

Reološka svojstva cementne paste

Borković, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:685217>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Borković

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Borković

REOLOŠKA SVOJSTVA CEMENTNE PASTE

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, FKIT

prof. dr. sc. Juraj Šipušić, FKIT

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, FKIT

Zagreb, lipanj 2018.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nevenke Vrbos, te u tvrtki „Crosco, naftni servisi d.o.o“, Industrijska cesta, 10310, Ivanić Grad

Zahvaljujem se mentorici, izv. prof. dr. sc. Nevenki Vrbos na predloženoj temi, pomoći i strpljenju tijekom izrade diplomskog rada. Hvala Vam na izuzetno lijepoj atmosferi.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Jurju Šipušiću na stručnim savjetima i vodstvu pri vizualizaciji ovog rada.

Zahvaljujem se dr. sc. Krunoslavu Sediću i svim ostalim zaposlenicima tvrtke „Crosco, naftni servisi d. o. o.“, na susretljivosti i pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Najveće hvala mojoj obitelji, mami, tati, sestri i bratu na nesebičnoj podršci i ljubavi tijekom mog studiranja, hvala Vam što ste vjerovali u mene u svakom trenutku!

Hvala mojim prijateljima i kolegama koji su učinili ove godine studiranja bogatijim za bezbroj uspomena.

Hvala mom Dinu, za sve!

SAŽETAK

U ovom radu istražena su svojstva Portland cementa klase G namijenjenog cementiranju naftnih bušotina. Rotacijskim viskozimetrom izmjerena su reološka svojstva svježe cementne paste uz dodatak superplastifikatora u masenim udjelima od 0.4 do 1.1 % na masu cementa. Ovisnost smičnog napreznja o smičnoj brzini pripremljenih pasti uspješno je opisana Herschel-Bulkleyevim modelom. Reopektna svojstva cementnih pasti smanjuju se dodatkom superplastifikatora, te su paste sve sličnije Newtonovskom fluidu. Rendgenskom difrakcijskom analizom određen je fazni sastav cementa i produkata hidratacije cementnih pasti uz dodatak superplastifikatora nakon 24 h i 28 dana pri sobnoj temperaturi. Tijek hidratacije cementnih pasti uz dodatak superplastifikatora praćen je kalorimetrijskim mjerenjem tijekom 120 h pri 22 °C, te je ustanovljeno da dodatak superplastifikatora odgađa hidrataciju alita za 6-12 h.

Ključne riječi: *bušotinski cement, cementna pasta, reološka svojstva, XRD, toplina hidratacije*

ABSTRACT

In this thesis, the properties of Portland cement grade G are researched for the purpose of cementing oil wells. The rotational viscometer measured the rheological properties of the fresh cement paste with the addition of superplasticizers in mass ratio of 0.4 to 1.1% on the cement mass. The dependency of shear stress and shear rate has been successfully described by Herschel-Bulkley's model. The rheopectic properties of cement pastes are reduced by the addition of superplasticizers, and the paste is more similar to Newton's fluid. By X-ray diffraction analysis, the phase composition of cement and cementitious hydration products was determined with addition of superplasticizer after 24 h and 28 days at room temperature. The flow of cement paste hydration with the addition of superplasticizer was determined by calorimetric measurement for 120 h at 22 ° C, and it was found that superplasticizer addition delayed the alite hydration for 6-12 h.

Keywords: *borehole cement, cement paste, rheological properties, XRD, thermal hydration*

SAŽETAK

| | |
|--|----|
| 1.UVOD..... | 1 |
| 2.TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1.Cement | 2 |
| 2.1.1. Silikatni cement..... | 5 |
| 2.1.2. Aluminatni cement | 5 |
| 2.2.Bušotinski cement..... | 6 |
| 2.2.1.Karakteristike bušotinskih uvjeta | 8 |
| 2.2.2.Zahtjevi cementne paste u bušotinskim uvjetima | 9 |
| 2.3.ADITIVI | 10 |
| 2.3.1.Superplastifikatori | 11 |
| 2.3.2.Mehanizam superplastifikatora | 12 |
| 2.3.3.Superplastifikatori i hidratacija | 14 |
| 2.3.4.Superplastifikatori i smanjenje vode | 14 |
| 2.4.Osnovna svojstva cementnih materijala | 15 |
| 2.4.1.Reologija | 17 |
| 2.4.2.Reološka svojstva cementnih materijala | 19 |
| 2.5.Metode mjerenja reoloških svojstava | 21 |
| 2.5.1.Test viskoznosti..... | 21 |
| 2.5.2.Test razlijevanja | 22 |
| 2.6. Karakterizacija cementnih materijala | 22 |
| 2.6.1.Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)..... | 22 |
| 2.6.2. Toplina hidratacije (kalorimetrija) | 24 |
| 3.EKSPERIMENTALNI DIO | 25 |
| 3.1. Materijali i postupak rada | 25 |
| 3.2.Priprava cementne paste | 27 |
| 3.3.Metode ispitivanja cementne paste | 29 |

| | |
|--|----|
| 4.REZULTATI I RASPRAVA..... | 32 |
| 4.1.Rezultati mjerenja reoloških svojstava | 32 |
| 4.2.Rezultati rendgenske difrakcijske analize..... | 37 |
| 4.3.Rezultati kalorimetrije | 41 |
| 5.ZAKLJUČAK..... | 44 |
| 6.POPIS SIMBOLA | 45 |
| 7.LITERATURA | 46 |
| 8.ŽIVOTOPIS | 49 |

1.UVOD

Poznavanje svojstava cementnih kompozita je od iznimne važnosti, a upravo inženjerska svojstva su makroskopski odraz iznimno složene mikrostrukture. Razvoj mikrostrukture odvija se napredovanjem procesa hidratacije, odnosno složenim procesom prelaska cementnog kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje, pri čemu proces hidratacije ima utjecaj na konačna svojstva kompozita. Veza mikrostrukture i makroskopskih svojstava predstavlja težak i kompleksan problem. Obično se pretpostavlja da je beton jednostavan materijal i da nema potrebe za razumijevanjem njegove mikrostrukture, međutim mikrostruktura betona pretpostavlja vrlo složen i zahtjevan sustav.

Pri cementiranju složenijih i zahtjevnijih konstrukcija kao npr. naftnih bušotina, posebno mjesto pripada izgledu cementne paste i potpunom razumijevanju bušotinskih parametara. Važno je pratiti ponašanje paste na visokim temperaturama i tlakovima. Upravo u tome najbitniju ulogu ima sama reologija, koja proučava veze između naprezanja i deformacija materijala u ovisnosti o vremenu. Reologija, odnosno reološki parametri omogućavaju da se bolje pristupi razumijevanju međudjelovanja pojedinih sastojaka materijala, te utjecaju strukture na ponašanje cementne paste.

U ovom radu ispitana su reološka svojstva svježe pripremljene cementne i paste sa dodatkom superplastifikatora. Ispitivanja su izvedena na bušotinskom cementu, pa je time pristup puno složeniji. Kako bi se odredio mineralni sastav pristupilo se rendgenskoj difrakciji analizi, te određivanju topline hidratacije kalorimetrom, u svrhu razumijevanja polidisperznog sustava.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Cement

Cementna pasta (mješavina cementa i vode) je najjednostavniji cementni kompozit. Taj kompozit postaje sve složeniji dodatkom pijeska, agregata i drugih dodataka.

Beton kao najčešće korišteni građevinski materijal je smjesa cementa, vode i pijeska. Zbog sve većih zahtijeva u gradnji betonu se dodaju različiti aditivi. Dodatak aditiva modificira svojstva svježeg ili očvrslog betona, morta ili cementne paste i omogućava dobivanje određenih željenih svojstava. Pri odabiru aditiva potrebno je paziti na sastav i svojstva svježeg betona u svim fazama obrade od miješanja, transporta do ugradnje.¹

Cement je fino mljeveni anorganski materijal koji pomiješan sa vodom daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava.



Slika 1. Beton²



Slika 2. Cement³

U kemiji cementa usvojena je nomenklatura za označavanje pojedinih oksida pomoću jednostavnih kratica. (Tablica 1)

Tablica 1. Oznake i nazivlja u kemiji cementa⁴

| OKSID | OZNAKA | OKSID | OZNAKA |
|--------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| CaO | C | MgO | M |
| SiO ₂ | S | K ₂ O | K |
| Al ₂ O ₃ | A | N ₂ O | N |
| Fe ₂ O ₃ | F | TiO ₂ | T |
| H ₂ O | H | P ₂ O ₅ | P |
| SO ₃ | S | CO ₂ | C |

Miješanjem cementa s vodom razvijaju se određena adhezijska i kohezijska svojstva, koja omogućavaju da se povežu zrna stijena i minerala u kontinuiranu, čvrstu masu betona. S obzirom na uporabu cement kao vezivo mora zadovoljiti niz zahtjeva s naglašenim vezivnim svojstvima u različitim uvjetima primjene. Norma *HRN EN 197-1:2005* određuje i daje specifikacije za 27 različitih cementa opće namjene i njihove sastojke, a definicija svakog sadrži omjere u kojima se sastojci kombiniraju za proizvodnju različitih proizvoda. Definirani su i zahtjevi kvalitete za mehanička, fizikalna i kemijska svojstva, uključujući zahtjeve za toplinu hidratacije, razred čvrstoće te posebne zahtjeve za trajnost. Prema vrsti, odnosno sastavu cemente možemo podijeliti na:^{4,5}

- CEM I - portland-cement
- CEM II - portland-cement s miješanim dodatkom
- CEM III - cement sa zgurom visokih peći (metalurški cement)
- CEM IV - pucolanski cement
- CEM V - miješani cement
- Posebne vrste cementa

Prema kemijskom sastavu cementi se dijele na silikatne i aluminatne. Glavne sirovine za proizvodnju cementa sastoje se uglavnom od kalcijevog karbonata, odnosno oksida silicija, željeza i aluminijska. Spojevi međusobno reagiraju tvoreći više složene konstituente. U običnom portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavna konstituenta koji su nosioci svih svojstava cementa, a to su: trikalcij silikat (C₃S), alit, dikalcij silikat (C₂S), belit, trikalcij

aluminat (C_3A) i tetrakalcij aluminat-ferit (C_4AF). Minerali klinkera nisu čisti spojevi već onečišćeni ugradnjom stranih, izomornih iona, pa dolazi do nastajanja supstituiranih faza. Ako neka čista faza ima više polimornih oblika, tada se ugradnjom „onečišćenja“ formiraju supstituirane polimorfne modifikacije. Utjecaj mineralnih sastojaka na svojstva cementa prikazan je u Tablici 2.⁵

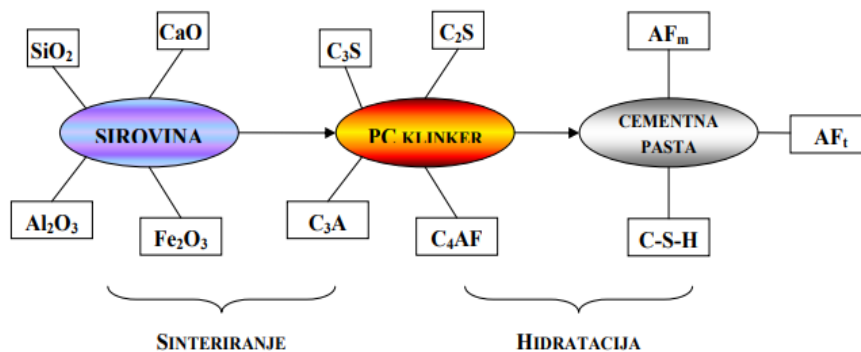
Tablica 2. Utjecaj mineralnih sastojaka na svojstva cementa⁶

| Sastojak | Utjecaj na svojstvo | Udio |
|----------------------|--|-------------------------|
| C_3S | - brzo hidratizira i očvršćuje | ~80% |
| $CaO*SiO_2$ | -doprinosi ranoj čvrstoći (povećana toplina hidratacije) -povećati udio za cemente većih ranih čvrstoća | (bitni za očvršćivanje) |
| C_2S | -sporo hidratizira i očvršćuje | |
| $2CaO*SiO_2$ | -utječe na kasniji prirast -povećati udio za cemente niske topline hidratacije | |
| C_3A | -brza reakcija s vodom (velika toplina hidratacije) | ~20% |
| $3CaO*Al_2O_3$ | -doprinosi vrlo ranoj čvrstoći (starost nekoliko sati) -reakcijom sa sulfatima stvara etringit NEPOŽELJNO -smanjiti udio za sulfatno otporne cemente | (bitni za vezivanje) |
| C_4AF | -nema značajnog utjecaja na svojstva | |
| $4CaO*Al_2O_3*FeO_3$ | -utječe jedino na boju cementa (smanjiti udio za svjetliji cement) | |

2.1.1. Silikatni cement

Silikatni cement dobiva se pečenjem alumosilikatnih stijena (lapor, gline) i vapnenca. U ovoj grupi najznačajniji je portland cement koji služi kao baza za proizvodnju metalurškog, pucolanskog i sulfatno otpornog cementa

Portland cement je hidrauličko vezivo proizvedeno mljevenjem klinkera, koji sačinjavaju uglavnom hidraulički kalcij silikati različitih formi, uz istovremeno mljevenje i homogenizaciju s dodatkom kalcij sulfat dihidrata ili anhidrita. Osnovne sirovine za proizvodnju portland cementa (PC) su vapnenac (visoko karbonatna komponenta) i glina (nisko karbonatna komponenta), te neke korektivne komponente. Proizvodnja portland cementa se bazira na pažljivom balansiranju navedenih komponenti, njihovog mljevenja, pažljivog miješanja i pečenja do sinteriranja na temperaturi od 1400°-do 1450 °C. Postoje dvije faze kemijskih promjena do kojih dolazi prilikom preobrazbe osnovnih sirovina do očvrsele cementne paste. Prva faza odvija se za vrijeme proizvodnje kada se osnovne sirovine sinteriraju, te nastaju konstituenti cementa. Druga faza nastaje dodatkom vode cementu i razvojem hidratacije cementnih spojeva što rezultira nastankom očvrsele ili hidratizirane cementne paste (Slika 3.).^{5,6}



Slika 3. Proces nastajanja cementne paste

2.1.2. Aluminatni cement

Aluminatni cement (AC) je hidrauličko vezivo koje se dobiva mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera. Naziva se još taljeni, boksitni, elektro cement ili La-Farge cement. Dobiva se taljenjem vapnenca (~40%) i boksita (~60%). Kemijski i fazni sastav AC se bitno razlikuje od portland cementa. Glavna komponenta aluminatnog cementa je monokalcij- aluminat (CA) kojeg sadrži preko 45 %. Aluminatni cement se klasificira i označava prema udjelu aluminata. Zahtjevi kvalitete sirovina za aluminatni cement se odnose na kemijski sastav, tj. omjere oksida u sirovinskoj mješavini. Kod postupka taljenja, osim kemijskog sastava postoje i

zahtjevi za granulometrijski sastav, vlažnost i mineraloški sastav. Aluminatni cement su brzo stvrdnjavanja, brzo postiže čvrstoće, ima dobra vatrostalna svojstva, veliku otpornost na sulfate, otpornost na kiseline i veliku otpornost na abraziju, itd. ^{6,7}

