - jahač, 5 - skala, 6 - odskočna masa,
7 - uređaj (dugme) za okidanje, 8 - opruga, 9 - opruga, 10 - držač

Sl. 26. Shematski prikaz "sklerometra" s osnovnim dijelovima

Ispitivanjem "sklerometrom" određuje se tvrdoća betonske površine, pa da bi se odskočni broj primijenio za procjenu kakvoće betona i njegove čvrstoće, potrebno je da "odskočni broj" na svim ispitivanim mjestima dostiže vrijednost za koje je utvrđena i odgovarajuća čvrstoća. Ova mjerenja pomažu da se procijeni je li tijekom procesa hidratacije cementa u betonu bilo poremećaja zbog kojih je očvršćavanje ometano i nije postignut dovoljan stupanj stvrdnjavanja (djelovanje niskih temperatura odnosno leda), te da se ocijeni može li se demontirati skela i konstrukcija predati u uporabu. Ovaj način ispitivanja je veoma koristan i zbog toga što daje sliku o ujednačenosti ili neujednačenosti kakvoće betona u čitavoj konstrukciji kao cjelini ili njenim pojedinim dijelovima. Stvarna čvrstoća betona s kojom se uspoređuju dobiveni rezultati mora biti određena standardnom metodom.

Primjena sklerometra omogućuje da se s relativno visokom točnošću odredi tlačna čvrstoća betona. Relacija koja je ovdje aktualna svodi se na to da većoj vrijednosti odskoka odgovara veća površinska tvrdoća, a njoj opet veća čvrstoća i obrnuto. Sklerometar se koristi tako da se čekić aparata (1) okomito prisloni na površinu ispitivanog betona i pritiskom ruke na suprotnoj strani aparata izvrši aktiviranje zbijene opruge koja daje potisnu silu udarnoj masi (6) koja djelovanjem opruge (9) udara u udarni čekić (1) i odskače na suprotnu stranu. Ovaj odskok se "fiksira", zaustavi pomoću jahača (4), na skali (5) koja se nalazi na vanjskoj strani uređaja. Na osnovu registriranog odskoka na skali (5) i baždarnih dijagrama prikazanih na samoj aparaturi (sl. 27.), kao ovisnost čvrstoće, MPa, o visini odskoka, h, (mm) odredi se vrijednost čvrstoće betona.



Sl. 27. Ovisnost visine "odskoka" o čvrstoći betona kod primjene sklerometra

Veličina odskoka, koja se očitava pomoću jahača (4), koji se kreće duž skale (5), je uvjetna arbitralna veličina, koja ovisi i o tvrdoći ispitivanog betona i potisnoj energiji opruge (starost, te zamor opruge, njena jačina) i o veličini pokretne mase. Zbog toga za ispravno korištenje "sklerometra" isti se mora povremeno baždari.

ZADATAK

U pogonu proizvodnje, laboratoriju za kontrolu i primjenu betona, pomoću " sklerometra" na uzorcima u obliku kocke odrediti tlačnu čvrstoću betona za 3, 7, 28,... dana hidratacije. Na osnovu dobivenih rezultata i grafičkog prikaza ovisnosti čvrstoće o vremenu hidratacije, odrediti kakvoću ispitivanih uzoraka betona s osvrtnom na dinamiku prirasta odnosno razvoja čvrstoća tijekom hidratacije, vrijednosti iznosa čvrstoće i marke koju zadovoljavaju uzorci ispitivanih betona. Usporediti dobivene rezultate "sklerometriranja" s rezultatima određivanja tlačne čvrstoće lomljenjem kocki na presi za određivanje čvrstoće betona. Izvesti zaključak

ODREĐIVANJE ČVRSTOĆE KOMPOZITNIH MATERIJALA ULTRAZVUČNOM METODOM

Primjena ultrazvuka u području ispitivanja cementnih kompozitnih materijala, posebice betona zasniva se na brzini širenja longitudinalnog valnog impulsa kroz betonsku masu. Brzina širenja, valnog impulsa kroz materijal ovisi o gustoći toga materijala i što je gustoća veća i brzina je veća. Ako gustoća betona opada, npr. zbog povećanog V/C-faktora onda i njegova čvrstoća opada, pa tako i brzina širenja valnog impulsa će opadati.

Stoga se ultrazvučna metoda može koristiti, osim za određivanje čvrstoće betona i za određivanje volumne mase, kompaktnosti, otpornosti na niske temperature ili djelovanje leda, određivanje statičkog i dinamičkog modula elastičnosti i dr.

Brzina širenja ultrazvučnog vala ne mjeri se izravno, već se izračunava iz vremena koje je potrebno da zadani impuls prijeđe određeni definirani razmak. Na ovaj način moguće je ispitivati betonske elemente debljine od 0.10 do čak 15 m.

Frekvencija ultrazvučnog impulsa može se birati po volji, a što je frekvencija viša rasipanje od pravca u kojem se impuls usmjerava je manje, čime se primijenjena energija pojačava.

U praksi, kod određivanja čvrstoće betona najčešće se koriste predajnici ultrazvučnih impulsa frekvencije ili učestalosti 50 - 150 kHz. Kako je brzina prolaza ultrazvučnog vala kroz kompozitni materijal frekvencija volumne mase to u slučaju betona ova brzina varira u

širokim granicama vrijednosti i to od 2000 - 5000 m/s. Smatra se da je donja granica brzine širenja ultrazvučnog impulsa od 3500 m/s donja granica brzine za kvalitetne betone.

U općem slučaju čvrstoća betona je funkcija njegove gustoće, odnosno kompaktnosti i volumne mase, tj. što je gustoća i kompaktnost veća veća je i čvrstoća. Ovo vrijedi ukoliko je i adhezija između zrna agregata i cementnog gela ili cementnog kamena zadovoljavajuća.

Za primjenu ultrazvučne metode za određivanje čvrstoće betona potrebno je da postoji ovisnost čvrstoće o brzini širenja ultrazvučnog impulsa kroz beton i da se ta ovisnost može prikazati kao:

$$\beta_p = \beta_p(v)$$

gdje je:

v - brzina ultrazvučnog impulsa

Oblik funkcije $\beta_p = \beta_p(v)$ određuje se na osnovu konkretnih eksperimentalnih podataka pri čemu se ova funkcija može prikazati kao:

$$\beta_p = A \cdot v^2 + B \cdot v + C$$

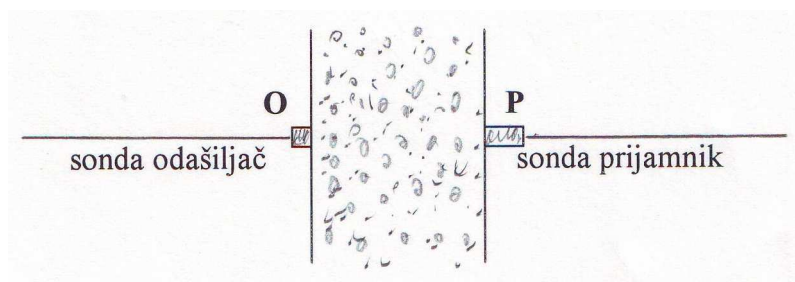
$$\beta_p = A \cdot v^B$$

$$\beta_p = A \cdot e^{Bv}$$

$$\beta_p = A \cdot v^4$$

Vrijednosti koeficijenata A , B i C određuju se na osnovu uvjeta optimalne suglasnosti analitičkih i eksperimentalnih vrijednosti za zadane funkcionalne ovisnosti.

Određivanje brzine širenja ultrazvučnog impulsa vrši se izračunavanjem iz vremena koje je potrebno da ultrazvučni impuls prijeđe određeni definirani put kroz ispitivani materijal. Kada se brzina širenja ultrazvučnog signala koristi za određivanje čvrstoće betona, mjerenja vremena prolaska toga signala kroz beton izvode se samo na način, da su obje sonde i sonda odašiljača ultrazvučnog signala i sonda prijamnika ultrazvučnog signala usmjerene jedna prema drugoj kao na slici 28.



Sl. 28. Položaj sonde prijamnika i odašiljača kod određivanja čvrstoće betona ultrazvučnom metodom

U tom slučaju je brzina ultrazvučnog impulsa (signala), v_{uz} , može izračunati kao:

$$v_{uz} = \frac{L}{t}$$

gdje je:

L - put prolaska ultrazvučnog signala kroz beton, tj. debljina ili duljina zida stijenke betona

t - vrijeme prolaska ultrazvučnog signala

Uređaj za određivanje čvrstoće betonu kao kompozitnom materijalu ultrazvučnom metodom sastoji se iz generatora ultrazvuka ili sonde ("resewer-a") odašiljača, odnosno sonde ("resewer-a") prijamnika te pojačala električnih impulsa i mjerača vremena. Uređaj mjeri vrijeme od trenutka kada ultrazvučni impuls izlazi iz odašiljača pa do trenutka kada isti dopiyeva do prijamnika. Izmjereno vrijeme se može prikazati kao brojčana vrijednost na ekranu uređaja ili na drugi način, što ovisi o izvedbi ultrazvučnog uređaja.

Svaki uređaj koji će se se koristiti za spomenute svrhe treba zadovoljavati:

- vrijeme ulaznog impulsa kojim se pobuđuje odašiljač mora biti kraće od 1/4 perioda rezonantne frekvencije
- uređaj mora omogućavati mjerenje vremena s točnošću $\pm 1\%$ u području od 20 μ s do 1 ms
- uređaj mora imati sustav za kontrolu točnosti mjerenja vremena, kojim se prije svakog mjerenja kontrolira ta točnost (kalibracijski uređaj isporučuje se obvezno s uređajem)
- za različite debljine betona uređaj ima različite sonde, čije vlastite frekvencije moraju zadovoljiti uvjet određen nejednadžbom

$$f_0 \geq \frac{7000}{a}$$

gdje je:

a - debljina betona, mm

f_0 - vlastita frekvencija uređaja, kHz

Razmak između sonde, ili put prolaska ultrazvučnog signala treba biti točno izmjeren s dopuštenim odstupanjem u granicama $\pm 1\%$, a brzina prolaza ultrazvučnog signala kroz beton s točnošću u granicama $\pm 2\%$.

Kalibracijska krivulja koja pokazuje ovisnost tlačne čvrstoće u funkciji brzine ultrazvuka određuje se najčešće iz jednadžbe:

$$\beta_{p(\text{rač.})} = A \cdot e^{Bv}$$

gdje je:

$\beta_{p(\text{rač.})}$ - tlačna čvrstoća određena računski, MPa

v - brzina ultrazvuka, km/s

A - konstanta, MPa

B - konstanta, s/km

Za baždarenje ili kalibraciju koriste se serije uzoraka u obliku kocke na kojima se vrše ultrazvučna mjerenja, a nakon toga kocke se lome standardnom metodom pomoću prese i određuje im se vrijednost tlačne čvrstoće. Iz tako dobivenih podataka izračunavaju se vrijednosti A i B.

Ako kod ispitivanja betona nisu pristupačne njegove obje strane tada se brzina širenja ultrazvučnog impulsa može mjeriti i na putu koji je paralelan sa slobodnom betonskom površinom. U tom slučaju detektori uređaja (pretvarači - sonde) jedan kao odašiljač, a drugi kao prijamnik postavljaju se na određeni razmak jedan od drugoga. Ovim načinom mjerenja opada točnost mjerenja, ali se ipak dobivaju informacije o kakvoći betona i njegovoj strukturi te kompaktnosti. Bolji rezultati i procjena svojstava betona dobit će se ako se jedna od sondi pretvarača (npr., sonda - odašiljač) postavi na kraj betonskog zida tj. njegovo "čelo", tada ultrazvučni signal više prolazi i masom betona i daje potpuniju sliku kakvoće kako reoloških tako i tehnoloških svojstava betonske konstrukcije.

Ultrazvučna ispitivanja služe kao sredstvo kontrole kakvoće betona uz pretpostavku da su ispitivani betoni iste vrste. U tom slučaju može se lako ustanoviti utjecaj i promjena V/C-faktora, koji za posljedicu ima veću ili manju gustoću odnosno čvrstoću.

Kako na brzinu širenja ultrazvučnog impulsa kroz beton utječe i sam agregat sa svojim svojstvima, zatim sadržaj i statistička raspodjela agregata u betonu, može na onda na osnovu brzine širenja ultrazvučnog impulsa napraviti procjenu kakvoće toga betona prema tablici 5.

Tablica 5. Klasifikacija kakvoće betona prema brzini širenja ultrazvučnog impulsa

Brzina širenja UZ, km/s	Kakvoća betona
> 4.5	izvrstan
3.5 - 4.5	dobar
3.0 - 3.5	sumnjiv
2.0 - 3.0	loš
< 2.0	sasvim loš

Na brzinu ultrazvučnog impulsa kroz betonsku masu utječe i vlažnost betona. Vlažniji beton ima veću brzinu širenja ultrazvučnog impulsa u odnosu na suhi beton, za oko 2%.

Isto tako na brzinu širenja ultrazvučnog impulsa svakako ima utjecaja i metalna armaturna mreža u masi betona. Iz tih razloga potrebno je da se mjerna mjesta mjernih sonde-pretvarača postave što dalje od "armature". U cilju određivanja položaja armature u betonskoj konstrukciji koristi se posebne uređaje, pahometre, koji na osnovu gustoće polja elektromagnetskog toka definiraju položaj i mjesto metalne armature u konstrukciji, čime se kod ultrazvučnog mjerenja može zaobići ta mjesta i točnost mjerenja svesti u tolerantne granice.

ZADATAK

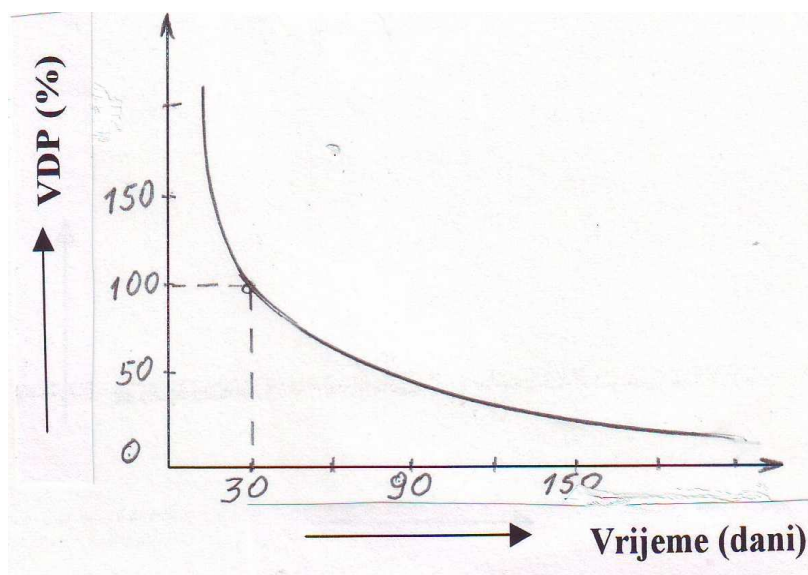
U pogonu proizvodnje, laboratoriju za kontrolu i primjenu betona, pomoću "ultrazvuka" na uzorcima u obliku kocke odrediti tlačnu čvrstoću betona za 3, 7, 28,... dana hidratacije. Na osnovu dobivenih rezultata i grafičkog prikaza ovisnosti čvrstoće o vremenu hidratacije, odrediti kakvoću ispitivanih uzoraka betona s osvrtnom na dinamiku prirasta odnosno razvoja čvrstoća tijekom hidratacije, vrijednosti iznosa čvrstoće te kompaktnost i marke koju zadovoljavaju uzorci ispitivanih betona. Usporediti dobivene rezultate "ultrazvučne metode" s rezultatima određivanja tlačne čvrstoće lomljenjem kocki na presi za određivanje čvrstoće betona. Izvesti zaključak

1.2.5.2. ODREĐIVANJE VODONEPROPUSNOSTI BETONA

Vodonepropusnost betona kao svojstvo betona da se pri određenom tlaku vode suprostavi njenom prodiranju u njega određuje se prema standardu (HRN U.M1.015).

Postupak ispitivanja provodi se tlačenjem vode kroz za ispitivanje pripremljene uzorke betona određene starosti (28 dana i više), tako što se tlak vode povećava svakih 8 sati za 1 bar i prati vrijeme kada kroz kapilarni sustav betona voda probije na vrh uzorka.

