Efekti aditiva na hidrataciju portland cementa

Kostešić, Marina

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:932239

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marina Kostešić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marina Kostešić

EFEKTI ADITIVA NA HIDRATACIJU PORTLAND CEMENTA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Nevenka Vrbos, izv.prof.

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr. sc. Nevenka Vrbos, izv. prof.

dr. sc. Juraj Šipušić, izv. prof.

dr.sc. Sanja Papić, izv. prof.

Zagreb, rujan 2015.

SAŽETAK RADA

Proizvodnju cementa prate brojni problemi i zahtjevi, od onih za povećanje učinkovitosti do onih za poboljšanje trajnosti i svojstava. Djelomičnom ostvarenju tih ciljeva pridonose aditivi za beton, tako da danas gotovo nema izvedbe nekog betonskog objekta bez primjene djelotvornih aditiva. To se posebno odnosi na one betonske kompozite za koje su postavljeni visoki kriteriji kakvoće, tj.za one od kojih se traže posebna svojstva. Posebnu pažnju kod odabira pojedinog aditiva treba obratiti na njegov volumni udio tj. doziranje i njegov utjecaj na hidrataciju cementnog kompozita.

Ključne riječi: hidratacija cementa, aditivi u građevinarstvu

SUMMARY

The manufacture of cement is accompanied by a number of problems and requirements, from those aimed at increasing efficiency to those intended to improve the durability and performance of cement. Concrete additives contribute to partial realization of these objectives, so that nowadays there is almost no performance of a concrete facility without the use of effective additives. This is especially true for those concrete composites that are set with high standards of quality and specific properties. When selecting additives, the volume share, i.e. the dosage, and its effect on hydration of the cement composite are two things special attention should be paid to.

Key words: hydration of cement, additives in the construction

SADRŽAJ:

SAŽETAK RADA

SUMMARY

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 2

2.1. Cement 2

2.1.1.Podjela cementa 2

2.1.2.Oznake spojeva u kemiji cementa 2

2.2.Portland cement 3

2.3. Hidratacija portland cementa 4

2.3.1. Hidratacija trikalcijevog i β-dikalcijevog silikata i sustav $CaO-SiO_2-H_2O$ 4

2.3.2. Sustav $CaO-Al_2O_3-H_2O$ i hidratacija kalcijevih aluminata 7

2.3.2.1. Hidratacija C_3A bez prisutnosti gipsa 8

2.3.2.2. Hidratacija C_3A uz dodatak gipsa 8

2.3.3. Hidratacija C_4AF 8

2.3.4. Hidratacija cementa u pasti 9

2.4. Aditivi u građevinarstvu i efekti na hidrataciju portland cementa 9

2.4.1. Kemijski tipovi ubrzivača 10

2.4.1.1. Kloridni ubrzivači 10

2.4.1.2. Nekloridni ubrzivači 12

2.4.2. Superplastifikatori 13

2.4.2.1. Metil celuloza 16

2.4.2.2. Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa i mikrostrukturu očvrslog cementnog kompozita 16

2.4.3. Plastifikatori 17

2.4.4. Usporivači 18

2.4.5. Aeranti 21

2.4.6. Dodaci protiv smrzavanja 21

2.4.7. Leteći pepeli 22

2.4.8. Filtarska SiO_2 prašina 23

3. ZAKLJUČAK 24

4. LITERATURA 25

5. ŽIVOTOPIS 26

1. UVOD

Hidratacija portland cementa je slijed kemijskih reakcija između konstituenata portland-cementnog klinkera, kalcijeva sulfata i vode, a koje se u odvijanju međusobno preklapaju i čije su brzine različite. Započinjanjem hidratacijskog procesa mješavina se počinje ugušćavati do konačnog skrućivanja. Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijakih produkata, a to uvjetuje zaustavljanje reakcija. Napredovanje hidratacije cementa odražava se na razvoj kemijskih, fizikalnih ,mehaničkih i električnih svojstava paste ili betona. Napredovanje hidratacije se može pratiti mjerenjem promjena kemijskog sastava, entalpije, brzine prolaska ultrazvuka, promjene volumena i promjene u konzistenciji i čvrstoći cementne paste. Utjecaji na hidrataciju portland cementa mogu se podijeliti na vanjske utjecaje i na utjecaje koji su vezani za prirodu svih komponenata u cementnom kompozitu. Normalnom portland cementu, kompozitu koji se sastoji od samljevenog portlandskog klinkera i gipsa, dodaju se različite supstancije. Jedne od njih su i dodaci za beton. One mogu biti organskog ili anorganskog porijekla ili njihova kombinacija. Te supstancije mogu dati znatne učinke u tijeku pojedinih faza hidratacije svježeg cementnog kompozita, modificirati njegova reološka svojstva kao i kasnija svojstva očvrslog materijala.

2. OPĆI DIO

2.1. Cement

Riječ cement dolazi od latinskog naziva izraza *cadere*-lomiti, odnosno *lapide*-kamen. Europska norma za cement (ENV 197-1 2011) koristi se sljedećom definicijom: "Cement je hidrauličko vezivo, to znači fino mljeveni anorganski materijal koji, pomiješan s vodom, daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava, te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena također ispod vode."[1]

2.1.1. Podjela cementa

Prema oksidima koji dominiraju u njegovom faznom sustavu, cement se dijeli na dvije glavne skupine:

a) silikatni cement

Silikatni cementi dobivaju se pečenjem lapora i vapnenca , a najznačajniji predstavnik ove skupine cemenata je portland cement, koji služi kao baza za proizvodnju metalurških, pucolanskih i supersulfatnih cemenata.

b) aluminatni cement

Aluminatni cement je proizvod koji se dobiva finim mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera, koji se dobiva pečenjem vapnenca (oko 40%) i boksita (oko 60%). Koristi se pri izradi vatrostalnih betona, kao i pri betoniranju na vrlo niskim temperaturama.[2]

2.1.2. Oznake spojeva u kemiji cementa

U kemiji cementa, spojevi se označuju pomoću kratica za pojedine okside koji tvore te spojeve. Oznake glavnih oksida su slijedeće:

C=CaO K=K_2O

S=SiO_2 N=Na_2O

A=Al_2O_3 P=P_2O_5

F=Fe_2O_3 H=H_2O

T=TiO_2 M=MgO

$\hat{S}$=SO_2 $\hat{C}$=CO_2

Na temelju skraćenih simbola kemijski sastav pojedinih osnovni sastojaka i hidrata pišemo :

$C_3A=3CaO \cdot Al_2O_3$

$C_3S=3CaO \cdot SiO_2$

$C_2S=2CaO \cdot SiO_2$

$CA=CaO \cdot Al_2O_3$

$C_4AF=4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$

$C_2F=2CaO \cdot Fe_2O_3$

$C\hat{S}H_2=CaSO_4 \cdot 2H_2O$

2.2. Portland cement

Portland cement je fino hidratno vezivo koje se proizvodi od portland cementnog klinkera uz dodatak sadre radi reguliranja vremena vezanja i pomoćnih sredstava za mljevenje.

Proizvodnja portland cementa složen je tehnološki proces u kojem polazni materijal (sirovina) bitno izmijeni svoj sastav i svojstva transformirajući se u portland cementni klinker (PC klinker), koji pak poslije meljave s gipsom, u primjeni (uz dodatak vode) kao cementno vezivo (cementna pasta), ponovo mijenja svoj sastav.

Osnovne sirovine za dobivanje portland cementa su vapnenac i glina koji se miješaju u omjeru 3:1. Portland cementni klinker se dobiva pečenjem homogeniziranih sirovina koje uglavnom sadrže CaO, SiO_2 te u manjoj količini Al_2O_3 i Fe_2O_3, a kao prateći sastojci javljaju se MgO, K_2O, N_2O, FeO i SO_3 .

Tablica 2.1. *Kemijski sastav portland cementnog klinkera*

Sastojak	**(mas. %)**	**Sastojak**	**(mas. %)**
SiO_2	16-26	CaO	58-67
Al_2O_3	4-8	MgO	1-5
Fe_2O_3	2-5	$Na_2O + K_2O$	0-1
Mn_2O3	0-3	SO_3	0,1-2,5
TiO_2	0-0,5	P_2O_5	0-1,5
			0-0,5

Kemijske reakcije koje se odvijaju u procesu proizvodnje portland cementa, jednim dijelom odvijaju se u čvrstoj, a drugim u tekućoj fazi klinkera.

U portland cementnom klinkeru dolazi do formiranja četiri glavne mineralne faze: alita, belita, aluminatne i feritne faze. Minerali klinkera nisu čisti kemijski spojevi, nego su "onečišćeni" ugradnjom stranih, izomorfnih iona, zbog čega nastaju supstituirane faze. Da bi se istaknula razlika između čistih spojeva i minerala klinkera, umjesto oznaka C_3S, odnosno C_2S, koriste se imena alit, odnosno belit.

a) alit (tj. C_3S s "onečišćenjima") je glavni mineral običnog portland cementa s masenim udjelom višim od 50% o kojemu najviše ovisi čvrstoća cementa. Formira se reakcijom C_2S i CaO na temperaturama višim od 1250°C.

b) belit (β-C_2S) je uglavnom β-modifikacija C_2S-a. Belitna faza hidratacijom otvrdnjava znatno sporije od alita, no postiže približno jednaku konačnu čvrstoću.

c) C_3A (aluminatna faza) nema polimorfnih modifikacija. Vrlo brzo reagira s vodom, ali nema posebno izražene hidrauličke karakteristike, no koristan je za postizanje ranih čvrstoća cementa.

d) $C_2A_xF_{1-x}$ (alumo-feritna faza) u kojoj x može varirati od 0 do 0,7 je čvrsta otopina koja neznatno utječe na čvrstoću cementa.