2.2. Bušotinski cement

Prema Američkom institutu za naftu (*API*), točnije prema specifikaciji API 100A bušotinski cement klasificira se i razvrstava u osam klasa (A, B, C, D, E, F, G, H) i tri tipa (O, MSR, HSR). Tip O (*engl. O- Ordinary*) predstavlja cement koji nije sulfatno otporan, tip MSR (*engl. MSR- Medium Sulphate Resistant*) predstavlja srednje otporan cement i tip HSR (*engl. High Sulphate Resistant*) visoko sulfatno otporan cement. Kada je udio trikalcij-aluminata u cementu jednak ili manji od 8 %, najveći dopušteni udio SO₃ ne smije biti veći od 3 %. Bušotinski cement se dovodi u specijalnim kontejnerima na bušotinu, a prije je neophodno laboratorijski izraditi planiranu i ciljanu cementnu pastu i odrediti vrijeme očvršćivanja. Laboratorijske analize cementne paste i cementnog kamena obuhvaćaju određivanje gustoće cementne paste, određivanje plastičnog viskoziteta i granice tečenja, ispitivanje gubitka fluidnosti, određivanje količine potrebne vode i sadržaja vode u suvišku („slobodna voda“). Važno je određivanje vremena očvršćivanja cementne paste, ispitivanje mehaničkih svojstava cementnog kamena, te propusnosti cementnog kamena. Bitno je istaknuti kako se s povećanjem temperature u bušotini (~120⁰C) smanjuje čvrstoća cementnog kamena do njegovog razaranja, pa posljedično vrlo bitnu ulogu u pripremi cementne paste igraju dodani aditivi kako bi se dobila željena svojstva.⁸

Tablica 3. Ovisno od dubine bušotine, prema API standardu koriste se klase cementa, kako slijedi:⁸

| Klasa cementa | Primjena |
|---------------|---|
| Klasa A | dubina do 1830 m |
| Klasa B | dubina do 1830 m (otpornost na sulfate) |
| Klasa C | dubina do 1830 m (brzo stvrdnjavanje, visoka čvrstoća i otpornost na sulfate) |
| Klasa D | dubina od 1830 m do 3050 m, uvjeti visokih temperaturi i tlaka, visoka otpornost na sulfate |
| Klasa E | dubina od 3000 m do 4270 m, uvjeti visokih temperatura, visoka otpornost na sulfate |
| Klasa F | dubina od 3050 m do 4900 m, uvjeti ekstremno visokih temperatura i |

| | |
|----------------|--|
| | tlakova, visoka otpornost na sulfate i fosfore |
| Klasa G | dubina do 2440 m |
| Klasa H | dubina do 2440 m |

Osnovni materijal za izradu bušotinskih cemenata je Portland cement. Cementna pasta izgrađena na osnovu Portland cementa mora zadovoljiti sljedeće uvjete:

- vrijeme od početka miješanja cementa sa vodom do početka stvrdnjavanja mora biti dovoljno da se cementna pasta sa sigurnošću postavi i utisne na određeno mjesto u bušotini
- vrijeme stvrdnjavanja (povećanje viskoznosti) mora biti brzo
- vrijeme stvrdnjavanja cementne paste mora biti dovoljno kratko
- cementni kamen mora biti otporan na naprezanja, kao i na djelovanje agresivnih fluida

Klasa A predstavlja mljeveni klinker Portland cementa, koji je predviđen za upotrebu u bušotinskim uvjetima koji ne zahtijevaju posebna svojstva cementa. Sastav klase A temelji se na kalcijevim silikatima, uz dodatak gipsa koji se dodaje prilikom mljevenja. Obično se proizvodi samo tip O koji je sukladan cementu proizvedenom po specifikaciji ASTM.

Klasa B predstavlja cement proizveden mljevenjem Portland cementnog klinkera uz dodatak aditiva sukladno sa specifikacijama ASTM C 465 Američkog društva za testiranje i materijale. Sastav se temelji na kalcijevim silikatima, uz dodatak gipsa tijekom mljevenja. Koristi se u bušotinama, odnosno bušotinskim uvjetima koji ne zahtijevaju sulfatnu otpornost cementa, pa se proizvodi srednje (MSR) i visoko sulfatno otporni tip (HSR). Sukladan je cementu proizvedenom po specifikaciji ASTM C 150, tip II.

Klasa C predstavlja Portland cement klinkera, čiji se sastav temelji na kalcijevim silikatima, uz dodatak gipsa, i aditiva u skladu sa specifikacijom ASTM C 465, te je predviđen za upotrebu u bušotinskim uvjetima koja zahtijevaju visoku ranu čvrstoću cementnog kamena. Proizvode se sva tri tipa, sulfatno neotporni (O), srednje otporni (MSR) i visoko otporni tip (HSR). Klasa C predstavlja cement sukladan cementu proizvedenom po specifikaciji ASTM C 150, tip III.

Klasa D predstavlja cement proizveden mljevenjem Portland cement klinkera čiji se sastav temelji na kalcijevim silikatima, uz dodatak gipsa i ostalih dodataka u skladu sa

specifikacijama ASTM C 465. Tijekom proizvodnje se mogu dodavati i dodaci za kontrolu vremena stvrdnjavanja, uz uvjet da njihov dodatak ne utječe na ostala svojstva cementa. Cement klase D predviđen je za upotrebu u bušotinskim uvjetima srednje visokih temperatura i tlakova, a proizvode se srednje (MSR) i visoko sulfatno otporni tip (HSR).

Klasa E uključuje cement nastao mljevenjem Portland cement klinkera, uz dodatak gipsa i aditiva u skladu sa specifikacijom ASTM. Također se mogu dodavati kao i klasi D dodaci za kontrolu vremena stvrdnjavanja. Cement klase E koristi se u bušotinskim uvjetima visokim temperatura i tlakova, proizvodi se srednje (MSR) i visoko sulfatno otporni tip (HSR).

Klasa F predstavlja klinker Portland cementa u koji se dodaju određeni aditivi za kontrolu vremena stvrdnjavanja. Dodaci su određeni specifikacijom ASTM C 465. Upotrebljava se u bušotinskim uvjetima visokih tlakova i temperatura, a proizvodi se srednje i visoko otporni tip.

Klase G i H također predstavljaju cement nastao mljevenjem Portland cementnog klinkera uz dodatak gipsa koji se dodaje tijekom mljevenja. U sastav se osim gipsa ne dodaju drugi dodaci tijekom proizvodnje. Cement klase G i H predviđen je za upotrebu kao osnovni bušotinski cement, a proizvodi se srednje i visoko sulfatno otporni tip.

Osim gore navedenim vrsta i klasa građevinskih i bušotinskim cemenata koriste se i specijalne vrste ne-portlandskih cemenata poput kalcij-aluminatno-fosfatnih cemenata, kalcij sulfoaluminatnih cemenata, cemenata temeljenih na visokom udjelu magnezija. Koriste se i različite vrste danas sve popularnijih geopolimera koji predstavljaju grupu anorganskih alumosilikatnih materijala koji imaju svojstvo da uz prisutnost alkalijskih aktivatora poprime vezivna svojstva i očvrstnu cementnu pastu u cementni kamen.⁸

2.2.1. Karakteristike bušotinskih uvjeta

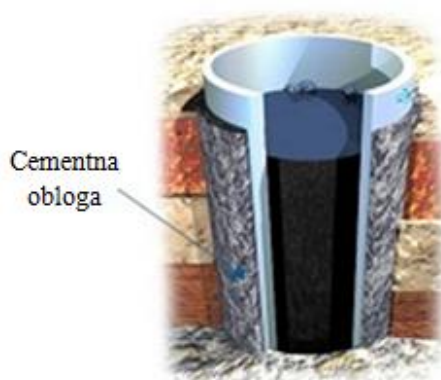
Najvažnija svrha cementiranja je spriječiti dotok vode na određene razine naftne bušotine, te reguliranje odnosa vode i ulja, odnosno plina. Nakon pumpanja cementne paste i razbijanja cirkulacije u prstenastom prostoru, proces vezanja započinje nastankom cementnog taloga, nakon čega slijedi stvrdnjavanje cementnog kamena. Na taj način formirana je čvrsta barijera za protok tekućine u bušotini.

Uvjeti u bušotini imaju veliki utjecaj na fizikalno- kemijska svojstva koja djeluju na cementnu pastu (vezivanje, stvrdnjavanje, izdržljivost). Uvjeti modernih naftnih bušotina su ekstremni s obzirom na uvjete arhitekture izvođenja, pa s tim i cement koji se koristi za

cementiranje mora biti u skladu s tim uvjetima. Najvažniji parametri i čimbenici u bušotinama koja se cementiraju uključuju

- temperatura koja se mijenja i povećava tijekom procesa
- povećanje tlaka u otvoru
- prisutnost slane vode i njezin utjecaj na kemijska svojstva cementne paste
- prisutnost visokog tlaka i često kemijski aktivnih plinova (CH_4 , H_2S)
- razne bušotinske stijene
- prisutnost blata i njegov kemijski utjecaj

Svi navedeni čimbenici uzrokuju vrlo različit i iznimno složen okoliš u bušotini koja se cementira. Stoga, izbor vrste cementa, točna formulacija injekcijskog punjenja i tehnologija proizvodnje i ubrizgavanja su iznimno važna i složena.⁹



Slika 4. Primjer cementirane naftne bušotine¹⁰

2.2.2. Zahtjevi cementne paste u bušotinskim uvjetima

Cementne paste, odnosno suspenzije, čija je uloga izolirati, zabrtviti i stabilizirati stjenke bušotine treba ispunjavati sljedeće uvjete:

1. gustoća cementne paste ovisi o geološkim uvjetima, podešava se tlakom
2. kontinuirani protok paste s relativno velikim intenzitetom protoka obilježen je određenim reološkim svojstvima
3. odabrani medij u bušotini pod određenim uvjetima omogućuje željenu konzistenciju i vrijeme pumpanja paste
4. stabilnost suspenzije nakon pumpanja u bušotinu treba biti karakterizirano niskom zadržanom vodom

5. cementna pasta treba biti otporna na erozivno/agresivno djelovanje akumulacijskih voda
6. količina topline koja se oslobađa tijekom reakcije vezanja treba biti stabilna
7. konačni cementni kamen treba biti odgovarajućih parametara čvrstoće, otpornosti na koroziju , te zadovoljavati ekološke i ekonomske kriterije

Zaključno, nekoliko je kriterija koje osiguravaju pouzdanost rada upumpavanja cementne paste u naftnu ili neku drugu bušotinu. Prvi uvjet je fizikalno-kemijska kompatibilnost s okolinom. Drugi je nepropusnost cementne paste, odnosno osiguravanje odgovarajućih reoloških parametara i dobivanje reoloških modela paste. Treći uvjet je čvrstoća i izdržljivost cementnog kamena, odnosno mehanička svojstva koja ostvaruju željena, slična mehanička svojstva prirodnih stijena. Četvrti uvjet obuhvaća gospodarski i ekološki faktor. Odabir prikladne cementne mase zahtijeva sveobuhvatni pregled i optimalno uklapanje u bušotinske uvjete. Postupak cementiranja jedan je od najvažnijih procesa koji određuju uspjeh bušotine.¹¹

2.3.ADITIVI

Jedna od najvažnijih osobina betona je upravo njegova postojanost, stoga je naglasak u kemijskoj industriji proizvodnja aditiva koji u malim količinama utječu na svojstva svježeg, očvršćivajućeg i očvrstlog betona. Aditivi se dodaju zbog pozitivnih učinka vidljivih na pripremljenim kompozitima. Uz odabir aditiva važno je i ispravno upotrijebljeno vezivo i agregat odgovarajućeg sastava i veličine zrna.

Postizanje optimalnih rezultata koji se tiču pojedinih osobina betona može ići na štetu nekih drugih osobina, stoga se ni u kojem slučaju ne preporučuje poboljšanje jednog svojstva betona ako će to istovremeno značiti nedopustivo pogoršanje nekih drugih važnih osobina. Aditivi se dodaju u cementnu pastu, mort ili beton u propisanim količinama na masu cementa. Upotreba aditiva treba biti gospodarski opravdana uštedom skupljih komponenata betona ili uštedom energije pri ugradnji. Glavna svrha i utjecaj tih dodataka temelji se na postizanju traženih reoloških svojstava smjese, koji u konačnici utječu na krajnja svojstva betona.

Kao aditivi se koriste površinske aktivne tvari, topljive kemikalije i praktično netopljivi minerali.

Prema namjeni se aditivi dijele na:

- Aerante

- Plastifikatore
- Superplastifikatore
- Usporivače vezanja
- Ubrzivače vezanja i očvršćivanja
- Dodatke protiv smrzavanja
- Dodatke za betoniranje pri niskim temperaturama i razne druge.^{5,12}

2.3.1. Superplastifikatori

Razvoj novih aditiva posljednjih desetljeća odredio je najvažniji napredak u području betonskih konstrukcija u smislu veće čvrstoće, duljeg vijeka trajanja i manjeg skupljanja. Superplastifikatori prve generacije predstavljali su prirodne organske materijale kao što su šećeri i lignini (ekstrahirani od drvene pulpe). Ti su dodaci imali ograničenu učinkovitost i djelovanje. Razvoj u području dodataka za cementne kompozite doveo je do treće generacije superplastifikatora, koji svojim djelovanjem dovoljno djeluju na željenu namjenu, bez izazivanja sporednih negativnih učinaka.¹²

Izvorna namjena superplastifikatora bila je za proizvodnju tekućeg betona, dok danas imaju širu primjenu. Prilikom dodatka superplastifikatora u betonsku mješavinu ne mijenja se njezina obradljivost, a omogućuje veliko smanjenje vode betonske mješavine, odnosno pospješuje veliko poboljšanje obradljivosti bez promjene sadržaja vode. Superplastifikatori omogućuju smanjenje količine vode u betonu za 20 – 35 %, uz zadržavanje konstantnog vodocementnog faktora. Utjecaj superplastifikatora će se reflektirati na čvrstoće cementnog kompozita, na skupljanje, modul elastičnosti i puzanje.

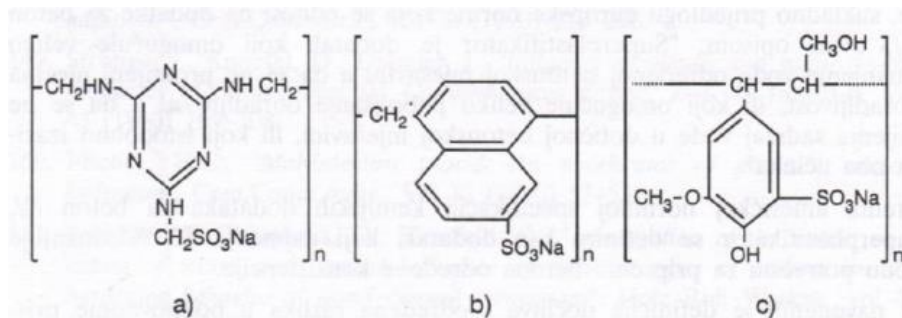
Efekt dodanog superplastifikatora postiže se od trenutka dodavanja u svježu smjesu cementnog materijala, pa do trenutka stvrdnjavanja istog. Fluidnost kompozita je bitno svojstvo kako bi se mehanizam djelovanja aditiva mogao uočiti i objasniti, samim time što je svježa cementna pasta višefazni sustav, gdje je vrlo bitno održati homogenost i spriječiti segregaciju sustava.¹³

Superplastifikatori prema kemijskom sastavu, najčešće se dijele u 4 grupe:

- Sulfonirane melamin-formaldehidne kondezate (SMF)
- Sulfonirane naftalen-formaldehidne kondenzate (SNF)
- Modificirane lignosulfonate (MLS)

- Polikarboksilat etere (PCE)
- Ostale tipove (primjerice esteri sulfonskih kiselina itd).

Osnovni segmenti superplastifikatora su organski spojevi i prikazani su na Slici 5.