S obzirom da poroznost betona ovisi o stupnju hidratacije, to će i vodopropusnost ovisiti o procesu hidratacije i strukturi te popunjenosti kapilarnog sustava produktima hidratacije, odnosno o starosti betona. Što je beton stariji, stupanj hidratacije biti će veći, a popunjenost kapilarnog sustava produktima hidratacije također veća, posljedica čega je smanjena poroznost i smanjena vodopropusnost. Ovisnost vodopropusnosti o starosti betona može se grafički prikazati funkcijom $VDP = f(t)$, kao na slici 29., gdje je; **VDP** - vodonepropusnost, %, a **t** - vrijeme, dani



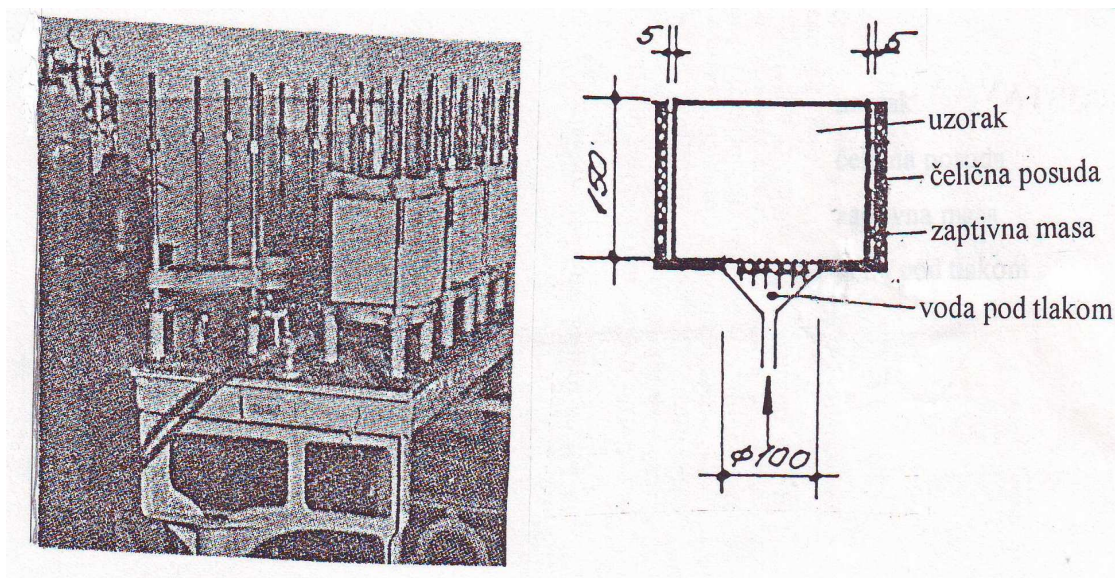
Sl. 29. Ovisnost vodonepropusnosti betona o vremenu hidratacije ili "starosti" betona

Uzorci za ispitivanje su ili valjci promjera i visine 150 mm ili prizme dimenzija **200 mm x 200 mm x 150 mm**, izrađeni od svježeg betona ili uzorci izrađeni iz betonskih konstrukcija (starost betona minimalno 28 dana).

Za ispitivanje vodonepropusnosti potrebno je šest uzoraka spomenutih dimenzija za marke B-4, B - 6, B - 8 i B - 12, te tri uzorka za marku B - 2. Brojke 2, 4, 6 , 8 i 12 u oznaci marke vodonepropusnosti označavaju tlakove tlačenja vode izražene u barima, koje beton mora da zadovolji prema ovom standardu. Za marke vodonepropusnosti betona B - 4, B - 6, B - 8 i B - 12, na gornjoj površini ispitivanih pet od šest uzoraka ne smije se zapaziti pojava kapi vode, s tim da je prvu nižu marku zadovoljilo svih šest uzoraka. Za marku vodonepropusnosti betona B - 2, na gornjoj površini sva tri uzorka ne smije se zapaziti pojava vodenih kapi.

Marka vodonepropusnosti betona propisuje se projektom za svaki objekt, odnosno njegov konstrukcijski element, ako je vodonepropusnost jedan od uvjeta kakvoće koju primijenjeni beton mora zadovoljavati.

Uređaj za ispitivanje vodonepropusnosti prikazan je na sl.30., uz shemu osnovnog dijela toga uređaja " držača uzorka", koji se sastoji iz čelične posude u koju se postavlja uzorak. Gornja površina uzorka je slobodna, dok se na donjoj kroz koju će se tlačiti voda određenim tlakom u promjeru kruga 100 mm ohrapavi. Tako pripremljeni uzorak postavlja se u uređaj ili metalnu posudu, a bočne strane se zaštite na vodonepropusnost premazivanjem vodootpornim premazom ili zaliju vodonepropusnom zaptivnom masom. Donja strana uzorka, osim ohrapavljenog dijela također se štiti premazom ili zaptivnom masom odnosno gumenim zaptivačem.



Sl. 30. Uređaj za određivanje vodonepropusnosti betona sa shemom "držača uzorka"

Tjedan dana (7 dana) prije ispitivanja uzorke se (ako su njegovani pod vodom, nakon brisanja) unosi u prostoriju za ispitivanje u kojoj je temperatura $t = 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ i relativna vlažnost $65 \pm 5\%$.

Priprema uređaja sastoji se u provjeravanju ispravnosti manometra i ventila, odnosno cjelokupnog uređaja. Nakon provjere ispravnosti uređaja i postavljanja ispitivanih uzoraka, ispitivanje započinje djelovanjem vode pod tlakom od 1 bara, zatim se poslije svakih 8 sati tlačenja povećava tlak vode za po 1 bar (tolerancija vrijednosti tlaka $\pm 0,2$ bara maksimalno). Mjerene se izvodi sve dotle dok se na površini uzorka ne pojave kapi vode, odnosno vlaga. Ako se tijekom ispitivanja na gornjoj površini nekog od 6 uzoraka pojave kapi vode, treba zapisati taj tlak i vrijeme kada je registrirana ta pojava.

Vrijednost tlaka i vrijeme pojave vodenih kapi na vrhu uzorka, definiraju vodonepropusnost ispitivanog betona.

Po završetku ispitivanja uzorci se vade iz uređaja za određivanje vodonepropusnosti, lome po izvodnicama (tlačenjem presom preko metalnih šipki na sredinama tlačnih ploha) čime se na prelomnoj površini jasno uočava dubina odnosno visina kvašenja ili prodora vode. Ova veličina također može se uzeti kao mjerilo vodonepropusnosti betona.

Određivanje vodonepropusnosti jednostavnije se provodi prema njemačkom standardu, DIN pri čemu se kroz ispitivane uzorke betona tlači voda pod određenim tlakom određeno vrijeme i nakon toga se uzorci lome tlačenjem preko metalnih šipki na sredinama tlačnih ploha. Visina kvašenja odnosno dubina prodora vode koja se jasno uočava na prelomnim plohama uzorka daje mjeru vodopropusnosti odnosno vodonepropusnosti betona.

ZADATAK

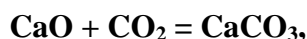
U pogonu proizvodnje, laboratoriju za kontrolu i primjenu betona, odrediti vodopropusnost ispitivanih uzoraka betona sa i bez dodatka aditiva kod pojedinih marki betona. Na osnovu dobivenih rezultata dati osvrt na kakvoću ispitivanih uzoraka betona s obzirom na njihovu vodonepropusnost.

III. NEHIDRAULIČNA MINERALNA VEZIVA

1. VAPNO I VAPNENI VEZIVNI MATERIJALI

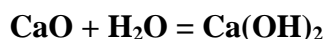
1.1. GRAĐEVNO VAPNO

Građevno vapno predstavlja izrazito zračno ili nehidraulično vezivo, koje svoja vezivna svojstva iskazuje realizacijom uvjeta za provedbu reakcije;

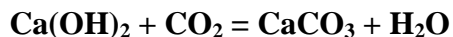


a koja se realizira u dva stupnja.

U prvom stupnju koji se događa kod pripreme hidratiziranog vapna kao Ca(OH)_2 ili kod pripreme samog zračnog veziva s anhidridnim CaO i reakcijom s vodom u mješavini vapno-voda-agregat odvija se reakcija koja se može prikazati kao



U drugom stupnju vremenski proces vezivanja odvija se reakcijom



Po svom kemijskom sastavu građevno vapno se uglavnom sastoji iz CaO .

Dobiva se zagrijavanjem odnosno pečenjem kao produkt termičke disocijacije dovoljno čistih vapnenaca (95-99% CaCO_3), kod visoke temperature, ali koja je niža od temperature kod koje se dešava proces sintriranja (1000 - 1300 °C).

Građevno vapno kao vezivni materijal može se podijeliti na dvije osnovne grupe i to:

- živo vapno, CaO i
- hidratizirano vapno, Ca(OH)_2

Živo vapno, CaO, može biti u komadastom obliku ili obliku praha, a hidratizirano vapno, koje se često naziva i gašeno vapno može biti u obliku praha, vapnene paste ili tijesta.

Samo vapno, kao industrijski proizvod uglavnom sadrži CaO. Ono se osim kao vezivo (građevno vapno) često koristi kao jedna od najjeftinijih kemikalija i za druge industrijske i ine svrhe.

Osnovna sirovina za proizvodnju vapna je prirodni kamen, vapnenac, koji je po svom kemijskom sastavu CaCO_3 , sa sadržajem iznad 90 mas.% CaCO_3 , a samo u neznatnim količinama sadrži primjese kao onečišćenja. Kao onečišćenja u vapnencu često se nalaze oksidi željeza, silicija i aluminija. Vapnenac je jedna od najrasprostranjenijih karbonatnih stijena u prirodi. Uglavnom je organskog podrijetla. Javlja se u svim geološkim formacijama. Ovisno o prisutnim primjesama vapnenac može biti i različito obojen tj. može biti bijel, žućkast, žut, sivkast, siv, smeđ do crn.

Prema sadržaju primjesa razlikuju se dolomitni vapnenci koji kao primjese sadrže dolomite, zatim vapnenci koji sadrže lapore, glinu, pijesak, itd.

Za proizvodnju vapna koriste se što je moguće čistiji vapnenci. Sirovina se po pravilu eksploatira u otvorenim kamenolomima s dnevnim kopom. Priprema sirovine sastoji se u usitnjavanju na određenu veličinu komada ili zrna pomoću drobilica odnosno mljevenja u čeličnim mlinovima, što ovisi o primjeni peći za kalcinaciju . U slučaju prisutnih onečišćenja kao što su gline usitnjeni vapnenac se ispire vodom, a zatim se klasira prosijavanjem. Vapnenac se peče u različitim vrstama peći, kod temperature 1000° do 1300°C . Peći mogu biti izvedene kao vertikalne, šahtne ili rotacijske peći. Sadašnja suvremena tehnologija u najvećem broju tehnoloških postupaka koristi vertikalne peći.

Živo vapno, CaO, dobiva se prženjem kamena vapnenca do potpune disocijacije, odnosno do potpunog razlaganja i uklanjanja CO_2 .

Reakcija dobivanja vapna može se jednostavno prikazati jednadžbom:



Ovaj proces termičke disocijacije karbonata odvija se pod određenim uvjetima temperature i tlaka. Prema zakonu o djelovanju masa, konstanta ravnoteže može se prikazati kao

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

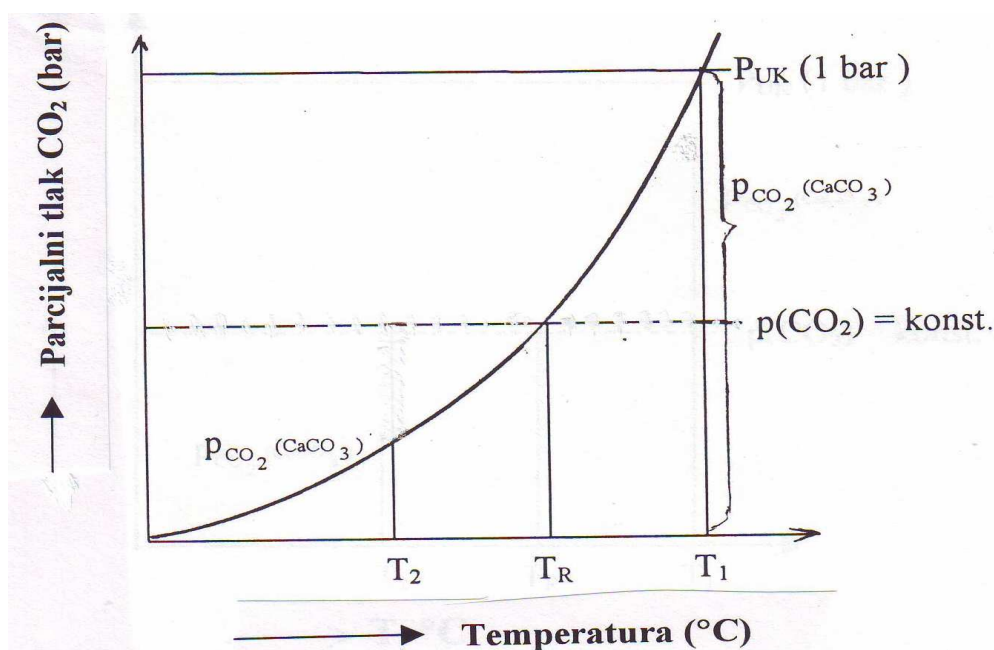
Kako svakoj temperaturi odgovara točno određeni ravnotežni tlak, p_{CO_2} , koji se naziva i napon disocijacije karbonata, to je i

$$K_p = f(T).$$

Monovarijantnost sustava govori da ravnotežni tlak CO_2 zavisi samo o temperaturi, što se može izraziti kao

$$p_{\text{CO}_2} = f(T)$$

Kod 910°C ovaj tlak ravnoteže postiže vrijednost 0.101 MPa (1 bar). Zbog toga se kod proizvodnje vapna mora temperatura u peći održavati iznad 910 °C, kako bi p_{CO_2} bio veći od vanjskog atmosferskog tlaka koji iznosi 1 bar i kako bi se CaCO_3 razlagao na produkte. Kako se tehnološki procesi proizvodnje CaO mogu izvoditi i izvode se pod određenim uvjetima sastava i tlaka atmosfere u peći, to se koristeći dijagram $p_{\text{CO}_2}(\text{CaCO}_3) - t$ može naći temperatura i sastav plina pri kojima je moguća disocijacija. Proces termičke disocijacije i ishod ravnoteže kod takvih zadanih uvjeta gdje je $p_{\text{CO}_2} = \text{konst.}$ prikazan je grafički na sl.31.



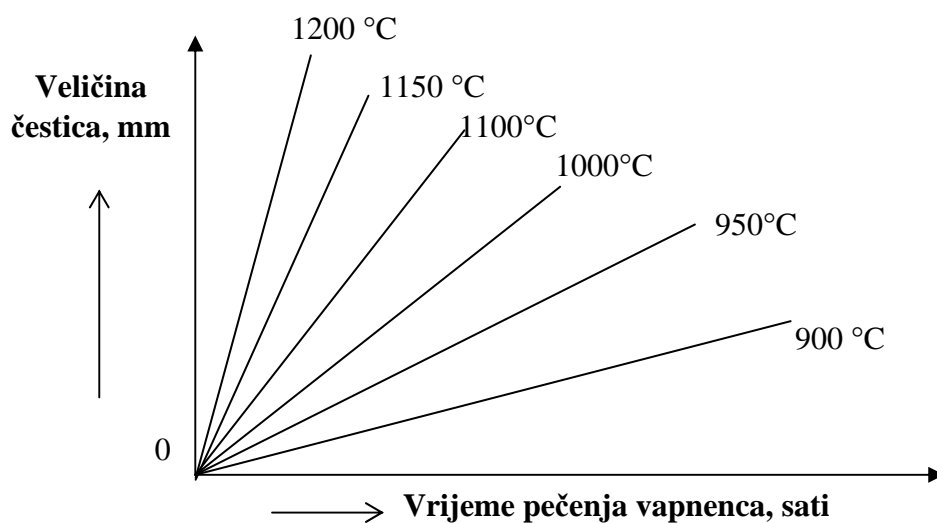
Sl. 31. Ovisnost napona disocijacije karbonata o temperaturi

Za slučaj da je $P_{\text{UK}} = 1 \text{ bar}$ (0.1 MPa), temperatura termičkog razlaganja vapnenca, kao CaCO_3 , tj. T_{KV} , iznosi 910 °C. U praksi ova temperatura se održava na znatno višem iznosu (1000 - 1200 °C) i disocijacija kod ovih temperatura odvija se znatno brže nego što bi se odvijala da je temperatura u peći 910 °C.

Niske temperature uvjetuju dobivanje slabo pečenog vapna, a previsoke opet uvjetuju dobivanje tzv. "mrtvo pečenog" vapna koje se teško gasi. I upravo najbolji kvalitet vapna dobiva se kod temperatura 1000-1200°C.

Na pravilno odvijanje procesa i visinu temperature kod koje će se proizvoditi kvalitetno vapno utječu i dimenzije sirovog vapnenca koji ulazi u peć. Ukoliko su komadi vapnenca veći, proces pečenja mora dulje trajati, odnosno temperatura u peći mora biti veća. Ovo se može

prikazati grafički kao na slici 32., gdje se vidi ovisnost vremena pečenja o veličini čestica (komada) vapnenca:



Sl. 32. Utjecaj veličine čestica (dimenzija) vapnenca na vrijeme pečenja

Temperatura u peći, te vrijeme pečenja s obzirom na dimenzije zrna vapnenca, tj. granulometrijski sastav mogu se regulirati primjenom uvjeta rada (vakuum). Osim granulometrijskog sastava i kemijski sastav sirovine utječe na uspješnost (ekonomičnost) te kakvoću dobivenog vapna. Ukoliko vapnenac sadrži manje količine gline ona neće bitno utjecati na njegovu kakvoću, ako pak vapnenac sadrži više gline onda se govori o glinastim vapnencima koji prelaze u lapore ili tupinu kod kojih je iznos glinastih tvari i do 25 mas.%, pa i dobiveni produkt više nije živo vapno, CaO , već hidraulično vezivo sa svojstvima cementa. Ukoliko sadržaj nečistoća ne prelazi 4 mas.%, dobiva se uz uvjete normalnog pečenja tzv. masno vapno, koje ima izgled bijelih nepravilnih komada i koje naglo upija vodu zagrijevajući se i raspadajući u fini bijeli prah sastava Ca(OH)_2 , tj. hidratizirano ili gašeno vapno, koje dodatkom daljnjih količina vode prelazi u vapnenu pastu ili vapneno tijesto.