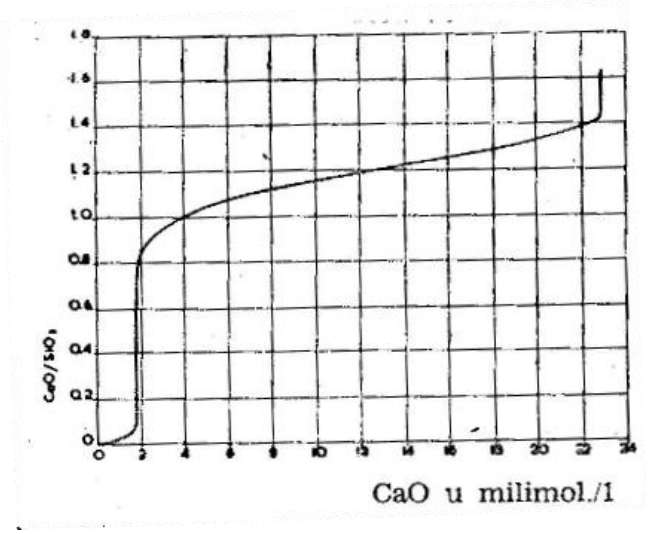
U svrhu poboljšanja svojstava portland cementa, dodaju se razni anorganski dodaci (usporivači, ubrzivači, aeranti, dodaci protiv smrzavanja itd).

2.3. Hidratacija portland cementa

Zbog složenosti i kompleksnosti sustava cement/voda, odnosno teškoća u definiranju faza i ravnotežnih uvjeta, kemizam reakcija promatrat će se zasebno, odnosno definirat će se tok hidratacije pojedinih glavnih konstituenata portland cementnog klinkera.

2.3.1. Hidratacija trikalcijevog i β-dikalcijevog silikata i sustav CaO-SiO_2-H_2O

Sastav krute faze u CaO-SiO_2-H_2O sustavu općenito ovisi o koncentraciji CaO u otopini. Molarni odnos CaO/SiO_2 čvrste faze u navedenom sustavu u ovisnosti o koncentraciji CaO u otopini prikazan je na dijagramu na slici 2.1.



Slika 2.1. *Sustav CaO-SiO_2-H_2O; sastav čvrste faze pri normalnoj temperaturi*

Kod nižih koncentracja CaO, čvrsta se faza sastoji od silika gela s nešto adsorbiranog kalcijevog hidroksida, a vertikalni uspon krivulje kod koncentracije od 2 mmol CaO/l predstavlja područje u kojem je silika gel u ravnoteži s kalcijevim silikat hidratom čiji je molarni CaO/SiO_2 odnos približno jednak jedinici. Daljnjim porastom koncentracije kalcijevog hidroksida stvara se kalcijev silikat hidrat u kojem molarni odnos CaO/SiO_2 polagano raste te se u čitavom području koncentracije do 22 mmol CaO/l stvara spoj općenite formule $CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$. Iznad koncentracije zasićenja otopine kalcijevim hidroksidom molarni odnos CaO/SiO_2 u čvrstoj fazi naglo raste. Čvrsta faza s molarnim omjerom CaO/SiO_2 većim od 1,5 razlikuje se po svojoj difrakcijskoj slici od čvrste faze s omjerom manjim od 1,5 pa se produkt s manjim C/S omjerom naziva CSH (I), a onaj s većim CSH (II) produktom. [3]

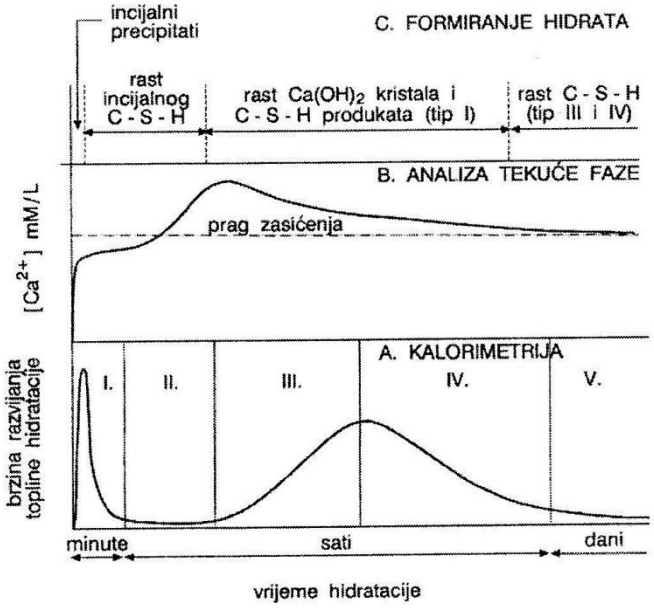
Reaktivnost kalcijevih silikata uzrokovana je njihovim strukturnim karakteristikama. U strukturi C_3S i β-C_2S atomi kalcija imaju nepravilnu koordinaciju, što se posebice očituje kod trikalcijevog silikata kod kojeg brojne šupljine uzrokuju veoma nestabilnu strukturu te stoga i veliku reaktivnost. U strukturi β-C_2S također postoji nepravilna koordinacija kalcijevih atoma, ali znatno manja, zbog čega je β-C_2S slabije reaktivan.

Pri procesu vezivanja i stvrdnjavanja cementa C_3S i β-C_2S hidratiziraju u pasti i reakcije hidratacije prikazuju se slijedećim relacijama:

a) C_3S
   $2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH$
b) C_2S
   $2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + CH$

Napredovanje hidratacije C_3S uključuje niz procesa čija je kinetika kompleksna. Na idealiziranoj kalorimetrijskoj krivulji (slika 2.2.) prikazane su pojedine sekvencije hidratacijskog procesa C_3S-a [4], a u tablici 2.2. navedena imena koja se rabe za njihovo označavanje. U predindukcijskom periodu koji traje svega nekoliko minuta, dolazi do

ekstremno brzih reakcija prelaska iona u otopinu, te nastaje produkt s visokim C/S omjerom, koji ima relativno nisku specifičnu površinu. Taj produkt stvara gelasti omotač oko nehidratizirane podloge, međutim, on je nestabilan i raspada se uz oslobađanje CH, pri čemu se djelomično odljepljuje od nehidratizirane podloge. Pri tom se stvara drugi intermedijar (indukcijski period) s niskim C/S omjerom i velikom specifičnom površinom. Ovaj intermedijar ponovo uzima kalcijev hidroksid iz otopine i taj je proces popraćen kondenzacijom pojedinih listića gela, što uzrokuje stvaranje troslojnog stabilnog produkta. U sljedećoj fazi reakcije nastaje stabilan tobermoritni gel.



Slika 2.2. *Shematski prikaz promjena u sustavu C_3S-voda (omjer voda-čvrsto < 1) u tijeku napredovanja hidratacije*

Tablica 2.2. *Nazivi pojedinih sekvencija u procesu hidratacije C_3S*

Naziv perioda		Naziv za reakcije
I.	**predindukcijski period (inicijalni period)**	Reakcije prve faze
II.	**indukcijski period**	Kraj reakcija prve i početak reakcije druge faze
III.	**ubrzavajući period**	Reakcije druge faze
IV.	**period usporavanja**	
V.	**period difuzije**	

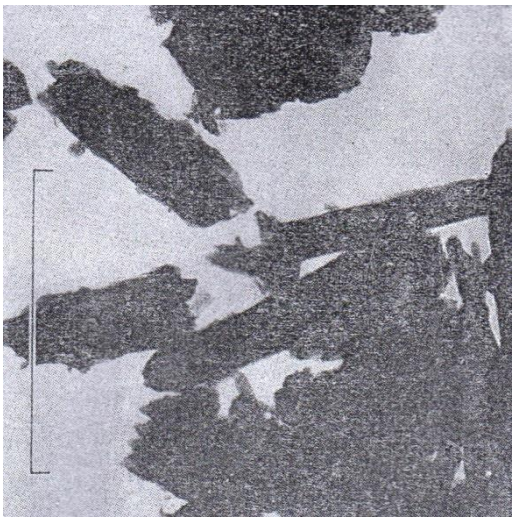
Produkti hidratacija C_3S i β-C_2S su kalcijev hidroksid i kalcijevi silikat hidrati. Usporedbom jednadžbi za hidrataciju C_3S i β-C_2S , može se uočiti da alit daje znatno veću količinu CH,

dok kod hidratacije C_2S nastaje veći udio C-S-H produkta. Međutim, rast, morfologija i sastav C-S-H produkta dobivenog iz C_2S bitno se ne razlikuju od C-S-H produkta formiranog hidratacijom C_3S-a. Zbog slabe kristaliničnosti i sličnosti s mineralom tobermoritom, produkti hidratacije alita i belita poznati su pod nazivom tobermoritni gel koji se sastoji od prutićastih čestica dugih oko 1 μm (slika 2.2 i slika 2.3.). [3]

Također treba uzeti u obzir kako silikatni konstituenti klinkera imaju u svojoj strukturi ugrađene strane katione, tj. atome aluminija, magnezija i željeza koji se tijekom hidratacije ugrađuju u strukturu kalcijevih silikat hidrata.