Slika 5. Prikaz strukture segmenata polimera iz kemijskog sastava superplastifikatora: a) sulfonirani melamin-formaldehidni kondenzati (SMF), b) sulfonirani naftalen-formaldehidni kondenzati (SNF), c) modificirani lignosulfonati (MLS)⁵

Sulfonirani melamin-formaldehidni kondenzat (SMF) sastoji se od osnovne jedinice koja uključuje heterociklički triazinski prsten, dok je osnovna jedinica lignosulfonata molekula supstituiranog fenil-propana s hidroksilnim, metoksi, karbonilnim i sulfonskim skupinama. Polikarboksilatni eteri predstavljaju polimere čija je osnova anionski osnovni lanac i neionski bočni lanac.

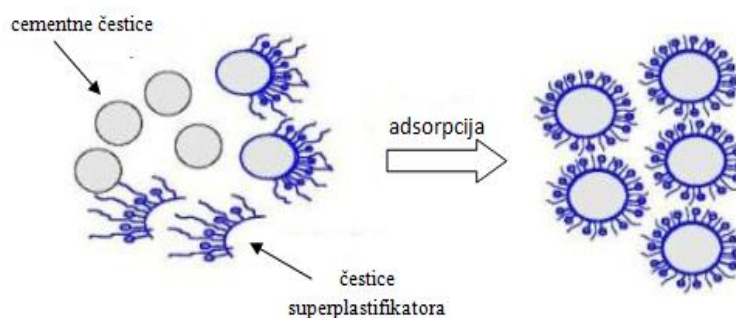
Kao rezultat dodatka superplastifikatora može se istaknuti sljedeće:

- Disperzija aglomerata cementnih čestica smanjuje udio vode, odnosno istim sadržajem vode postiže se bolja obradljivost ili fluidnost.
- Zbog djelovanja smičnih sila posljedično će biti manje partikularnih interakcija ili trenja, pa će za ugradnju superplastificiranog betona trebati manje uložene energije.
- Pozitivan utjecaj na rast hidratacijskih produkata rezultira povoljnijom strukturom kompozita.^{13,14}

2.3.2. Mehanizam superplastifikatora

Mehanizam djelovanja superplastifikatora u cementnom kompozitu razmatra se preko osnovnog svojstva, fluidnosti. Komponente cementnog kompozita su različite gustoće te djelovanjem gravitacije dolazi do razdvajanja čestica, odnosno segregacije, pa samim time i

raspodjele faza. Održavanje homogenosti i stabilnosti željenih konzistencija, može se aproksimirati pravilnim „usmjeravanjem“ sila između čestica faza. Gledano na mikrorazini svježe cementne paste uočene su flokulacijske sile, steričke smetnje, kapilarne sile, efekt dvostrukog sloja i sile u otopini. Kapilarne sile osnova su za postojanje koherentne mase. One imaju bitnu ulogu u kapilarama nastalim miješanjem cementa s vodom toliko dugo dok nema suviška vode. Flokulacijske sile se pojavljuju posljedično, na električki nabijenoj površini kristalnih tvari, na oštrim uglovima, pa se mjesta suprotnih naboja privlače ako dođu dovoljno blizu. Flokulacija je također pojačana tekućinama koje imaju malu moć ionizacije.^{5,14}

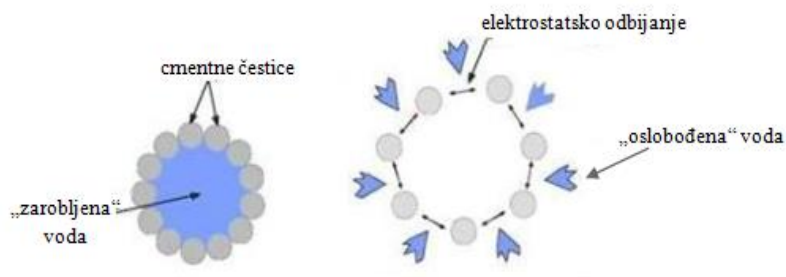


Slika 6. Prikaz adsorpcije superplastifikatora i cementnih čestica

Mehanizam djelovanja superplastifikatora treba promatrati povezano s procesom vezanja i očvršćavanja cementne paste, a koji je funkcija vremena. Dominantnu ulogu u tekućinama velike ionizirajuće moći (alkoholi, voda) imaju repulsivne sile od takozvanog dvostrukog sloja koji se oblikuje adsorpcijom molekula vode i preferiranih iona iz otopine sa suprotnim nabojima. Prvi sloj adsorbiranih iona čvrsto je vezan za koloidnu česticu. Bitno je istaknuti pojam zeta-potencijala (elektrokinetički potencijal) koji nastaje razlikom potencijala između vanjske površine (strane) fiksiranog ionskog sloja i potencijala okolnoga dispergirajućeg medija (u kojem je koloidna čestica dispergirana). Mehanizam superplastifikatora je također poznat i kao adsorpcija C_3A , koja „razgrađuje“ aglomeraciju odbijanjem istih naboja i oslobađa vodu. Adsorpcijski mehanizam se djelomično razlikuje od smjese za smanjenje vode. Razlika se odnosi na kompatibilnost između cementa i dodanog superplastifikatora. Potrebno je fino balansiranje između prisutnih sila u kompozitu kako bi se ostvarila željena fluidnost ili konzistencija. Molekule superplastifikatora u suspenziji cementnih čestica orijentiraju se svojim aktivnim hidrofilnim krajem koji je negativnog naboja prema vodenom sloju, a neaktivnim, odnosno hidrofobnim „repom“ orijentiraju se prema česticama cementa, čime dolazi do razdvajanja čestica, sprječava se stvaranje flokula koje

čvrsto zatvaraju dio vode i voda postaje „slobodna“ što za posljedicu ima efekt kao da je u reakcijski sustav dodana voda u suvišku.¹⁴

Odnos flokulacijskih i koloidnih sila, odnosno efekt dvostrukog sloja posebno je važan za žitkost svježe cementne paste, pa se upravo u praksi navedeno postiže dodatkom tvari koje deflokuliraju i adsorbiraju na čestice cementa, čime se postiže povoljnija struktura kompozita.¹⁵ Utjecaj je superplastifikatora na vrijeme vezivanja najizraženiji je kod primjene na cementu s niskim sadržajem trikalcij-aluminata.



Slika 7. Flokulacija cementnih čestica sa „zarobljenom“ vodom (lijevo), disperzija cementnih čestica sa oslobođenom vodom (desno)

2.3.3. Superplastifikatori i hidratacija

Hidratacija cementnog kompozita ovisi o vodocementnom odnosu, količini dodanog superplastifikatora, molekulskoj masi superplastifikatora, temperaturi i odnosu trikalcij-aluminata i količini gipsu. Superplastifikatori na bazi SNF i SMF-a usporevaju hidrataciju trikalcij-aluminata, odnosno dolazi do usporene konverzije etringita u monosulfat. U pastama normalnog v/c , rana hidratacija alita se također usporevava uz superplastifikator tipa SMF. Nađen je niži omjer C/S za C-S-H fazu formiranu nakon 28 dana, a SEM analiza je pokazala kompaktniju strukturu uz superplastifikator. Veličina kristala Ca(OH)_2 uz superplastifikator je smanjena. Pобољшanje 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.¹⁵

2.3.4. Superplastifikatori i smanjenje vode

Smanjenje potrebne količine vode za pripremu svježeg betona, bez utjecaja na obradljivost, kreće se od 12 do 30 %. Smanjenje vode uglavnom ovisi o količini prisutnog

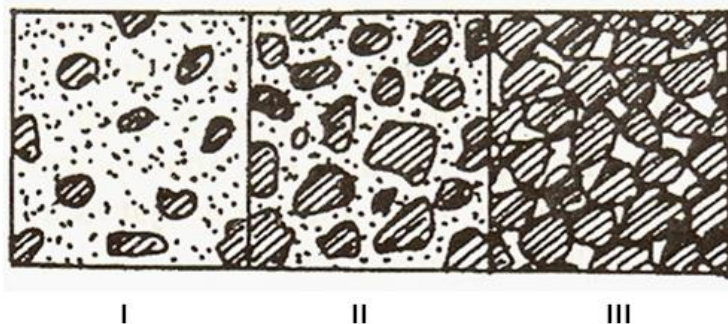
superplastifikatora, o početnoj konzistenciji betona, te o svojstvima uporabljenog cementnog veziva. Povećanje specifične površine anhidritnog cementnog veziva posljedično povećava doziranje superplastifikatora. Prema nekim istraživanjima, za jednako smanjenje vode potrebno je više melaminskog nego naftalenskog tipa superplastifikatora. Unutar 30 do 60 minuta obično dolazi do gubitka fluidnosti. To vrijeme, osim o karakteristikama betona, ovisi i o okolnim uvjetima i tipu superplastifikatora.¹⁶

2.4.Osnovna svojstva cementnih materijala

Svježa cementna pasta je specifična, polidisperzna mješavina, sustav, koji se dobiva homogenizacijom mješavine. U ovom sustavu prisutne su fino disperzne čestice cementa, vrlo sitne čestice agregata i eventualno neki praškasti mineralni dodaci, zatim znatno krupnija zrna sitnog i krupnog agregata, voda, aditivi te mjehurići zraka. Uslijed prisustva unutrašnjih sila međudjelovanja čestica čvrste i fluidne faze, svježi beton posjeduje određen stupanj kohezivnosti (strukturna čvrstoća), ali se odlikuje i svojstvima koja su karakteristična za viskozne fluide. Svojstva cementne paste, odnosno betona su negdje na sredini između „pravih“ viskoznih tekućina i čvrstih tijela, pri čemu posjeduje svojstva tzv. „strukturirane viskozne tekućine“. Od pravih tekućina razlikuje se posjedovanjem strukturne čvrstoće, a od čvrstih tijela razmjerno malom elastičnošću i sposobnošću podnošenja značajnih plastičnih deformacija, čak i pri vrlo malim opterećenjima. Svojstva ovise od velikog broja parametara, no cjelokupan kompleks tih parametara može se svesti na dva osnovna faktora: karakteristike komponenata i struktura mješavine. Jedna od najznačajnijih svojstava ovog sustava je sposobnost da pod utjecajem različitih mehaničkih opterećenja mijenja svoja svojstva. Drugo bitno svojstvo je stalna promjenjivost parametara u funkciji vremena što je uzrokovano odvijanjem fizikalno-kemijskim procesima tijekom hidratacije cementa. Struktura svježeg cementa najčešće se razmatra kao struktura sustava koji se sastoji od dvije komponentne, cementne paste i agregata. Velika specifična površina najsitnijih čestica za posljedicu ima pojavu unutrašnjih sila koje bitno utječu na svojstva, u prvom redu na stupanj povezanosti (kohezivnosti) sustava. Svojstva cementne paste, kao i svježeg cementa u cjelini, ovise od odnosa čvrste i tekuće faze. S povećanjem sadržaja vode povećava se pokretljivost (fluidnost), a smanjuje strukturna čvrstoća.¹⁷

U ovisnosti od odnosa cementne paste i agregata, definirana su tri tipa strukture svježeg betona, prikazanih na Slici 8. Kod prve strukture zrna agregata su međusobno vrlo udaljena, i međusobno djelovanje ne postoji, a ova struktura se odlikuje dobrom fluidnošću i kompatibilnošću mješavine. Kod druge strukture manji udio cementne paste ispunjava

prostore između zrna, sa neznatnim razdvajanjem susjednih zrna slojem „maziva“. Kako bi se ostvarila dobra fluidnost potrebno je određenim postupcima smanjiti viskoznost mješavine. U trećoj strukturi mali je udio cementne paste koja obavija zrna agregata tankim slojem, a prostore između zrna djelomično ispunjava. Obradljivost mješavine veoma je mala, dok je utjecaj agregata velik (trenje u mješavini).^{17,18}



Slika 8. Tri tipa strukture svježeg betona¹⁸

Najčešći pojmovi kojima se definiraju mjere svojstava svježeg cementa su: konzistencija, segregacija, vrijeme vezanja, obradivost, izdvajanje vode, homogenost mješavine, temperatura, poroznost i čvrstoća. Čvrstoća stvrdnutog cementa proporcionalna je omjeru vode i cementa. Ako cementnoj smjesi dodamo više vode, kako bismo postigli veću protočnost i lakšu obradu, moramo računati na proporcionalni negativni utjecaj na čvrstoću konačnog materijala. Rezultat toga su pore zaostale nakon potrošnje vode hidratacijom raznih konstituenata cementa.^{18,19}

U praksi se obradivost najčešće izražava pomoću *konzistencije* betona. Taj pojam se na više načina interpretira u tehnologiji betona.

U reologiji se konzistencija definira kao svojstvo materijala, kojim se on odupire trajnom mijenjanju oblika i definirana je cijelom funkcijom smičnog naprezanja - tečenja. Dakle, svakoj veličini smičnog naprezanja, koje djeluje na materijal, odgovara neka brzina tečenja. U modernom istraživanju, zahtjevi koji se postavljaju na svježi beton mogu se raščlaniti na odgovarajuća reološka svojstva:

- smično naprezanje, τ
- smična brzina, γ
- granicu tečenja, τ_u
- plastičnu viskoznost, μ

- koheziju, c
- kut unutrašnjeg trenja, φ
- modul kompresije, K

2.4.1. Reologija

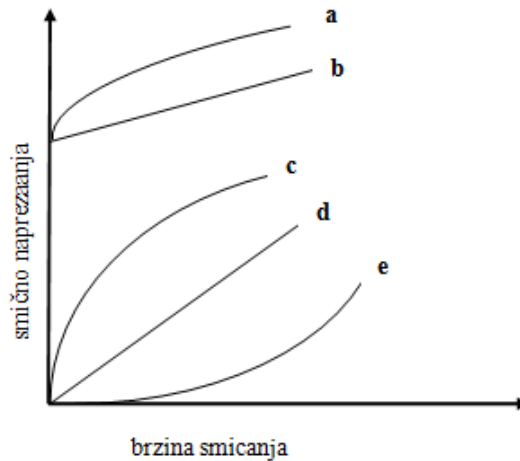
Reologija je grana mehanike, znanost koja se bavi modelima neprekidnih sredina različitih tipova odnosa naprezanja, deformacije i brzine deformacije. Reologija proučava veze između naprezanja i deformacija materijala u ovisnosti o vremenu. U pravilu, predmet proučavanja su manje ili više tekući materijali, te oni čija je reakcija na naprezanja ovisna o vremenu. Reologija je višestruko korisna i potrebna u praktičnoj (industrijskoj) primjeni, naročito kod složenijih sustava. Ona omogućava bolje razumijevanje međudjelovanja pojedinih sastojaka materijala, te utjecaj strukture na njegovo ponašanje. Pod djelovanjem sila, fluidi se mogu ponašati plastično, elastično ili viskozno. Viskoznost se može opisati kao otpor tekućine prema tečenju. Što je viskoznost veća, to je veće trenje među česticama i potrebna je veća sila za gibanje fluida.¹⁹

Najjednostavniji primjer ponašanja materijala jest idealni fluid kod kojeg postoji linearna veza između smičnog naprezanja i promjene kuta smicanja u vremenu. Takve tekućine kod kojih za beskonačno malo naprezanje postoji deformacija (dolazi do tečenja), nazivaju se Newtonski fluidi. Reološki dijagram dan je na slici 9.