Ukoliko vapnenac sadrži 5 - 6 mas.% gline dobiva se tzv. "mršavo" ili posno vapno, a iz vapnenca sa još više gline 6 - 22 mas.% dobiva se tzv. "hidraulično" vapno. Prisutne primjese također utječu i na temperaturu disocijacije vapnenca. Izvjesne primjese djeluju tako da snižavaju temperaturu razlaganja, kao npr. SiO_2 . Teoretsko objašnjenje ove pojave vezano je s kemijskim reakcijama i površinskim pojavama.

Osim primjesa kao što su glinene tvari ovisno o primjeni vapna, na sirovinu, a to je vapnenac postavljaju se i drugi određeni uvjeti u pogledu iznosa pojedinih primjesa kao što su: P_2O_5 , MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 itd. o čemu treba posebno voditi računa, kako bi proizvedeno vapno zadovoljilo svoju primjenu za određenu namjenu.

1.1.1. FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA ŽIVOG VAPNA

Najvažnija fizikalno-kemijska svojstva živog vapna su:

- kemijski sastav,
- izdašnost,
- sadržaj neugašenih čestica,
- vodovapneni faktor,
- sposobnost zadržavanja vode,
- reaktivnost, i
- čvrstoća

KEMIJSKI SASTAV VAPNA

Kemijski sastav vapna, usko je vezan s kemijskim sastavom sirovine, tj. vapnenca.

Osnovne komponente koje ulaze u sastav vapna su: CaO , MgO , CaSO_4 , SiO_2 , R_2O_3 .

Prema standardu za vapno (HRN B.C8. 040), sastav vapna se izražava u obliku analitičkih podataka, koji pokazuju sadržaj pojedine komponente kao i oblik spoja u kojem se isti nalaze zajedno sa prisutnim primjesama.

IZDAŠNOST VAPNA

Izdašnost vapna predstavlja volumen vapnenog tijesta, gašenog ili hidratiziranog vapna, vapnene paste što se dobije iz 1 kg živog vapna, ako se "gašenje" ili hidratacija izvodi pod uvjetima i na način propisan standardom za ispitivanje vapna, HRN B.C8.042.

Izdašnost vapna izražava se izrazom:

$$I = \frac{V}{G} \quad (\text{dm}^3/\text{kg})$$

gdje je:

V - volumen nastalog hidratiziranog vapna ili vapnene paste, dm^3

G - masa upotrijebljenog živog vapna, kg

Dobro pečena vapna imaju izdašnost 2,5 - 3,5 dm^3/kg . Ispitivanje izdašnosti vapna, ili "rendement" je jednostavno i mnogo svrsishodnije od ispitivanja vapna kemijskom analizom. Što je izdašnost vapna veća, vapno je bolje iskoristljivo, tj. može se dobiti veći volumen vapnenog morta iz iste mase vapna. Ako je vapno nečisto, njegova je izdašnost manja, jer niti SiO_2 povećava i niti R_2O_3 povećava volumen kod gašenja.

Također, ako je vapnenac i bio čist ali nedovoljno pečen opet će izdašnost biti manja, jer ni CaCO_3 ne povećava volumen kod gašenja ili hidratacije. Ako je vapno prepečeno, ono je

slabo aktivno i opet je slaba izdašnost. Prema tome iz probe ispitivanja izdašnosti dobivenog vapna može se zaključiti o kvaliteti sirovine, odnosno kvaliteti izvođenja samog procesa proizvodnje.

SADRŽAJ NEUGAŠENIH ČESTICA

Sadržaj neugašenih čestica, posljedica je prisutnosti primjesa u vapnencu, kao što su oksidi SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 itd. Sadržaj ovih čestica određuje se prema standardu HRN B.C8.042., mokrim prosijavanjem vapnenog tijesta (paste) koja se dobiva "gašenjem" određene mase živog vapna.

VODOVAPNENI FAKTOR

Vodovapneni faktor predstavlja odnos mase vode potrebne za pripremu vapnene paste normalne konzistencije. Vodovapneni faktor je funkcija sadržaja stranih primjesa u vapnu. Što je sadržaj stranih primjesa veći, to je vodovapneni faktor niži. Određuje se prema HRN B.C8.042.

SPOSOBNOST ZADRŽAVANJA VODE

Sposobnost zadržavanja vode je jedno od najvažnijih svojstava vapna. Ukoliko se žele malteri visokih čvrstoća i velike prionljivosti upotrijebljeno vapno mora imati izraženu sposobnost zadržavanja vode. Ovo svojstvo vapno bi moglo izgubiti zbog kapilarnog upijanja vode od strane opeke zida koju se žbuka vapnenim malterom. Određuje se prema standardu HRN B.C8.042., mjerenjem rasprostiranja standardnog vapnenog tijesta ili paste prije i poslije vakumiranja, a izražava se kao:

$$a = \frac{\text{Rasprostiranje poslije vakumiranja} - 100}{\text{Rasprostiranje prije vakumiranja} - 100} \cdot 100$$

Sposobnost zadržavanja vode u uskoj je vezi i sa svojstvom vapna koje se naziva "masnoćom", jer se vapna koja su kategorizirana kao masna vapna pokazuju veliku sposobnost zadržavanja vode.

REAKTIVNOST VAPNA

Reaktivnost vapna je fizikalno-kemijsko svojstvo koje daje podatak o ponašanju vapna pri gašenju. Određuje se pomoću kalorimetra prema standardu HRN B.C8.042. Na taj način, mjerenjem topline hidratacije i brzine oslobađanja topline dobiva se slika o reaktivnosti vapna. Ovo svojstvo je važno kada se donosi odluka o uporabi izvjesnog živog vapna kao polazne sirovine za proizvodnju hidratiziranog vapna.

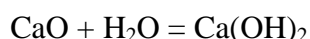
ČVRSTOĆA VAPNENOG MORTA

Čvrstoća vapnenog morta je čvrstoća, koju postižu malteri izrađeni od živog prethodno ugašenog vapna. Određuje se prema standardu HRN B.C8.042. Ona je u pravilu vrlo niska. I što su vapna čistija to je njihova čvrstoća niža. Razlog za ovo leži u činjenici što prisutne primjese u obliku SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 dovode do stvaranja spojeva sa vapnom, a koji se odlikuju znatno većim čvrstoćama od čvrstoća koje postiže čisto vapno, CaO .

1.1.2. METODE ISPITIVANJA FIZIKALNO KEMIJSKIH SVOJSTAVA ŽIVOG VAPNA

ODREĐIVANJE REAKTIVNOSTI VAPNA

Reaktivnost vapna određuje se kalorimetrijskim mjerenjima praćenjem reakcija vapna i vode, kojima se dobiva slika o brzini procesa hidratacije ili gašenja, a koja se može prikazati kao:



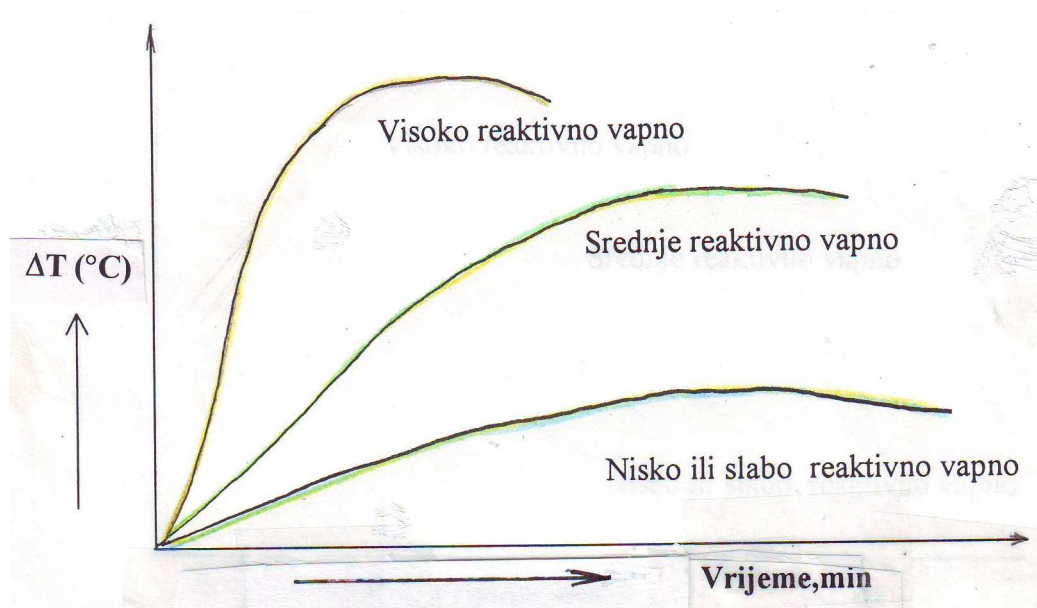
Procesom hidratacije ispitivanog uzorka vapna, CaO , koji se provodi u kalorimetrijskom sustavu s kalorimetrijskom izoliranom Deward-ovom posudom, s dovoljnim viškom vode, te praćenjem promjena temperature tijekom vremena, može se na osnovu dinamike porasta temperature ispitivana vapna klasificirati u nekoliko vrsta kao što su:

- visokoreaktivna vapna
- srednje reaktivna vapna
- nisko ili slabo reaktivna vapna

Visokoreaktivna vapna brzo se hidratiziraju ili gase, to su tzv. meko pečena vapna. Ovu vrstu vapna karakterizira nagla promjena temperature i postizanje maksimuma za kratko vrijeme. Srednje reaktivna vapna hidratiziraju sporije od visokoreaktivnih, porast temperature je umjeren, a maksimalni iznos postižu za relativno duže vrijeme. To su vapna koja su srednje pečena i često se nazivaju i srednjegativnim vapnima. Niskoreaktivna vapna karakterizira spori porast temperature zbog sporog procesa hidratacije i sporog oslobađanja topline reakcijom "gašenja". To su "mrtvo pečena" vapna, koja su dobivena kod viših temperatura tj. u uvjetima gdje je moglo doći i do procesa sinteriranja čestica vapna međusobno ili s česticama primjesa, kao što su SiO_2 . Time su mogli nastati i produkti sinteriranja kao što su Ca-silikati.

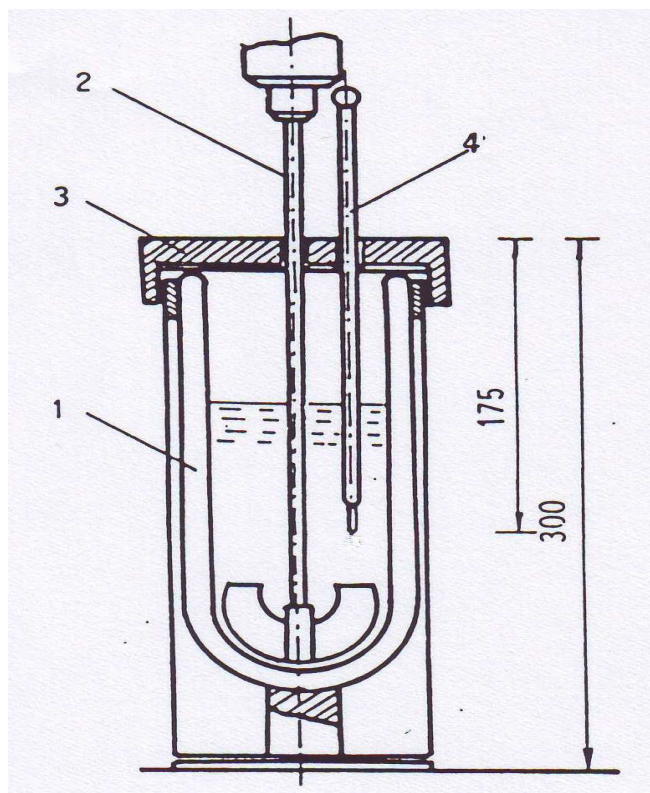
Zbog mogućeg procesa sinteriranja kojega karakterizira dobivanje produkta veće gustoće i smanjenje površine i za očekivati je sporiji proces hidratacije. Zbog niske brzine hidratacije, postizanje maksimalne temperature pri hidrataciji pomiče se prema kasnijim vremenima.

Ako se brzinu hidratacije prikaže kao funkciju promjene temperature u kalorimetrijskom uređaju u ovisnosti o vremenu hidratacije dobit će se dijagram kao na slici 33.



Sl. 33. Ovisnost promjene temperature o vremenu kod hidratacije ili gašenja vapna

Ispitivanje i određivanje reaktivnosti vapna izvodi se prema standardu, (HRN B.C8. 042.), u aparaturi koja je prikazana na sl.34.



Sl. 34. Aparatura za određivanje reaktivnosti vapna

Aparatura se sastoji iz osnovnih dijelova:

- termos posude (Dewarova posuda)
- miješalice
- poklopca termos posude s pokretnim dijelom i
- termometra

U kalorimetar koji se sastoji od termos posude (1), volumena do 1000 cm³, doda se 600 cm³ destilirane vode temperature 20 °C, zatim se njega postavi precizni termometar (4) i miješalo koje se centrira s krilcima na oko 5 mm od dna termos posude. Uključi se miješalice (2), čija je brzina 250 okretaja/min. Poslije uključivanja miješalice temperatura vode u termos posudi treba da je $20 \pm 0,5$ °C. Nakon toga uz miješanje u kalorimetar se doda 150.0 ± 0.5 g uzorka živog vapna, CaO, prethodno termostatisanog kod 20°C. Zatvori se kalorimetar. Uzorak vapna, CaO, treba da je određenog granulometrijskog sastava, tj., da je veličina njegovih čestica u području 0 - 5 mm, zbog čega se vapno mora prosijati na odgovarajuće sito otvora okaca 2 mm. Vapno koje se ispituje na reaktivnost mora biti zaštićeno od vlage i CO₂ iz zraka.

Trenutak dodavanja vapna u reakcijsku posudu s vodom, predstavlja početak hidratacije ili gašenja. Temperatura hidratacije očitava se prvi put poslije 30 s, a zatim svake sljedeće minute, od kako je započela hidratacija.

Kod visoko reaktivnog vapna temperatura se očitava i u kraćim vremenskim razmacima nego što je vrijeme od jedne minute.

Eksperimentalno određivanje i mjerenje reaktivnosti završeno je kada se postigne maksimalna vrijednost temperature u kalorimetru, odnosno kada sljedeća dva očitavanja imaju istu vrijednost ili da je druga manja od prethodne.

Dijagram brzine "gašenja" ili hidratacije vapna, odnosno njegove reaktivnosti dobije se grafičkim prikazom funkcije $T(t) = f(t)$, pri čemu se na apscisu nanosi vrijeme, t , (npr. 1 cm = 1 min.), a na ordinatu temperatura, T , (npr. 1 cm = 2 °C).

Za reaktivna vapna, tj. ona vapna kod kojih je brzina hidratacije ili reaktivnost takva da se pri hidrataciji u kalorimetru postiže temperatura od 60 °C u vremenu do 10 minuta, reaktivnost, R , određuje se iz izraza:

$$R = \frac{\Delta T}{t_{60}},$$

odnosno

$$R = \frac{60 - T_{\text{POČ}}}{t_{60}}$$

tj., konačno

$$R = \frac{60 - 20}{t_{60}} = \frac{40}{t_{60}}$$

gdje je:

R - reaktivnost, (**°C/min**)

T_{POČ} - početna temperatura u kalorimetru, tj temperatura pri kojoj se dodaje vapno u kalorimetar (kako je u opisu postupka rečeno ona iznosi 20 °C), **°C**

t₆₀ - vrijeme izraženo u minutama za koje je postignuta vrijednost temperature u kalorimetru od 60 °C, **min**

Za vapna čijom se hidratacijom u roku do 10 minuta ne postiže temperatura u kalorimetru od 60°C, tj. za manje reaktivna vapna, reaktivnost **R** se određuje iz izraza:

$$R = \frac{T_{10} - T_{POČ}}{10},$$

odnosno

$$R = \frac{T_{10} - 20}{10},$$

gdje je:

T₁₀ - temperatura u kalorimetru postignuta za 10 minuta hidratacije uzorka vapna

Na osnovu provedenih mjerenja te dobivenih rezultata za vrijednost **R** i grafičkih prikaza ovisnosti promjene temperature o vremenu kod hidratacije ili gašenja vapna, daje se mišljenje i zaključak o reaktivnosti pojedinih ispitivanih vrsta ispečenog vapna, koje se analiziralo.

ZADATAK

Odrediti reaktivnost ispitivanih uzoraka vapna:

- dobivenih "pečenjem" kod različitih temperatura, ako je početna sirovina, vapnenac, istog kemijskog i granulometrijskog sastava.
- dobivenih "pečenjem" kod iste temperatura ako je početna sirovina, vapnenac, istog kemijskog sastava, a različite krupnoće, tj. različite veličine zrna

Na osnovu dobivenih rezultata izvršiti razvrstavanje ispitivanih uzoraka vapna prema njihovoj reaktivnosti. Dati osvrt na utjecaj temperature pečenja i veličine čestica na njihovu reaktivnost i dinamiku hidratacije.