Slika 2.3. *Hidratizirana C_3S pasta*



Slika 2.4. *Hidratizirana β-C_2S pasta*

Vezivna svojstva tobermoritnog gela koji nastaje hidratacijom C_3S i β-C_2S ovise o silama koje vladaju na površini gel čestica, a te su sile u uskoj vezi s kemijskim sastavom i s veličinom specifične površine.

2.3.2. Sustav CaO-Al_2O_3-H_2O i hidratacija kalcijevih aluminata

Između minerala prisutnih u portland cementu, trikalcij aluminat najaktivniji je u dodiru s vodom. Hidratacija C_3A u ukupnom procesu hidratacije cementa bitan je korak, jer znatno utječe na svojstvo vezanja cementa, reologiju svježega cementnog kompozita i njegovo rano očvršćivanje. Reakcija C_3A s vodom ovisi o više faktora: postupak pripreme C_3A, postupak miješanja, veličina uzorka koji hidratizira, te prisutnost dodataka. U normalnom portland cementu hidratacija C_3A odvija se uvijek u prisutnosti gipsa, odnosno sulfata, ali osnovna reakcija C_3A i vode može teći i bez prisutnosti gipsa ili sulfata.

Za ravnoteže u sustavu CaO-Al_2O_3-H_2O karakteristično je postojanje metastabilnih faza koje se brzo talože, a vrlo sporo transformiraju u stabilne faze. Tako metastabilne faze ovog

sistema kao npr. C_4AH_{13} i C_2AH_8 mogu dugo ostati u kontaktu s vodenom otopinom, odnosno vrlo sporo prelaze u stabilni, kubični C_3AH_6.

2.3.2.1. Hidratacija C_3A bez prisutnosti gipsa

Kemijska reakcija čiste faze trikalcij aluminata i vode opisuje se sljedećom jednadžbom:

$2C_3A + 27H \rightarrow C_4AH_{19}$ (ili C_4AH_{13}) (heksagonski hidrati) + C_2AH_8

$C_4AH_{19} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6$ (kubični hidrati) + 15H

Uz relativnu vlažnost manju od 88% C_4AH_{19} hidrat gubi dio međuslojne vode i može prijeći u C_4AH_{13}. Dodavanjem nukleacijskih jezgara C_3AH_6 i povišenjem temperature ubrzava se transformacija heksagonskih u kubične hidrate, te se povećava poroznost i narušava mikrostruktura hidratiziranog uzorka, što rezultira snižavanjem njegove čvrstoće. Nakon prvog dodira C_3A i vode nastupa vrlo brzi proces nakon kojeg slijedi period polagane reakcije. Pretpostavlja se da takav tijek reakcije uvjetuju inicijalni produkti, heksagonski hidrati, koji formiraju zaštitnu barijeru na površini zrnca C_3A. Konverzija tih hidrata u kubične razara barijeru i hidratacija se nastavlja velikom brzinom, pa stoga supstance koje pospješuju konverziju heksagonskih u kubične hidrate djeluju kao ubrzivači hidratacije C_3A.[5]

2.3.2.2. Hidratacija C_3A uz dodatak gipsa

Nagla reakcija C_3A i vode usporava se dodatkom gipsa tijekom mljevenja klinkera. Reakcija hidratacije C_3A uz prisutnost gipsa opisuje se sljedećim izrazima:

$C_3A + 3C\hat{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\hat{S}H_{32}$ (etringit)

$C_6A\hat{S}H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4A\hat{S}H_{12}$ (monosulfatni aluminat hidrat, skraćeno monosulfat)

Prvi maksimum razvijene topline hidratacijom C_3A završen je nakon 10-15 minuta i potječe od formiranja etringita. Odgađanje početka drugog maksimuma uvjetovano je konverzijom etringita u monosulfat i ovisi o količini raspoloživog Ca-sulfata. Što je više gipsa u sustavu, duže traje indukcijski period. Kada tekuća faza u sustavu postane deficitarna na Ca^{2+} ionima i sulfat-ionima, etringit se transformira u monosulfat koji razara zaštitni sloj, a to rezultira nastavljanjem hidratacije C_3A. Kritični faktor hidratacije je sama reaktivnost C_3A i njen odnos brzine kojom se oslobađaju sulfatni ioni iz kristala gipsa.

2.3.3. Hidratacija C_4AF

Alumoferitna faza je najmanje istraživana od svih faza portland cementnog klinkera. C_4AF se prilikom hidratacije ponaša analagno trikalcij aluminatu, međutim znatno je manje reaktivan. Hidratacijom feritne faze bez gipsa, analogno hidrataciji C_3A, najprije nastaju heksagonski

hidrati. Kod niskih su temperatura heksagonski hidrati stabilni produkti hidratacije, ali kod 20ºC oni se brzo konvertiraju u kubične. Uz prisutnost gipsa, hidratacijom se formira etringitna faza koja se, nakon potrošnje svih slobodnih sulfatnih iona, transformira u monosulfatni hidrat.

2.3.4. Hidratacija cementa u pasti

Kemijske reakcije između konstituenata portland cementnog klinkera, kalcijeva sulfata i vode međusobno su različite i preklapaju se. Svježa cementna pasta, dobivena nekoliko minuta nakon miješanja, plastična je kohezijska masa koja se sastoji od čestica klinkera vodene faze i fino usitnjenog gipsa. Čestice klinkera mnogo su veće od vodom ispunjenog prostora među njima i ustvari su primarna struktura cementne paste koja se tokom hidratacije transformira u konačnu strukturu. Miješanje cementa s vodom obično je popraćeno brzim razvijanjem topline, a u nekim slučajevima i naglim vezivanjem. Brzina razvijanja topline zatim se naglo smanjuje, ali koncentracija Ca-iona u tekućoj fazi doseže prag zasićenja s obzirom na $Ca(OH)_2$, pa stoga započinje nukleacija i rast C-S-H produkta i $Ca(OH)_2$. Takva prezasićenost postiže se tijekom predindukcijskog perioda. Nakon formiranja tankih ljusaka C-S-H produkta se koncentracija Ca-iona u otopini snižava te se otapanje alita obnavlja i ponovo oslobađa velika količina topline uz snižavanje ukupne poroznosti paste. Također se formiraju i tanke pločice kalcijevog hidroksida, a C-S-H počinje uspostavljati kontakt između zrnaca i kontinuiranog skeleta novonastalih produkata hidratacije. U tom periodu izreagirala je i najveća količina sulfata s C_3A tvoreći etringit.

U periodu usporavanja razvija se mala količina topline i mala je ukupna brzina hidratacije. Faza usporavanja kontrolirana je difuzijom ionskih vrsta te odlaganjem hidratacijskih produkata u strukturni sastav čija je poroznost znatno smanjena. Novi se hidratacijski produkti mogu formirati u slobodnome radnom prostoru, heksagonski CH kristali inkorporiraju dio prethodno formiranih C-S-H produkata i ukupna morfologija sve je više nepregledna.

2.4. Aditivi u građevinarstvu i efekti na hidrataciju portland-cementa

Jedna od najbitnijih karakteristika betona, danas najčešće upotrebljavanog građevnog materijala, jest postojanost. U tu svrhu proizvode se brojni aditivi koji utječu na svojstva svježeg, očvrščivajućeg i očvrslog betona.

Općenita podjela aditiva svodi se na:

a) sredstva za mijenjanje karakteristika betona tijekom očvrščivanja (ubrzivači i usporivači vezanja)

b) sredstva za poboljšanje svojstava betona prilikom priprave sa svrhom lakšeg rukovanja i obradivosti

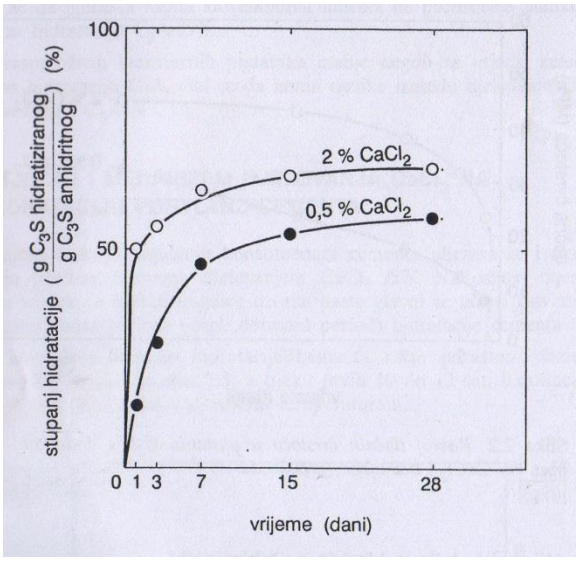
c) sredstva za poboljšanje kvalitete očvrslog betona (aeranti, sredstva za povećanje vodonepropusnosti, smanjenje toplinske vodljivosti, povećanje čvrstoće, te sredstva protiv smrzavanja).