Fluide možemo podijeliti:

1. Newtonske fluide
2. Dilatantne fluide
3. Strukturno viskozne fluide
4. Idealno plastične (Binghamove) fluide

Elastično tijelo napregnuto je proporcionalno veličini deformacije (proporcionalna sili) i ne ovisi o brzini deformacije. *Idelani fluid* je neviskozni fluid kod kojeg ne dolazi o promjene smičnog naprezanja povećanjem smične brzine. *Newtonski fluidi* ponašaju se u skladu s Newtonovim zakonom, dok se *Nenewtonski fluidi* ne ponašaju u skladu s Newtonovim zakonom viskoznosti.²⁰



Slika 9. Dijagram ovisnosti smičnog naprežanja o brzini smicanja za newtonovske i nenevtonovske sustave: a. Herschel-Bulkley, b. Bingham-plastična, c. pseudoplastična, d. newtonovska, e. dilatantna

Reologija nastoji opisati tečenje materijala pomoći odgovarajućih matematičkih modela sa što manjim brojem varijabli. Postoji velik broj različitih modela, ali za opisivanje zakona fluidnosti materijala kao što su cementna pasta, beton ili mort (suspenzija čestica) najbolje odgovaraju tri modela:

1. *Eksponencijalni model* opisuje tečenje općih nenevtonskih materijala, izražava se preko prividne viskoznosti koja je definirana kao viskoznost newtonskog materijala koji se pri odgovarajućoj brzini smicanja ponaša jednako kao i promatrani nenevtonski materijal.
2. *Binghamov model* opisuje tečenje kakvo se javlja kod Binghamovih plastičnih idealnih materijala. Do određenog smičnog naprežanja viskoznost je beskonačna i materijal ne teče, a nakon tog iznosa viskoznost postaje konstantna, odnosno veza između smične brzine i naprežanja je linearna. Ovaj model dovoljno dobro opisuje fluidnost betona i morta te se zbog svoje jednostavnosti najviše koristi.
3. *Herschel-Bulkley model* zapravo na neki način objedinjuje prethodna dva modela, odnosno proširenje Binghamovog modela. Da bi došlo do fluidnosti potrebno je neko početno smično naprežanje, a za veća smična naprežanja veza između brzine smicanja i smičnog naprežanja nije linearna. Matematički izraz ovog modela jest:

$$\tau = \tau_0 + k * \gamma^n \quad (1)$$

Iz jednadžbe se može zaključiti da se prije dostizanja granice tečenja fluid ponaša kao krutina. Ovisno o koeficijentu tečenja fluidi se mogu ponašati pseudoplastično ($n < 1$), dilatantno ($n > 1$) ili kao Newtonski fluidi ($n = 1$)

U modelu su prisutne sljedeće fizikalne veličine:

τ – smično naprezanje, Pa

τ_0 – granica tečenja, Pa

n – indeks konzistencije (tečenja)

γ – smična brzina, s^{-1}

k – konstanta smične brzine

Bitno je spomenuti i pojam tiksotropije, odnosno tiksotropne fluide. Tiksotropni sustavi (tekućine) su oni kod kojih unutarnji otpor ovisi o primijenjenom naprezanju, trajanju naprezanja i prethodnim deformacijama, pri čemu dolazi do narušavanja prvobitne strukture, a viskoznost se smanjuje s trajanjem naprezanja. Nakon prestanka djelovanja naprezanja, dolazi do ponovnog uspostavljanja početne strukture i porasta viskoznosti. Mjerilo tiksotropnosti nekog sustava je površina tiksotropne petlje, kod koje ulazna krivulja pokazuje početno stanje, stanje u kojem struktura nije razorena, a silazna krivulja razoreno stanje. Površina tiksotropne petlje predstavlja energiju potrebnu za razaranje prvobitne strukture.²¹

2.4.2.Reološka svojstva cementnih materijala

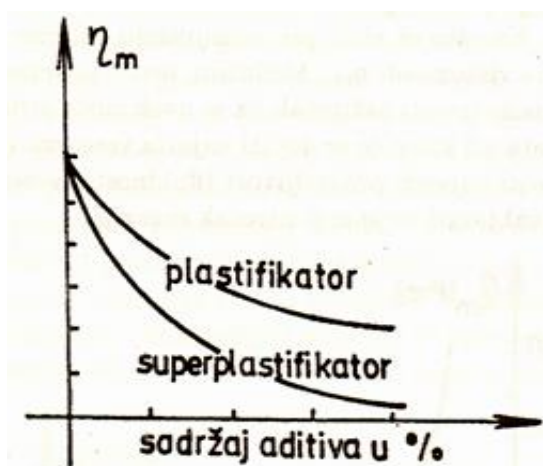
Sa gledišta reologije, svježa cementna pasta, odnosno svježi beton može se promatrati kao elasto-plastično-viskozno tijelo (sustav), čije ponašanje ne ovisi samo od sastava, strukture i svojstava komponenti, već također i od vremena i intenziteta vanjskih utjecaja, koja se primjenjuju u procesu tehnološke obrade. Cement je i u svom nestvrdnutom stanju naizgled krut i čvrst materijal, ali primijenimo li na njega neku vanjsku silu, ponaša se sličnije tekućini, mijenjajući svoj oblik kako bi se prilagodio kalupu. Upravo zbog toga cement možemo smatrati krutinom i tekućinom, te ga svrstavamo u materijale koje nazivamo fluidima koji popuštaju pod pritiskom. Reološka svojstva ovakvih materijala se obično opisuju popuštanjem pod viskoznošću i pritiskom. Viskoznost opisuje otpor tečenju, koji je definiran omjerom pritiska i brzine smicanja, dok popuštanje pod pritiskom u tom slučaju označava pritisak koji uzrokuje fluidizaciju krutog ili polukrutog cementnog materijala. Osnovne reološke

karakteristike betona su skupljanje, tečenje betona te relaksacija, a ovise od udjela cementnog klinkera u makrostrukтури betona, te od mikrostrukture samog cementnog kamena.

Parametri koji utječu na reološka svojstva su :

- vrsta i količina cementa
- vodocementni omjer
- granulometrijski sastav agregata i specifična površina
- prisustvo i učinak dodataka koji utječu na svojstva adsorbiranog sloja vode i raspored čestica (plastifikator i superplastifikator)
- količina sadržane vode
- stupanj hidratacije
- tehnologija miješanja
- vrijeme koje je proteklo od miješanja
- utjecaj okoline (temperatura i vlažnost) i dr.²²

Količina sadržane vode i specifična površina agregata najvažniji su faktori koji utječu na reološka svojstva. Kod suspenzija, kao što je cementna pasta, viskoznost je proporcionalna koncentraciji čvrste tvari. Na tečenje suspenzije utječe i flokulacija čestica. Granica tečenja i viskoznost povećavaju se s većom flokulacijom. Granica tečenja mnogih suspenzija povećava se od nule do znatno velike vrijednosti kada su čestice flokulirane.



Slika 10. Utjecaj plastifikatora i superplastifikatora na viskoznost betona²²

2.5. Metode mjerenja reoloških svojstava

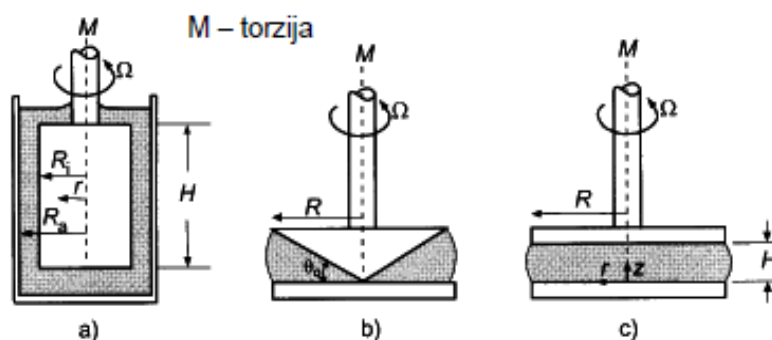
2.5.1. Test viskoznosti

Za mjerenje reoloških parametara svježeg betona nije moguće direktno primijeniti reološke mjerne postupke korištene u ostalim granama industrije. Potrebno je modificirati mjernu opremu i teorijske modele kako bismo ih prilagodili za ispitivanje cementa, koji je posebna vrsta fluida. Različiti istraživači razvili su razna reološka ispitivanja. Za određivanje reoloških svojstava svježeg cementa koriste se razni uređaji, rotacijski viskozimetri, koji mogu biti različiti u ovisnosti o principu rada:

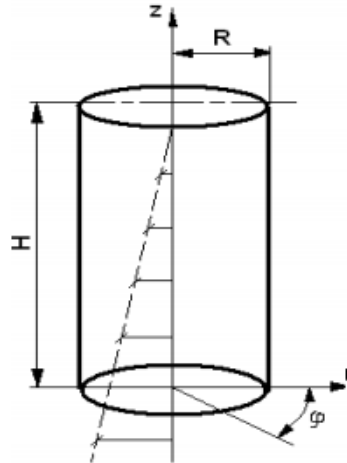
1. koaksijalni cilindrični viskozimetar
2. viskozimetar s dvije paralelne ploče
3. viskozimetar s lopaticama

Ono što je bitno jest to da se pomoću takvih uređaja mogu odrediti temeljne veličine. Ipak, to nije uvijek moguće zbog složene geometrije nekih vrsta lopatica i cilindara.

Rotacijski viskozimetri koriste se češće nego kapilarni jer je rad s njima puno jednostavniji i praktičniji, a mjerenje se može provesti u širokom rasponu viskoznosti različitih materijala. Mjerenje kod ovakvih uređaja zasniva se na određivanju kutne brzine rotirajućeg tijela i odgovarajućeg zakretnog momenta. Rotacijski viskozimetri podvrgavaju kapljevinu smičnom naprezanju između dvije površine na principu statora i rotora. Reološka svojstva se mjere pri kontroliranoj brzini rotacije ili sile, a mjeri se zakretni moment. Koriste se za određivanje početnog naprezanja popuštanja, pogodni su za provođenje mjerenja na Nenevtonovim fluidima. U sustavu koaksijalnih cilindara unutarnji cilindar obično rotira dok je vanjski stator. Tečenje u prostoru između cilindara je tangencijalno.²³



Slika 11. Rotacijski viskozimetri²⁴



Slika 12. Princip rada rotacijskog viskozimetra²⁵

2.5.2. Test razlijevanja

Za mjerenje reoloških svojstava cementa i njegovu obradljivost i danas se koristi jedna od najstarijih, najjednostavnijih i najčešće upotrebljivanih metoda, test razlijevanja. Test se provodi najčešće uz pomoć stožastog, metalnog okvira, u koji se ulijeva cementa pasta. Metalni okvir se uklanja, te se mjeri visina smjese ili radijus u kojem se razlijeva.²⁶

2.6. Karakterizacija cementnih materijala

Nastale produkte reakcije hidratacije potrebno je definirati i identificirati. Produkti su mnogobrojni i podložni promjenama, a čestice se razlikuju obzirom na oblik, sastav i veličinu. Za određivanje sastava koriste se moderne fizikalno kemijske metode kao difrakcijska metoda, elektronska mikroskopija, termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija, metoda infracrvene spektroskopije, kao i nuklearna magnetska rezonancija. Metoda rendgenske difrakcije se zadržala do danas kao najkorištenija metoda karakterizacije cementnih materijala. Osim kemijskih i fizičkih osobina cementa, postoje i fizičko-kemijske osobine, koje su tijesno vezane za kemijski fenomen hidratacije, a manifestiraju se pojavama koje se registriraju metodama koje ne spadaju u kemijske metode ispitivanja. To su vrijeme vezanja, stalnost volumena, toplina hidratacije (kalorimetrijske metode).²⁷

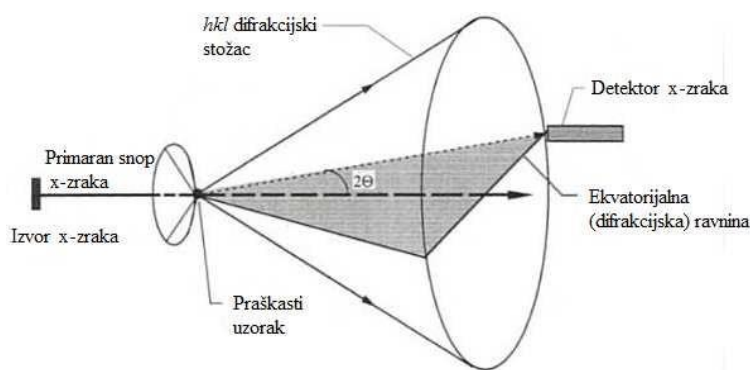
2.6.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Jedna od najznačajnijih fizikalnih metoda određivanja krute tvari je rendgenska difrakcijska analiza. Pomoću te metode kristalni uzorci mogu se kvalitativno i kvantitativno odrediti i analizirati, sa naglaskom na strukturu kristala. Uzorci za XRD analizu su najčešće praškasti, polikristalični materijali.²⁸

Rendgensku difrakciju najjednostavnije je interpretirao Bragg. Prema njemu je difrakcija rendgenskih zraka njihova refleksija sa zamišljenih ekvidistantnih ploha kristalne rešetke. Do pojačanja amplitude reflektiranih rendgenskih zraka s ekvidistantnih ploha doći će ako jedna zraka zaostaje za drugom za cjelobrojni umnožak valne duljine, što je dano Bragg-ovom jednadžbom. Kada snop rendgenskih zraka padne na monokristal dio zraka prolazi, dio se apsorbira, a dio se raspršuje na elektronskom omotaču svakog atoma. Rezultat ove analize je rendgenogram iz kojeg se prema visini i položaju pikova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku. Dvije različite kristalne tvari, zbog različitog rasporeda ili vrste atoma, nikada neće dati istu rendgensku sliku, dok će isti mineral uvijek davati istu sliku. Na tome se temelji kvalitativna identifikacija spojeva. Sustav identifikacije nepoznate kristalne supstance na temelju snimljenog rendgenograma, u današnje je vrijeme u potpunosti razrađen zbog velikog broja kristalnih spojeva. Za identifikaciju se koristi Hanawalt sustav u kojem su kristalni spojevi svrstani u skupine po razmaku d najjačeg intenziteta.

Kvantitativna rendgenska analiza temelji se na činjenici da je intenzitet difrakcijskog maksimuma pojedine komponente u smjesi proporcionalan težinskom udjelu te faze u smjesi. Na tu ovisnost utječe i apsorpcijski koeficijent koji ovisi o koncentracijama komponenata. Kod kvantitativne rendgenske analize najvažnija je i najviše se primjenjuje metoda unutarnjeg standarda. Kod nje se uzorku dodaje nova komponenta (standard) uvijek u istoj količini, te se mjeri omjer intenziteta difrakcijskog maksimuma ispitivane tvari s difrakcijskim maksimumom standarda. Standard mora biti kristalizirana, stabilna tvar, čiji se difrakcijski maksimum ne poklapa s maksimumom tvari koju određujemo.

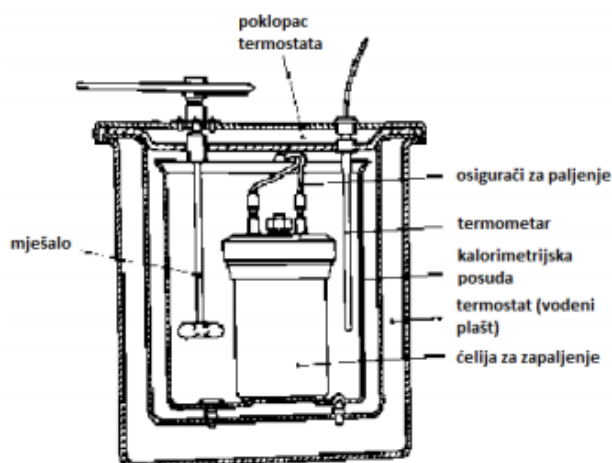
Uzorak se rotira goniometrom, čime se mijenja upadni kut zračenja, tj. difrakcijski kut, θ . Intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom, brojačem koji radi na principu ionizacijske komore. Dobiveni električni signali se pojačavaju i šalju na računalo, čime nastaje difraktogram, grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu.²⁹



Slika 13. Princip rada XRD uređaja²⁹

2.6.2. Toplina hidratacije (kalorimetrija)

Analitička metoda kojom se mjeri promjena topline tijekom kemijske reakcije, promjene stanja, formiranja otopine ili čvrste tvari koji uključuje prijenos topline naziva se kalorimetrija. Vežanje cementa uključuje prijenos topline hidratacije tijekom samog procesa, pa se tom problemu pristupa kalorimetrijskim mjerenjima. Toplina hidratacije je količina topline izražena po gramu nehidratiziranog cementa koja se oslobodi u egzotermnom procesu hidratacije cementa. Kao rezultat pruža nam uvid u raspodjelu temperature u materijalu, čime omogućava predviđanje ponašanja cementnog materijala u ranom stupnju hidratacije. Kalorimetrijskim mjerenjima se pristupa kako bi se doprinijelo boljoj primjeni cementa, optimiranju procesnih uvjeta prilikom proizvodnje, kontroli kvalitete, razumijevanju utjecaja dodatka, razvoja mikrostrukture i mehaničkih naprezanja te predviđanju čvrstoće cementnih materijala.³⁰



Slika 14. Jednostavni kalorimetar (unutrašnjost)³⁰

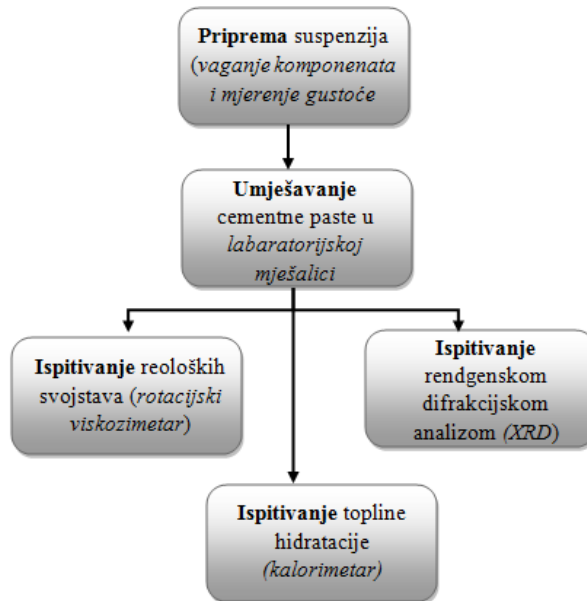
Za mjerenje rasta temperature u cementu razvijene su mnoge laboratorijske tehnike od sofisticiranih kalorimetra sa održavanjem temperature u vrlo malim uzorcima cementa, pa sve do mjerenja temperature u centru velikih izoliranih blokova. Test-metode mogu se podijeliti u sljedeće skupine: izotermne, adijabatske i semi-adijabatske. Izotermne metode obično se primjenjuju za čiste cementne paste i omogućuju mjerenje količine topline razvijene u uzorcima pri konstantnoj temperaturi. Većina standardnih testova koji se trenutno upotrebljavaju oslanjaju se na ovu metodu. Adijabatske metode koriste kalorimetre za mjerenje porasta temperature u istraživanom uzorku, u adijabatskim uvjetima (bez izmjene topline sa okolinom). Semi-adijabatske metode koriste kalorimetre gdje je izmjena topline s okolinom ograničena. Idealna metoda trebala bi moći reproducirati krivulju temperatura-vrijeme za svaki tip (sastav) cementnog materijala tijekom hidratacije. Kako izotermni testovi ne uzimaju u obzir promjene u reaktivnosti cementa s promjenom temperature, iz tih rezultata vrlo je teško predvidjeti rast temperature u betonu. Izotermni uvjeti u testu ne odražavaju uvijete u realnim strukturama gdje se temperatura neprestano mijenja.³¹

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i postupak rada

U ovom istraživanju korišteni su sljedeći materijali:

- Portland cement API klase G, „Geodur Salanit Anhovo“ u daljnjem tekstu **bušotinski cement**. Uzorak cementa pribavljen je ljubaznošću djelatnika tvrtke „Crosco, naftni servisi d.o.o“, Industrijska cesta, 10310, Ivanić Grad
- Miješani PC/ Portland – kompozitni cement/ Kompozit – PC/miješani PC
CEM II/A-M (S-V) 42,5N EN 197-1
NAŠICE CEMENT d.d.
- Superplastifikator „Cementol Hiperplast 463“, specijalan visoko učinkovit superplastifikator nove generacije - hiperplastifikator

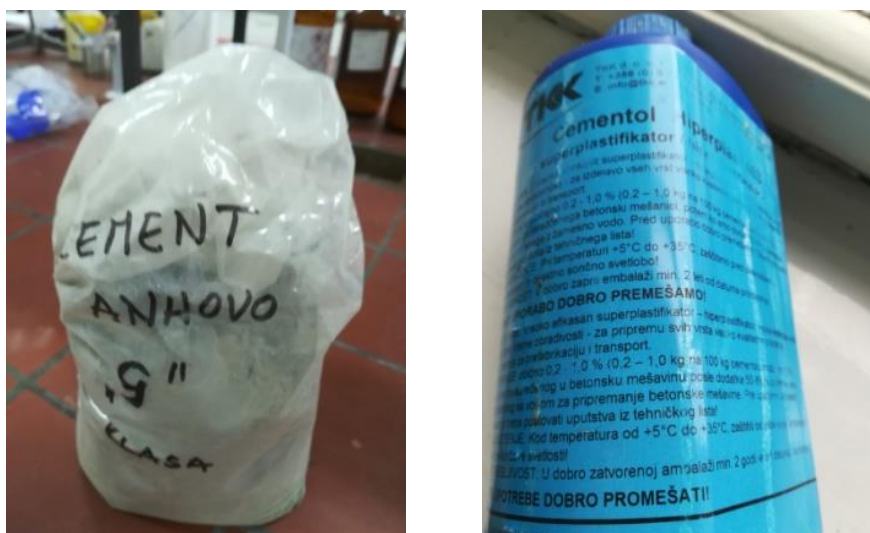


Slika 15. Dijagram tijeka eksperimenta

Učinak korištenog superplastifikatora ovisi o vrsti cementa, količini cementa, vodocementnom faktoru v/c , sastavu agregata i doziranju superplastifikatora. Preporučeno doziranje aditiva je 0.2 – 1.5 % na težinu cementa, ovisi o željenoj obradivosti. Tehničke specifikacije proizvoda dane su u tablici 4.

Tablica 4. Tehnički list superplastifikatora „Cementol Hiperplast 463“

| SUKLADNOST SA STANDARDOM SIST EN 934 - 2 | |
|--|---|
| Svojstvo | Deklarirane vrijednosti s dozvoljenim odstupanjima |
| Izgled | tekućina žuto smeđe boje |
| Gustoća, 20°C | $(1.08 \pm 0.02) \text{ kg/dm}^3$ |
| Sadržaj suhe tvari | $(32.0 \pm 1.6) \%$ |
| pH | $6,5 \pm 1$ |
| Sadržaj klorida topivih u vodi (Cl^-) | ne sadrži kloride |
| Sadržaj alkalija (ekvivalent Na_2O) | $< 3.0 \%$ |



Slika 16. Korišteni bušotinski cement (lijevo) i superplastifikator (desno)

3.2. Priprava cementne paste

Priprava cementne paste za ispitivanje reoloških svojstava

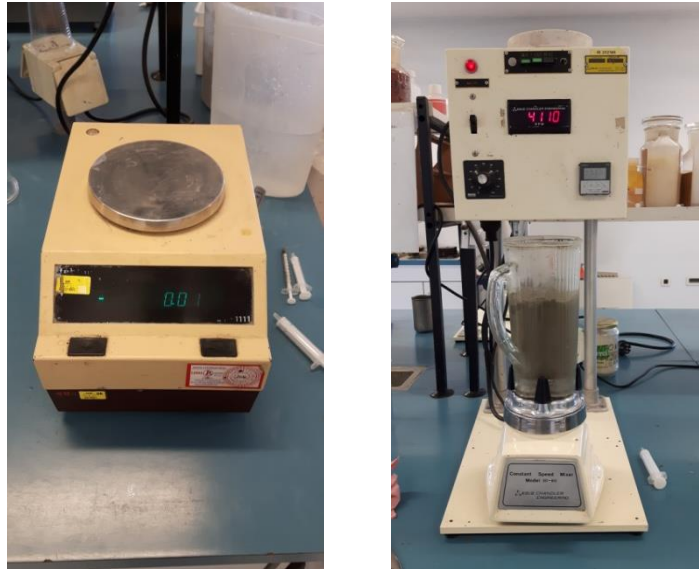
Izvagani su uzorci bušotinskog cementa, vode i superplastifikatora u omjerima prikazanim u Tablici 5. Uzorci su pripremljeni sa vodocementnim omjerom v/c 0.30.

Tablica 5. Prikaz sastava pripremljene cemente paste za ispitivanje reoloških svojstava

| Uzorak | m (cement), g | m (voda), g | % (S) | m (S), g |
|----------------------|--------------------|------------------|-------|------------|
| Anhovo | 800 | 240 | / | / |
| Anhovo-Cementol 0.4% | 800 | 240 | 0.4 | 3.20 |
| Anhovo-Cementol 0.5% | 800 | 240 | 0.5 | 4.00 |
| Anhovo-Cementol 0.6% | 800 | 240 | 0.6 | 4.80 |
| Anhovo-Cementol 0.7% | 800 | 240 | 0.7 | 5.60 |
| Anhovo-Cementol 0.8% | 800 | 240 | 0.8 | 6.40 |
| Anhovo-Cementol 0.9% | 800 | 240 | 0.9 | 7.20 |
| Anhovo-Cementol 1.0% | 800 | 240 | 1.0 | 8.00 |
| Anhovo-Cementol 1.1% | 800 | 240 | 1.1 | 8.80 |

Gustoća (kg/m^3) = 2100
 $v/c = 0.30$

Mješalica se uključi i smjesa cementa i vode se miješa 30 sekundi prvom brzinom od 140 o/min, a onda se dodaje superplastifikator. Zatim se poveća brzina sljedećih 30 s (400 o/min). Ovako pripremljena pasta se stavi u cilindar uređaja za mjerenje gustoće, gornja površina se poravna, te se izmjeri gustoća, kako bi se usporedila sa teorijskom gustoćom.



Slika 17. Eksperimentalna vaga (lijevo), laboratorijska miješalica (desno)



Slika 18. Uređaj za mjerenje gustoće

Priprava cementne paste za ispitivanje topline hidratacije

Za ispitivanje topline hidratacije pripremljeno je 6 uzoraka svježe cementne paste koja se sastoji od bušotinskog cementa, vode i dodatka superplastifikatora masenih udjela 0.2 -1%, na masu cementa. Ispitivanja su provedena sa $v/c = 0.40$.

Početni uzorak je čisti cement i voda, bez dodatka plastifikatora. Uzorak cementa se stavlja u kivetu unutar koje je metalna cijev. U kivetu se dodaje voda i sve se dobro ručno izmješa (protresanjem). Kivete se stavljaju u kalorimetar. Praćena je toplina hidratacije u trajanju od 5 dana.

Tablica 6. Prikaz sastava pripremljene cemente paste za ispitivanje topline hidratacije

| Uzorak | <i>m</i> (cement), g | <i>m</i> (voda), g | % (S) | <i>m</i> (S), g |
|--------------|-------------------------|-----------------------|-------|-----------------|
| A | 40 | 16 | / | / |
| A 0.2 % | 40 | 16 | 0.2 | 0.08 |
| A 0.4 % | 40 | 16 | 0.4 | 0.16 |
| A 0.6 % | 40 | 16 | 0.6 | 0.25 |
| A 0.8 % | 40 | 16 | 0.8 | 0.32 |
| A 1.0 % | 40 | 16 | 1 | 0.40 |
| $v/c = 0.40$ | | | | |

3.3. Metode ispitivanja cementne paste

Reološka svojstva

Reološka svojstva određena su pomoću rotacijskog viskozimetra (Slika 19.). Suspenzija se ulijeva u mali cilindar u koji se stavlja vreteno. Viskoznost se mjeri tako da se vreteno rotira u suspenziji prvo rastućom brzinom od 3 do 300 s⁻¹ u 7 jednakih intervala, a nakon što brzina dosegne 300 s⁻¹, smanjuje se do vrijednost od 3 s⁻¹, kako bi se utvrdilo pokazuje li suspenzija svojstvo tiksotropnosti / reopeksije. Pri svakoj brzini uzorak se zadržao 3 sekunde, a viskoznost se očitava neposredno prije svake promjene brzine. Rotacijom vretena određuje se otpor koji rotaciji pruža suspenzija, pa se po tom principu računa njena viskoznost u ovisnosti o brzini smicanja. Na računaru se pomoću računalnog programa eksperimentalni rezultati uspoređuju s Newtonovim modelom, Binghamovim plastičnim modelom te Herschel-Bulkleyjevim modelom.



Slika 19. Rotacijski viskozimetar

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Mineraloški sastav uzoraka određen je na uređaju za rendgensku difrakciju praha Shimadzu XRD-6000 (Slika 20.). Uzorci su snimljeni u području difrakcijskog kuta 2θ od 5 do 70° , s korakom od 0.02° i vremenom zadržavanja od 0.6 s. Radni napon rendgenske cijevi iznosi 40 kV uz struju od 30 mA.



Slika 20. Shimadzu XRD-6000

Toplina hidratacije (kalorimetrija)

Za određivanje topline hidratacije korištena je škrinja za zamrzavanje namirnica koja je spojena na izvor struje preko termostata (Slika 21.). Unutar škrinje nalaze se dva računalna ventilatora (12 V) kojima se ostvaruje konvekcijsko miješanje zraka i postiže bolje održavanje temperature u sustavu. Senzor termostata (za mjerenje temperature) priljubljen je uz stjenku škrinje zbog što boljeg prijenosa topline.



Slika 21. Škrinja za zamrzavanje (lijevo), termostata za regulaciju temperature (sredina), uređaj za prikupljanje podataka (desno)

Glavni dio aparature čine dvije staklene posude odvojene ekspaniranim polistirenom kao izolacijom (sa pripadnim poklopcima). Unutar manje staklene posude nalazi se metalni cilindar unutar kojeg su postavljene tri metalne cijevi učvršćene plutenim čepovima kako bi se postigao zračni prostor između njih. Kivete s uzorkom se postavljaju u metalne cijevi. Unutar kiveta se nalaze termoparovi K-tipa, izolirani i učvršćeni na poklopac kiveta. Termoparovi su spojeni na uređaj za prikupljanje podataka (Datalogger TC-08, Picoscope) koji je smješten u škrinji. Osjetilo referentnog termopara smješteno je u plašt metalnog cilindra dok je uređaj za prikupljanje podataka spojen na prijenosno računalo.