2. GIPS I GIPSNI VEZIVNI MATERIJALI

2. 1. GIPS

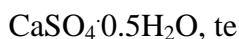
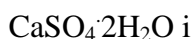
Gips predstavlja nehidraulično anorgansko mineralno vezivo. U graditeljstvu se koristi već od samih početaka ljudske civilizacije. Pokazuje posebna svojstva koja se očituju brzim vezivanjem i očvršćavanjem. Kao mineralna tvar u prirodi je dosta raširena i obično se nalazi u dva kristalna oblika, i to:

- kamen sadrovac ili jednostavno sadra odnosno gips u obliku dihidrata, kao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, i
- anhidrit, CaSO_4

Oba ova kristalna oblika u prirodi se često nalaze zajedno, a kako su po svom fizičkom izgledu vrlo slični, teško ih je i razlikovati. Da bi se dihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i anhidrit, CaSO_4 , međusobno razlikovali i da bi se utvrdilo, radi li se o dihidratu, anhidritu ili njihovoj smjesi, vrši se analiza na sadržaj kristalno vezane vode, žarenjem kod 650°C .

Vezivna svojstva gipsa zasnivaju se na procesu hidratacije i stvaranja dihidrata $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tj. na svojstvima sustava **CaSO_4 - voda** i mogućem stvaranju hidrata.

U ovom reakcijskom sustavu postoje dva hidratna oblika i to:



modifikacije anhidrita, kao što su

α - CaSO_4 , monoklinski, anhidrit I

β - CaSO_4 , rombski, anhidrit II, i

γ - CaSO_4 , heksagonski, anhidrit III.

Od ove tri modifikacije anhidrita u prirodi se nalazi samo anhidrit II ili β - CaSO_4 .

Ako se prirodna sadra, kao dihidrat tj. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podvrgne procesu termičke obrade, tj. zagrijavanju, tada će se u temperaturnom intervalu do 1200°C događati sljedeće transformacije uz nastajanje različitih vrsta CaSO_4 , odnosno gipsa, koji će pokazivati i određena fizikalno-kemijska svojstva, s više ili manje naglašenim svojstvima veziva ili pak bez vezivnih svojstava.

Tako zagrijavanjem:

- do 60°C , dihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gubi samo higroskopnu vlagu, pokazuje topljivost u vodi od 2.0 g/dm^3 , nema vezivna svojstva
- od $107 - 190^\circ\text{C}$, nastaje poluhidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, čija je topljivost u vodi

8 - 10 g/dm³, pokazuje vezivna svojstva i naziva se štukaturnim gipsom. Ovisno o čistoći sirovine i načinu termičke obrade štukaturni gips se može razvrstati u dvije vrste i to: modelarski gips te alabaster.

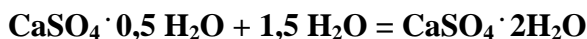
- od 190 - 200 °C, nastaje topljivi anhidrit, CaSO₄, čija je topljivost u vodi veća od topljivosti poluhidrata. Ovako dobiveni CaSO₄, anhidrit, pokazuje vezivna svojstva i vrlo brzo veže. Zbog velike brzine vezanja nepogodan je za praktičnu primjenu u građevinarstvu.
- od 200 - 500 °C, topljivi anhidrit prelazi u anhidrit koji je netopljiv u vodi i gubi vezivna svojstva. Naziva se "mrtvo pečeni" gips ili sadra. (Zbog gubitka vezivnih svojstava, ovako "mrtvo pečeni gips" i ne predstavlja vezivni građevinski materijal.)
- od 650 - 1200 °C, odnosno oko 1000 °C, nastaje smjesa CaSO₄ i CaO, koja ima vezivna svojstva, a naziva se estrih gips. CaO u ovoj smjesi posljedica je procesa termičke disocijacije dijela CaSO₄, prema reakciji:



koja se odvija kod ovako visokih temperatura.

Vezivna svojstva svih vrsta građevinskog gipsa, posljedica su procesa hidratacije, koja se zasniva na sposobnosti ponovnog vezivanja vode i stvaranja dihidrata, tj. CaSO₄·2H₂O.

Hidratacija poluhidrata, CaSO₄ · 0.5H₂O, ili štukaturnog gipsa kao najvažnijeg gipsnog veziva, može se jednostavno prikazati jednadžbom:



Proces je ipak složeniji i odvija se u tri faze, i to:

- prva faza, otapanje u vodi, zasićenje otopine i stvaranje gela, tj. pripremna faza
- druga faza, faza koloidizacije ili vezivanja
- treća faza, očvršćivanje i kristalizacija, što je posljedica orijentacije kristalića i djelovanja kohezijskih sila, pri čemu se voda iz suspenzije troši, a suspenzija postupno prelazi u suhu kristalnu dihidratnu masu, CaSO₄·2H₂O.

Reakcija hidratacije tj. reakcija poluhidrata, CaSO₄·0.5H₂O, s vodom odvija se relativno brzo, pri čemu poluhidrat s vodom u početku stvara "tekuću masu" koja se brzo za cca 10 - 15 minuta transformira i prelazi u krutu, stvrdnutu masu sličnu kamenu. Kroz ovih 10 - 15 minuta štukaturni gips veže i stvrdnjava. Proces stvrdnjavanja završava za približno 7 - 10 dana. U prvom periodu ovog procesa kao pripremnoj fazi, nastali dihidrat koji se stvara reakcijom vezanja vode na poluhidrat, pokazuje određenu topljivost u vodi i to cca 2 g/dm³. Usporedo s procesom hidratacije, tj. vezanja vode, dolazi i do zasićenja otopine s dihidratom, CaSO₄·2H₂O. Daljna reakcija poluhidrata s vodom, dovodi do stvaranja dihidrata, koji pošto je već otopina zasićena dihidratom više se ne otapa u zasićenoj otopini, već se nastali dihidrat,

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sada izdvaja u obliku koloidne disperzije. Nakon toga, koloidni dihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prelazi u stanje gela. Kako tijekom vremena raste sadržaj gela, sve više tekućine se imobilizira, posljedica čega je porast viskoznosti sustava, i gubljenje plastičnosti, što znači da dolazi do vezivanja gipsa. Prema tome stanje sustava **CaSO_4 -voda** u kojem je došlo do vezivanja, predstavlja stanje gela gipsa koji sadrži znatan iznos vode. Konačno stanje, tj. stanje stvrdnute ili skrutnute gipsne mase nastaje tek prekrizacijom gela gipsnog dihidrata, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Prekrizacija kao fizikalni proces temelji se na topljivosti i stupnju disperznosti, što znači da će i topljivost krute ili čvrste tvari ovisiti kod dane temperature o veličini kristalića. Topljivost će biti to veća što su kristalići sitniji.

Kod procesa transformacije smjese gipsnog veziva i vode koje iz stanja "fluidne paste" prelazi u stanje gipsnog kamena, tj. dihidrata, može se tijekom te hidratacije razlikovati tri osnovna praktična stanja sustava. Ova stanja sustava karakterizirana su vrijednostima određenog različitog stupnja viskoznosti, koja definiraju:

- vrijeme lijevanja,
- vrijeme plastičnosti ili obradljivosti, i
- kraj ili završetak vezivanja.

Vrijeme lijevanja gipsa, je vrijeme proteklo od trenutka kontakta gipsa i vode do trenutka kada se otisak Vicatove igle u uzorku prestaje slijevati, tj. postaje jasno vidljiv.

Vrijeme plastičnosti ili obradljivosti gipsa predstavlja vrijeme proteklo od trenutka kontakta gipsnog veziva i vode pa do trenutka kada igla Vicatovog aparata ne prodire u ispitivani uzorak dublje od 5 mm.

Kraj ili završetak vezivanja, predstavlja vrijeme proteklo od trenutka kontakta gipsnog veziva, tj. gipsa i vode do trenutka kada igla Vicatovog aparata uopće ne prodire ili penetrira u masu hidratiziranog uzorka i na njemu ne ostavlja ubodni trag.

Gips kao mineralno vezivo dobiva se termičkom obradom prirodnog kamena sadrenca ili sadre, koji zapravo predstavlja dihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Procesima termičke obrade, pri različitim uvjetima tlaka i temperature te primjenom različitih uređaja kao reaktora u kojima se provodi djelomična ili potpuna dehidratacija može se dobiti različite vrste gipsnih veziva tj. gipsa. Najčešće se kao gipsno vezivo dobivaju poluhidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, koji se i zove građevinski ili štukaturni gips, te estrih gips, kao smjesa anhidrida i vapna.

2.1.1. GIPS POLUHIDRAT, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, ILI ŠTUKATURNI GIPS

Poluhidrat, štukaturni ili građevinski gips, dobiva se termičkom obradom dihidrata, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u temperaturnom intervalu do 180°C . Dihidrat ili prirodni gips, tj. sadra, kao sirovina uglavnom se eksploatira rudarskim načinom, dnevnim kopom iz otvorenih sadrišta. Postupak je olakšan niskom tvrdoćom gipsnog kamena sadrenca koji po Mohsovoj skali pokazuje tvrdoću 1 - 2. Samo lomljenje i izdvajanje iz osnovne mase vrši se, kao i kod drugih kamenoloma, miniranjem.

Ukoliko je sadrenac dovoljne čistoće i ne sadrži štetnih primjesa, izravno se vodi u postrojenja za usitnjavanje (drobilice, mlinovi). Ukoliko je sadržaj onečišćenja povećan, potrebno je provesti separaciju i odjeljivanje primjesa. Usitnjavanje i stupanj usitnjenosti, tj. finoća čestica pripremljenog sadrenca ovisi o pećima, odnosno uređajima u kojima će se provoditi termička obrada i proces dehidracije.

Štukaturni ili građevinski gips proizvodi se korištenjem dva osnovna postupka, i to:

- suhim postupkom, i
- mokrim postupkom.

Kod suhog postupka mogu se koristiti različite vrste peći, kao što su vertikalne peći, etažne peći i rotacijske peći, te različite izvedbe metalnih kotlova kao što su metalni kotlovi s indirektnim zagrijavanjem ili kotlovi s perforiranim dnom i izravnim (direktnim) zagrijavanjem. Osim toga u najsuvremenijim postrojenjima danas se sve više koriste i tzv. mlinski kalcinatori, koji rade kao mlinovi sušionice i ili mlinovi s fluidizacijom.

Kod mokrog postupka za dobivanje poluhidratnog gipsnog veziva, koriste se autoklavi koji rade u atmosferi zasićene vodene pare ili pak u vodenoj otopini neke soli.

Dobivanje poluhidrata kao štukaturnog gipsa, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ suhim postupkom u rotacijskim pećima danas je vrlo zastupljeno u tehnološkoj praksi. Za ovaj postupak koriste se rotacijske peći (princip i karakteristike slične rotacijskim pećima u industriji cementa) 10 - 20 m duljine, za koje se koristi sadra ili prirodni gips u komadima 10 - 20 mm. Peći rade na principu protustrujnog ili istosmjernog kretanja materijala i toplih plinova peći. Kod ovog postupka gipsni materijal dolazi u izravni dodir s toplim dimnim plinovima, koji pored zagrijavanja tj. dehidracije vrše još i miješanje materijala, čime se povećava i stupanj kontrolirane dehidracije i stupanj homogenosti materijala. Karakteristika ovog suhog postupka je da se kao produkt dobiva β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ s nešto α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ i anhidrita III. **β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$** , kao vezivna vrsta poluhidrata ima krypto-kristalnu strukturu, pokazuje veću specifičnu površinu, ima nižu gustoću, veću topljivost i veću toplinu hidratacije, a pokazuje i veću plastičnost tijesta, nego što pokazuje **α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$** koji pokazuje kristalnu strukturu.

Uz dobru kontrolu termičke obrade tj. održavanjem homogenog toplinskog polja i temperature u peći, te reguliranjem brzine protoka materijala kroz peć, može se dobivati poluhidrat potrebnih svojstava i karakteristika koje zadovoljavaju kakvoćom željena i planirana svojstva ove vrste veziva.

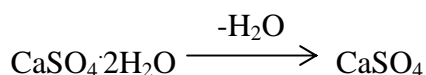
Fizikalno kemijska i mehanička svojstva poluhidratnog ili štukaturnog gipsa, kao veziva propisana su standardom, HRN B. C1. 030. a mogu se u osnovi opisati sljedećim svojstvima i karakteristikama, kao što su:

- vezana voda najviše do 9 mas. %
- sadržaj primjesa koje potječu iz sirovine maksimalno 10 mas. %
- finoća mljevenja, kao ostatak na situ 0.2 mm max. 20 mas. %, a na situ 0.75 mm bez ostatka
- vrijeme lijevanja minimalno 5 min
- vrijeme plastičnosti ili obradljivosti minimalno 12 min
- kraj ili završetak vezivanja max. 30 min.

2.1.2. ESTRIH GIPS

Ova vrsta gipsnog veziva dobiva se termičkom obradom tj. prženjem kamena sadrenca, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kod temperature 800 - 1000 °C. Proces se provodi u pećima koje su slične pećima za dobivanje vapna.

Sirovina se priprema usitnjavanjem sirovog sadrenca, drobljenjem na dimenzije 100 - 200 mm. Pripremljena sirovina se peče u vertikalnim ili rotacijskim pećima, pri čemu se pored dehidracije dihidrata u anhidritni oblik gipsa koja se odvija prema reakciji:



dogaća i djelomična disocijacija sulfata prema jednadžbi:

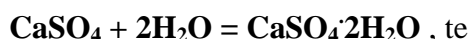


Kao rezultat prikazanih procesa, nastaje smjesa CaSO_4 i CaO , što upravo predstavlja posebnu vrstu gipsno-vapnenog veziva - estrih gips. Ova smjesa CaSO_4 i CaO nakon provedene

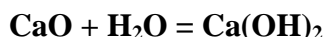
termičke obrade i nakon hlađenja se usitnjava mljevenjem u kugličnim ili drugim vrstama mlinova. Finoća mljevenja i specifična površina čestica estrih gipsa imaju posebno veliki utjecaj na njegovu hidrataciju, vezivanje i očvršćavanje. Stvrdnjavanje i vezivanje estrih gipsa odvija se sporije od poluhidratnog ili štukaturnog gipsa, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, ali su čvrstoće veziva koje se postižu nakon 28 dana hidratacije mnogo veće od onih za poluhidrat.

Čvrstoća nastalog veziva iz estrih gipsa, posljedica je dva osnovna procesa i to:

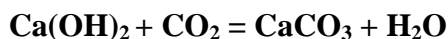
- procesa hidratacije anhidrita, CaSO_4 koja se realizira reakcijom



- procesa hidratacije vapna, CaO i njegovog očvršćavanja, što se može prikazati kao



te



Estrih gips hidratizira mnogo sporije nego poluhidrat, pa pri hidrataciji treba i manje vode, a vezivanje i otvrdnjavanje traje 18 - 24 sata. Konačne čvrstoće postiže tek nakon 28 dana hidratacije. Postignute vrijednosti čvrstoće su iznad 17 MPa, dok ostale karakteristike trebaju biti, prema važećem standardu, HRN B. C1. 030., u granicama:

- vezana voda ispod 3 mas.%,
- sadržaj primjesa koje potječu iz sirovine < 10 mas.%,
- finoća mljevenja, kao ostatak na situ otvora okaca 0.2 mm < 10 mas.%, a na situ 0.75 bez ostatka,
- vrijeme lijevanja se ne propisuje,
- vrijeme plastičnosti ne kraće od 2 sata, i
- kraj ili završetak vezivanja najviše 36 sati.

2.2. METODE ISPITIVANJA FIZIKALNIH, FIZIKALNO-KEMIJSKIH I MEHANIČKIH SVOJSTAVA GIPSNIH VEZIVA

Procjena kakvoće nekog gipsnog veziva, određuje se ispitivanjima koja propisuje hrvatska norma norma, HRN B.C1.030. Ispitivanja mogu biti i proširena tzv. dopunskim ispitivanjima s obzirom na posebnu ili specijalnu uporabu neke određene vrste gipsnog veziva. Sva ispitivanja koja se provode, bez obzira odnose li se na dokazivanje obveznih propisanih vrijednosti u pogledu kakvoće gipsnog proizvoda ili su samo dopunska, moraju se

provoditi po metodama propisanim standardom ili normom, uz pridržavanje propisanog načina ispitivanja i mjerenja, korištenja propisane opreme i uvjeta ispitivanja. Pri tome mora biti zadovoljena propisana reproducibilnost rezultata mjerenja i propisana točnost rezultata.

Određivanje fizikalnih, fizikalno-kemijskih i mehaničkih svojstava sadrenih ili gipsnih veziva prema hrvatskim normama kao standardu, obuhvaćaju niz ispitivanja i određivanja, kao što su:

- određivanje sadržaja vode; slobodne, vezane i ukupne
- određivanje sadržaja primjesa koje potječu iz sirovine, kao što su : SiO_2 , ukupni oksidi R_2O_3 , CaO , MgO , sulfati (SO_3), CO_2 , NaCl te netopljivi ostatak.