2.4.1. Ubrzivači

Ubrzivači su dodaci za beton koji se odlikuju svojstvom da ubrzavaju formiranje hidratacijskih produkata i time utječu na vrijeme vezanja i očvrščivanja betona. Aktivne supstancije u ubrzivačima dijele se na kloridne i bezkloridne. Glavni predstavnici kloridne skupine jesu kalcijev klorid ($CaCl_2$), natrijev klorid (NaCl) i aluminijev klorid ($AlCl_3$). Predstavnici bezkloridnih aktivnih supstancija jesu anorganski i organski spojevi kao što su alkalni hidroksidi, karbonati, fluorosilikati, nitrati, nitriti, kalcij-tiosulfat, kalcij-tiocijanat, formijati itd.

2.4.1.1. Kloridni ubrzivači

Kalcijev klorid najčešće je upotrebljavan kloridni ubrzivač, te se koristi samostalno i kao sastojak u drugim dodacima za beton. Vrlo je jeftin, a ima velik učinak ubrzanja vezanja cementnog materijala. Nastaje kao nusproizvod prilikom proizvodnje kaustične sode, Na_2CO_3, po Solvayevu postupku. Pri djelovanju na cement, $CaCl_2$ glavni učinak ima u reakcijama alita, ali i utječe na sastav C-S-H produkta. Omjer C/S C-S-H produkta, osim o početnom omjeru vode i cementa, ovisi i o količini dodanog $CaCl_2$. Učinak $CaCl_2$ na formiranje dikalcijskih silikat-hidrata analogan je onom pri djelovanju na C_3S, međutim brzina je manja.Na slici 2.5. prikazan je učinak $CaCl_2$ na hidrataciju C_3S.



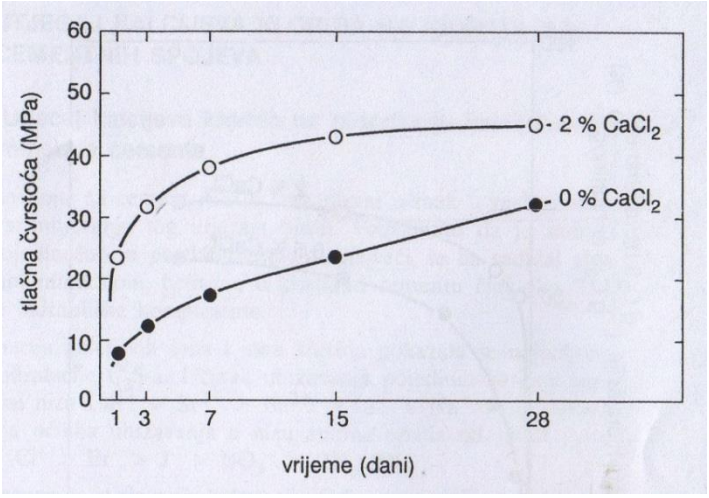
Slika 2.5. *Učinak $CaCl_2$ na hidrataciju C_3S*

Mehanizam ubrzanja hidratacije C_3S-a temelji se na sposobnosti $CaCl_2$ da poveća nestabilnost primarnih hidrosilikata, čime se pospješuje formiranje nukleacijskih jezgara s nižim sadržajem CaO, kao i poroznijih hidrosilikata. Teza je potvrđena činjenicom da dodatkom $CaCl_2$ u predhidratizirani C_3S ne dolazi do ubrzavanja u daljnjem tijeku hidratacije.[6] Prema jednom od mehanizama smatra se da soli koje smanjuju koncentraciju hidroksilnih iona u otopini, uz taloženje kalcijeva hidroksida, time uvjetuju ubrzavanje hidratacije i pomiču ravnotežu reakcije uz povećanu oslobođenu toplinu hidratacije. Točan mehanizam djelovanja $CaCl_2$ nije potpuno razjašnjen. Za katalitičko djelovanje, pretpostavka je da $CaCl_2$ ne ulazi u kemijski sastav nastalih produkata, međutim istraživanjima se pokazalo da kloridi mogu biti slobodni, kompleksirani na površini čestica C_3S u tijeku stagnirajućeg perioda, vezani kemisorpcijski kao sloj na površini C-S-H produkta, te vezani u međuslojnome prostoru strukture C-S-H faze.

Utvrđeno je da je $CaCl_2$ najdjelotvornija sol za depresiju OH^- iona, a tumači se zakonom o djelovanju zajedničkog iona. Djelovanje zajedničkog iona smatra se samo jednim od mehanizma, a drugi bi se mehanizam mogao temeljiti na sposobnosti aniona iz soli da flokulira hidrofilne kloride.

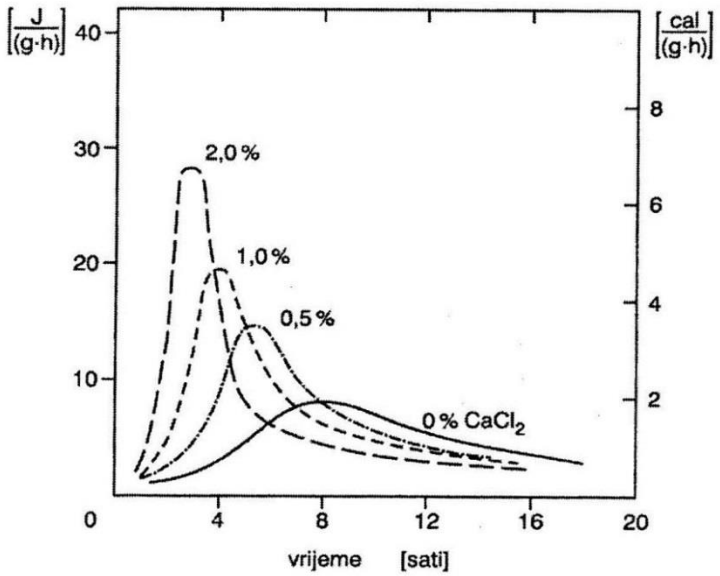
Postoje još mnogi drugi mehanizmi, no niti jedan ne može u potpunosti objasniti djelovanje kalcijeva klorida na kinetiku hidratacije C_3S, morfologiju, poroznost i razvoj ranih čvrstoća. Stoga se pretpostavlja da se radi o višesložnom mehanizmu koji se mijenja ovisno o periodu hidratacije C_3S.

Morfologija Ca-silikat-hidrata nastalih hidratacijom C_3S uz $CaCl_2$ razlikuje se od one bez prisutnosti kalcijevog klorida. Osim povećanja omjera C/S u površinskim hidratima[7], $CaCl_2$ u pasti doprinosi i sniženju njezine poroznosti i rastu specifične površine. Povišenje čvrstoće portland-cementnog kompozita uz dodatak malih količina $CaCl_2$ (oko 2%) prikazano je na Slici 2.6.



Slika 2.6. *Razvoj tlačnih čvrstoća u pastana C_3S s dodatkom 2 mas. % $CaCl_2$ i bez njega*

Brzina oslobađanja topline hidratacije cementa raste porastom doziranja $CaCl_2$ (Slika 2.7.) u tijeku prvih 10 do 12 sati hidratacije, a to je vrlo bitno kod radova na niskim temperaturama.



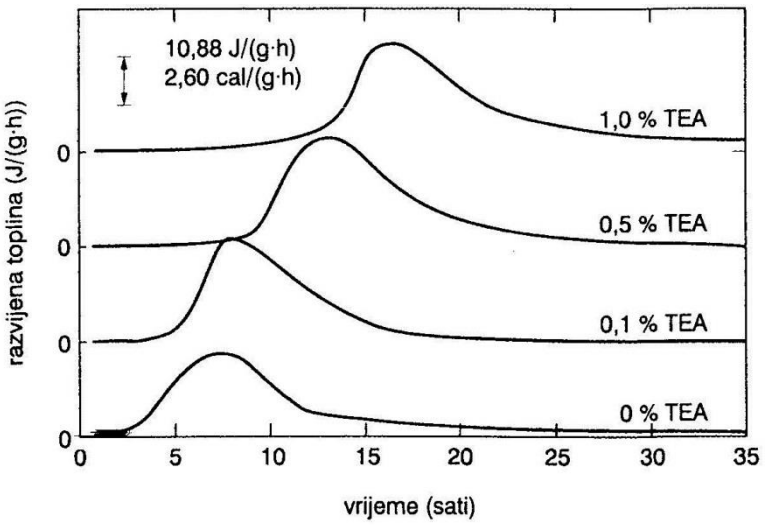
Slika 2.7. *Utjecaj različitih doziranja $CaCl_2$ na brzinu oslobađanja topline hidratacije u portland cementnoj pasti*

Ubrzivači se uglavnom primjenjuju kada je potrebno kompenzirati učinke niskih temperatura prilikom betoniranja zimi, anulirati efekte usporavanja pri uporabi plastifikatora, te kada se želi ranije skinuti oplata s novo betoniranih dijelova. Optimalnim doziranjem između 1 i 4 mas. % $CaCl_2$ skraćuje se početak i kraj vezanja te se postiže rani razvoj tlačnih čvrstoća, dok prekoračenjem tih koncentracija kloridi postaju agresivni na cementni kompozit i čeličnu armaturu.

2.4.1.2. Nekloridni ubrzivači

Ograničavajući faktor za univerzalniju uporabu $CaCl_2$ u armiranom betonu jest opasnost da, uz prevelike količine $CaCl_2$ i u određenim uvjetima, može doći do korozije čelične armature. Stoga se nastoji naći odgovarajuća zamjena koja bi dala ekvivalentne učinke.