Slika 22. Unutrašnjost škrinje sa ventilatorima (lijevo), stakleno-stiroporna konstrukcija sa kivetama (desno)

4.REZULTATI I RASPRAVA

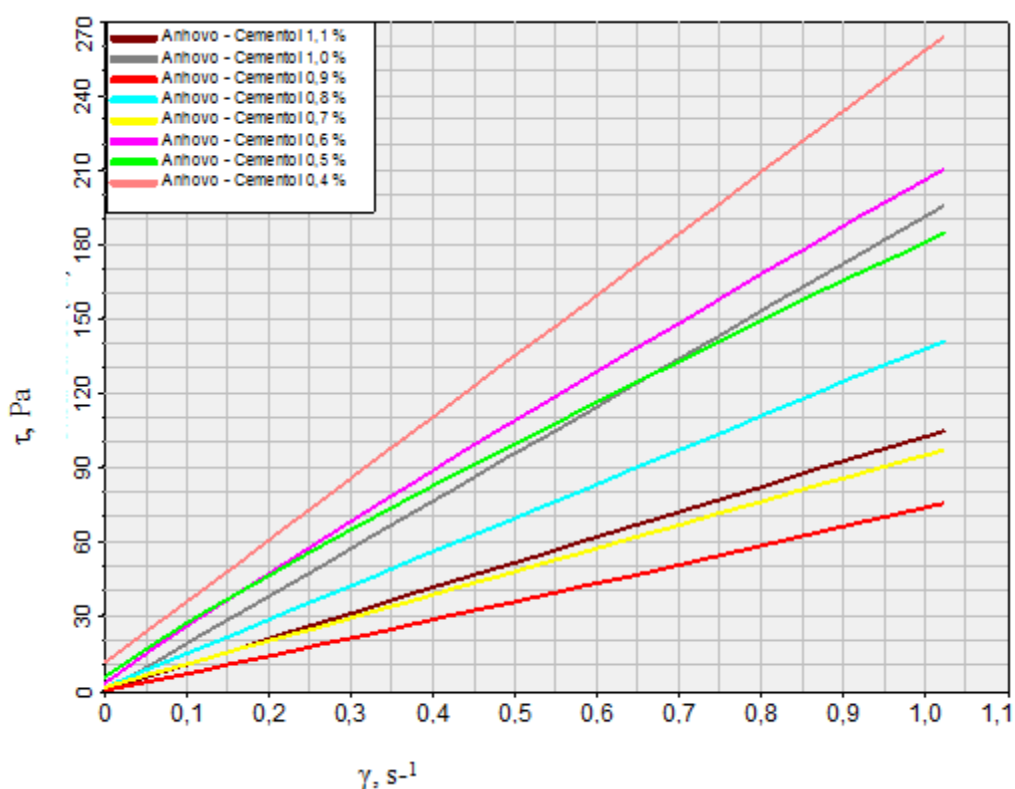
4.1.Rezultati mjerenja reoloških svojstava

Ispitivanjem reoloških svojstava određuje se kako uporabljeni superplastifikator utječe na viskoznost i granicu tečenja svježe cementne paste. Cementne paste i mortovi pokazuju složeno reološko ponašanje i najčešće se opisuju Binghamovim odnosno Herschel-Bulkleyevim modelom.³² Modeli služe za objašnjenje, karakterizaciju i predviđanje pseudoplastičnog ponašanja fluida što je posebice važno pri transportu i ugradnji takvog materijala. Nadalje, često se manifestiraju i tiksotropna i reopektna svojstva kao posljedica spontanog stvaranja mikrostrukture flokula koje se razaraju pri tečenju fluida (smična naprezanja).³³ Rezultati tečenja pripremljenih cementnih pasti određeni rotacijskim viskozimetrom (tijekom porasta smične brzine) obrađeni su računalnim programom. Svi eksperimentalni rezultati uspješno su opisani Herschel-Bulkleyevim modelom.

Iz dobivenog modela određena je granica tečenja, τ_0 , konstanta smične brzine, k , te indeks konzistencije, n (Tablica 7). Iz podataka u tablici 7, vidljivo je da uporabljeni superplastifikator značajno utječe na reološka svojstva cementne paste. Indeks konzistencije mijenja se u rasponu od 0.900 do 1.046, a konstanta smične brzine se mijenja u rasponu od 0.05 do 0.35. Obje veličine ne mijenjaju se monotono sa porastom udjela superplastifikatora. Granica tečenja, τ_0 , monotono opada s porastom količine superplastifikatora, te praktično nestaje pri 1.1% uporabljenog superplastifikatora.

Tablica 7. Parametri Herschel-Bulkleyevog modela određeni računalnom obradom eksperimentalnih podataka (tijekom porasta smične brzine)

| Uzorak | τ_0 , Pa | n | K , Pa·s ⁿ |
|----------------------|---------------|----------------|-------------------------|
| Anhovo | | -Ne mjerljivo- | |
| Anhovo-Cementol 0.4% | 11.24 | 0.998 | 0.25 |
| Anhovo-Cementol 0.5% | 5.29 | 0.900 | 0.35 |
| Anhovo-Cementol 0.6% | 2.67 | 0.941 | 0.31 |
| Anhovo-Cementol 0.7% | 1.49 | 1.004 | 0.09 |
| Anhovo-Cementol 0.8% | 1.52 | 1.004 | 0.13 |
| Anhovo-Cementol 0.9% | 0.48 | 1.046 | 0.05 |
| Anhovo-Cementol 1.0% | 0.15 | 1.004 | 0.19 |
| Anhovo-Cementol 1.1% | 0.00 | 0.985 | 0.11 |



Slika 23. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini (parametri Herschel-Bulkleyevog modela prikazani su u tablici 7).

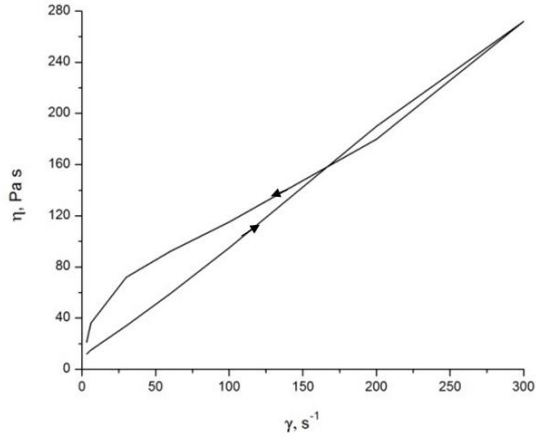
Obrađeni rezultati reoloških mjerenja pripremljenih cementnih pasti (suspenzija cementa u vodi uz dodatak superplastifikatora) prikazani su u dijagramu ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini (Slika 24). Reološko (makroskopsko) ponašanje fluida (cementne paste) posljedica je složenih interakcija između čestica unutar suspenzije i ponašanja same cementne paste.³⁴

Potpuna reološka karakterizacija pripremljenih cementnih pasti sastoji se od mjerenja viskoznosti u ciklusu porasta i pada smične brzine. Na taj je način moguće ustanoviti petlju histereze, ako se viskoznost pri porastu i smanjenju smične brzine međusobno razlikuje. Što je petlja histereze veća to su više izražena tiksotropna i reopektna svojstva istraživanog materijala.³⁵ Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 8, te na slici 24.

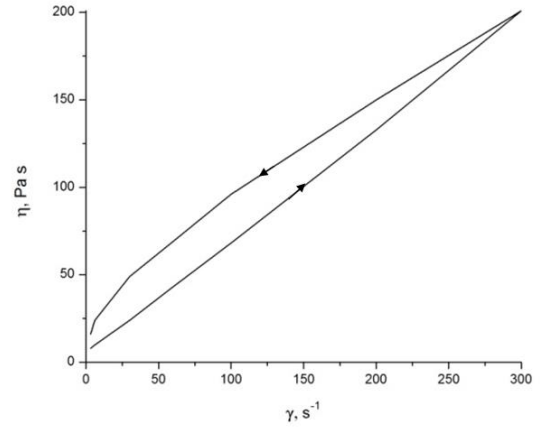
Tablica 8. Ovisnost viskoznosti cementne paste o smičnoj brzini (ciklus porasta i smanjenja smične brzine).

| | Anhovo | Anhovo- Cementol 0.4% | Anhovo- Cementol 0.5% | Anhovo- Cementol 0.6% | Anhovo- Cementol 0.7% | Anhovo- Cementol 0.8% | Anhovo- Cementol 0.9% | Anhovo- Cementol 1.0% | Anhovo- Cementol 1.1% |
|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Smična brzina, s ⁻¹ | viskoznost, η , Pa s | | | | | | | | |
| 3 | / | 21 | 16 | 9 | 5 | 6 | 2 | 3 | 1 |
| 6 | / | 36 | 24 | 18 | 8 | 11 | 3 | 6 | 2 |
| 30 | / | 72 | 49 | 41 | 16 | 23 | 9 | 21 | 11 |
| 60 | / | 92 | 69 | 67 | 26 | 36 | 17 | 41 | 22 |
| 100 | / | 115 | 96 | 94 | 36 | 56 | 25 | 70 | 35 |
| 200 | / | 180 | 150 | 151 | 64 | 94 | 47 | 126 | 68 |
| 300 | / | 272 | 201 | 220 | 97 | 140 | 72 | 191 | 104 |
| 200 | / | 190 | 133 | 146 | 65 | 92 | 47 | 128 | 70 |
| 100 | / | 95 | 68 | 68 | 22 | 42 | 21 | 60 | 31 |
| 60 | / | 59 | 43 | 40 | 19 | 24 | 13 | 34 | 28 |
| 30 | / | 34 | 24 | 19 | 9 | 12 | 6 | 15 | 8 |
| 6 | / | 15 | 10 | 5 | 2 | 2 | 1 | 3 | 2 |
| 3 | / | 12 | 8 | 3 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| Nakon 10 s | | 12 | 9 | 4 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 |

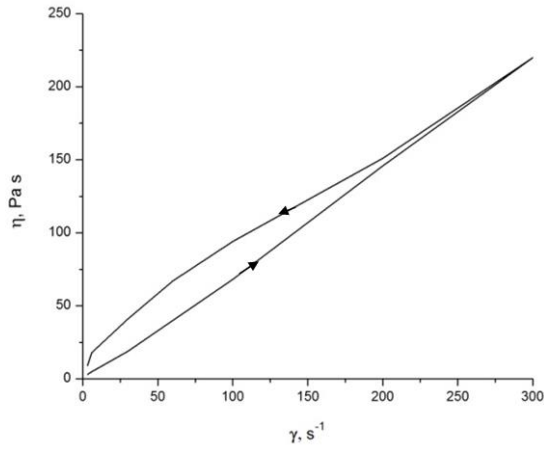
Podaci prikazani na slici 24, ukazuju na izraženo reopektno ponašanje cementnih pasti uz udio superplastifikatora od 0.4 do 0.8%, dok je pri najvišim ispitanim udjelima superplastifikatora, od 0.9 do 1.1% , petlja histereze manje izražena.



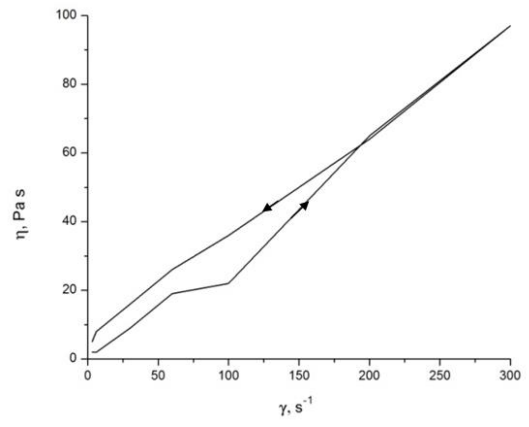
a)



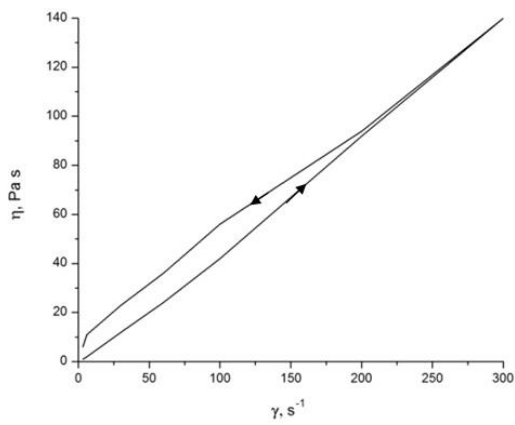
b)



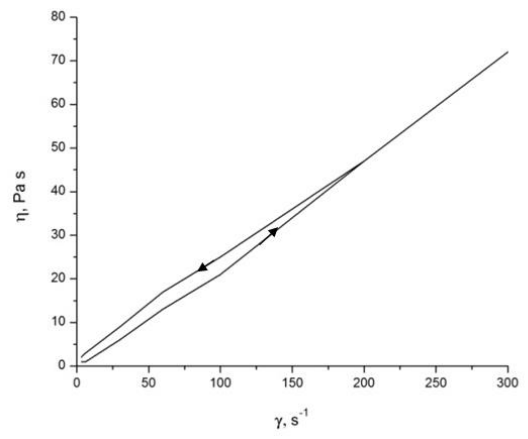
c)



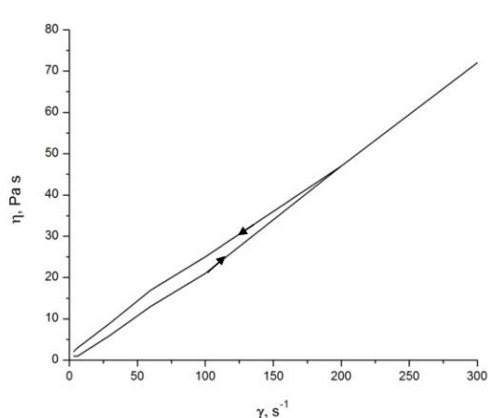
d)



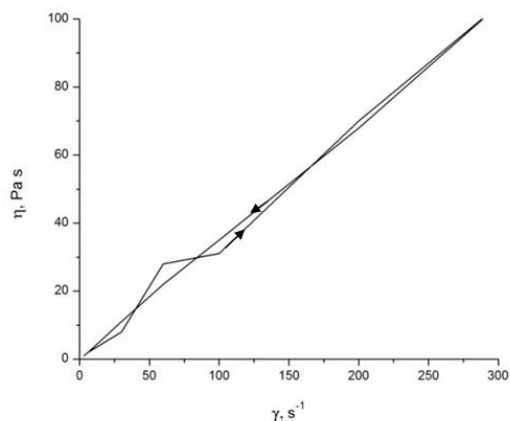
e)



f)



g)



h)

Slika 24. Prikaz tiksotropnog/reopektnog ponašanja svježe cementne paste sa udjelom superplastifikatora kako slijedi: a) 0.4% ; b) 0.5 % ; c) 0.6% ; d) 0.7% ; e) 0.8% ; f) 0.9% ; g) 1.0% ; h) 1.1 %

Utjecaj superplastifikatora na reološka svojstva tumači se adsorpcijom superplastifikatora na površinu cementnih čestica i raspršenjem cementnih flokula. Nakon miješanja s vodom, čestice cementa hidratiziraju čime dolazi do heterogene raspodjele naboja na površini zrna cementa. Hidratizirane čestice cementa imaju mogućnost adsorpcije pozitivno i negativno nabijenih iona, molekula i čestica. Dodatkom superplastifikatora dolazi do neutralizacije površinskog naboja hidratizirajućeg cementa, čime se sprječava flokulacija cementnih čestica, a dolazi do steričkih i/ili repulzivnih interakcija između čestica. Povećanje fluidnosti cementne paste, uz dodatak superplastifikatora djelomično se može objasniti disperzijskim djelovanjem aditiva, odnosno adsorpcijom molekula na površini cimente koje mijenjaju zeta potencijal i pogoduju boljoj homogenosti i disperziji čestica unutar strukture zbog steričkih smetnji.

Korišteni superplastifikator u svojoj stukturi sadrži poliakrilatne linearne lance, koji pri visokim koncentracijama uzrokuju agregaciju raspršene faze umjesto steričkih odbijanja. Superplastifikatori uzrokuju negativan zeta potencijal čestica unutar sustava. Prateće elektrostatske odbojne sile povezane su s padom viskoznosti cementne paste.^{33,35}

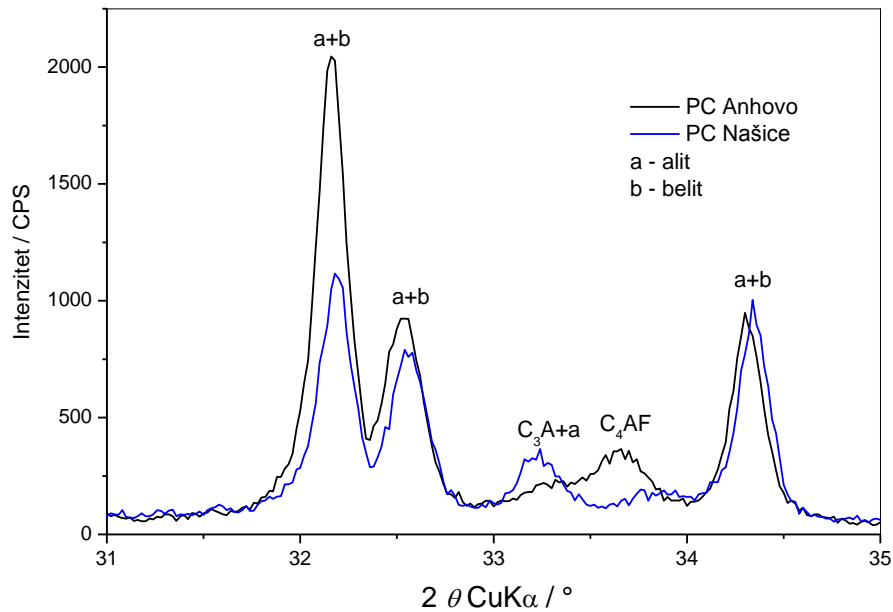
4.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

Kvalitativni mineraloški sastav cementnih kompozita određen je pomoću rendgenske difrakcijske analize. Na slici 25 prikazana je razlika u boji uzoraka čiju razliku će objasniti snimljeni difraktogrami.



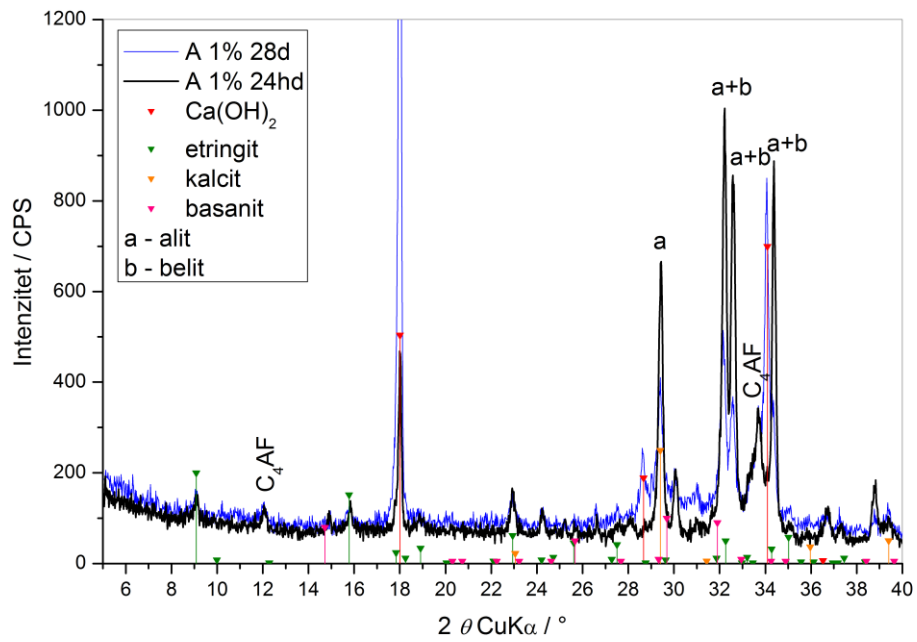
Slika 25. Uzorci prizmi Portland cementa „Našice“ (gore lijevo, dolje desno), i bušotinskog cementa (gore desno, dolje lijevo)

Slika 26. prikazuje rezultate rendgenske difrakcijske analize čistog bušotinskog cementa i čistog portland cementa. Dobiveni difraktogrami su slični i prikazuju uobičajene konstituente cementnog klinkera alit (C_3S) i belit (C_2S). Uzorci očekivano ne pokazuju prisutnost etringita. U bušotinskom cementu pojavljuje se u većoj količini kristalna faza tetrakalcij alumo-ferit (C_4AF), dok se u Portland cementu uz tetrakalcij alumo-ferit (C_4AF) pojavljuje i trikalcij aluminat (C_3A). Uzorak bušotinskog cementa je tamnije nijanse od običnog Portland cementa zbog većeg udjela feritne faze (Slika 25.). Alit je čvrsta otopina trikalcij silikata s malim udjelom nečistoća, i čini glavnu fazu bezvodnog Portland cementa. Reakcija s vodom predstavlja egzotermni proces u kojem se oslobađa $Ca(OH)_2$ i formira se slabo kristaliničan, gotovo amorfni produkt, C-S-H gel. Općenito je prihvaćeno gledište da se rast, morfologija i sastav C-S-H produkta dobivenog pri normalnim uvjetima iz C_2S ne razlikuje bitno od C-S-H nastalog hidratacijom C_3S . Alit se u Portland cementu javlja u tri kristalna oblika (polimorfa). Moguća veza (korelacija) između kristalne strukture minerala klinkera i njegove reaktivnosti je još uvijek otvoreno pitanje, a svakako je potrebno pravilno odrediti kvantitativni udio i tip polimorfa koji se javlja (posebice polimorf alita). Vrlo slična struktura dvaju oblika alita otežava analizu XRD-om.³⁶

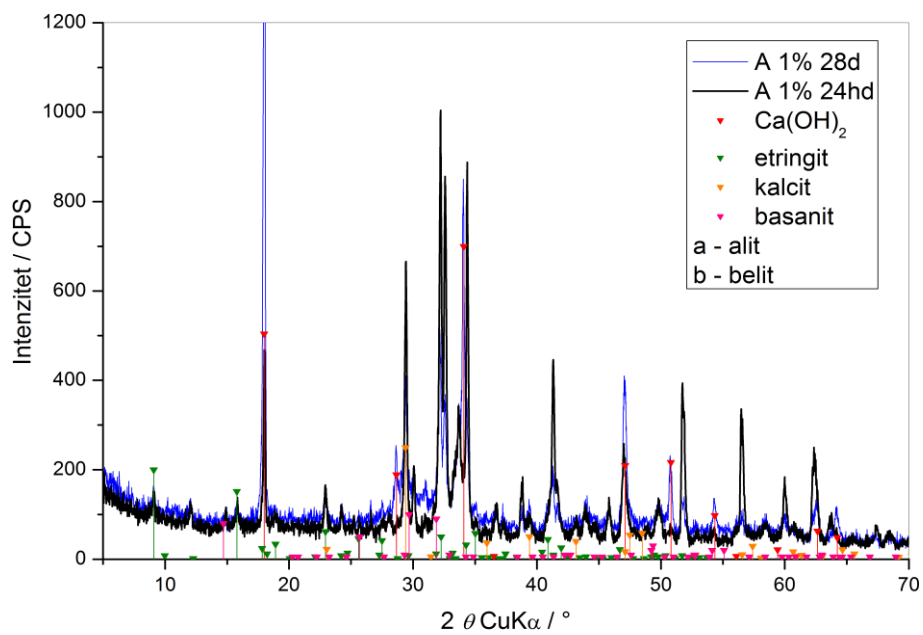


Slika 26. Difraktogram uzorka Portland cementa (PC Našice) i bušotinskog cementa (PC Anhovo)

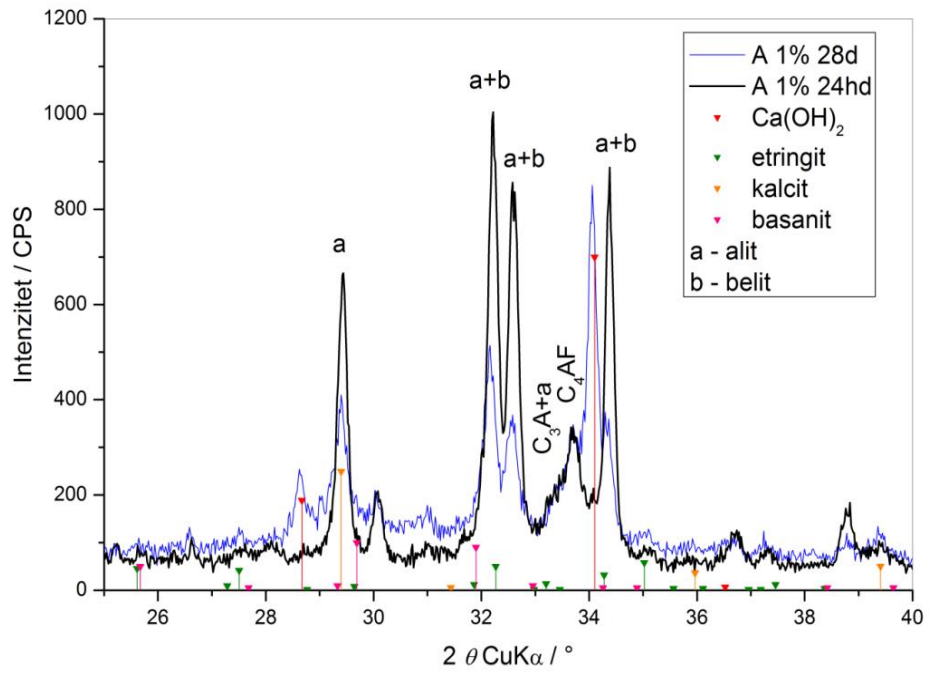
Slike 27.-29. prikazuju difraktograme uzorka bušotinskog cementa sa udjelom superplastifikatora od 1 % nakon 24 h i 28 dana hidratacije. Kvalitativnom analizom utvrđene su glavne mineralne faze uzorka: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etringit, kalcit, basanit, alit i belit. Etringit se javlja već nakon 24 h hidratacije te je prisutan i nakon 28 dana. Moguća konverzija etringita u monosulfat uvjetovana je prisutnošću gipsa i ovisi o količini dodanog gipsa. U uzorku nakon 24 h hidratacije prisutne su velike količine alita i belita što se potvrđuje velikim difrakcijskim maksimumima pri kutu 2θ od 29° - 35° . Upravo zbog velike količine prisutnog alita i belita uočava se kalcijev hidroksid nastao njihovom reakcijom već nakon 24 h. Također su prisutne faze trikalcij aluminata (C_3A) te tetrakcij alumo-ferita (C_4AF). Nakon 28 dana hidratacije smanjio se intenzitet difrakcijskih maksimuma alita i belita, a povećao se intenzitet difrakcijskih maksimuma $\text{Ca}(\text{OH})_2$ što se slaže sa literaturnim podacima. Moglo bi se djelomično objasniti da se količina kalcijeva hidroksida povećava zbog nižih vrijednosti difrakcijskih maksimuma silikatne faze (kalcij hidroksid nastaje hidratacijom alita i belita). Zbog složenosti hidratacijskih procesa postoje daljnje mogućnosti ispitivanja navedenih tvrdnji.³⁶



Slika 27. Difraktogram praha uzorka bušotinskog cementa (PC Anhovo) nakon 24 h i 28 dana hidratacije (kut 2θ od 5° - 40°)



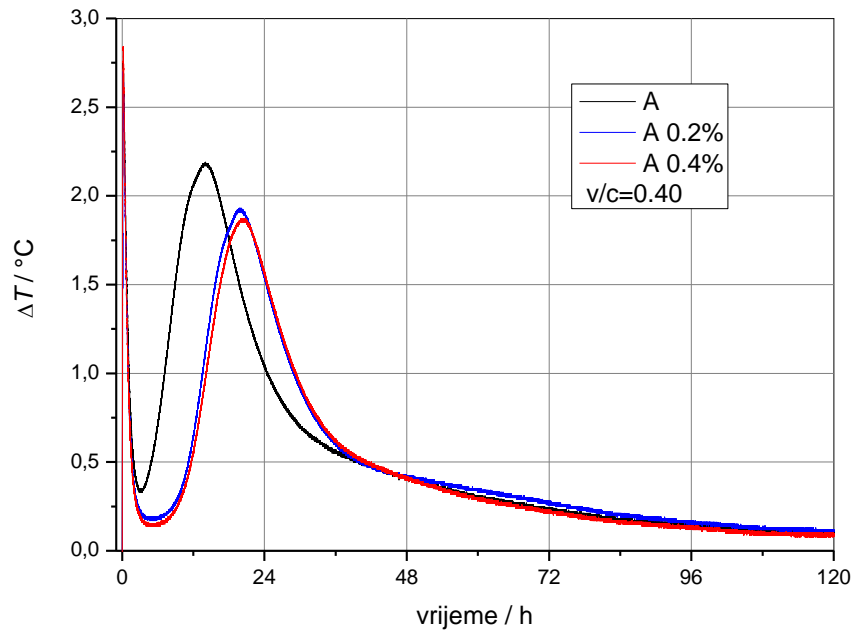
Slika 28. Difraktogram praha uzorka bušotinskog cementa (PC Anhovo) nakon 24 h i 28 dana (kut 2θ od 5° - 70°)



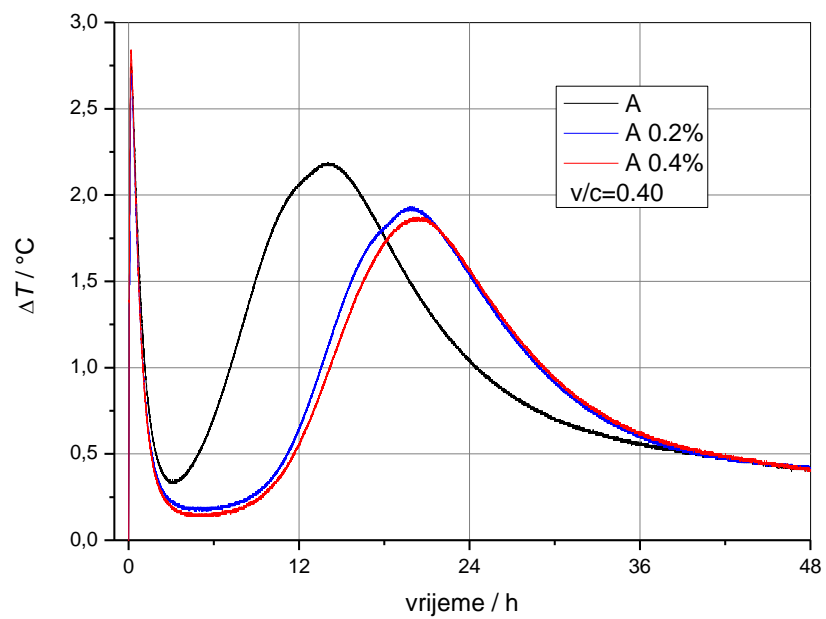
Slika 29. Difraktogram praha uzorka bušotinskog cementa (PC Anhovo) nakon 24 h i 28 dana (kut 2θ od 25° - 40°)

4.3. Rezultati kalorimetrije

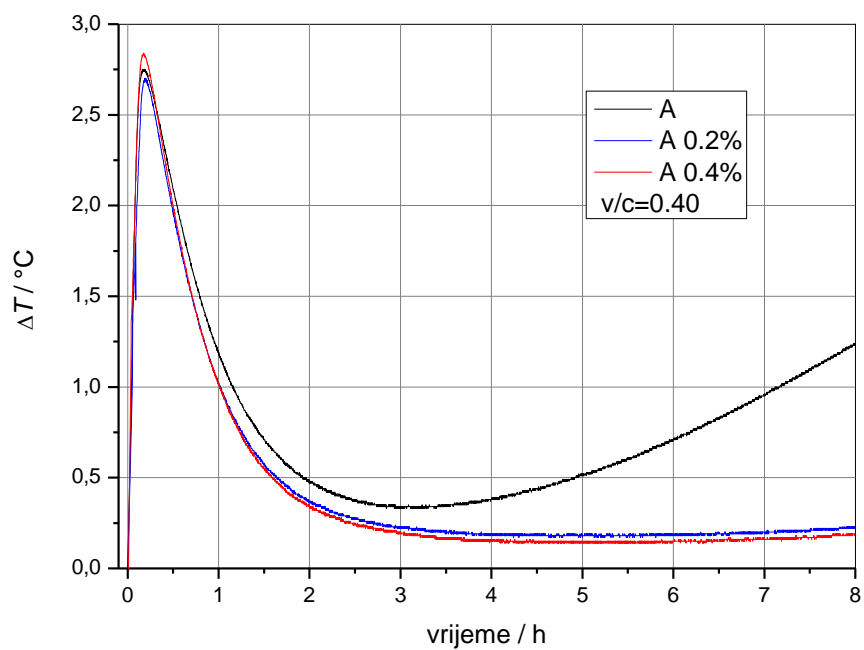
Razvoj topline hidratacije cementa određuje se pomoću kalorimetra vlastite izvedbe, a dobiveni rezultati prikazani su grafički na slikama 30-32.



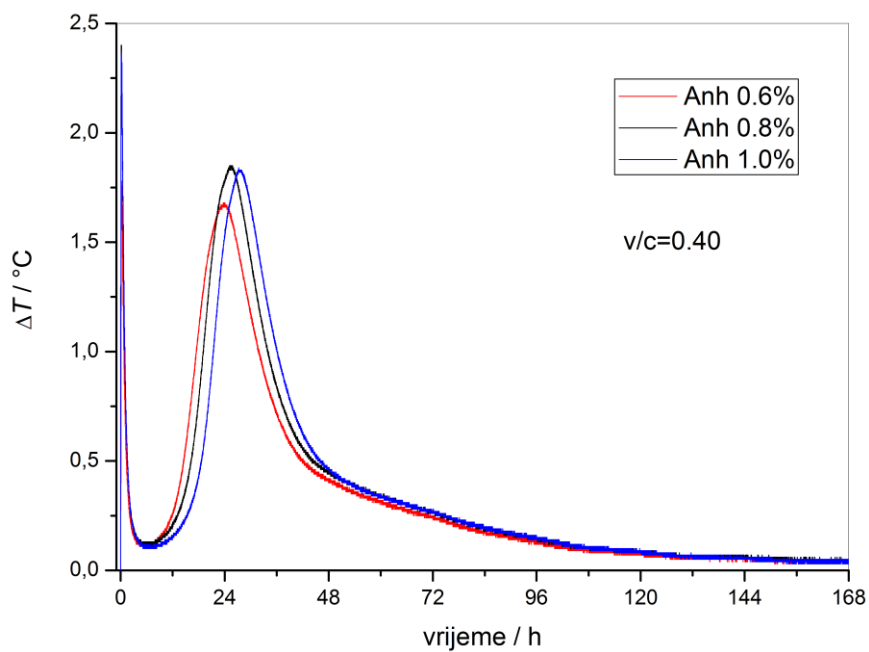
Slika 30. Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije



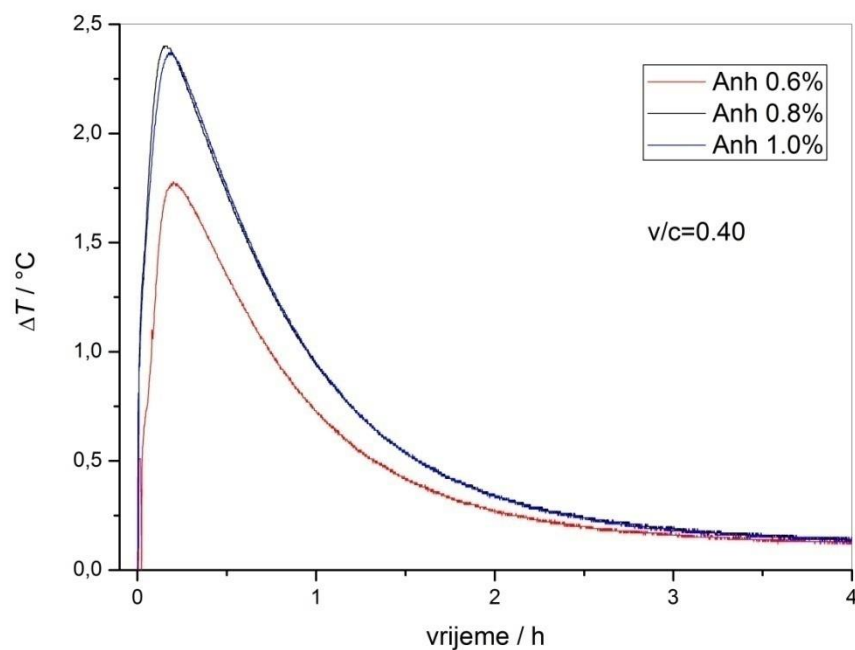
Slika 31. Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (prvih 48 h)



Slika 32. Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (prvih 8 h)



Slika 33. Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (prvih 168 h)



Slika 34. Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (prvih 4 h)

Proces hidratacije minerala cementa je egzoterman proces, a količina topline po gramu nehidratiziranog cementa, koja se oslobodi tijekom tog procesa naziva se toplinom hidratacije. Ukupna količina topline hidratacije cementa približno je jednaka zbroju toplina hidratacije njegovih konstituenata, tako da je moguće iz mineralnog sastava procijeniti njegovu toplinu.^{37,38} Na slici 32. vidi se početno indukcijsko vrijeme s vrlo malom brzinom oslobađanja topline, čije se trajanje produljuje s dodatkom superplastifikatora. Fizikalno-kemijski procesi, prisutni u prvim minutama, kao što su otapanje materijala, kvašenje površine, traju svega koji sat, nakon čega dolazi do naglog pada temperature. Nakon toga dolazi do egzotermne reakcije, odnosno do procesa nukleacije i rasta kristala (razdoblje ubrzanja reakcije hidratacije). Najviša temperatura uzorka iznosi 2.5 - 3.0 ° C, nakon čega temperatura opada, reakcija se usporava i smanjuje se količina preostalog reaktanta.

Iz dobivenih rezultata vidljiv je utjecaj superplastifikatora na kinetiku hidratacije odnosno vrijednost topline hidratacije. Tijekom prvih 48 sati vrijednost topline opada povećanjem udjela superplastifikatora. Tako je oslobođena količina topline manja u suspenzijama s većim udjelom dodanog aditiva, a upravo ova pojava se pripisuje sposobnosti superplastifikatora da smanji količinu vode i kapilarni prostor raspoloživ za hidrataciju cementa.

5.ZAKLJUČAK

1. Portland cement klase G namijenjen cementiranju naftnih bušotina sadrži vrlo malo aluminatne faze (C_3A), dok je udio feritne faze (C_4AF) znatno veći nego u Portland cementu opće namjene.
2. Produkti hidratacije bušotinskog cementa ne razlikuju se od produkata hidratacije Portland cementa opće namjene. Nakon 24 h, odnosno nakon 28 dana hidratacije cementna pasta sadrži: portlandit ($Ca(OH)_2$), etringit i C-S-H fazu, te mineralne faze koje još nisu u potpunosti reagirale: alit (C_3S), belit (C_2S) i feritnu fazu (C_4AF).
3. Uporabljeni superplastifikator, komercijalni proizvod Cementol Hiperplast 463, znatno utječe na reologiju pripremljenih cementnih pasti, te odgađa maksimum brzine reakcije alita za 6-12 h, što je određeno kalorimetrijskim mjerenjem.
4. Rotacijskim viskozimetrom izmjerena su reološka svojstva svježe cementne paste uz dodatak superplastifikatora u masenim udjelima od 0.4 do 1.1 % na masu cementa. Ovisnost smičnog napreznja o smičnoj brzini pripremljenih pasti uspješno je opisana Herschel-Bulkleyevim modelom. Reopektna svojstva cementnih pasti smanjuju se dodatkom superplastifikatora, te su paste sve sličnije Newtonovskom fluidu.

6. POPIS SIMBOLA

PC – portland cement

O - cement koji nije sulfatno otporan

MSR - srednje sulfatno otporan cement

HSR- visoko sulfatno otporan cement

C₂S - larnit ili dikalcij silikat (2CaO×SiO₂)

C₃S – alit ili trikalcij silikat (3CaO×SiO₂)

C₃A – trikalcij aluminat (3CaO×Al₂O₃)

CSH – kalcij, silikat, hidrat

C₄AF – tetrakalcij alumoforit (4CaO×Al₂O₃×Fe₂O₃)

C₂AS – dikalcij alumosilikat (2CaO× Al₂O₃× SiO₂)

XRD – rendgenska difrakcijska analiza

τ – smično naprezanje (Pa)

τ_0 – granica tečenja (Pa)

n – indeks konzistencije, tečenja (bezdimenzijska veličina)

γ – smična brzina (s⁻¹)

k – konstanta smične brzine (bezdimenzijska veličina)

v/c - vodocementni omjer (bezdimenzijska veličina)

7.LITERATURA

1. *Y. Ohama*, Recent Progress in Concrete-Polymer Composites, Advanced Cement Based Materials, New York, Elsevier Science Ltd., 31-40
2. <https://www.hunterlab.com/cement-concrete-color-measurement.html> (pristup: 17. Lipanj 2018.)
3. <http://www.lionbulkhandling.com/2018/05/15/post-with-audio-2/> (pristup: 19. Svibanj 2018)
4. *K. Margeta, A. Farkaš, Z. Glasnović*, Građevni materijali budućnosti, Građevinar **63** (2011) 11
5. *A. Đureković*, Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga Zagreb 1996
6. *D. Damidot, B. Lothenbach, D. Herfort, F.P. Glasser*, Thermodynamics and cement science, Cement concrete res **41** (2011) 679-675
7. *J. Barnsted, P. Barnes*, Structure and performance of cement, Taylor and Francis Group Publ., Vol. 2, London, 2010, str. 1-114
8. *K. Sedić*, Optimiranje sastava cementnih kaša za cementiranje zaštitnih cijevi u bušotinama za utiskivanje ugljikovoga dioksida, doktorska disertacija, Zagreb, 2017
9. *A. Puklowska*, Cement slurries used in drilling – types, properties, application, Works Sci. News **76** (2017) 149-165
10. *J. D. Mangadlao, P. C. Rigoberto, C. Adincola*, Smart cements and cement additives for oil and gas operations, J. Pet. Sci. Technol. **129** (2015) 63-76
11. *B. Yuhaun, D. Jiapei, G. Shenglai, L. Huajie, H. Chenxing*, Properties of oil well cement with high dosage of metakaolin, Constr. Build. Mater. **112** (2016) 39-48
12. *V. R. Riley, I. Razl*, Polymer additives for cement composites: a review, Compos. Eng **5** (1974) 27-33
13. *L. Lei, J. Plank*, Synthesis, working mechanism and effectiveness of a novel cycloaliphatic superplasticizer for concrete, Cem. Concr. Res. **42** (2012) 118-123
14. *Y. Ohtsuka, D. Atarashi, M. Miyauchi, E. Sakai*, Action mechanism of superplasticizer in consideration of early hydration of cement, J. Adv. Concr. Technol. **13** (2015) 373-378
15. *Y. Ohtsuka, D. Atarashi, M. Miyauchi, E. Sakai*, Working Mechanism of Superplasticizer in Cement Paste with Fluoride Ion, J. Adv. Concr. Technol. **13** (2015) 305-310

16. *J. Plank, C. Hirsch*, Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, *Cem. Concr. Res.* **37** (2007) 537-542
17. *A. Hočevar, F. Kavičić, V. B. Bosiljkov*, Reološki parametri svježih betona– usporedba reometara, *Građevinar* **2** (2013) 99-109
18. *G. Banfill*, The rheology of fresh cement and concrete-a review, **11** (2003) 50-62.
19. *C. Ferraris, H. Obla, R. Hill*,. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cem Concr Res* **31** (2011) 245-255
20. *M. L. Nehdi, A. Shahriar*, Rheological properties of oil well cement slurries, *Const. Material* **165** (2012) 25-44
21. *M. Choi, K. Park, T. Oh*, Viscoelastic Properties of Fresh Cement Paste to Study the Flow, *Concr. Str. Mat.* **10** (2016) 65-74
22. *K. A. Saeed, K. A. Kassim, H. Nur*, Fizikalno-kemijska karakterizacija kaolinske gline s dodatkom cementa, *Građevinar* **6** (2014) 513-521
23. *Majić- Renjo M.* Poboljšanje svojstava aluminijeve oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijeva dioksida ,doktorski rad, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016.
24. <http://masters.donntu.org/2012/fkita/biei/diss/indexe.htm> (pristup : 01.Lipanj 2018)
25. *D. Feysa, R. Cepurutusb, S. Jacobsenb, K. Lesagec, E. Secrierud, A. Yahia*, Measuring rheological properties of cement pastes: most common techniques, procedures and challenges , *Rimel* **2** (2017) 129-135
26. *Tibljaš D.* Mineralogija, difrakcija rendgenskih zraka – interne podloge za predavanja. Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2006
27. *N. Ukrainczyk, T. Matusinović*, Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes, *Cem. Concr. Res.* **40**(2010) 128–136
28. *K. Yamada, S. Hanehara*, Interaction mechanism of cement and superplasticizer– the roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase. *Concr. Sci. Eng.*, **3**(2001) 135–145
29. European committee for standardization, „*Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*“, EN 197-1 (2000) 7-8
30. *G. Horvat*: Reakcijska kalorimetrija, *Kem. Ind.* **64** (2015) 633–644
31. *J. E. Wallevik*, Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown, *Cem. Concr. Res.* **39**(2009) 14-29

32. *G. Sant, C. F. Ferraris, J. Weiss*, Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development, *Cem. Concr. Res.* **38**(2008) 1286-1296
33. *X. Zhang, J. Han*, The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement paste, *Cem. Concr. Res.* **30** (2000) 827-830
34. *P.F.G. Banfill*, Rheology of fresh cement and concrete, *Rheology Reviews* **40** 2006 61 – 130
35. *A. Papo, L. Piani*, Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes, *Cem. Concr. Res.* **34** (2004) 2091-2101
36. *M. Courtial , M.-N. de Noirfontaine , F. Dunstetter, G. Gasecki, M. Signes-Frehel*, Polymorphism of tricalcium silicate in portland cement: a fast visual identification of structure and superstructure, *Powder Diffraction* **18** (2003) 7-15
37. *K.L. Scrivener, T. Fulmann, E. Galcucci, G. Walenta, E. Bermejo*, Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, *Cem. Concr. Res.* **34** (2004) 1541-1547
38. *A. Sedaghat, P. Sandberg, A. Zayed*, Measurement and prediction of heat of hydration of Portland cement using isothermal conduction calorimetry, *J. Test. Eval.* **41** (2013) 943-950

8. ŽIVOTOPIS

Ivana Borković [REDACTED] Srednju školu, opću gimnaziju završava u Makarskoj. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije upisuje 2010. godine. Tijekom preddiplomskog studija obavlja demonstrature na Zavodu za analitičku kemiju i sudjeluje na Danima otvorenih vrata zavoda. Stručnu praksu je odradila na Odjelu za zdravstvenu ispravnost, kvalitetu hrane i predmeta opće uporabe Nastavnog zavoda za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“. Preddiplomski studij završava 2016. godine sa završnim radom: *Razvoj i validacija kromatografske metode za određivanje alendronata* pod vodstvom prof. dr. sc. Sandre Babić. Sudjeluje na Susretu mladih kemijskih inženjera 2018. godine sa posterom pod nazivom „Toplinska svojstva termoplastičnog škroba“ te na istu temu piše znanstveni rad za časopis „Kemija u industriji“.