Ako se izvrši skraćena analiza, ona obuhvaća određivanja:

- kalcij-sulfata dihidrata, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- kalcij-sulfata poluhidrata, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
- kalcij-sulfata anhidrita, CaSO_4 , te
- ostale primjese

Fizikalno-mehanička ispitivanja obuhvaćaju određivanja

- volumne mase u
 - a) rastresitom stanju
 - b) zbijenom stanju
- gustoće, koristeći metode po
 - a) Erdmenger-Mann-u
 - b) metodu pomoću piknometra
- finoće mljevenja, pomoću standardnih sita otvora 0.2 mm i 0.75 mm
- vezivanja, pri čemu se određuje
 - a) vrijeme lijevanja
 - b) vrijeme plastičnosti ili obradljivosti
 - c) kraj ili završetak vezivanja
- čvrstoće ili otpornosti na
 - a) na savijanje i
 - b) na tlak ili pritisak

ODREĐIVANJE SLOBODNE VODE

Prema HRN B. C1. 030., sadržaj slobodne vode u gipsnom uzorku vrši se tako da se u posudicu za vaganje, izmjeri oko 5.000 g pripremljenog uzorka gipsnog veziva i suši u

sušioniku kod 45 °C. Sušenje se provodi dok uzorak ne postane stalne mase, a što traje najmanje 3 sata. Stalnost i konstantnost mase potvrđena je ako nakon hlađenja u eksikatoru i ponovnog vaganja masa ostaje konstantna.

Gubitak mase predstavlja sadržaj slobodne vode, a određuje se iz izraza:

$$w(\text{H}_2\text{O})_{\text{sl}} = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

gdje je:

m_1 - masa gipsnog uzorka nakon sušenja, g

m - masa gipsnog uzorka izmjerena u početku, g

ZADATAK

Odrediti sadržaj slobodne vode (vlage) u ispitivanim uzorcima gipsnog veziva

ODREĐIVANJE UKUPNOG SADRŽAJA VODE

Prema HRN B. C1. 030., ukupni sadržaj vode u gipsnom uzorku vrši se tako da se od pripremljenog uzorka za ispitivanje izmjeri vaganjem oko 2.000 g i stavi u lončić s poklopcem, te u električnoj pećici (sušioniku) kod 230 °C dehidratizira do stalne mase (najmanje 3 sata), zatim ohladi u eksikatoru te ponovno važe do stalne mase.

Gubitak mase nakon zagrijavanja, kao razlika masa na kraju i početku mjerenja, predstavlja ukupni sadržaj vode, a izražava se jednadžbom kao i za određivanje slobodne vode, tj.

$$w(\text{H}_2\text{O})_{\text{uk}} = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

gdje je:

m_1 - masa gipsnog uzorka nakon sušenja, g

m - masa gipsnog uzorka izmjerena u početku, g

ZADATAK

Odrediti ukupni sadržaj vode u ispitivanim uzorcima gipsnog veziva. Na osnovu dobivenih rezultata mjerenja dati osvrt na svojstva ispitivanog gipsnog veziva

ODREĐIVANJE SADRŽAJA ANHIDRIDA, CaSO_4 U NALAZIŠTU PRIRODNOG GIPSA DIHIDRATA, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Određivanje sadržaja anhidrida, CaSO_4 u nalazištu sadre ili prirodnog gipsa, sastoji se u izračunavanju razlike sadržaja kristalne vode, određenog u ispitivanom uzorku i onog koji bi trebao biti da je cijeli ispitivani uzorak gips dihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Naime, prirodni gips, tj. sadra, kao dihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sastoji se iz

CaO.....	32.55 mas. %
SO₃.....	46.52 mas. %
<u>H₂O_(KRIST.)....</u>	<u>20.93 mas. %</u>
	100.00 mas. %

što ukazuje na sadržaj kristalne vode od 20.93 mas.%, ili cca 21.0 mas.%, ako je uzorak čisti dihidrat.

Anhidrid, CaSO_4 sastoji se iz

CaO.....	41.20 mas. %
<u>SO₃.....</u>	<u>58.80 mas. %</u>
	100.00 mas. %

što ukazuje da u uzorku čistog anhidrita, nema vode.

Iz takvog prikaza analize, proizlazi da će sadržaj dihidrata biti proporcionalan iznosu koji se dobije kao omjer sadržaja kristalne vode u uzorku i sadržaja kristalne vode koji odgovara teoretskom sadržaju za dihidrat, a koji iznosi 20.93 mas. %.

Sadržaj dihidrata određuje se tako što se od pripremljenog uzorka vaganjem izmjeri masa od 5.000 g. Žari u električnoj pećici kod 650 °C, do konstantne mase (najmanje 3 sata), te nakon hlađenja u eksikatoru ponovno važe.

Ako je gubitak ovim žarenjem 20.93 mas. % radi se o čistom dihidratu, tj. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a ako je gubitak mase manji tada se radi o smjesi u kojoj je prisutan i anhidrit, CaSO_4 .

Sadržaj kristalne vode u ispitivanom uzorku određen je izrazom:

$$w(\text{H}_2\text{O})_{(\text{KRIST})} = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

gdje je:

$w(\text{H}_2\text{O})_{(\text{KRIST})}$ - sadržaj kristalno vezane vode, mas. %

m_1 - masa uzorka nakon žarenja, g

m - masa uzorka na početku, tj. prije žarenja, g

Sadržaj dihidrata, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, određen je izrazom:

$$w(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{w(\text{H}_2\text{O})_{(\text{KRIST.})}}{20,93} \cdot 100$$

a **sadržaj anhidrida, CaSO_4** biti će jednak razlici do 100%, što se može prikazati kao:

$$w(\text{CaSO}_4)_{\text{ANH.}} = 100 - w(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

gdje je:

$w(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ - sadržaj dihidrata u ispitivanom uzorku, mas. %

ZADATAK

Odrediti sadržaje dihidrata i anhidrita u ispitivanim uzorcima gipsa iz prirodnog ležišta. Na osnovu dobivenih rezultata analize i sadržaja anhidrita u ispitivanim uzorcima, dati osvrt na karakteristike ležišta te procijeniti mogućnosti primjene toga ležišta za dobivanje štukaturnog gipsa ili poluhidrata.

2.3. ODREĐIVANJE VEZIVNIH SVOJSTAVA GIPSNIH VEZIVA

Da bi se fenomen vezivanja gipsnog materijala odredio prema hrvatskoj normi, HRN B.C1.030., potrebno je prethodno pripremiti standardni uzorak za ispitivanje kao standardnu suspenziju ili pastu. Ova standardna suspenzija ili pasta priprema se tako, da se u posudu za miješanje odmjeri i doda točno 200 cm^3 vode, zatim tijekom dvije (2) minute ravnomjerno sipanjem preko cijele vodene površine doda 250 g gipsa. I gips i voda trebaju biti termostatirani kod temperature $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Čim voda prodre kroz cjelokupnu masu dodanog gipsa, masu se oprezno miješa metalnom žlicom, kako bi se dobila homogena pasta. Pri miješanju žlicom treba izbjegavati pritisak na stijenke posude. S miješanjem se prekida kada pasta postane dovoljno gusta, da se može podesno razlijevati u kalupe i da u pasti ne ostaju niti mjehuri zraka niti da se iz paste izdvaja voda. S ovako pripremljenom standardnom pastom gipsa pristupa se određivanjima vremena lijevanja, plastičnosti i kraja vezivanja pomoću Vicatovog aparata.

ODREĐIVANJE VREMENA LIJEVANJA ŠTUKATURNOG GIPSA

Pripremljenom standardnom pastom iz poluhidratnog gipsa, prema HRN B. C1. 030., napuni se držač uzorka, prsten (9) Vicatovog aparata, koji se nalazi na staklenoj ploči (8) dimenzija 120 mm x 120 mm x 6 mm, a koji je prethodno premazan lakim strojnim uljem. Ovako pripremljen uzorak (epruveta) postavlja se na postolje Vicatovog aparata, (koji je prikazan na slici kod određivanja normalne konzistencije i vremena vezivanja cementa).

Zatim se igla Vicatovog aparata, čija je površina poprečnog presjeka $\varnothing = 1 \text{ mm}^2$ i koja zajedno sa sondom (2) ima masu $300 \pm 2 \text{ g}$, spušta svakih 30 sekundi s površine uzorka da slobodnim padom prodire (penetrira) kroz uzorak. Iglu nakon svakog uboda treba obrisati čistim papirom ili krpom.

Vrijeme lijevanja određivano Vicatovim aparatom, predstavlja vrijeme proteklo od trenutka kontakta vode i gipsa pa do trenutka kada otisak Vicatove igle u uzorku prestane se slijevati, odnosno kada ostavlja jasan i vidljiv trag.

ZADATAK

Odrediti vrijeme lijevanja ispitivanih uzoraka gipsnog veziva pomoću Vicatovog aparata. Na osnovu dobivenih rezultata dati osvrt na svojstva ispitivanog gipsnog veziva.

ODREĐIVANJE PLASTIČNOSTI ILI OBRADLJIVOSTI GIPSNOG VEZIVA

Nakon određivanja vremena lijevanja, na pripremljenom standardnom uzorku gipsnog veziva, vrše se penetracije iglom Vicatovog aparata kao i kod određivanja vremena lijevanja, samo što se sada registrira vrijeme proteklo od trenutka dodira gipsa ili sadre s vodom do trenutka kada igla u ispitivani standardni uzorak na prodire (penetrira) dublje od 5 mm.

ZADATAK

Odrediti vrijeme plastičnosti ili obradljivosti ispitivanih uzoraka gipsnog veziva pomoću Vicatovog aparata. Na osnovu dobivenih rezultata dati osvrt na svojstva ispitivanog gipsnog veziva.

ODREĐIVANJE KRAJA VEZIVANJA GIPSNOG VEZIVA

Ovo određivanje vrši se prema HRN B.C1.030., nastavkom mjerenja nakon određivanja plastičnosti i to tako što se svako određeno vrijeme pušta da igla Vicatovog aparata slobodnim padom prodire u uzorak. Mjerenja se ponavljaju uz registriranje vremena proteklog od trenutka kontakta gipsa i vode do trenutka kada Vicatova igla uopće ne prodire u uzorak i kada više ne ostavlja nikakvi ubodni trag na njemu. Kada se postigne to vrijeme, ono predstavlja kraj ili završetak vezivanja gipsnog veziva.

Kao što je spomenuto i kod određivanja standardnog uzorka, odnosno standardne paste, tako isto i kod određivanja vremena lijevanja, plastičnosti i kraja vezivanja ispitivanja treba izvoditi uz termostatisane uvjete tj. kod 20 ± 2 °C i uz relativnu vlažnost 65 ± 5 %. Uzorke za mjerenje treba čuvati tijekom mjerenja od izravnog zagrijavanja ili propuha. Reproducibilnost rezultata kod određivanja vremena lijevanja i plastičnosti je ± 1 min, a kod kraja vezanja ± 15 minuta.

ZADATAK

Odrediti vrijeme kraja vezivanja ispitivanih uzoraka gipsnog veziva pomoću Vicatovog aparata. Na osnovu dobivenih rezultata dati osvrt na svojstva ispitivanog gipsnog veziva.

3. GLINA I GLINENI VEZIVNI KOMPOZITNI MATERIJALI

3.1. GLINENI VEZIVNI KOMPOZITI

Već od najstarijih civilizacijskih vremena, glina i ilovača koristili su se kao vezivo, a proizvodi izrađeni od gline i kompozita s glinom, prethodno oblikovani, sušeni i "pečeni" korišteni su za dobivanje građevnog materijala, kao što je građevna opeka i dr.

Prvi su se mortovi dobivali miješanjem gline s vodom, a kasnije toj se smjesi dodavalo različite dodatke (slama, pljeva itd.) čime se smanjivalo deformiranje i pucanje oblikovanog materijala pri sušenju. Na taj način, gubitkom vode sušenjem glina postaje kruta i postiže određenu čvrstoću uz povećanu otpornost i stabilnost. Također, glina se sama ili u kombinaciji s drugim

vezivima, kao što su cement ili vapno, koristi kao mort ili žbuka za zidanje ili materijal za obljepljivanje pletera, zidova od naboja, čerpića, opeka ili drveta itd.

U današnjem suvremenom graditeljstvu s gledišta veziva i kompozitnih materijala posebni značaj imaju glineni kompozitni materijali dobiveni pečenjem kod temperatura sinteriranja, a koji se deklariraju kao građevni elementi, građevinska opeka i crijep. Ovi proizvodi se izrađuju iz tzv. "crvene gline". Ona je nisko taljiva pješćana glina ili laporska glina bez štetnih primjesa kao što su veći komadi kamena, krupnija zrna vapnenca, šljunak, sadra ili gips, ili pak krupne uklopine organske tvari itd.

3.1.1. GLINA

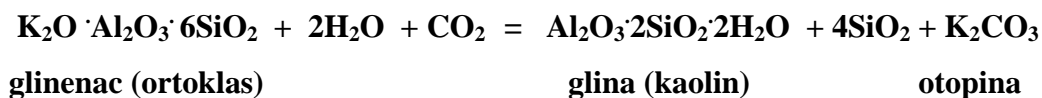
Glina predstavlja osnovnu sirovinu za dobivanje pečenih glinenih kompozitnih materijala. S fizikalno kemijskog gledišta, glina je hidroalumosilikat. Ona predstavlja složeni mineralni materijal, sastavljen od glinenih minerala različitog sastava, koji je u prirodi nastao raspadanjem složenog silikatnog stijena, kao što je glinenac. Raspadanje glinenca događa se djelovanjem vode i kiselih plinova otopljenih u vodi. Tim raspadom nastaje netopljivi hidroalumosilikat gline uz alkalijske i zemnoalkalijske okside topljive u vodi. Glina kao netopljivi hidroalumosilikat, ima jedno posebno i karakteristično svojstvo, koje se očituje njenom sposobnošću da se može miješati s vodom u određenom omjeru i da pri tome daje koherentnu masu koja se može oblikovati i koja tada posjeduje izraženo svojstvo plastičnosti i skupljanja pri sušenju. Ta koherentna masa predstavlja složeni koloidni sustav kruto-tekuće koji se ne ponaša kao suspenzija, već kao polukruta tvar. U sebi sadrži vrlo veliki udio krute tvari i ne pokazuje svojstvo fluidnosti. Ovakve plastične glinene paste ili tijesta uvijek pokazuju određenu mehaničku čvrstoću. To je plastični gel sastavljen iz čestica glinene tvari različitih veličina, tj. heksagonskih pločica okruženih filmom vode koji je kontinuiran kroz cijelu masu. Struktura takvog gela nastaje slaganjem koloidnih micela pri čemu svaka micela zadržava svoju individualnost, a film vode kao dio disperznog sredstva postaje kontinuiran kroz cijelu masu tog disperznog sustava.

Prema svojim osnovnim sastojcima, glinenim mineralima, gline se dijele u više grupa ili tipova, i to

1. gline kaolinitskog tipa
2. gline montmorilonitskog tipa te
3. gline ilitskog tipa, te

Gline kaolinitskog tipa nastaju razgradnjom granitnih stijena, čiji su osnovni sastojci glinenci (feldšpati), kao što su ortoklas i anortit, te olivin i neki željezo(II)-silikati.

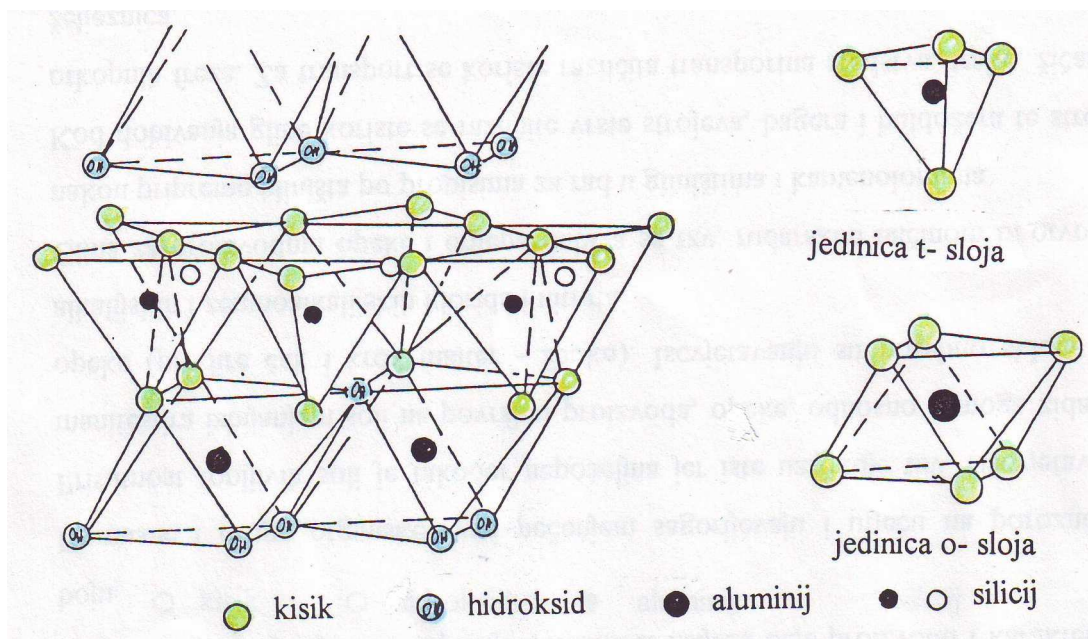
Raspadom granitne stijene, voda ispire tj. otapa i odnosi topljive sastojke, a zaostaje netopljivi dio, tj. glina, koja sadrži različite minerale. Stvaranje jedne od najvažnijih glina kao što je kaolin, s glinenim mineralom u njoj, kaolinitom, može se prikazati jednadžbom:



S obzirom na praktične namjene glina, one se mogu podijeliti na više različitih vrsta, i to:

- kaolin (glina za dobivanje porculana, bijele boje)
- lončarsku glinu, koja može biti čistija i koristi se za bolje glineno posuđe i vatrostalne opeke, te lošiju glinu za običnu lončarsku robu
- ilovaču, s dosta Fe_2O_3 , SiO_2 i drugih onečišćenja, te dosta CaCO_3 , koja se koristi za običnu građevinsku opeku i crijep
- glinene škriljavce
- laporastu glinu, koja sadrži dosta CaCO_3 , koja je slabo plastična i služi za dobivanje obične opeke
- suknarsku ili uma glinu, koja ima svojstvo upijanja ulja i masti. Koristi se za izbjeljivanje biljnih ulja i masti, a ne koristi se u keramici.

Svi glineni minerali pokazuju posebna fizikalno-kemijska svojstva, koja su posljedica njihove strukturne građe. Glineni minerali, a time i glina, spadaju u grupu filosilikata, kod kojih se razlikuje osnovne strukturne grupacije međusobno povezane i raspoređene. Ove osnovne grupacije su tetraedarske i oktaedarske grupe kisikovih atoma i OH^- iona koje su raspoređene oko malih kationa silicija i aluminijskih. Međusobnim spajanjem tetraedarskih grupa nastaju tetraedarski ili t-slojevi, a međusobnim spajanjem oktaedarskih grupa nastaju oktaedarski ili o-slojevi, kao na slici 35.



Sl. 35 . Struktura filosilikata, s o- i t-slojevima (kaolinit)

Tetraedarski i oktaedarski slojevi su dvije strukturne jedinice koje ulaze u sastav kristalne rešetke svakog slojevitog silikata, odnosno glinenog minerala. Osnovni tipovi slojevitih glinenih minerala nastali su kondenzacijom oktaedarskih i tetraedarskih slojeva. Iz strukturne građe minerala glina proizlazi i niz specifičnih svojstava koje pokazuje glina kao osnovna sirovina za proizvodnju keramičkog materijala. Čestice glinene tvari su vrlo sitne, od mikroskopskih do koloidnih. Zbog svoje specifične strukture, glina pokazuje niz svojstava koja su upravo karakteristična i koja omogućavaju njenu osnovnu namjenu.

Osnovne fizikalno-kemijske karakteristike gline su:

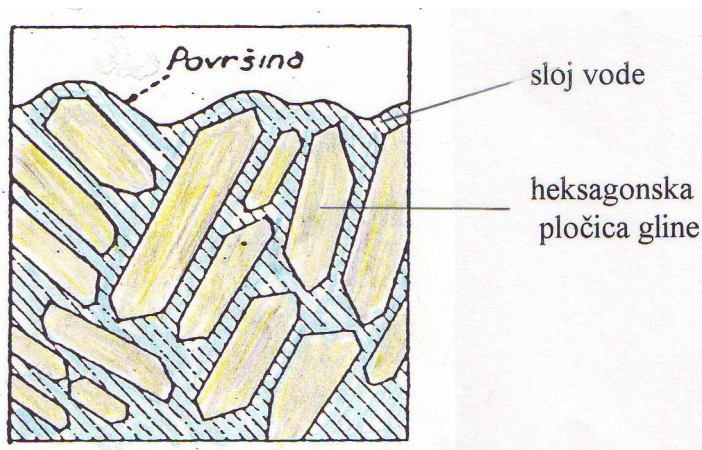
- bubrenje
- upijanje i zadržavanje vode
- nepromočivost i s njom u uskoj vezi plastičnost
- adsorpcija drugih iona i mogućnost izmjene vlastitih iona s ionima iz disperznog sredstva

Da bi se glina uspješno primijenila u svojoj osnovnoj namjeni njoj se određuju osnovne karakteristike ispitivanjem:

- plastičnosti
- ponašanja pri sušenju
- ponašanja pri pečenju
- sposobnosti upijanja i zadržavanja vode
- sposobnosti izmjene iona (kapacitet izmjene) itd.

PLASTIČNOST GLINA

Plastičnost gline predstavlja svojstvo gline da se zamiješana s vodom pod određenim uvjetima (povišen tlak, temperatura) daje oblikovati, pri čemu stečeni oblik trajno zadrži. Plastičnost ovisi o veličini čestica gline. Površina čestica gline je hidrofilna, tj. privlači vodu. Zbog toga pojedini agregati čestica zamiješani s vodom stvaraju oko sebe apsorbiran vodeni plašt, koji kao neko mazivo, olakšava međusobno klizanje. Sve prirodne gline osim što sadrže glinene minerale, sadrže i druge primjese koje im povećavaju ili smanjuju plastičnost. Svaka kristalizirana tvar pa i najfinije usitnjena (ako ne pokazuje izrazita hidrofilna svojstva) dodana glini smanjuje njezinu plastičnost. Na isti način djeluje i dodatak alkalija. Pri dodiru s vodom agregati čestica gline nabijaju se negativnim električnim nabojem. Dodatkom malih količina alkalija povećava se električni naboj, a time i međusobno odbijanje pojedinih čestica u agregatu, što za posljedicu ima raspadanje samog agregata na pojedine čestice koje se međusobno zbog djelovanja naboja jako odbijaju. Konačan rezultat takvog djelovanja je da glina gubi plastičnost i postaje žitka, pa se može i lijevati u kalupe. Ovo svojstvo se koristi u keramici za proizvodnju određenih keramičkih materijala složenih oblika i tankih stijenki. Plastično tijesto gline je koloidni sustav plastični gel koji se sastoji iz čestica različite veličine, heksagonanih pločica okruženih slojem vode koji je kontinuiran kroz cijelu masu, kao na sl. 36.



Sl. 36 . Shematski prikaz glinenog plastičnog gela s kontinuiranim vodenim filmom

Voda u plastičnom tijestu nalazi se u stanju koje nije iste prirode kao i slobodna tekuća voda. Promjene su uvjetovane jakim adsorpcijskim silama na površinu čestica gline i strukturnom konfiguracijom bazalnih slojeva slojevitih silikata. U sustavu glina - voda razlikuju se četiri kategorije prisutne vode, i to:

- adsorbirana voda, to je voda u neposrednoj blizini površine čestice gline vezana za površinu vodikovom vezom
- voda u kristalnoj rešetki u međuslojnom prostoru. Ova voda uvjetuje širenje

- kristalne rešetke u smjeru osi - c i ulazi u samu koloidnu jezgru micle. Slična je po svojoj prirodi adsorbiranoj vodi, a izlazi iz gline na nešto višoj temperaturi
- voda u porama, to je voda koja je neophodno potrebna da popuni pore u suhoj glini, tj. pore između čestica koje se međusobno dodiruju
 - kontinuirani filmovi vode oko čestica, nastaju od viška vode iznad količine neophodne za popunjavanje pora. Ovaj višak vode se razmiješta između čestica i uvjetuje njihovo odvajanje. Debljina ovih kontinuiranih filmova može doseći i do 100 molekularnih slojeva vode.

Gline koje pokazuju veliku plastičnost nazivaju se i tzv. masne gline, dok one slabe plastičnosti zovu se još i mršave gline.

PONAŠANJE GLINE PRI SUŠENJU

Sušenje kao proces koji prethodi procesu pečenja je proces uklanjanja vode iz reakcijskog sustava. To je složen proces, pri kojemu dolazi do prijenosa ili transporta vode iz unutrašnjosti materijala preko kapilarnog sustava na površinu predmeta odakle voda isparava.

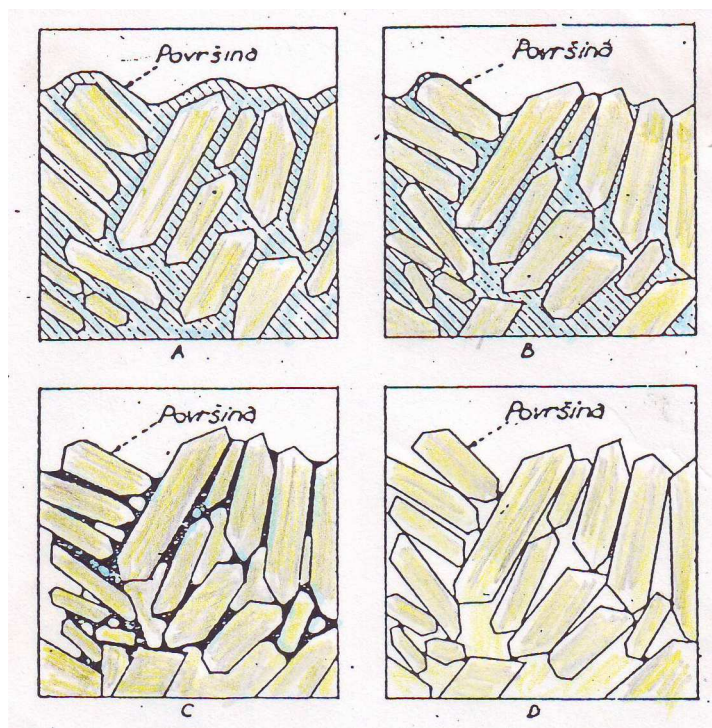
Prema tome za provedbu ovoga procesa odgovorni su:

- brzina difuzije i
- brzina isparavanja

Proces sušenja glinenih materijala prati pojava skupljanja, pri čemu skupljanje na zraku može iznositi od 2 - 10%. Plastičnije gline i gline veće finoće čestica pokazuju veće skupljanje. Uz skupljanje pri sušenju javljaju se i deformacije te različita naprezanja koja mogu biti i destruktivne prirode. To može na sušenom glinenom proizvodu dovesti do potpune deformacije te raspadanja samog glinenog proizvoda. Takav se sušeni proizvod ne može dalje koristiti u tehnološkom procesu dobivanja željenog keramičkog proizvoda procesom pečenja. Loše osušeni glineni materijal dovodi do nekvalitetnog pečenog proizvoda s deformacijama i naprslinama. Skupljanje pri sušenju dovodi do smanjivanja dimenzija oblikovanog proizvoda. Deformaciju i skupljanje uvjetuju sile koje djeluju u kapilarama, a koje oblikuju hidratacijski slojevi vode oko glinenih čestica kao koloida.

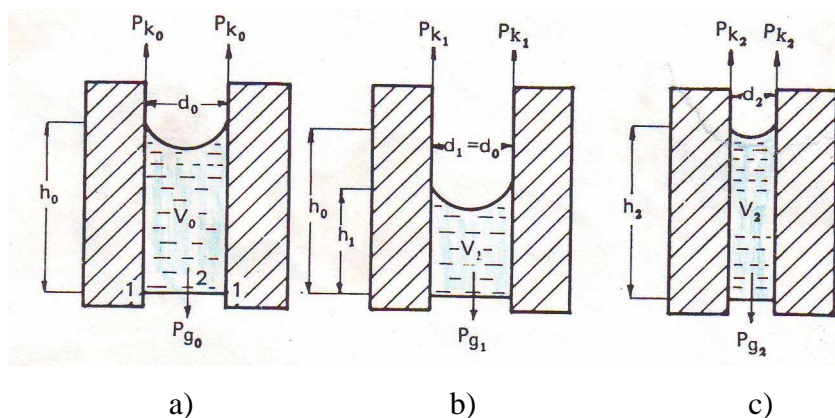
Sušenjem se uklanja voda iz hidratacijskih slojeva - kapilara, koje postaju tanje, prekida se njihov kontinuitet, pri čemu površinska napetost zaostale vode teži da privuče čestice gline jedne drugima i tako dolazi do skupljanja.

Proces sušenja i skupljanja sušenog materijala shematski se može prikazati kao na slici 37.



Sl.37. Skupljanje glinenog materijala pri sušenju

Mehanizam procesa skupljanja pri sušenju može se jednostavno opisati koristeći shematski prikaz kao na sl.38.



Sl. 38. Mehanizam skupljanja glinenog materijala pri sušenju

Do skupljanja pri sušenju dolazi kada se naruši ravnoteža sila u kapilarnom sustavu. Naime, voda volumena V_0 djelomično ispunjava kapilaru (sl.38 a.) i ona se nalazi pod utjecajem djelovanja sile gravitacije $P_{g,0}$. Ovo stanje u ravnoteži drže sile kapilarnih tlakova $P_{K,0}$, koje djeluju po volumenu kapilare:

$$P_{g_0} = \frac{d_0^2 \cdot h_0 \cdot \pi \cdot \rho}{4}$$

$$P_K = \pi \cdot d \cdot \gamma$$

gdje je:

h_o - srednja visina stupca vode u kapilari

γ - površinska napetost

ρ - gustoća vode

d_o - promjer kapilare

Za uvjet ravnoteže sila vrijedi, da je

$$P_{K,0} = P_{g,0}$$

Procesom sušenja, gdje se djelovanjem topline i transportom - prijenosom vode, voda iz mase sustava kroz kapilare iznosi na površinu i isparava, nivo vode se spušta do visine h_1 (sl.38 b.), tj. smanjuje se volumen, odnosno smanjuje se masa vode, pa se time smanjuje i gravitacijska sila $P_{g,1}$. Tako $P_{g,1}$ postaje manja od $P_{g,0}$. Kako je sila kapilarnog nepromijenjena tj. $P_{K,0} = P_{K,1}$, jer je $d_1 = d_o$, dolazi do narušavanja prethodno uspostavljene ravnoteže sila, što za posljedicu ima da je $P_{K,1} > P_{g,0}$. Kako svaki sustav u kojem se naruši stanje ravnoteže, to isto stanje sustav nastoji ponovno uspostaviti, pa tako i u ovom slučaju. Kao rezultat toga, biti će, da će sada sile kapilarnog tlaka početi istežati stupac vode u kapilari da uspostavi ravnotežu, a da se to zadovolji mora doći do smanjivanja promjera kapilare. Time dolazi do skupljanja sušenog glinenog materijala. Kako je voda čvrsto vezana na stijenkama kapilare, pa, da bi ona postigla početno stanje visine u kapilari, dolazi do povlačenja čestica gline, tj. mase, što uvjetuje stvaranje kapilare manjeg promjera (sl.38 c.). Time se smanjuju dimenzije sušenog predmeta sve dotle dok se ponovno ne postigne ravnoteža, gdje je $V_2 = V_1$, što uvjetuje $d_2 < d_1$ odnosno, to uvjetuje da je $P_{g,1} = P_{g,2}$ i $P_{g,2} = P_{K,2}$.

Pojava deformacija pri sušenju posljedica je neravnomjernog skupljanja, pri čemu volumne promjene u krutom stanju uvjetuju naprezanja. Ako su ta naprezanja veća od mehaničke čvrstoće doći će do pojave pukotina ili naprslina, što tada smanjuje vrijednost tehnoloških pokazatelja kakvoće proizvoda. Skupljanje pri sušenju u pravilu se ne vrši ravnomjerno po čitavoj masi, zato što se ni samo isparavanje vode s površine sušenog materijala ne vrši podjednako na svim dijelovima glinene mase.

Prema vrsti skupljanja koje se događa pri sušenju glinenog materijala razlikuju se: linearno, površinsko i volumno ili prostorno skupljanje. U opekarstvu se praktično koriste podaci o linearnom skupljanju. Da se kvantitativno izrazi linearno skupljanje sušenog glinenog proizvoda koristi se pojam relativnog skupljanja, koje se izražava u %, a može se opisati izrazom:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100$$

gdje je:

L_0 - početna vrijednost duljine uzorka

L_1 - konačna vrijednost duljine uzorka osušenog do konstantne dimenzije

Za jednu te istu glinu veličina skupljanja pri sušenju ovisit će od početne vlažnosti uzorka.

Samo skupljanje ovisi o:

- iznosu ili količini vode koja ispari sušenjem,
- svojstvima i strukturi glinene mase,
- dimenzijama i obliku elemenata koji se suše
- brzini sušenja, i
- načinu sušenja.

Poznavanje ponašanja gline pri sušenju vrlo je važno, kako bi se sa što više točnosti moglo odrediti sadržaj vode koji je potreban za pripremu glinene mase iz koje će se oblikovati i proizvesti određeni proizvod, odnosno, kako bi se definirale dimenzije i oblik uređaja za oblikovanje, a time i željene dimenzije gotovog proizvoda. Iz tih razloga i sam proces sušenja u praksi provodi se u nekoliko faza, i to:

- zagrijavanjem proizvoda do temperature sušenja,
- sušenjem kod konstantne temperature, i
- dosušivanjem u završnom periodu sušenja.

Na taj način provedbe sušenja moguće je izbjeći uvjete koji dovode do deformacija i pucanja sušenih proizvoda

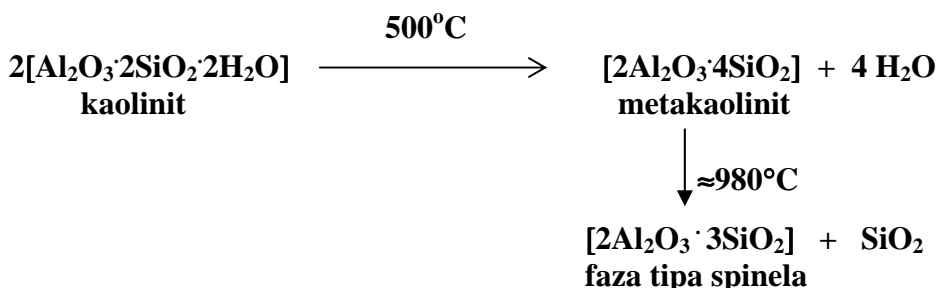
.

PONAŠANJE GLINE KOD PEČENJA

Proces pečenja glinenih proizvoda predstavlja proces termičke obrade, koji se odvija zagrijavanjem iznad temperature sušenja i žarenjem sustava tijekom vremena uz određeni režim promjene temperature. Ovakva toplinska obrada, pečenje, obuhvaća temperature do oko 900 - 1100 °C i ona je nedovoljna da dovede do potpunog taljenja proizvoda, ali je dovoljna da omogući odvijanje visokotemperaturnih reakcija i reakcija u krutom stanju te reakcija sintriranja. Ovim reakcijama realizira se konačna mikrostruktura pečene gline, odnosno gotovog keramičnog proizvoda. Kao i proces sušenja tako i proces pečenja provodi se u više faza koje se kontinuirano odvijaju jedna za drugom.

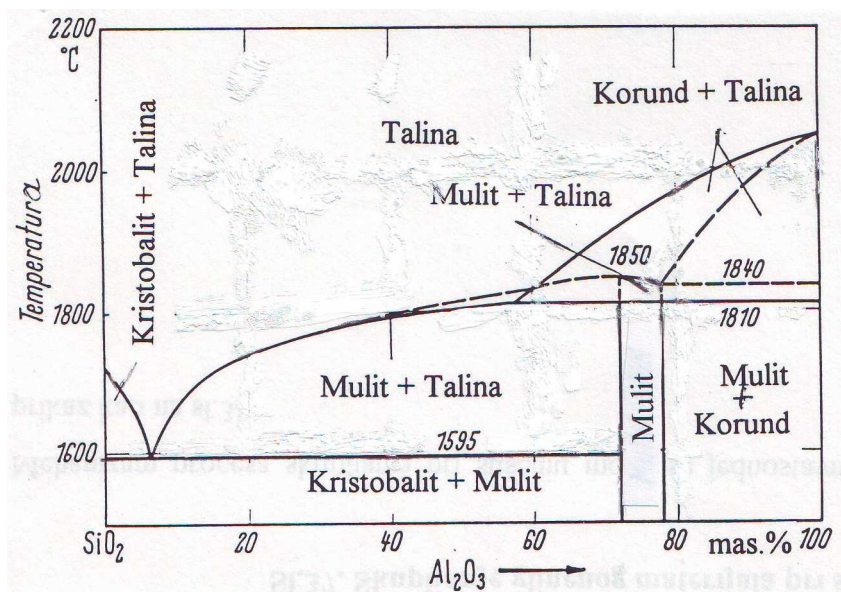
U prvoj fazi, koja obuhvaća temperaturni interval od 120 - 200 °C, glina gubi zaostalu vodu, koja nije uklonjena prethodnim sušenjem. Posljedica gubitka ove vode je skupljanje glinenog materijala, i daljnje povećanje početne gustoće glinene mase.

U **drugoј fazi**, zagrijavanjem od 500 - 800 °C dolazi do termičkih razlaganja glinenih minerala. Pri tome se odvija proces dehidroksilacije, tj. uklanjanje konstitucijski vezane vode iz glinenih minerala uz stvaranje novih spojeva, koji će u trećoj fazi procesa dati konačne produkte procesa pečenja. Proces dehidroksilacije jednog minerala glina, kao što je kaolinit, može se prikazati reakcijama:



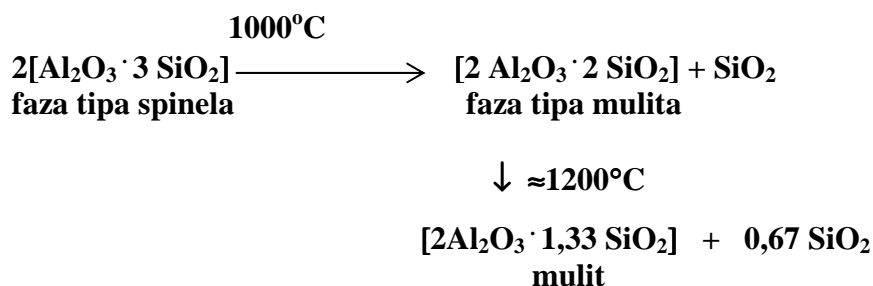
U ovoj fazi već kod 450 °C potpuno nestaje plastičnosti gline, gustoća materijala raste, dolazi do transformacije glinenog minerala uz izdvajanje i otpuštanje konstitucijski vezane vode. A kod $\approx 980^\circ\text{C}$ kada je sva konstitucijski vezana voda dehidroksilacijom uklonjena, dolazi do daljnje transformacije glinenog minerala. SiO_2 se sve više izdvaja iz faze koja postaje sve više obogaćena s Al_2O_3 . Također u ovoj fazi dolazi do povećanja poroznosti materijala zbog oksidacije prisutnih organskih tvari koje ako su prisutne u glinenom materijalu sagorijevaju kod ovih uvjeta i izlaze iz njega.

U **trećoj fazi**, koja se događa u temperaturnom intervalu 900 - 1250 °C, tj. u fazi stvaranja silikata i odvijanja reakcija u čvrstom ili krutom stanju s procesima sintiranja, glinena masa se transformira u mulit uz izdvajanje i tekuće faze različitih silikata. Proces transformacije i uspostava ravnoteže može se sagledati iz faznog dijagrama binarnog sustava SiO_2 - Al_2O_3 , koji je prikazan na sl. 39.



Sl. 39. Ravnotežni dijagram SiO_2 - Al_2O_3 i uvjeti stvaranja mulita

Sama reakcija stvaranja mulita može se općenito prikazati kao:



Ovim procesom stvaranja mulita, nastala tekuća faza popunjava pore, čime dolazi do povećanja gustoće i smanjenja poroznosti materijala. (U mineralogijama, mulit se karakterizira kao mineral sastava između $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ do $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

U četvrtoj završnoj fazi, fazi hlađenja, koja se događa nakon zagrijavanja na oko 900 - 1250 °C i koja traje sve dok se pečeni glineni materijal ne ohladi do temperature okoline, nastala struktura mulita hlađenjem kristalizira, a očvršćava i prethodno nastala tekuća faza. Gotovi pečeni proizvod dobiva konačna svojstva. Proces hlađenja mora se kontrolirano izvoditi uz polagani pad temperature kako bi se izbjegla naprezanja i pucanje materijala.

Za ispravnu provedbu procesa pečenja glinenih materijala i određivanje uvjeta, odnosno režima pečenja svake pojedine vrste keramičkog proizvoda posebno važnim postaje pitanje poznavanja i vatrostalnosti same gline.

Vatrostalnost gline predstavlja svojstvo koje glina pokazuje kroz otpornost na mehanička i kemijska djelovanja pod utjecajem visoke temperature. Ta svojstva karakterizira otpornost da sve do visokih temperatura ona ne omekšava. Da je inertna i ne reagira s agensima s kojima dolazi u dodir. Da nije osjetljiva na nagle promjene temperature, te da je pri tim uvjetima dovoljno čvrsta. Ovo svojstvo posebno je važno za vatrostalne materijale.

Prema vatrostalnosti gline se mogu podijeliti na lako taljive i teško taljive.

Lako taljive su one, koje sadrže veće iznose primjesa tipa topitelja koji snižavaju temperaturu sinteriranja. Tako obične opekarske gline s prisutnim željeznim spojevima počinju se sinterirati već kod $\approx 1100^{\circ}\text{C}$, dok se **teško taljive** sinteriraju tek kod 1200 do 1400°C . Stoga se kod provedbe procesa pečenja glinenih materijala strogo mora voditi računa o karakterističnim vrijednostima temperatura za provedbu procesa koje su usko vezane za njihova fizikalna i kemijska svojstva, posebno kemijski sastav, a to su:

- temperatura sintriranja
- temperatura taljenja
- temperatura klinkerizacije

Temperatura sintriranja ili točka sintriranja predstavlja temperaturu kod koje dolazi do djelomičnog omekšavanja i sljepljivanja glinenih čestica, pri čemu lako taljive tvari popunjavaju međuprostore između čestica, pri čemu još postoji znatna poroznost.

Temperatura taljenja ili točka taljenja odnosno vatrostalnosti je temperatura pri kojoj glina iz krutog ili čvrstog stanja prelazi u tekuću masu, tj. tali se.

Temperatura ili točka klinkerizacije je temperatura kod koje je poroznost termički obrađivane gline mala ili nikakva, što znači da je međuprostor između čestica potpuno popunjen tekućom fazom.

Prema rasponu ovih vrijednosti temperature, mogu se gline okarakterizirati kao kratke odnosno duge. Ako sve tri vrijednosti temperatura; tj. temperatura sintriranja, taljenja i klinkerizacije su blizu jedna drugoj govori se o tzv. "kratkim" glinama i obrnuto.

SPOSOBNOST UPIJANJA I ZADRŽAVANJA VODE

Sposobnost gline da upija i zadržava vodu je svojstvo koje je usko povezano sa svojstvom plastičnosti gline.

Sposobnost upijanja vode ili higroskopnost ovisi o specifičnoj površini glinenih čestica i što su čestice sitnije ili finije njihova je specifična površina veća i veća je mogućnost upijanja vode, a time ujedno glina je i plastičnija. S upijanjem vode usko je vezan i pojam normalne konzistencije gline koja daje glineno tijesto najveće plastičnosti i jačine na kidanje. U praktičnoj primjeni pojam **normalne konzistencije** glinenog tijesta podrazumijeva konzistenciju pri kojoj glina sadrži maksimalni iznos vode, a glinena masa se ne lijepi za prste.

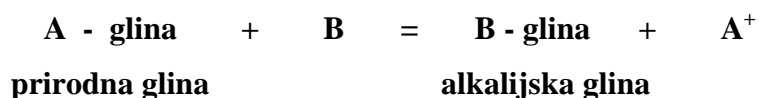
Prema upijanju, odnosno hidrofilnosti glina, one se mogu podijeliti na:

- vrlo plastične,
- plastične, i
- slabo plastične gline.

SPOSOBNOST IZMJENE IONA KOD GLINA

Gline pokazuju svojstvo da svoje ione, ione iz svoje strukture, katione, mogu izmijeniti s ionima iz medija u kojem se ona nalazi. Procesi izmjene su reverzibilni procesi za koje vrijedi zakon o djelovanju masa.

Reakcija izmjene može se jednostavno prikazati jednadžbom:



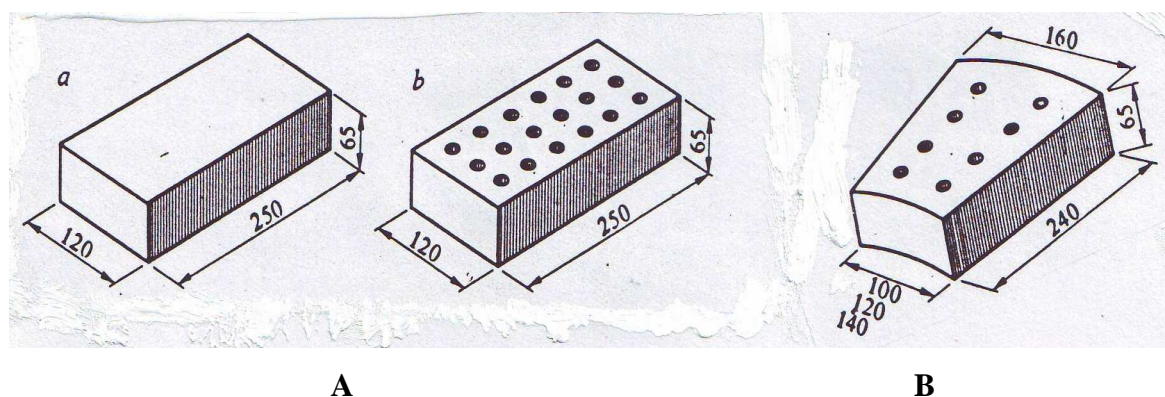
Ovo svojstvo glina, posebno se primjenjuje kod oblikovanja glinenih ili keramičkih materijala složenih i tankih stijenki, kada je oblikovanje standardiziranim i klasičnim postupcima otežano ili uopće neizvedivo, pa se izvodi postupkom lijevanja.

Kod ovog postupka oblikovanja značajna je reakcija izmjene iona, kationa Ca^{2+} i H^+ , koji se nalaze u prirodnim glinama s kationima iz medija u kojem se vrši izmjena iona Na^+ ili NH_4^+ , pri čemu prirodna glina prelazi u alkalijsku.

3.1.2. GRAĐEVINSKA OPEKA I CRIJEP

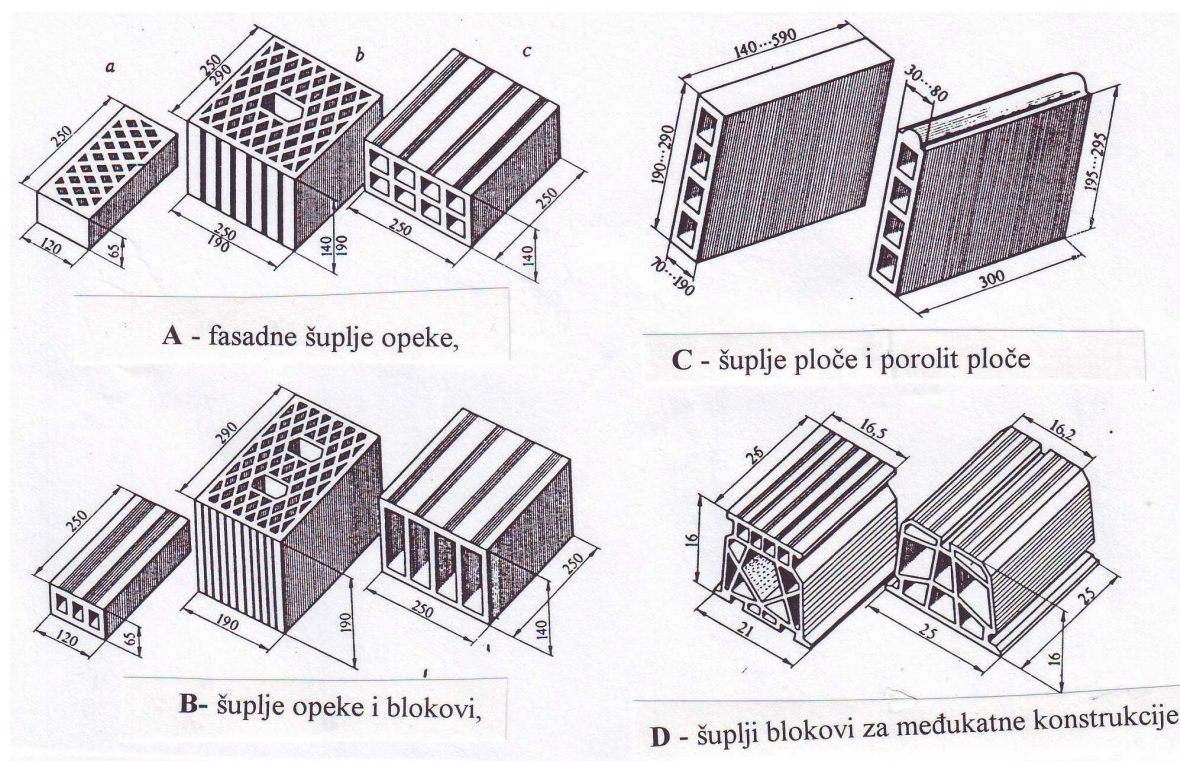
Opeka i crijep predstavljaju građevne elemente suvremene gradnje, a dobivaju se pečenjem iz tzv. crvene gline. Opeka služi za zidanje zidova, stupova ili za popločavanje, dok crijep služi za pokrivanje krovova. I opeka i crijep kao pečeni glineni proizvodi spadaju u grubu keramiku. Kao građevni elementi proizvode se formiranjem ili oblikovanjem te sušenjem i pečenjem smjese glinenog materijala pijeska i vode.

Opeka prema obliku, dimenzijama, vanjskom izgledu i mjestu ugradbe prema hrvatskim normama razvrstava se na pune, pune fasadne i radijalne opeke, šuplje blokove s vertikalnim ili horizontalnim šupljinama, blokove za međukatne konstrukcije bilo nosive ili nenosive, zatim elemente za montažne gredice, te pregradne i porolit ploče. Najčešće su prizmatičnog oblika, kao što je prikazano i na slikama 40. i 41.



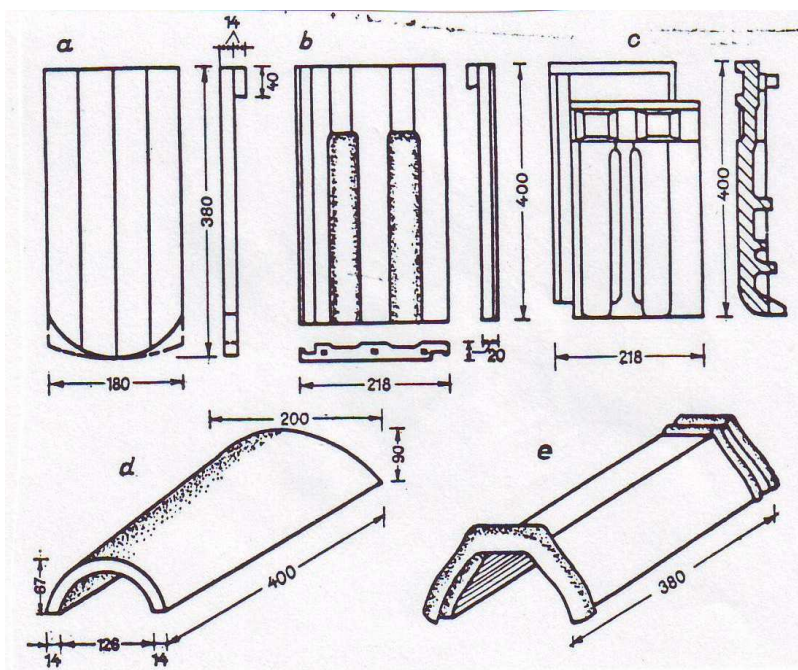
Sl. 40. Standardizirani oblici i dimenzije građevinske opeke

A - puna opeka (a - puna ili obična opeka, b- opeka sa šupljinama do 15%)
B - radijalna opeka,



Sl. 41. Standardizirani oblici i dimenzije građevinske opeke i blokova

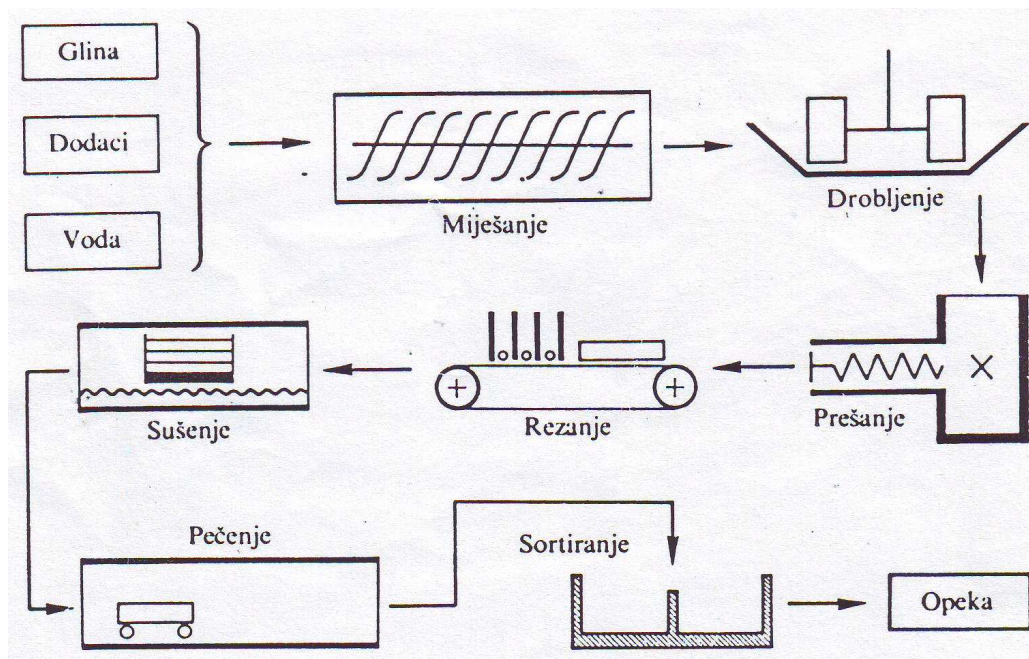
Crijep se proizvodi iz nešto kvalitetnije gline nego što je glina za dobivanje opeka. Kao element krovnog pokrivača crijep se prema hrvatskim normama može razvrstati u običan crijep ("biber-crijep"), utareni ili vučeni crijep, tlačni ili prešani crijep, žljebnjak (glatki sljemenjak, kanalice) te utareni sljemenjak, kao na slici 42.



Sl. 42. Vrste i oblici pokrovnog crijepa: a- običan (biber), b- utoreni (vučeni), c- tlačni (prešani) crijep, d- žljebnjak (glatki sljemenjak), e- utoreni sljemenjak

3.1.2.1. TEHNOLOŠKI PROCES I POSTUPAK DOBIVANJA GRAĐEVINSKE OPEKE I CRIJEPA

Tehnološki proces dobivanja građevinske opeke može se prikazati shemom kao na sl. 43.



Sl. 43. Shema tehnološkog postupka dobivanja građevinske opeke

Sirovina za dobivanje građevinske opeke i crijepa, je tzv. opekarska glina, koja spada u manje kvalitetne gline. Obično je ilovača, koja sadrži znatni udio primjesa kao što su SiO_2 , CaCO_3 , dolomiti, sulfati Ca i Mg, zatim željezni spojevi i alkalijske tvari.

Prisutnost SiO_2 u izvjesnoj mjeri je poželjna, jer SiO_2 djeluje kao sredstvo koje smanjuje skupljanje. Vapnenac je nepoželjan, posebno ako se nalazi u iznosima iznad 20% , on je štetan i ako je koncentriran u obliku većih čestica, jer pečenjem prelazi u CaO , koji u gotovom proizvodu može djelovati destruktivno zbog prijelaza u Ca(OH)_2 .

Prisutnost željenog oksida u izvjesnoj mjeri utječe na temperaturu pečenja, tj. snižava je jer spojevi željeza djeluju kao topitelji. Prisutnost željeza daje proizvodu i karakterističnu crvenu boju. Humusne i druge organske tvari pečenjem sagorijevaju i utječu na poroznost proizvoda. Prisutnost topljivih soli je također nepoželjna jer iste uzrokuje tzv. "iscvjetavanje", koje se manifestira izbijanjem soli na površinu proizvoda, opeke, odnosno samoga zida izrađenog od opeke (prodire čak i kroz malter - žbuku). Iscvjetavanju su posebno sklone soli u obliku alkalijskih i zemnoalkalijskih klorida i nitrata.

Glina za proizvodnju opeke i crijepa dobiva se tzv. rudarskim načinom iz otvorenih kopova, nakon pripreme gliništa po propisima za rad u gliništima i kamenolomima.

Kod dobivanja gline koriste se različite vrste strojeva, bagera i buldožera te strojnih kopača i otkopnih freza. Za transport se koriste različita transportna sredstva, trake, žičare, kamioni ili željeznica.

Priprema gline obuhvaća usitnjavanje i miješanje, zatim homogenizaciju. Priprema glinenog tijesta ili svježe glinene mase koristi strojnu preradu, koja se provodi suhim, polusuhim ili mokrim načinom. Danas se u većini tehnologija još koristi mokri način, pri kojemu se sadržaj vode za pripremu glinenog tijesta kreće od 13 - 25%. Postupak se sastoji u doziranju gline, mljevenju te kvašenju i čišćenju od štetnih primjesa, kako bi se dobila glinena masa što homogenijeg sastava, određene vlažnosti i određene plastičnosti.

Poboljšanje kakvoće može se postići i dodatnim odležavanjem glinene mase (1 - 7 dana), nakon čega se pristupa oblikovanju.

Oblikovanje kao fizikalni proces predstavlja davanje oblika građevnom elementu, opeki ili crijepu. Izvodi se uglavnom strojno pomoću različitih uređaja, kao što su: kalupi, usnici i prese i dr. Za dobivanje opeke koriste se različiti usnici i preše. Da bi oblikovanje bilo uspješno, a time i proizvodi imali točan definirani oblik i dimenzije, kod pripreme glinenih masa, posebno kod dobivanja proizvoda s velikim brojem uzdužnih šupljina i tankih stijenki mora se posvetiti posebno pozornost. Potrebno je da je glinena masa dobro ishomogenizirana, da je prisutnost stranih primjesa što manja. Ovdje se zbog toga koriste i vakuum prese s posebnim uređajima za stvaranje uzdužnih šupljina, što omogućuje brzu i kontinuiranu proizvodnju. Za oblikovanje crijepa koriste se različite vrste kalupa koji su izrađeni od sadre ili gipsa, odnosno metala, najčešće od čelika ili pak plastičnih materijala, različitih polimera. Svaka vrsta kalupa ima svojih prednosti i nedostataka. Kalupi od sadre ili gipsa su mekani, kalupi od metala su čvrsti i dugotrajni, ali se moraju podmazivati što prlja oblikovani predmet, a sredstva za podmazivanje kalupa negativno utječu na sušenje predmeta. Danas se sve više nastoji koristiti kalupe od plastičnih masa, koji zadovoljavaju i po svojoj trajnosti i čvrstoći, a nije ih potrebno podmazivati.

Nakon oblikovanja glineni elementi se podvrgavaju procesu **sušenja**. Sušenjem iz glinenih elemenata uklanja se slobodna voda i elementi postižu dovoljnu čvrstoću da se mogu podvrgći procesu pečenja. Sušenje se izvodi u sušionicama pod kontrolom brzine sušenja i vremena sušenja kako skupljanje koje se javlja ne bi dovelo do deformacije oblika i samog oštećenja elementa pojavom naprslina.

Proces sušenja provodi se u tri faze, i to:

Prva faza je zagrijavanje do temperature sušenja od oko 40 °C, i izvodi se postupno, što traje od 10 - 20 sati. Zagrijavanje treba izvoditi tako da brzina otparavanja vode s površine elementa

ne bude veća od brzine dotoka vode iz mase elementa na površinu koji se obavlja difuzijom. Da se zadovolji ovaj uvjet potrebno je da je relativna vlažnost zraka s kojim se vrši sušenje visoka.

Druga faza predstavlja sušenje kod konstantne temperature, koja obično iznosi oko 40 °C i traje sve dotle dok se sušenje ne završi, tj. dok se ne završi skupljanje elementa. Vrijeme trajanja ove faze sušenja najdulje traje. Poslije ove faze sušenja sadržaj vode u elementu kreće se oko 10 - 15%.

U trećoj fazi sušenja, koja se izvodi kod 80 - 100 °C u potpunosti se uklanja sadržaj slobodne vode i opeka je dovoljno čvrsta, nema skupljanja i nema deformacije.

U suvremenoj opekarskoj i ciglarskoj industriji za sušenje se koriste uglavnom tunelske sušionice. One se zagrijavaju toplotom plinova iz tunelnih peći. Proizvodi koji se suše prolaze kroz tunel peći na vagonima koji se pomiču određenom brzinom, a koja je funkcija sadržaja vlage u oblikovanim elementima, zatim funkcija temperature i vlažnosti zraka s kojim se vrši sušenje. U pravilu kod sušenja glinenih elemenata koristi se protustrujni tok sušenih elemenata i toplog zraka za sušenje. Na taj način sušenje počinje pod uvjetima koji onemogućuju naglo otparavanje vode s površine glinenih elemenata i nastavlja se prolazom kroz sušionicu gdje se elementi koji se suše susreću sa sve toplijim i suhljim zrakom. Na izlazu iz tunela izlaze potpuno osušeni glineni elementi. Na ovaj način ostvaruju se uvjeti sušenja sa skupljanjem ali bez deformacija. Proces sušenja obično traje 16 - 24 sata.

Dimenzije tunelskih sušionica su obično preko 40 m, visina tunela oko 1.5 m, a širina oko 1.60 m. Vagoni odnosno vagoneti, koji služe za transport sušenih elemenata jednostavne su konstrukcije i izvedeni su tako da se mogu koristiti za pečenje glinenih proizvoda bez pretovara. Nakon završenog procesa sušenja, osušeni glineni elementi, opeka ili crijep uvode se u proces **pečenja** kojim postižu svoju konačnu kakvoću, i koji se izvodi u pećima, najčešće tunelskim.

Tijek procesa pečenja može se podijeliti u četiri faze, i to:

- fazu uklanjanja zaostale slobodne vode
- fazu izlaženja i uklanjanja konstitucijske vode
- fazu sinteriranja i stvaranja silikata, te
- fazu hlađenja

Proces pečenja izvodi se tako da se vagoneti s osušenim glinenim elementima, koji ne sadrže više od 3 - 5% vlage uvode u peć, i to u zonu predgrijavanja gdje se predgriju do oko 600 - 650 °C, s kojom temperaturom ulaze u zonu pečenja. Brzina pomicanja vagoneta kroz peć

mora biti upravo takva da se predgrijavanjem postigne ta temperatura s kojom započinje proces pečenja. U zoni pečenja također može se razlikovati tri podzone, i to:

- podzona u kojoj se podiže temperatura
- podzona s konstantnom temperaturom
- podzonu u kojoj temperatura opada

Nakon pečenja, pečeni proizvodi ulaze u podzonu s padajućom temperaturom, tj. u zonu hlađenja u kojoj se ohlade do 30 - 40 °C. Hlađenje se vrši zrakom koji se na taj način predgrijava i zagrije do oko 800 °C s kojom temperaturom ulazi u zonu pečenja.

Proces hlađenja mora biti pažljivo izvođen jer bi nepravilnim hlađenjem moglo doći do oštećenja pečenih proizvoda, zbog naprezanja koja se javljaju pri velikom temperaturnom gradijentu. Izlaskom pečenih proizvoda iz sustava peći, i njihovog hlađenja završava se tehnološki proces dobivanja opeke.

3.1.2.2. FIZIKALNO KEMIJSKA SVOJSTVA OPEKE I CRIJEPA

S obzirom na značajnu ulogu i opeke i crijepe kao građevinskih elemenata suvremenog graditeljstva na njih se postavljaju određeni uvjeti kvalitete koju moraju zadovoljavati, a što je propisano i Standardom. Kakvoća dobivenih proizvoda kontrolira se prema ispitivanjima koje propisuje standard za građevinsku opeku i crijep (HRN.B.D1.011).

Kvalitetna opeka mora biti pravilnog oblika, ravnih površina, jednolična na prijelomu, jasnog zvuka na udarac čekićem, ne smije imati pukotina, mora imati određenu tlačnu čvrstoću itd.

Crijep kao element krovnog pokrivača ne smije biti propustan za vodu, mora biti postojan na zaleđivanje (mraz), mora biti nosiv, otporan na udar (grad i druge padaline). Također crijep mora biti postojan na tzv. "djelovanje vapna", odnosno iscvjetavanje ili eflorenciju (zbog djelovanja topljivih soli) i dr.

LITERATURA

1. W.Eitel, Silicate Science, Academic Press, New York - London, 1966.
2. S.N.Ghosh, Cement and Concrete Science Technology, Vol.1., Part I, ABI Books Private Limited, New Delhi, 1991.
3. P.Bartos, Fresh Concrete, Properties and test, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, 1992.
4. A.M.Neville, Properties of Concrete, Pitman Publishing (prijevod), Građevinska knjiga, Beograd, 1976.
5. V.Tufegdžić, Građevinski materijali, Poznavanje i ispitivanje, Naučna knjiga, Beograd, 1975.
6. V.Marčelja, Beton i komponente, Tehnička knjiga, Zagreb, 1975.
7. Hrvatske norme (EX:JUS), Pravilnik o tehničkim normativima za beton i armirani beton, Knjiga 2, Pravilnik i standardi, Beograd, 1988.
8. M.Muravljov, Građevinski materijali, Malteri i Betoni, Građevinski fakultet u Beogradu i Naučna knjiga, Beograd, 1983.
9. Cement admixtures, uses and applications, Ed.P.C.Hewlett, Langman Scientific & Technical, Avon, 1988.
10. Application of Admixtures in Concrete, Ed.A.M.Paillere, E&FN SPON, London-Glasgow- Weinheim- New York-Tokyo-Melbourne- Madras, RILEM, 1995.
11. P.Sabioncello, Kemija i tehnologija veziva, TF-Zagreb, 1968.
12. P.Supek, Tehnologija s poznavanjem robe, Šk, Zagreb, 1982.
13. A.Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
14. F.M.Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, Arnold (Publishers), LTD, Glasgow, 1970.
15. T.Janačković, R.Ninković, B.Božović, Tehnologija građevinskih materijala, Praktikum, Univerzitet u Beogradu, TMF, 1986.
16. R.S. Boynton, Chemistry and Technology of Lime and Limestone, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
17. A.I.Vihter, Proizvodstvo gipsa, Izdateljstvo, Viša škola, Moskva, 1966.
18. A.A.Uljanov, V.A.Tihanov, E.I.Vedi, Z.S.Litvinova, Formiranje gipsa, Izdateljstvo, Budivelnik, Kiev, 1970.
19. Th.Plaul, Technologie der Grobkeramiken, Herstellungs- und Prüfverfahren, Band 6, VEB, Verlag für Bauwesen, Berlin, 1968.
20. M.Tecilazić-Stevanović, Osnove tehnologije keramike, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1990.
21. R.Krstulović, Tehnološki procesi anorganske industrije, Sveučilište u Splitu, Tehnološki fakultet, Split, 1986.