Trietanolamin $(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_3\text{-}N$ je organska supstancija koja ubrzava hidrataciju cementnog materijala. U hidrataciji C_3S i $\beta\text{-}C_2S$ uz TEA u koncentraciji od 0, 0,1, 0,5 i 1 mas . % utvrđeno je usporavanje inicijalne hidratacije, da bi nakon isteka prvog dana započelo ubrzavanje.[8] Opisani procesi dobro se uočavaju iz izmjerenih toplina hidratacije na slici 2.6.



Slika 2.6. *Oslobađanje topline hidratacije , J/(g·h), u C_3S pasti uz različita doziranja TEA*

Što je doziranje veće, veće je smanjenje čvrstoće cementnog kompozita. Ovakva ovisnost može se tumačiti primjerice formiranjem C-S-H faze s višim omjerom C/S, retardacijom C_3S hidratacije, brzim vezanjem povezanim s razvojem velike količine topline te poroznijim kompozitom.

Uz dodatak TEA, indukcijski je period produžen., pospješuje se formiranje C-S-H produkta s višim omjerom C/S, pojačava formiranje nekristaliničnog $Ca(OH)_2$ i utječe na povećanje specifične površine silikatnih hidratacijskih produkata.

Istraživanjem hidratacije C_3A (uz prisutnost gipsa i bez njega), uz doziranje TEA od 0,5, 1,0, 5,0 i 10,0% uočeno je da TEA ubrzava hidrataciju do formiranja heksagonskih aluminat hidrata i njihovu konverziju u kubične hidrate. U prisutnosti gipsa ubrzano je bilo i formiranje etringita. Mehanizam djelovanja nije razjašnjen, ali se pretpostavlja da nastaju promjene u zaštitnome sloju na površini hidratizirajućih čestica.

Formijati također ubrzavaju hidrataciju C_3S, ali zbog stvaranja više etringita u periodu rane hidratacije imaju slabiji učinak od kalcijevog klorida.

Kao nekloridni ubrzivači rabe se i drugi organski i anorganski spojevi kao alkalni karbonati, zatim kalcij - (nitrat, nitrit, tiosulfat), sirovinsko mlivo itd.

2.4.2. Superplastifikatori

Superplastifikatori su dodaci koji omogućuju veliko smanjenje vode određenoj betonskoj mješavini a da se ne promijeni njezina obradivost, ili koji omogućuje veliko poboljšanje obradivosti a da se ne mijenja sadržaj vode u dotičnoj betonskoj mješavini, ili koji istodobno izaziva oba učinka.

Prema američkoj normnoj specifikaciji kemijskih dodataka za beton, superplastifikator se definira kao dodatak, koji najmanje 12% smanjuje vodu potrebnu za pripremu betona određene konzistencije.

Prema kemijskom sastavu dijele se u 4 grupe:

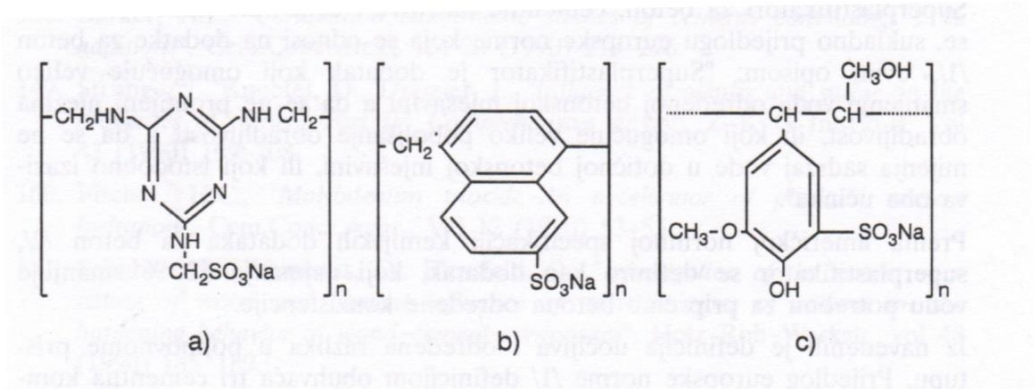
a)sulfonirane melamin-formaldehidne kondenzate (SMF)

b)sulfonirane naftalen-formaldehidne kondenzate (SNF)

c)modificirane lignosulfonate (MLS)

d)ostale tipove (npr. esteri sulfonskih kiselina itd.)

U svakoj grupi moguće su dodatne varijacije, pri čemu nastaju dodaci koji imaju kombinirana djelovanja (primjerice superplastifikator-usporivač i sl.). Superplastifikatori svih četiriju grupa organski su spojevi čije reprezentativne građevne jedinice za prve tri grupe prikazuju formule na slici 1 i 2.



Slika 2.7. *Reprezentativni segmenti polimera iz kemijskog sastava superplastifikatora: a) sulfonirani melamin-formaldehidni kondezati (SMF), b) sulfonirani naftalen-formaldehidni kondezati (SNF), c) modificirani lignosulfonati (MLS)*

Osnovna jedinica sulfoniranih melamin-formaldehidnih kondezata (SMF) uključuje heterociklički triazinski prsten, koji je preveden u triamino derivat poznat pod nazivom „melamin“ (2, 4, 6-triamino-1,3,5-triazin), a ovaj sulfoniran i kondenziran s formaldehidom. Prosječna molekulna masa SMF-kondenzata, koji se rabi kao superplastifikator, kreće se oko 30 000.

Osnovna jedinica lignosulfonata jest molekula supstituiranog fenil-propana s hidroksilnim, metoksi, karbonilnim i sulfonskim skupinama. Molekulska masa lignosufonata varira od 100 do 100 000.

Pri razmatranju mehanizma djelovanja superplastifikatora u kompozitu kao što su cementna pasta/mort/beton osnovnim svojstvom takva kompozita smatrat će se njegova fluidnost. Cementni materijal je višefazni kompozit koji se sastoji od zraka, vode i krutine (cement i

agregat). Te su komponente različitih gustoća. Djelovanjem gravitacije dolazi do razdvajanja odnosno segregacije. Time je raspodjela faza različita od mjesta do mjesta i od vremena do vremena.

U kemijskom sastavu aktivne supstancije sulfoniranih naftalen-formaldehidnih kondezata sadržan je naftalenski prsten koji je najprije sulfoniran, a zatim kondenziran s formaldehidom i preveden u natrijevu sol. SNF-kondenzat za dobar superplastifikator treba uključivati više od 10 osnovnih građevnih jedinica u jednu molekulu-lanac. Kraći kondenzati daju slabiji učinak plastificiranja i uvlače zrak u tijeku pripreme svježe betonske mješavine. Stabilnost željene konzistencije može se aproksimirati samo pravilnim „korištenjem“ sila između čestica i faza. Promatra li se samo svježa cementna pasta, gledano na mikrorazini, razlikuju se ove sile: kapilarne sile, sile flokulacije, steričke smetnje, efekt dvostrukog sloja, te sile u otopini.

Flokulacijske se sile (za čestice veličine oko 0,1 do $2 \cdot 10^{-4}$ mm) pojavljuju zbog toga što je površina kristalnih tvari električki nabijena, napose na oštrim uglovima, pa se mjesta suprotnih naboja, ako dođu dovoljno blizu, privlače. Flokulacija je pojačana tekućinama koje imaju malu moć ionizacije.

Koloidne sile (za čestice veličine otprilike $2 \cdot 10^{-4}$ do 10^{-6} mm) posebno su važne. U tekućinama velike ionizirajuće moći, kao što su voda i alkoholi, dominantnu ulogu imaju repulsivne sile od takozvanog dvostrukog sloja. Adsorpcijom molekule vode i preferiranih iona iz otopine, koji, dakako, imaju suprotan naboj, oblikuje se dvostruki sloj. Prvi sloj adsorbiranih iona vrlo je čvrsto vezan za koloidnu česticu. Razlika potencijala između vanjske površine (strane) fiksiranog ionskog sloja i potencijala okolnoga dispergirajućeg medija (u kojem je koloidna čestica dispergirana) je elektrokinetički potencijal koji se još naziva i zeta-potencijalom. Zeta-potencijal istog je naboja koji imaju čvrsto vezani ioni.

Da bi se u kompozitu kao što je cementa pasta ostvarila željena konzistencija ili fluidnost, potrebno je fino balansiranje među silama koje su bile netom opisane. U praksi se to postiže dodatkom tvari koje deflokuliraju i dodatkom velikih molekula koje se adsorbiraju na čestice cementa , tj. prisutnošću superplastifikatora.

Rezultat dodataka superplastifikatora, tj. deflokulacije sustava, jest ovaj:

- disperzijom aglomerata cementnih čestica u manje primarne čestice smanjuje se udio vode koji je bio zadržavan u tim aglomeratima, pa je za povećanje obradljivosti sustava trebala dodatna količina vode, odnosno, alternativno za istu vodu postiže se bolja obradljivost ili fluidnost

- pri djelovanju smičnih sila (klizanja) ili kretnja unutar sustava bit će manje partikularnih interakcija ili trenja, što znači da će za ugradnju superplastificiranog betona trebati manje energije

- ima pozitivan utjecaj na rast hidratacijskih produkata, što rezultira većom površinom, te povoljnijim obuhvaćanjem finoga i gruboga agregata hidratacijskim spojevima. Drugim riječima, formira se povoljnija struktura kompozita.

2.4.2.1. Metil celuloza

Metil celuloza je kemijski spoj izveden iz celuloze. To je hidrofilni bijeli prah u čistom obliku i otapa se u hladnoj (ali ne i u toploj) vodi, tvoreći jednu viskoznu otopinu ili gel. To se prodaje pod različitim trgovačkim imenima i koristi se kao izraz bubrenje i emulgator za različite prehrambene i kozmetičke proizvode. Kao i celuloza, to nije lako probavljivo i nije toksičan.

Metil celuloza nalazi veliki pristup kao aditiv u građevinskim materijalima. On poboljšava svojstva kao što su obradivost, podešavanje vremena, zadržavanje vode, viskoznost, adheziju na površinu itd.

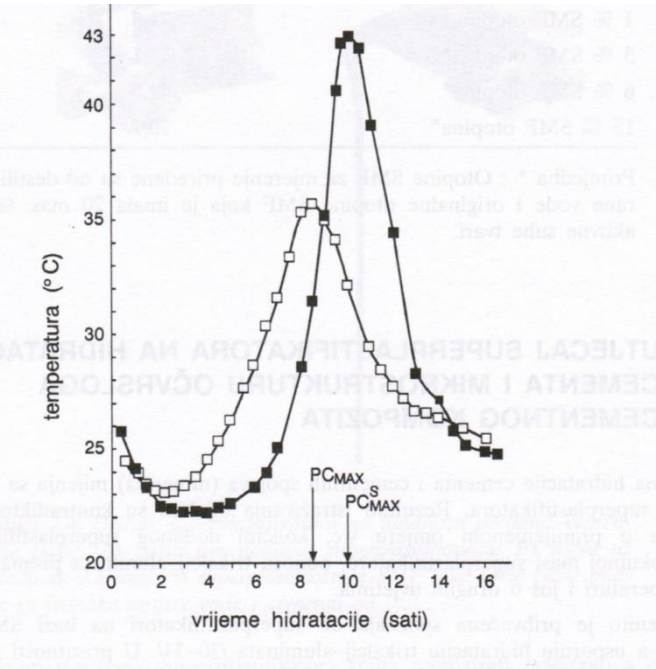
2.4.2.2. Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa i mikrostrukturu očvrslog cementnog kompozita

Brzina hidratacije cementa i cementnih spojeva (minerala) mijenja se utjecajem superplastifikatora. Rezultati istraživanja dijelom su kontradiktorni jer ovise o primijenjenom masenom omjeru vode i cementa *v/c*, količini dodanog superplastifikatora, molekulnoj masi superplastifikatora, odnosu trikalcij-aluminata prema gipsu, temperaturi i još drugim uvjetima.

Općenito je prihvaćena spoznaja da superplastifikatori na bazi SMF-a i SNF-a usporavaju hidrataciju trikalcij-aluminata. U prisutnosti SMF-a ona je u prvih nekoliko sekundi čak i brža zbog bolje disperzije čestica, a poslije je usporena. Efekt usporene C_3A hidratacije povezuje se s usporenom koverzijom etringita u monosulfat.

U pastama normalnog omjera vode i cementa rana hidratacija alita također se usporava uz superplastifikator tipa SMF. Za C-S-H fazu formiranu poslije 28 dana u prisutnosti superplastifikatora nađen je niži omjer C/S (oko 1,20), a snimke skening elektronskim mikroskopom (SEM-snimanja) pokazala su da C-S-H produkt ima i kompaktniju strukturu. Veličina je $Ca(OH)_2$ kristala uz superplastifikator smanjena.

Poboljšanje disperznosti anhidritnih čestica veziva djelovanjem superplastifikatora ima posebnu važnost kod cementnih kompozita s niskim omjerom *v/c*, jer bolja disperzija pridonosi povećanju stupnja hidratiziranosti veziva. Potvrda je tome i viša temperatura, kao posljedica veće hidratiziranosti čestica, koja je izmjerena u portland-cementnoj pasti s dodatkom superplastifikatora melaminskog tipa. (slika 2.8.).



Slika 2.8.. *Temperature mjerene prvih 20 sati hidratacije u portland-cementnim pastama s v/c = 0,28 s dodatkom (PC^s) te bez dodatka (PC) superplastifikatora*[9]

2.4.3. Plastifikatori

Plastifikatori su dodaci betonu koji omogućuju smanjenje vode potrebne za pripremu betona zadane obradljivosti. Djelovanje plastifikatora objašnjava se smanjenjem površinske napetosti između vode, čestica cementa i čestica agregata čime dolazi do bržeg kvašenja i potpune hidratacije.

Ovisno o tome kako utječe na stupanj hidratacije cementa (α) razlikuju se:

a)normalni plastifikatori (NP) , koji ne mijenjaju bitno (α)

b)plastifikatori-ubrzivači (PA), koji utječu na povećanje (α)

c)plastifikatori-usporivači (PR), koji smanjuju (α) u tijeku rane hidratacije (do približno 14 dana)

Supstancije koje se rabe kao plastifikatori svrstavaju se u ove 4 skupine:

a) lignosulfonske kiseline (u obliku Ca-soli, Na-soli ili amonijevih soli)

b) hidroksikarbonske kiseline (u obliku Ca-soli, Na-soli ili amonijevih soli)

c) ugljikohidrati

d) ostale vrste

Iako je u portland cementu sadržaj C_3A nizak, njegov utjecaj na vezanje i početno očvršćivanje cementa vrlo je važan. Kao što je već opisano u poglavlju 2.3.2. , C_3A u reakciji s vodom daje dvije hidratne, metastabilne faze heksagonskog oblika, prije konverzije u konačnu stabilnu fazu kubičnog oblika. Brzina transformacije iz heksagonskih u kubične hidrate ovisi o temperaturi, omjeru vode i cementa i drugim utjecajima. Dodatak lignosulfonata usporava i hidrataciju i konverziju navedenih spojeva. Kod hidratacije C_3A , stabilna kubična forma hidrata počinje se pojavljivati već nakon 6 sati, dok se glavna količina formira nakon otprilike 7 dana. U prisutnosti lignosulfonata C_3AH_6 u potpunosti je registrirana tek nakon 14 dana, dok se glavnina količine formirala nakon 6 mjeseci. Dakle, lignosulfonat stabilizira heksagonske hidrate, ali je moguće i da potiskuje i samu hidrataciju C_3A.

Trikalcij-silikat hidratacijom daje mješavinu Ca-hidroksida i C-S-H produkta. Uz dodatak malih količina lignosulfonata, hidratacija se može potpuno blokirati čak do 14 dana. Usprkos još uvijek nerazjašnjenom djelovanju lignosulfonata na hidrataciju C_3A, smatra se kako isti usporavaju hidrataciju C_3S. Stupanj usporavanja ovisi o strukturi lignosulfonata, te o utjecaju prisutnih primjesa. Ovisno o količini i njihovoj vrsti, one mogu kompenzirati učinak lignosulfonata tako da je rezultirajući učinak usporenje hidratacije C_3S manji ili katkada čak i potpuno anuliran.

Utjecaj lignosulfonata na hidrataciju portland-cementa je kompleksan zbog mineraloškog sastava cementa, posebno količine C_3A, alkalija i sulfata, te specifičnih površina cemenata koje su različite. Kao posljedica te kompleksnosti sastava, mehanizam interakcije cementa i plastifikatora također je složen. Uz normalno doziranje od 0,2-0,3 mas. % lignosulfonata dolazi do blagog usporavanja ili blagog ubrzavanja početka vezanja cementa, zatim usporavanja kraja vezanja i smanjenje ranih čvrstoća cementa, te u konačnici povećanja početne čvrstoće u kasnijoj hidrataciji, ali uz slabiji učinak plastificiranja.

Slično lignosulfonatima djeluju i organski spojevi, usporava se rana hidratacija i razvoj topline hidratacije. U kasnijim terminima stupanj hidratacije je povećan.

Djelovanje plastifikatora ovisi o vrsti i svojstvima cementa, količini cementa, početnom omjeru v/c, te o vrsti i svojstvima agregata. Osim smanjenja vode potrebne za pripremu betona, uporabom plastifikatora može se uštedjeti i na cementu, što utječe na toplinu oslobođenu hidratacijom.

2.4.4. Usporivači

Usporivači su dodaci za beton, koji usporavaju brzinu vezanja cementa. Prema europskoj normi za dodatke betonu "usporivač je dodatak koji određenoj mješavini produžuje vrijeme prelaska iz plastičnog u očvrslo stanje."

Za usporivače se danas najčešće rabe ove tvari:

a) nerafinirani ili modificirani lignosulfonati koji sadrže šećere

b) hidroksikarbonske kiseline i iz njih izvedene modifikacije, posebice glukonska i limunska kiselina, te ugljikohidrati

c) ugljikohidrati, uključujući i šećere

d) heptoni koji su u vezi sa šećerom i škrobom

e) anorganske soli

f) binarne kombinacije za superusporivače

Utvrđeno je da soli glukonske kiseline usporavaju reakcije C_3S u tijeku svih stadija (faza) hidratacije, a saharoza i glukoza djeluju usporavajuće samo u tijeku faze nukleacije i u fazi kristalizacije hidratacijskih spojeva . Glukonati se rabe i u kombinaciji s anorganskim solima.

Hidroksi-karbonske kiseline i ugljikohidrati utječu na usporenje hidratacije C_3A kao i na usporenje konverzije heksagonskih u kubične hidrate. Brzina transformacije iz heksagonskih u kubične hidrate ovisi o temperaturi, omjeru vode i cementa i o nekim drugim utjecajima. Dodatak lignosulfonata usporava oboje, i hidraciju C_3A i konverziju heksagonskih u kubične hidrate.

Općenita je spoznaja da je sadržaj Ca-sulfata bitan u reakcijama djelovanja usporivača. Pokazalo se da optimalna količina Ca-sulfat dihidrata za retardaciju hidratacije minerala C_4AF raste povećanjem količine lignosulfonata . Također je dokazano da prisutnost Ca-sulfat dihidrata smanjuje adsorpciju glukonske kiseline na čestice C_3A. Inače glukonska kiselina s Ca-ionima stvara kompleks koji se adsorbira na površinu nehidratiziranih čestica cementa. Hidratacija C_3A usporena je i uz Cd-ione. Smatra se da je zbog stvaranja $Cd(OH)_2$, koji u obliku finoga sloja obavija čestice trikcalcij—aluminata, inhibirana konverzija heksagonskih hidrata (C_2AH_8 i C_4AH_{13}) u kubične hidrate (C_3AH_6) .

Nema jedinstvenog mehanizma za djelovanje usporivača u kompozitu hidratizirajućih cementnih spojeva. Kod C_3A predloženo je nekoliko teorija za objašnjenje učinaka usporenja hidratacije djelovanjem hidroksi-karbonskih kiselina i ugljikohidrata uključujući i lignosulfonate.

Istraživanja hidratacije čistih portland-cementnih spojeva pokazala su da usporavanje hidratacije cementa ovisi ponajprije o usporavanju hidratacije alita. Kod retardacije portland-cementa djelovanjem šećera, najefikasnijima su se pokazale saharoza i rafinoza, jer su sprječavale precipitaciju C-S-H gela i kristalizaciju $Ca(OH)_2$ i održavale Ca-ione i silikatne-ione u otopini. (tablica 2.2.)[10]

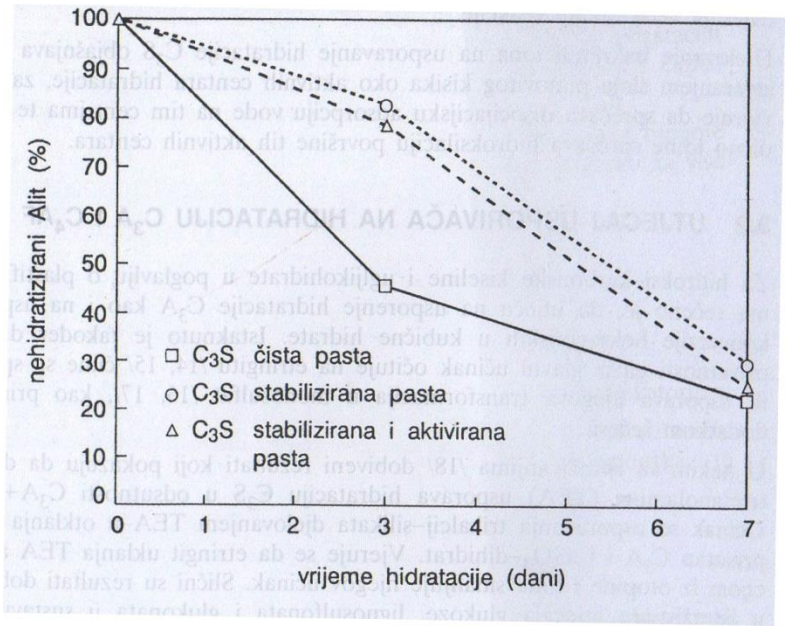
Tablica.2.2. *Utjecaj usporivača na vrijeme vezanja portland cementne paste*

Vrsta usporivača	Količina usporivača mas. (%) na masu cementa	Početak vezanja (h)	Kraj vezanja (h)
Bez usporivača	-	2,5	3,5
Saharoza	0,10	12	21
	0,25	126	310
Limunska kiselina	0,10	9	12
	0,25	16	39
	0,50	30	120
Ca-lignosulfonat	0,10	3	8
	0,20	7	10
	0,50	11	18

+

Najčešće rabljeni anorganski usporivači jesu borati, fosfati i soli olova, cinka, arsena i kositra. Za usporivače na bazi anorganskih spojeva pretpostavlja se da formiraju zaštitni sloj želatinoznog oksida na česticama cementa. Promjena strukture toga sloja, primjerice kristalizacijom, mijenja učinak retardacije u kasnijoj fazi.

Za održavanje cementnog kompozita u plastičnom stanju više desetaka sati u kasnim 80-im godinama predstavljena je ideja takozvanih superretardera . Binarna kombinacija Ca-glukonata i cinkova oksida pokazala se najpovoljnijom kao usporivač hidratizirajućeg portland-cementa. Na slici 2.9. je prikazan tok hidratacije trikalcij-silikata bez dodatka binarnog superusporivača i s tim dodatkom.[11]



Slika 2.9. *Stupanj hidratacije alita, određen metodom kvantitativne rendgenske difrakcije, bez dodatka binarnog superusporivača ("stabilizatora" i "stabilizatora+aktivatora") i s njim*

Usporivači se najčešće koriste pri betoniranju u vrućim klimatskim uvjetima i u radovima za istraživanje i eksploataciju nafte i/ili plina, a u novije vrijeme i u kombinaciji s drugim dodacima (superplastifikatorima i aerantima) kod specijalnih radova u kliznoj oplati pri izradi betonskih dijelova konstrukcija za bušenje podmorja.

2.4.5. Aeranti

Aerant za beton je supstancija kojom se uvlači zrak u svježi cementni kompozit. Uvlačenje zraka proces je kojim se izuzetno velik broj sitnih zračnih mjehurića inkorporira u cementni kompozit (beton/mort/injekcijske mase). Ukupan volumen zračnih mjehurića mora biti relativno nizak. Svi aeranti za beton pripadaju vrsti kemijskih spojeva koji se zovu površinski aktivne tvari, odnosno tenzidi. Tenzidi ili površinski aktivne tvari su organske tvari koje omogućuju promjene površinskih svojstava tekućina u kojima se otapaju.[12] Sastoje se od polarnog i nepolarnog dijela i klasificiraju u četiri skupine , ovisno o ionskom naboju prisutnom na površinski aktivnom dijelu molekule (dio s ugljikovodičnim lancem) nakon disocijacije u vodenoj otopini.[13] Na granici faza zrak-voda polarna je glava u vodenoj fazi, a nepolarna isključena iz vode. Tako molekula zadovoljava aspekte dualne prirode i jako je adsorbirana u međufaznome prostoru i stoga površinski aktivna.

Ovisno o naboju prisutnom na polarnom dijelu tenzidi se svrstavaju u anionske, kationske ,neionske i amfoterne. Tenzidi smanjuju napetost površine na način da se koncentracija otopljenog tenzida povećava do granice kada na graničnoj površini više nema mjesta za smještanje novih molekula. Nakon postizanja te kritične micelarne koncentracije, dolazi do formiranja agregata ili micela u unutrašnjem volumenu otopine. Većina površinski aktivnih supstancija mogu poslužiti kao aeranti za beton (sapuni, detergenti itd.), a najčešće upotrebljvani tip jesu soli dobivene iz drvne smole čiji je glavni sastojak abijetinska kiselina.

Tijekom miješanja komponenata betona, zračni se mjehurići oblikuju , a utjecajem aeranata oni se stabiliziraju i osigurava se njihovo zadržavanje u cementnom kompozitu.

Aeranti ne utječu bitno na brzinu hidratacije cementa niti na razvoj topline hidratacije, kao ni na kemijski sastav produkata hidratacije. Pore koje nastaju dodatkom aeranata sprječavaju ulazak vode čime se izbjegava erozija betona u zimskim uvjetima.

2.4.6. Dodaci protiv smrzavanja

Antifrizni dodaci primjenjuju se u građevinskim zahvatima koji e izvode na izuzetno niskim temperaturama, ispod 0 ºC. Smrzavanje hidratizirajućeg cementnog kompozita treba izbjegavati jer se proces hidratacije u smrznutome kompozitu zaustavlja, pa nema razvoja očekivanih svojstava. Također, pojavom leda, nastaju unutarnja naprezanja koja u konačnici smanjuju čvrstoću formirane strukture, što pogoršava svojstva takvom kompozitu.

Dodaci protiv smrzavanja za cementne kompozite mogu se podijeliti na dvije glavne skupine:

a)Antifrizni dodaci koji snižavaju ledište tekuće faze u cementnom kompozitu. Te supstancije osim toga djeluju kao slabi ubrzivači ili usporivači u hidrataciji cementa. Među njima se nalaze i supstance $NaNO_2$, kao jaki i i urea, kao slabi elektroliti.

b)Antifrizni dodaci koji se odlikuju i svojstvom ubrzavanja procesa vezanja i i očvrščivanja cementa, uz istodobno dobro antifrizno svojstvo. Primjerice NaCl, $CaCl_2$, $NaNO_2$, smjese Ca-nitrata i Na-nitrata i dr.

Zbog visokih doziranja u kojima se primjenjuju, antifrizni dodaci mijenjaju ionsku jakost otopine, a ako je riječ i o solima jake baze i slabe kiseline, ili obrnuto, utječu i na pH vodene otopine. Snižavanjem pH vrijednosti vodene suspenzije povećava se brzina otapanja cementnih čestica, a to onda utječe na brzinu njihove ukupne hidratacije. U principu, ako neki dodatak ne sadrži iste ione kao konstituenti cementa (Ca, Si i Al-ione), tada dodatak djeluje kao ubrzivač hidratacije, zbog povećane topljivosti alita i belita. Neki dodaci koji sadrže iste ione kao alit i belit, ubrzavaju hidrataciju učinkom nukleacije, tj. stvaranjem centara za formiranje hidrata.

Ureja i dodaci s amonij-ionom djeluju na hidrataciju cementnih spojeva tako da tvore kompleksnu sol s $Ca(OH)_2$. Time pomiču ravnotežu i ubrzavaju hidrataciju. Ako se pak taj kompleks adsorbira na površini čvrstih čestica, dolazi do usporavanja hidratacije cementa.

2.4.7. Leteći pepeli

Leteći pepeli su ostaci nastali spaljivanjem mljevenog ugljena, a često se označuju i kao mineralni dodaci za beton. Nastaju kao nusprodukt u termoelektranama s pogonom na ugljen kao nesagoreni ostatak prilikom izgaranja ugljena koji se potom solidificira u obliku sferičnih čestica veličine od 1 do 150 μm. Sastav letećih pepela varira ovisno o vrsti uporabljenog goriva, ali se pretežno sastoji od SiO_2 i Al_2O_3. Ističu se dvije karakteristike letećih pepela,a to su sadržaj pucolanski aktivnog SiO_2 i veličina čestica, na osnovu čega se procjenjuje je li leteći pepeo prikladan za uporabu.

Utjecaj letećih pepela na hidrataciju portland cementa ovisi o vrsti letećeg pepela, njegovoj reaktivnosti i doziranju. Dodatak letećih pepela pogoduje smanjenju sadržaja cementa u cementnom kompozitu što pridonosi smanjenju troškova, topline hidratacije i poboljšanju obradivosti cementnih kompozita u plastičnom stanju. Općenito je hidratacija cementa s dodatkom letećeg pepela prvih dana usporena, a može biti pospješena ako leteći pepeli imaju znatni udio finih čestica. Hidratne faze formirane u pasti portland-cementa s letećim pepelom u osnovi su iste kao kod normalnog portland-cementa, AF_m može ponekad izostati, a može se pojaviti vaterit ($CaCO_3$).

Velike varijacije u karakteristikama letećih pepela razlog su zašto su rezultati i zaključci istraživanja na hidrataciju neujednačeni, a katkad i suprotni.

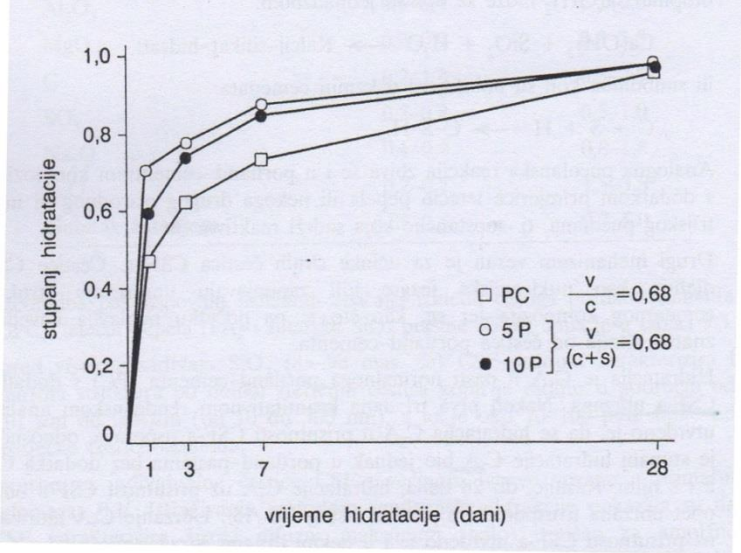
2.4.8. Filtarska SiO_2 prašina

Prema normnoj specifikaciji ASTM C-1240, filtarska prašina definira se kao " fini pucolanski materijal koji se sastoji uglavnom od amorfnog silicijevog dioksida koji je nastao kao nusproizvod u elektrolučnim pećima pri proizvodnji elementarnog silicija ili ferosilicijskih slitina, a koji je znan i kao *condensed silica fume (CSF)* i *microsilica*."

Aktivnost CSF-a promatra se preko dvaju mehanizama: pucolanske reakcije i učinaka sitnih čestica. Pucolanska reakcija opisuje se jednadžbom C + S + H → C-S-H . Drugi mehanizam vezan je za učinke sitnih čestica CSF-a koje djeluju kao nukleacijske jezgre i/ili popunjavaju unutrašnju strukturu cementnog kompozita.

CSF ubrzava hidrataciju C_3A. Nakon prva tri dana kvantitativnom rendgenskom analizom utvrđeno je da je hidratacija C_3A uz prisutnost CSF usporena, no kasnije se ubrzava. Razlozi tome nisu potpuno razjašnjeni, no vrlo vjerojatan razlog je sniženje koncentracije $Ca(OH)_2$ u tekućoj fazi cementnog kompozita s dodatkom CSF-a, jer Ca-hidroksid sudjeluje u retardaciji hidratacije C_3A.

Pucolanskom reakcijom uklanja se slobodni $Ca(OH)_2$, čime se odgađa uspostavljanje ravnoteže kemijske reakcije, odnosno pospješuje se hidratacija alita i belita , a to ovisi i o omjeru *v/s* (Slika 2.10.). [14]



Slika 2.10. *Stupanj hidratacije alita u funkciji vremena hidratacije u portland-cementni pastama s dodatkom 0 % (PC), 5 % (5P) i 10 % (10P) CSF-a koje su imale omjer između vode i veziva 0,68* [15]

S druge strane, novo formirane količine hidratacijskih spojeva popunjavaju preostali prostor u cementnom kompozitu, što postaje jedan od limitirajućih faktora za napredovanje reakcije i u konačnici uzrokuje zaustavljanje hidratacije.

3. ZAKLJUČAK

Osnovni i najvažniji razlog dodavanja aditiva portland cementu je onaj ekonomski. Najskuplji dio portland cementa, tj.klinker, u što većem dijelu želi se zamijeniti jeftinijim materijalom koji se može uklopiti u složene procese hidratacije. Tako se dobivaju nove vrste cementa.

Drugi glavni razlog dodavanja aditiva je postizanje određenih, povoljnih promjena u njegovim svojstvima u tijeku plastičnog ili očvrslog stanja kompozita. Tada se vrsta cementa nužno ne mijenja, ali i može.

4. LITERATURA

1. ASTM C 150, Standard specification for portland cement, Annual book of ASTM standards, ASTM, hiladelphia, PA, Vol. 04.01, 1994.

2. Šimunović, M., Cement, Završni rad, Zagreb, 2009.

3. Jelenić, I., Kemizam hidratacije portland cementa u normalnim uslovima, Hidratacija cementa I, Cement-Br. 4/1966, str. 155-170

4. Đureković, A., Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton, Školska knjiga, Zagreb 1996.

5. Young, J.F., Hydration mechanisms of organicadmixtures with hydrating cement compounds", Transp.Res.Rocord, No 564, 1976, str. 1-9

6. Collepardi, M., Rossi, G.,Spiga, M.C., Hydration of tricalcium silicate in the presence of electrolytes, Annali Di Chimica, Vol 61 (1971), str. 137-148

7. Odler, I., Abdul-Maula, S., Effect of chemical admixtures on portland cement hydration, Cem.Concr.Aggr., Vol 9 (1987), str. 38-43

8. Ramachandran, V.S., Influence of triethanolamine on the hydration characteristics of tricalcium silicate, J.Appl.Chem.Biotechnol., Vol 22 (1972) , str. 1125-1138

9. Đureković, A., Cement pastes of low water to solid ratio:An investigation of the porosity characteristics under influence of a superplasticizer and silica fume, Cem.Concr.Res., Vol 25 (1995) ,str. 365-375

10. Birchall, J.D., Thomas, N.L., The mechanism of retardation of setting of OPC by sugars, Proc.Brit.Ceram:Soc., Vol 35 (1984) , str. 305-315

11. KInney, F.D., Reuse of returned concrete by hydration control: Characterization of new concept, ACI SP-119 (1989), str. 19-40

12. Papić, S., Tenzidi;struktura i svojstva, Predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

13. Papić, S., Tenzidi; Uvod, Predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

14. Đureković, A., Hydration of alite and C3A and changes of some structural characteristics of cement pastes by addition of silica fume, Proc. 8th ICCC, Rio de Janeiro, Vol IV (1986), str. 279-285

5. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 1. lipnja 1993. godine u Puli. Osnovnu školu Stoja pohađala sam od 2000. do 2008. Godine. Opću gimnaziju u Puli završila sam 2012. godine kada sam i upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Završni rad izradila sam na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale.