

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Helena Matić

UTJECAJ POLIMERA NA HIDRATACIJU ALUMINATNOG CEMENTA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, siječanj 2012.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Helena Matić

UTJECAJ POLIMERA NA HIDRATACIJU ALUMINATNOG CEMENTA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Dr.sc. Juraj Šipušić, izv.prof. FKIT

Članovi ispitne komisije: Dr.sc. Juraj Šipušić, izv.prof. FKIT

Dr. sc. Nevenka Vrbos, doc. FKIT

Dr.sc. Danijela Ašperger, doc. FKIT

Dr. sc. Mirela Leskovic, izv. prof. FKIT

Zagreb, siječanj 2012.

Zahvala

*Zahvaljujem svojem mentoru dr.sc. Juraju Šipušić izv. prof.
i dr. sc. Nevenu Ukrainczyk višem asistentu na neizmjernoj pomoći
pri stvaranju ovog diplomskog rada.*

*Hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama koji su me hrabрили i
bili mi podrška tijekom studiranja.*

SAŽETAK

U ovom radu istražena su svojstva aluminatno-cementnog morta modificiranog stiren-butadienskim (SBR) lateksom. Ovaj kompozitni materijal nalazi primjenu za brze popravke cementnih materijala. Pripravljene su uzorci morta uz konstantni maseni vodo-cementni omjer, $v/c = 0,450$ te maseni dodatak SBR polimera od 0 do 9 % na cement. Pripravljene uzorci morta su njegovani pri različitim uvjetima: 7 dana pri sobnim uvjetima te naknadnom transformacijom nastalih metastabilnih produkata hidratacije u stabilne na 70 °C. Razvoj hidratacije je istražen kalorimetrom. Otvorena poroznost otvrdnulog morta je određena živinim porozimetrom. Dodatak SBR lateksa poboljšava obradljivosti svježeg morta, ali usporava nukleaciju i rast produkata hidratacije. S dodatkom lateksa, uslijed koagulacije polimera unutar cementne matrice, poboljšava se prionljivost (adhezija) na podlogu betona kao i svojstva trajnosti: otvorena poroznost i kapilarno upijanje vode se smanjuje.

Ključne riječi: aluminatni cement, hidratacija, brzi prirast čvrstoća, SBR lateks, lateksom modificirani mort, mehanička svojstva, reologija, vrijeme vezanja.

ABSTRACT

This work investigates properties of calcium aluminate cement (CAC) mortar modified with the styrene-butadiene-rubber (SBR) latex. This material may be advantageously applied as a rapid repair mortar. Mortar specimens were prepared with constant water-to-cement mass ratio; polymer solid content of latex was varied from 0 % to 9 %. Specimens were treated at different curing conditions: 7 days at room temperatures and transformation of metastable hydration products to the stable ones at 70 °C. Hydration evolution was investigated by means of a calorimeter. Open porosity after different curing conditions was investigated by mercury intrusion technique. Addition of SBR latex improves workability of fresh state mortar and retards nucleation and growth of hydration products. Polymer coagulation process and co-matrix formation enhances adhesion strength to old concrete substrate as well as durability properties: open porosity and capillary water absorption decreases.

Keywords: calcium aluminate cement, hydration, heat of hydration, styrene-butadiene rubber (SBR), latex modified mortar, mechanical properties, rheology, setting time.

SADRŽAJ:

SAŽETAK ABSTRACT

1. UVOD	6
2. OPĆI DIO	3
2.1. POLIMERIMA MODIFICIRANI CEMENTNI MATERIJALI	3
2.1.1. Povijest polimerom modificiranih cementnih materijala	4
2.1.2. Polimerni dodaci cementnim materijalima.....	4
2.1.3. Lateks stiren-butadienske gume, SBR lateks	5
2.1.4. Načela modifikacije polimernim lateksom	6
2.1.5. Mehanizam stvaranja polimer-cementne ko-matrice	6
2.1.6. Utjecaj polimera na svojstva cementnih materijala.....	8
2.1.7. Primjena polimerom modificiranih cementnih materijala	8
2.1.8. Polimerima modificirani cementni mortovi za sanacijske radove.....	8
2.2. ALUMINATNI CEMENT.....	9
2.2.1. Hidratacija aluminatnog cementa	9
2.3. SUSTAV PORA CEMENTNIH MATERIJALA	11
2.3.1. Živin porozimetar	12
2.3.2. Nedostaci živine porozimetruje	12
2.4 ADHEZIJA MATERIJALA	13
2.4.1. Kut kvašenja	14
2.4.2. Adhezija.....	15
2.4.3. Ispitivanje adhezije	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1. MATERIJALI	18
3.2. PRIPREMA ISPITNIH MATERIJALA	18
3.3. PROVEDBA MJERENJA.....	19
3.3.1. Mjerenje porasta temperature cementnog materijala.....	19
3.3.2. Mjerenje konzistencije svježeg morta	20
3.3.3. Živin porozimetar	20
3.3.4. Kapilarno upijanje vode	21
3.3.5. Ispitivanje adhezije	22

4. REZULTATI.....	25
5. RASPRAVA.....	30
5.1. KALORIMETRIJSKA MJERENJA	30
5.2. ADHEZIJA	32
5.3. POROZNOST.....	32
5.4. KAPILARNO UPIJANJE VODE.....	33
6. ZAKLJUČAK.....	35
7. LITERATURA	37
Životopis.....	40

1. UVOD

Polimerom modificirani cementni materijali spadaju u kategoriju specijalnih cementnih materijala jer u svom sastavu sadrže osim sastojaka normalnih cementnih materijala (cement, agregat, voda i aditivi, te eventualno pucolanski i latentno hidraulični dodaci) još i sastojke koji mijenjaju njegova osnovna svojstva¹. Manje količine dodataka (do nekoliko postotaka od mase cementa) radi modificiranja svojstava običnog betona smatraju se aditivima, pa se takvi cementni materijali ne smatraju specijalnim. Sastav cementnih materijala pruža velike mogućnosti prilagođavanja njegovih svojstava potrebama. Svako se njegovo svojstvo može modificirati prema namjeni, pa je tako nastalo mnogo vrsta specijalnih betona. Prilagođavanjem svojstava specijalnih betona mogu se napraviti takvi kompoziti, koji će uspješno zamijeniti tradicionalne materijale u građevinarstvu kao što su drvo, keramika i metali. Dodatkom vlakana i polimera, od tipično krhkoga, beton može postati žilavi materijal odgovarajuće vlačne čvrstoće. Raznim tehnikama primjene polimera može se znatno povećati trajnost odnosno životni vijek betonskih konstrukcija.

Polimeri su u odnosu na cement kemijski inertni, a imaju veću vlačnu i tlačnu čvrstoću od običnih cementnih materijala. Međutim, manji im je modul elastičnosti, veće puzanje i može biti brže starenje. Većina nedostataka može se izbjeći pravilnim izborom polimernih materijala, koji sadrže odgovarajuće dodatke (stabilizatore, antioksidanse itd). U cementnim kompozitnim materijalima, polimeri se koriste za tri vrste kompozita: polimerom impregnirani cementni materijali, polimerni cementni materijali i polimerom modificirani cementni materijali (Vidi poglavlje 2.1).

Uporaba polimera treba biti gospodarski opravdana uštedom skupljih konstituenata betona ili uštedom energije pri ugradnji. Često je njihova uporaba opravdavana time, što se ni na bilo koji drugi način ne mogu postići tražena svojstva očvrslag betona.

Polimer pospješuje obradivost cementne paste, vlačnu čvrstoću otvrdnulog cementnog materijala, žilavost, te kemijsku otpornost uz smanjenje poroznosti i permeabilnosti, tj. produžuje trajnost cementnog materijala.^{2,3,4} Razlog tome je smanjena količina slobodne vode u cementu, odnosno, niži vodo-cementi omjer koji direktno utječe na poroznost i čvrstoću cementa. Dodatkom polimera utječe se na hidrataciju cementa jer dolazi do stvaranja tankog polimernog filma koji interpenetrira u cementnu matricu.^{5,6} Također, dodatak polimera u obliku lateks emulzije pospješuje adheziju, odnosno vezujuće karakteristike cementa s drugim

supstratima kao što su čelik, staklo i već postojeći otvrdnuti beton. Polimeri koji su u širokoj primjeni kao modifikatori cementnih materijala su stiren-butadienski kaučuk (SBR), etilen vinil acetat (EVA) i poliakrilni ester (PAE).⁷

SBR lateks se već desetljećima koristi za pripravu portland cement mortova za popravke. U ovome radu istražen je utjecaj SBR lateksa (0 – 9 mas.% suhe tvari) na hidrataciju uzoraka komercijalnog aluminatnog cementa Istra 40, svojstva svježeg morta, te svojstva otvrdnutih uzoraka. Aluminatni cement (AC) uzet je zbog svojih specijalnih svojstava među kojima je i brzoočvršćivanje pri kojem se postižu visoke rane čvrstoće. To svojstvo aluminatnog cementa omogućuje primjenu za brze popravke cesta, građevina te avionskih pisti.

2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERIMA MODIFICIRANI CEMENTNI MATERIJALI

U cementnim materijalima, polimeri se koriste za tri vrste kompozita¹:

- 1) polimerom impregnirani cementni materijali,
- 2) polimerni cementni materijali i
- 3) polimerom modificirani cementni materijali.

1) **Polimerom impregnirani cementni materijal** je očvršli cementni materijal koji je impregniran monomerom, a zatim naknadno polimeriziran. Cementni materijal se najprije suši, a zatim zasiti kapljevitim monomerom, npr. metilmetakrilatom i stirenom. Polimerizacija se postiže gama zračenjem ili toplinskom obradom. Bolja se impregnacija postiže vakuumiranjem nakon sušenja do temperature od 150°C, a zatim tlačnim utiskivanjem monomera. Polimerom impregnirani beton ima veću čvrstoću i modul elastičnosti, veću vlačnu i udarnu čvrstoću, a manje puzanje i skupljanje. Veća mu je otpornost na cikluse smrzavanja i odmrzavanja, na abraziju i kemijske utjecaje.

2) **Polimerni cementni materijal** je kompozitni materijal koji se dobiva miješanjem agregata i monomera u svježem stanju, a zatim se polimerizira uz dodatak katalizatora (očvršćivača). Prije su se najviše upotrebljavale poliesterska i epoksidna smola, a sada se sve više upotrebljavaju monomeri na bazi metilmetakrilata i stirena. Dodavanjem silana dobiva se bolja veza s agregatom, a time i veća čvrstoća. Takvi se materijali upotrebljavaju za popravke kada je potrebno brzo vezanje i očvršćavanje, dakle za sanacije na cestama, mostovima, aerodromima i sl.

3) **Polimerom modificirani cementni materijal** proizvodi se dodavanjem monomera ili polimera svježoj mješavini betona, koji se zatim njeguje i polimerizira nakon ugradnje. Manje količine polimera (do nekoliko postotaka od mase cementa) radi modificiranja svojstava običnog betona smatraju se aditivima, pa se takvi betoni ne smatraju specijalnim betonima. Tipične vrste polimera, koji se primjenjuju za dobivanje polimerom modificiranih cementnih materijala jesu razni lateksi, akrili i vinil-acetati. Osim polimera dodaje se otpjenjivač, da bi se smanjio udio zraka u betonu. Optimalna se svojstva takvih materijala postižu njegovanjem u

vlazi od 1 do 3 dana, a zatim na suhom, kako bi se ostvarila polimerizacija. Glavne su prednosti polimerom modificiranih cementnih materijala: poboljšanje njegove trajnosti i bolja adhezija na podlogu, veća otpornost na cikluse smrzavanja i odmrzavanja, na abraziju i udarna opterećenja. Zato se najviše upotrebljavaju za sanaciju oštećenih betonskih konstrukcija i za završne slojeve na prometnicama.

2.1.1. Povijest polimerom modificiranih cementnih materijala

Primjena polimera u građevinskoj industriji započinje još u 4. st. p.K., kada su Babilonci primijenili prirodni kaučuk u mortovima za izradu ciglenih zidova. Druge povijesne građevine izgrađene primjenom materijala na bazi polimera bile su hram Ur-Nina, zidovi Jericha, te gradovi brončanog doba Mohenjo-Daro i Harappa. Najviše su se koristili prirodni polimeri, koji se nalaze u bjelančevinama, krvi i rižinoj pasti.⁴

1909. godine L.H. Backland je primijenio polimer u portland cementnom betonu. Kasnije su odobreni patent za primjenu polimera u građevinarstvu. U Velikoj Britaniji 1923. g. odobren je patent za materijale za pločnike koji sadrže lateks prirodne gume, te je 1924. godine Lefebure razvio cement s dodatkom lateksa prirodne gume.

Tijekom II. Svjetskog rata količine prirodne gume su nestajale što je uzrokovalo otkriće sintetičkih guma (elastomera). Ugradnja sintetičkih guma u portland-cementne materijale (mort i beton) započinje pedesetih godina prošlog stoljeća. Od tada je napravljen veliki broj radova s ciljem razvoja polimerom modificiranih cementnih materijala. Intenzivnim razvojem takvih materijala i njihovom primjenom u industriji od šezdesetih godina prošloga stoljeća bave se države poput SAD, Japana, V. Britanije.⁴

2.1.2. Polimerni dodaci cementnim materijalima

U polimerom modificiranim cementnim materijalima vezivno sredstvo tvori mješavina cementnih hidrata i organskog polimera. Nužan uvjet za miješanje polimera i cementne matrice je njihova kompatibilnost, odnosno kompatibilnost dodanog polimera i vodene faze. Polimer se u cementnu matricu može dodati u obliku (slika 1.):

- polimernog lateksa
- praškaste emulzije
- vodotopljivog polimera

- tekuće smole i
- organskog monomera sposobnog da polimerizira.

Najčešće se polimer dodaje u obliku lateksa. Lateks je koloidni sustav koji se sastoji od čestica polimera dispergiranih u vodenoj fazi, koje su stabilizirane kako ne bi došlo do njihove koagulacije. U polimerom modificiranim cementnim materijalima dolazi do interakcija agregata i polimernih čestica koje stvaraju tanki film, tj. interpenetrirajuću polimernu mrežu. To dovodi do poboljšanja svojstava polimerom modificiranih u odnosu na nemodificirane cementne materijale.

2.1.3. Lateks stiren-butadienske gume, SBR lateks

Stiren-butadienski kaučuk je kopolimer stirena i butadiena, sa sadržajem stirena od 25 – 30%. Dobiva se emulzijskom polimerizacijom radikalskim mehanizmom. Polimerizacija se odvija u micelama emulgatora, a inicira se pogodnim inicijatorom. Kao produkt emulzijske polimerizacije je stabilna disperzija polimernih micela (lateks). Dobiveni polimer se vulkanizira sumporom uz ostale aditive i dobiva se stiren-butadienski elastomer (SBR). Tako dobiveni elastomer ima veliku otpornost na djelovanje kisika i ozona, te se može primjenjivati na niskim temperaturama.

Za modifikaciju cementnih materijala koristi se karboksilirani SBR u obliku mliječno bijele ~50%-tne vodene disperzije, stabilizirane prikladnim ne-ionskim surfaktantima (površinski aktivnim tvarima). Karakteristike tipičnog SBR lateksa koji se može primijeniti od 15 – 20% u cementnoj matrici dane su u tablici 1.

Tablica 1. Karakteristike Araplex SBR lateksa⁸

Kemijski sastav	Karboksilirani stiren-butadien kopolimer
Izgled	Bijela mliječna tekućina
Udio krute faze, %	47
pH	10
Stabilizator	Neionski
Otpornost na ciklus smrzavanje-otapanje	Dobra
Minimalna temperatura za stvaranje polimernog filma	10 °C

SBR lateks dodan u cementni materijal dovodi do modifikacije svojstava: povećava vlačnu i savojnu čvrstoću, vezivna (adhezijska) svojstva s čelikom i betonom, povećava

vodonepropusnost i kemijsku otpornost, tecivost (djeluje kao plastifikator), otpornost na cikluse smrzavanje-otapanje (pri određenim vanjskim uvjetima), smanjuje pucanje i difuziju klorida, odnosno povećava trajnost cementnih materijala.

Zbog svoje otpornost na hidrolizu i niske temperature, SBR lateks u cementnim materijalima je pogodniji za upotrebu u vanjskim uvjetima, i to pri većem postotku vlage. Također je pogodniji za miješanje s aluminatnim cementom koji se koristi i u uvjetima nižih temperatura. Najčešća primjena mu je kod izrade zidova, podova i mortova za popravke oštećenja građevina.

2.1.4. Načela modifikacije cementa polimernim lateksom

Vezivno sredstvo polimerom modificiranih cementnih materijala je ko-matrica dobivena hidratacijom cementa i formiranjem polimernog filma (interpenetrirajuće mreže). Proces hidratacije cementa odvija se prije formiranja tankog polimernog filma.

2.1.5. Mehanizam stvaranja polimer-cementne ko-matrice

Mehanizam stvaranja polimer-cementne ko-matrice se sastoji od tri koraka: hidratacija cementa, stvaranje tankog polimernog filma (interpenetrirajuće mreže) i kombinacija oba prethodno navedena procesa u smislu stvaranja dobro vezujućeg cementnog materijala. Pojednostavljena shema mehanizma prikazana je na slici 1.^{2,3}

Prvi korak započinje umješavanjem lateks disperzije u svježi cementni materijal (beton, mort), nakon čega se polimerne čestice dispergiraju kroz cementnu pastu. Kada započne hidratacija cementa, stvara se cementi gel koji se potom konvertira u etringit i CH kristale u zoni blizu agregata. Polimerne čestice se talože na produkte gela i nehidratizirane čestice cementnog klinkera. Nastali CH kristali podliježu reakciji s SiO_2 koji se nalazi na površini agregata i daju sloj kalcij silikata.

Drugi korak počinje koncentracijom polimernih čestica u kapilarnim porama uslijed gubitka vode koja se troši na hidrataciju cementa, odnosno na rast cementnog gela. Posljedica toga je koagulacija polimernih čestica i stvaranje tankog polimernog filma na površini CH kristala, nehidratiziranih zrna klinkera i razvijenog silikatnog sloja (na površini agregata). Veće pore biti će ispunjene polimernim česticama koje djeluju kao adheziv. Polimeri s reaktivnim

skupinama (poliakrilni esteri, PAE, poli(stiren-akrilni ester), SAE, kloroprenski kaučuk, CR, lateks) mogu reagirati s kalcijevim ionima ili kalcijevim hidroksidom.

Treći korak uključuje povlačenje vode iz procesa hidratacije cementa i stvaranje kontinuiranog polimernog filma ili membrane blizu površine hidratiziranog cementa. Dobiveni film (membrana) povezuje hidrate cementa stvarajući monolitnu mrežu u koju polimerna faza interpenetrira. Takva struktura djeluje kao matrica u polimerom modificiranim cementnim materijalima, te su agregati njome međusobno povezani.⁹

Neposredno nakon miješanja



Nehidratizirana zrna klinkera



Polimerne čestice



Agregati

Prvi korak



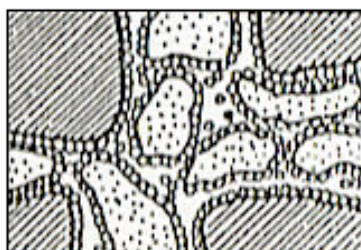
(intersticije - voda)



Smjesa nehidratiziranih cementnih čestica i cementnog gela

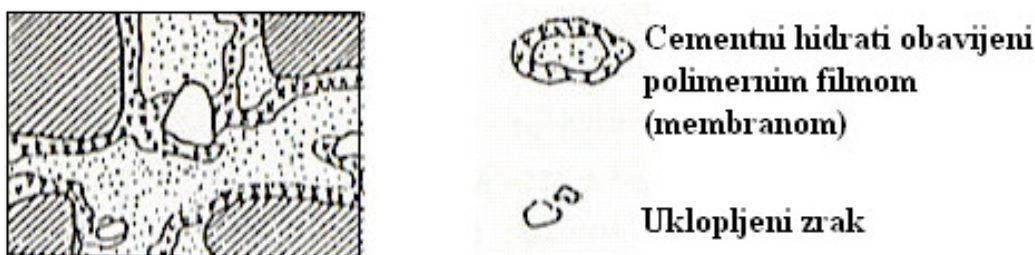
(Na koje se talože polimerne čestice)

Drugi korak



Smjesa cementnog gela i nehidratiziranih cementnih čestica obavijena tankim polimernim filmom

Treći korak



Slika 1. Pojednostavljena shema stvaranja polimer-cementne ko-matrice.^{2,3}

2.1.6. Utjecaj polimera na svojstva cementnih materijala

Dodatak polimera cementnim materijalima utječe na svojstva: obradivost, vodo-cementni omjer, vrijeme vezanja, vrijeme obrađivanja, razdvajanje i segregaciju, vodonepropusnost, tlačnu čvrstoću, poroznost, kemijsku otpornost. Ovisno o količini materijala (polimerni lateks, cement, agregati) dobivaju se više ili manje modificirana svojstva cementnih materijala.

2.1.7. Primjena polimerom modificiranih cementnih materijala

Zbog svojih vrlo dobrih svojstava, PMC mješavine su vrlo popularne u građevinskoj industriji: bolja obradivost, smanjeno skupljanje tijekom sušenja, veća čvrstoća i trajnost, veća otpornost na cikluse smrzavanje-otapanje, veća kemijska otpornost i vodonepropusnost. No, PMC mješavine su skuplje u odnosu na konvencionalne cementne materijale.

U posljednje vrijeme, PMC mješavine se koriste za prekrivanje mostova, cesta i kolnika. Mogu se primijeniti za izgradnju cijele građevine ili za popravke postojećih oštećenih građevina zbog odličnih adhezijskih karakteristika i dobre trajnosti. Također se koriste za podove, spremnike za vodu, bazene, septičke jame, silose, odvođe. U novije vrijeme se polimerom modificirani cementni materijali dodatno ojačavaju vlaknima.^{5,10}

2.1.8. Polimerima modificirani cementni mortovi za sanacijske radove

Mortovi imaju sve veću primjenu pri popravcima oštećenih armirano-betonskih konstrukcija. Od takvih mortova zahtijeva se odlična adhezija, povećana vlačna čvrstoća, manji modul elastičnosti, veća istezljivost, te povećana trajnost. Tu su se najboljima pokazali polimerima modificirani portland cementni mortovi. Postupci spravljanja i primjene, slični su

onima za obične portland cementne mortove. Razlikuju se po sastavu u toliko, što je 5 do 25% cementnog veziva zamijenjeno polimerom, tj. polimeri ulaze u sastav morta u znatno većoj količini nego uobičajeni dodaci mortovima, kao npr. aeranti ili plastifikatori ili stabilizatori.

2.2. ALUMINATNI CEMENT

Aluminatni cement (AC) (boksitni taljeni, elektro cement ili La-Farge cement) je definiran kao hidraulično vezivo koje se dobiva miješanjem mljevenog aluminatnog cementnog klinkera i vode, bez drugih aditiva. Aluminatni cementni klinker dobiva se taljenjem vapnenca (cca 40 %) i boksita (cca 60 %) na 1500-1600 °C.

AC se ubraja u specijalne cemente zbog svoje dobre kemijske otpornosti i otpornosti na abraziju, postizanja visoke rane čvrstoće, vatrostalnosti, hidratacije pri niskim temperaturama, te visoke cijene (četiri puta skuplji u odnosu na portland cement). Usprkos poznatim havarijama konstrukcija tijekom sedamdesetih godina prošlog stoljeća, ako se AC koristi ispravno ($v/c < 0,4$ uz preporučeno njegovanje), on je dobar konstrukcijski materijal.

Kemijski sastav AC čine oksidi: CaO , Al_2O_3 i Fe_2O_3 (FeO), koji su najzastupljeniji, te oni manje zastupljeni su SiO_2 , MgO , TiO_2 . Mineraloški sastav AC ovisi o udjelu željezova oksida, no glavni minerali zaslužni za hidraulično djelovanje AC su CA (kalcij aluminat) približnog sastava $\text{CA}_{0,95}\text{F}_{0,05}$ i C_{12}A_7 .¹¹⁻¹⁸

Materijali na osnovi aluminatnog cementa nakon 24 h postižu 80% svoje konačne čvrstoće. Čvrstoća materijala ovisi o temperaturi i vodocementnom omjeru. U usporedbi s portland cementom, vrijeme početka vezanja AC je dulje, no brzina hidratacije i razvoja čvrstoće je znatno veća što može biti prednost pri radu na niskim temperaturama, ali i nedostatak kod velikih volumena betona budući da toplinska generacija doseže i preko 40 kW/m^3 .

2.2.1. Hidratacija aluminatnog cementa

Osnova mehanizma hidratacije je otapanje mineralnih faza i potom taloženje hidrata iz otopine. Hidratacija je egzotermna reakcija i praćena je oslobađanjem topline, a količina topline ovisi o sastavu cementa. Hidratacija AC se odvija u tri stupnja:

1. otapanje glavnih komponenti,
2. taloženje kristala iz prezasićene otopine,

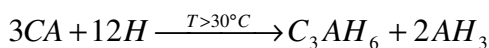
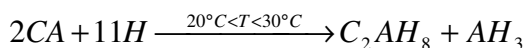
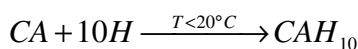
3. transformacija kristala.

Proces hidratacije CA je vrlo brz uslijed čega je i očvršćivanje cementa brzo. Veliki dio topline oslobađa se između 3 – 6 h od početka dodatka vode, a oko 80 % topline se oslobađa unutar 24 h.¹¹⁻¹⁸

Tablica 2. Topline hidratacije u J/g cementa

Vrsta cementa	1 dan	2 dana	7 dana
AC	322-389	326-398	328-397
PC	96-192	176-272	196-314

Razlog tome je početno otapanje CA pri čemu nastaju heksagonski CAH_{10} i C_2AH_8 hidrati ($T < 30^\circ C$) koji se talože iz prezasićene otopine uz stvaranje aluminatnog gela. Starenjem cementne paste, aluminatni gel prelazi u kristaliničnu formu AH_3 , gipsit, i pridonosi mikrostrukтури cementa:



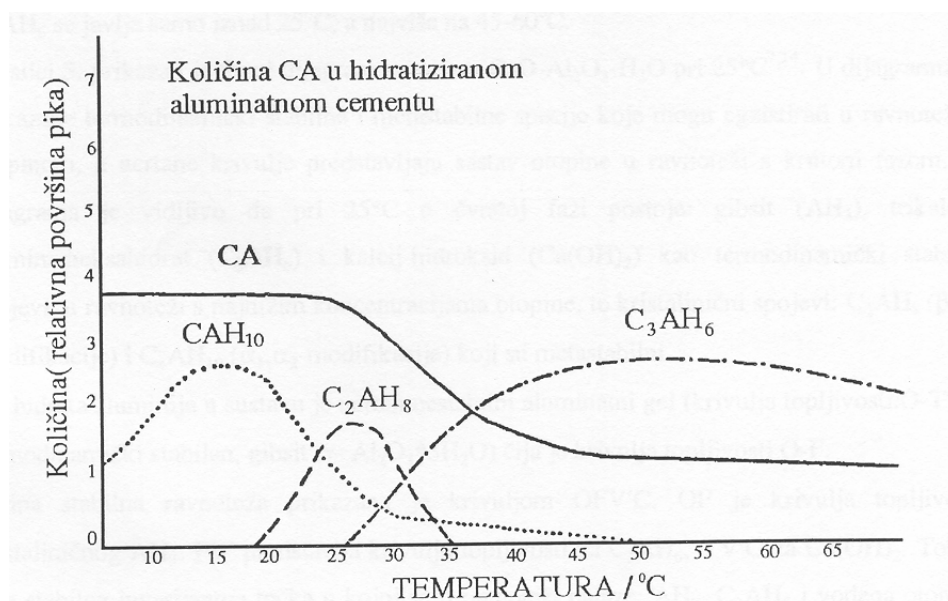
Primarno nastali hidrati CAH_{10} i C_2AH_8 transformiraju se u kubične kristale C_3AH_6 i AH_3 uz oslobađanje vode:



Tom naknadnom transformacijom povećava se poroznost materijala, te slabi čvrstoća i trajnost materijala pripravljenog od AC.¹¹⁻¹⁸

U ranom razdoblju hidratacije postoji i realna opasnost da mehanička naprezanja uzrokovana gradijentima temperature i vlažnosti materijala dovedu do nastanka mikropukotina u cementnom materijalu. Nastale mikropukotine uzrokuju lošija mehanička svojstva,

povećavaju vodopropustnost i povećavaju brzinu korozije. Stoga je njega cementnog materijala, posebice u ranom razdoblju hidratacije presudna za pripremu kvalitetnog materijala.



Slika 2. Produkti hidratacije aluminatnog cementa u ovisnosti o temperaturi hidratacije

Struktura nastalih produkata hidratacije cementa ovise o uvjetima temperature i vlažnosti, stoga su svojstva očvrnutog cementa funkcija maksimalno postignute temperature materijala. Tijekom hidratacije cementni materijal prelazi iz žitkog plastičnog stanja u čvrsto elastično tijelo, a pri tome se ostvaruje dobra fizička/mehanička veza između čestica cementa i čestica agregata.

2.3. SUSTAV PORA CEMENTNIH MATERIJALA

Cementni materijal kompleksan je materijal koji se na početku pripravlja kao suspenzija krutih čestica u vodi. Nakon vezanja pretvara se u poroznu krutinu koja naknadnim fizikalno kemijskim promjenama dodatno modificira sustav pora. Veličina pora je u rasponu od 1nm do 1mm. (6 redova veličina). Svojstva nastalog sustava pora cementnog materijala utječu na primjenjivost i rezultate primjene različitih metoda karakterizacije poroznih krutina. Stoga je uobičajeno primijeniti nekoliko mjernih tehnika na istim uzorcima, te usporedbom rezultata dobiti važne informacije o strukturi pora. Najčešće metode za određivanje strukture pora u posljednjih nekoliko desetljeća su: živin porozimetar (enlg. mercury intrusion porosimetry,

MIP), sorpcija dušika (BET sorption/desorption) i skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. Scanning Electron Microscopy) SEM.¹⁹

2.3.1. Živin porozimetar ¹⁹

Živin porozimetar (engl. Mercury Intrusion Porosimetry (MIP)) koristi se već nekoliko desetljeća za mjerenje poroznosti i raspodjele veličine pora cementnog materijala. To je brza metoda koja omogućuje dobivanje informacija o strukturi pora. Živnim porozimetrom može se mjeriti promjer pora koji varira od 0.001 μm do 1000 μm ovisno o uporabljenom tlaku za utiskivanje žive.

Odnos između tlaka p (MPa) i promjera pora d (μm) opisan je Washburnovom jednačinom [Washburn 1921] koja se temelji na modelu cilindričnih pora:

$$p = \frac{4\gamma \cos \theta}{d}$$

gdje je γ površinska napetost žive (0.480 N/m) i θ (139°) kontaktni kut između žive i površine pora cementa. Brojni su istraživači mjerili površinsku napetost i kontaktni kut između žive i cementa. Za cementni materijal površinska napetost iznosi 480 (N/m) i kontaktni kut 139° što je predložio Cook za proces utiskivanja žive, te za proces istiskivanja León je predložio kontaktni kut od 106°. To su vrijednosti koje su uporabljene u ovom istraživanju.

2.3.2. Nedostaci živine porozimetrije

Kao i u mnogim drugim tehnikama i kod živine porozimetrije (MIP) postoje određeni nedostaci odnosno ograničenja.

Diamond je ukazao na nedostatke živine porozimetrije. Nekoliko drugih istraživača upozorilo je na činjenicu da se rezultati mjerenja živnim porozimetrijom (MIP) moraju tumačiti pažljivo s obzirom na slijedeće nedostatke:

1) Oblik pora

Kako bi dobili krivulju raspodjele veličina pora obično se koristi Washburnov model. Taj model pretpostavlja da su pore cilindrične i potpuno i jednako pristupačne s vanjskih površina uzoraka. Međutim SEM analiza cementnog materijala pokazuje da oblik pora nije cilindričan

uopće. Ovo je također potvrđeno u virtualnoj (računalnoj) simulaciji mikrostrukture cementne paste.

2) Ink-bottle efekt

Drugi važan razlog ograničenja MIP metode je taj da živa mora proći kroz najužu poru kapilarne mreže kako bi ispunila *veću* poru, otkuda dolazi ime ovog efekta (boce za tintu, eng. ink-bottle effect). S obzirom na nepravilnu geometriju pora s uzastopnim uskim i širokim prolazima, šire pore će tek postati ispunjene živom nakon tlaka potrebnog za ispunjenje sitnijih pora. To dovodi do precjenjivanja obujma finijih pora i podcjenjivanja obujma širokih pora.

3) Oštećenja u strukturi pora

Prije MIP postupka, uzorak se mora osušiti tako da se ukloni sva voda u porama. Taj proces sušenja može promijeniti strukturu pora. Kao što je prikazao Ye¹⁹, ukupna poroznost veća je za 21% kod sušenja u peći (105°C) nego pri vakum sušenju ili kod sušenja smrzavanjem (eng. freeze-drying) za cementni materijal sa v/c 0.40 koji je star 28 dana. Također je sušenjem u peći pronađena grublja raspodjela pora. Druga oštećenja u strukturi pora pripisuju se visokom upadnom tlaku kojem je uzorak izložen. Olson je izvjestio da je značajna šteta uzrokovana relativno niskim tlakom od 10-20 MPa koji je pronađena u unutrašnjosti uzorka. Povezenost pora u rasponu veličina od 10-1 µm bila je mnogo veća nakon utiskivanja žive.

4) Površinska napetost i kontaktni kut

Obično se konstante površinske napetosti i kontaktnog kuta koriste za živu. U principu, kontaktni se kut može odrediti za svaki proučavani materijal sa točnom vrijednosti koja se može koristiti u izračunima. Međutim, kontaktni kut može se razlikovati zbog različitih površina uzoraka i ovisno o primjenjenim tlaku. Različiti kontaktni kut također je pronađen za procese utiskivanja i istiskivanja (eng. Extrusion).¹⁹

2.4. ADHEZIJA MATERIJALA

Ljepila imaju široku primjenu u građevinarstvu, za proizvodnju elemenata od drveta, metala i polimera, za lijepljenje montažnih elemenata, za zaštitu površina raznim slojevima zaštitnih materijala, za završne radove, za spajanje starog i novog betona, za naknadno

ojačavanje konstrukcija lijepljenjem armature, za injektiranje pukotina te za sanacije konstrukcija.

Ljepila su nemetalni materijali koji mogu spajati različita tijela zajedničkim djelovanjem prijanjanja na dodirne površine (adhezija) i vlastite unutrašnje čvrstoće (kohezije), ne mijenjajući bitno strukturu tih tijela. Kod lijepljenja radi se o sumarnom djelovanju:

- mehaničkog efekta uraštavanja i zazubljavanja ljepila u tijela koja se spajaju (u substrat),
- njihovim fizikalnim djelovanjima i
- kemijskim reakcijama.

Dominantnu ulogu kod djelovanja ljepila imaju površinske energije materijala, koje se manifestiraju kao:

- kvašenje čvrstih materijala kapljevinama (kut kvašenja ljepila treba biti što manji)
- površinska napetost
- adsorpcija (fizisorpcija i kemisorpcija).

2.4.1. Kut kvašenja

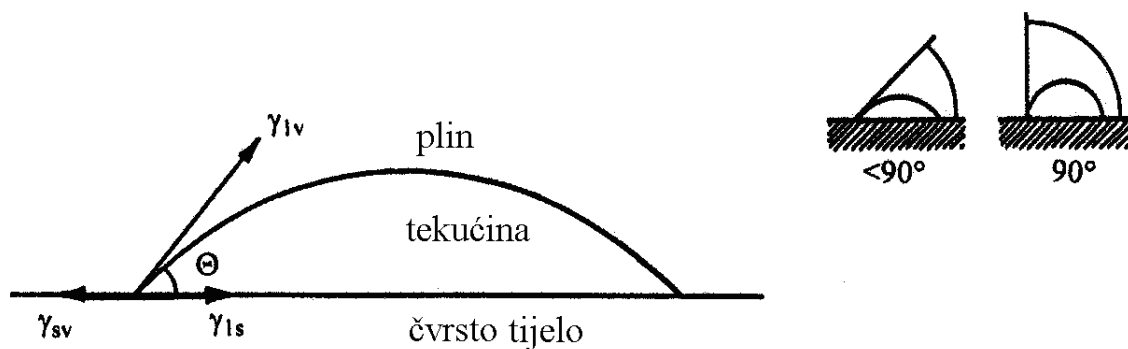
Ako se kap kapljevine stavi na kruto tijelo, njen oblik ovisi o relativnom odnosu triju površinskih energija:

- kapljevina-krutina γ_{ls}
- kapljevina-plin γ_{lv}
- krutina-plin γ_{sv} .

Na periferiji kapi tri sile djeluju kako je naznačeno na Slici 3, pa je konačna kontura kapi rezultat njihove ravnoteže:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

Ako je $\gamma_{sv} \geq \gamma_{ls} + \gamma_{lv}$ onda je kut kvašenja $\theta = 0^\circ$, i dolazi do potpunog kvašenja površine, a ako je $\gamma_{ls} + \gamma_{lv} > \gamma_{sv} > \gamma_{ls}$, onda je kut kvašenja $\theta < 90^\circ$ i dolazi do djelomičnog kvašenja.



Slika 3. Površinske energije na doticaju triju agregatnih stanja.

2.4.2. Adhezija

Važna je sposobnost adheziva da u potpunosti kvase površinu, posebno tamo gdje moraju penetrirati u spoj (npr. kod impregnacija). Rad potreban da se odvoji adheziv (viskozna kapljevina) od čvrstog tijela jednak je radu potrebnom da nastanu sučeljni kapljevina-plin i krutina-plin ekvivalentne površine doticaja kapljevina-krutina:

$$W = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{ls} \quad (2)$$

Uvrštavanjem jed. (2) u (1) dobivamo:

$$W = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (3)$$

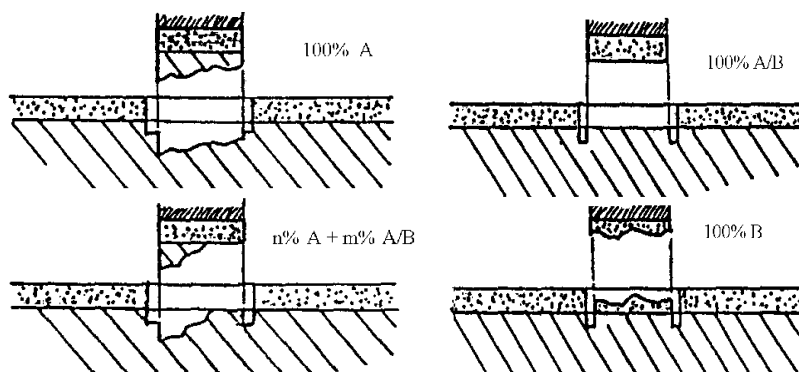
Prema tome adhezija kapljevine i krutine se povećava sa sposobnošću adheziva da kvasi čvrsto tijelo i postiže maksimalnu veličinu za

$$W = 2\gamma_{lv} \quad (4)$$

kada je kvašenje potpuno tj. kut kvašenja $\theta = 0^\circ$. Pod tim uvjetom razdvajanje se dešava unutar adheziva.

Odnos veličina adhezije i kohezije ljepila može biti različit, pa već prema tome koja je od njih slabija, lom preopterećenog zalijepljenog spoja može nastati između sloja ljepila i tijela

(adhezijski slom) ili u masi sloja ljepila (kohezijski slom) ili u samom tijelu koje se lijepi ili kao njihova kombinacija (Slika 4).



Slika 4. Neki načini zakazivanja lijepljenih spojeva.

Zbog različitih svojstava ljepila i tijela koja se sljepljuju (različiti moduli elastičnosti, termički koeficijenti, skupljanja ljepila pri očvršćavanju, itd.) u doticaju (engl. interphase) nastaju dodatna naprezanja pri različitim vanjskim djelovanjima. Zato mjesto spoja uvijek predstavlja oslabljenje u konstrukciji, čak i ako su čvrstoća (kohezija) ljepila i čvrstoća veze (adhezija) s tijelima koja se lijepe veće. U ovom posljednjem slučaju dolazi do zakazivanja u materijalu tijela, tik uz spoj.

Kvašenje, odnosno fizikalna adsorpcija između površine čvrstog tijela i ljepila počinje samo onda, ako je potencijalna energija površine čvrstog tijela dovoljna da vrši rad na kohezijskoj energiji ljepila i da ga "raširi" po površini čvrstog tijela. Iz toga proizlazi zahtjev, da se prikladnom obradom površine optimalno pripremi ili popravi adsorpcijska sposobnost površine čvrstog tijela. Postupci pripreme površine usmjereni su na to da se djelotvorna površina poveća. To se može postići:

- čišćenjem u smislu uklanjanja (desorpcije) adsorpcijom vezanih materijala;
- uklanjanjem oksidiranih slojeva vezanih glavnim valencijama;
- hrapavljenjem površine.

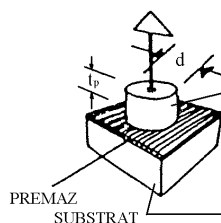
Time će se dobiti na površini čvrstog tijela mjesta bogata energijom i ponovo će se uspostaviti izvorna potencijalna energija nove nedirnute površine.

2.4.3. Ispitivanje adhezije

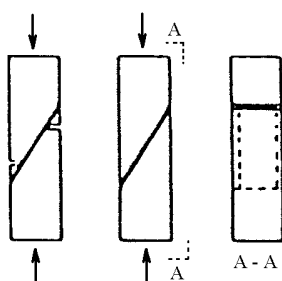
Karakteristični oblici zakazivanja spojeva ostvarenih lijepljenjem su:

- razdvajanje spoja pri prekoračenju vlačne čvrstoće
- razdvajanje spoja pri prekoračenju posmične čvrstoće
- ljuštenje spoja radi nekompatibilnosti slijepljenih materijala.

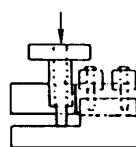
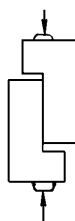
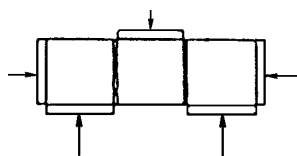
Premda su u realnim konstrukcijama spojevi izloženi vrlo različitim stanjima naprezanja, prilikom ispitivanja u laboratoriju ili na konstrukcijama testovi su koncipirani na način, da se ostvari neki od karakterističnih oblika zakazivanja. Na Slici 5 prikazane su neke mogućnosti testiranja vlačne i posmične čvrstoće lijepljenih spojeva.



Test odvajanja (Pull-off), vlačna čvrstoća



Kosi posmični test



Direktni posmični test



Oblici zakazivanja pri opterećenju na savijanje

Slika 5. Neki testovi adhezije spojeva

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Pri istraživanju uporabljen je aluminatni cement ISTRA 40 proizvođača CALUCEM d.o.o. iz Pule. Cement je uzet iz redovne proizvodnje, spremljen je u najlonske vreće i čuvan na suhom. Kemijski sastav cementa prikazuje tablica 3., a fizikalne karakteristike dane su u tablici 4. Za hidrataciju cementa korištena je demineralizirana voda. Za pripravu morta korišten je drobljeni karbonatni pijesak frakcije 0-4,0 mm (Samoborka d.d.).

Tablica 3. Kemijski sastav istraživanog aluminatnog cementa

CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	TiO ₂	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Suma
37,10	38,47	14,39	2,90	4,43	1,05	0,90	0,20	0,14	0,17	99,8

Tablica 4. Fizikalna svojstva istraživanog aluminatnog cementa

>90 μm, %	Blaine, cm ² /g	Gustoća, g/cm ³	Vrijeme vezanja, min		Standardna konzistencija, %	Prividna gustoća, kg/m ³	
			Poč.	Kon.		Rastresito	Zbijeno
3.76	3401	3.20	298	329	24.0	950	1776

3.2. PRIPREMA ISPITNIH TIJELA

U svrhu istraživanja svježeg i otvrdnulog morta pripravljeni su uzorci morta mješanjem cementa, pijeska, vode i SBR lateksa prema navedenim omjerima (tablica 6). Za ispitivanje fizikalnih svojstava otvrdnulog morta, svježe pripremljeni mort (prema ASTM C305-80) se ugrađuje u kalupe 40 x 40 x 160 mm. Kalupi sa pripremljenim mortom stavljaju se u vlažnu komoru relativne vlažnosti 95 % i temperature 22 °C 24 sata.

Nakon 24 sata u vlažnoj komori, uzorci svih serija se vade iz kalupa i podvrgavaju uvjetima navedenima u tablici 5. Nakon toga provedena su mjerenja opisana u poglavlju 3.3.

Tablica 5. Uvjeti njegovanja pojedine serije

Seriya	Uvjeti njegovanja u kalupu	Uvjeti njegovanja izvan kalupa
7d	24 h, $T = 22^{\circ}\text{C}$, r.v. = 95 %	6d, $T = 22^{\circ}\text{C}$, 45% r.v.
Trans70C		6d, $T = 22^{\circ}\text{C}$, 45% r.v. + 1d 70°C

Tablica 6. Plan eksperimenta.

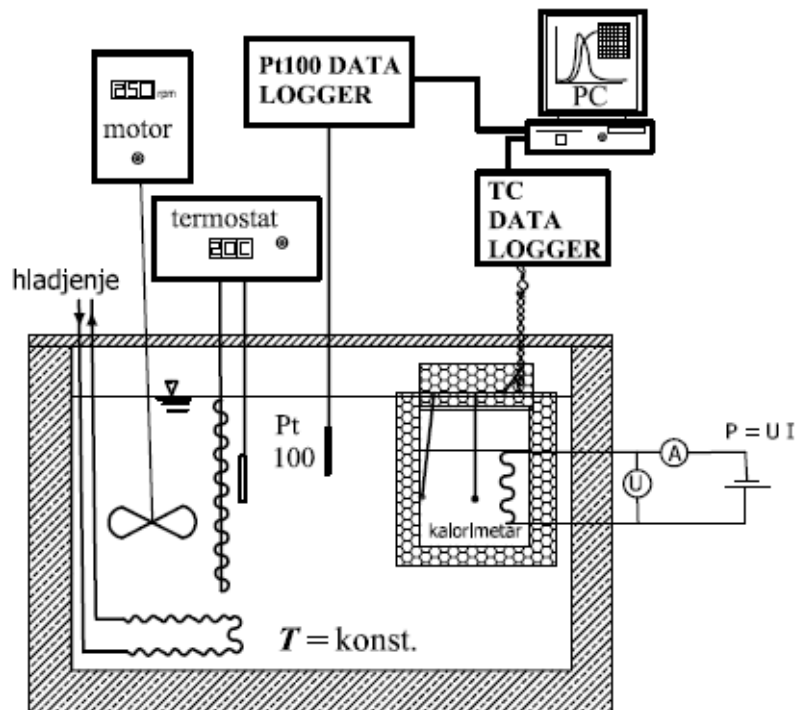
uzorak	p/c, %	v/c	Pijesak:cement
U0	0	0,450	3:1
U3	3		
U6	6		
U9	9		

3.3. PROVEDENA MJERENJA

3.3.1. Mjerenje porasta temperature cementnog materijala

Razvoj hidratacije praćen je mjerenjem porasta temperature cementnog materijala nakon miješanja komponenata pri $T = 22^{\circ}\text{C}$. Uzorak je pripremljen uz 120 g pijeska i 40 g cementa u čašicama. Potrebne količine komponenti za pojedinu mješavinu dane su u tablici 6.

Uzorci su pripremljeni u plastičnim čašama promjera $2R = 50\text{ mm}$, visine $h = 45\text{ mm}$. Plastična posudica je potpuno napunjena s cementnom pastom (v/c s odgovarajućim udjelom superplastifikatora) uz kontinuiranu primjenu vibracija. Temperaturno mjerilo (termopar) je precizno smješten u centar posudice ($r = 0$, $z = h/2$) kako je to prikazano na slici 6. To je ostvareno postavljanjem tankog drvenog štapića (1,3 mm) u aksijalnu os posudice. Plastična čaša s uzorkom i termoparovima je postavljena u tijelo kalorimetra koje se sastoji od ekspaniranog stirena debljine 4,5 mm. Kalorimetar se hermetički zatvara poklopcem uz uporabu izolacijske trake, te postavlja vertikalno u termostatiranu kupelj ($\pm 0.03^{\circ}\text{C}$). Uporabljene su K-tip termopara (NiCr-AlCr), debljine žice od 0,2 mm. Temperatura uzoraka tijekom hidratacije mjerena je termoparom K-tipa uređajem PICO Logger (20 bita, 8 kanala) koji je povezan s računalom na kojem se zapisuje i prati (svakih 100 ms) pomoću programa PicoLog for Windows u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Hladno spojište termopara je spojeno na izotermni blok ulaznih konektora mjernog uređaja PICO Logger. Kako bi se ostvarila zadovoljavajuća kompenzacija hladnog spojišta spriječena je nagla promjena temperature izotermnog bloka.



Slika 6. Pojednostavljeni prikaz eksperimentalnog postava za mjerenje porasta temperature cementnog materijala

3.3.2. Mjerenje konzistencije svježeg morta

Konzistencija svježeg morta ispitana je postupkom rasprostiranja prema EN 1015-3. U kalup oblika krnjeg stošca visine 20 cm se unosi svježi mort u dva nivoa. Svaki nivo se zbija štapom propisanih dimenzija 10 puta. Ako je potrebno, gornji sloj se nakon zbijanja dopuni mortom. Nakon 30 sekundi kalup se podigne vertikalno, te se podložna ploča podiže i spušta 15 puta. Svaki ciklus podizanja i spuštanja ploče treba trajati od 2 do 5 sekundi. Nakon toga se mjeri promjer rasprostiranja morta u dva okomita smjera. Dobivene vrijednosti konzistencije ukazuju na obradivost morta.

3.3.3. Živin porozimetar

Istraživanja poroznosti uzoraka morta rađena su na živinom porozimetru Carlo Erba 2000 WS. Komadići morta težine oko 10 g dobiveni lomljenjem uporabom čekića stavljeni su u nosač uzoraka, vakuumirani te pod tlakom ispunjavani živom. Volumen žive koji je ušao u pore uzorka je izmjeren kao funkcija tlaka. Prije mjerenja uzorci su sušeni u vakuum sušioniku pri 0,5 mbara tijekom 24 h. Sušenje grijanjem na 105°C nije primijenjeno zbog utjecaja

procesa transformacije metastabilnih produkata hidratacije u stabilne na povišenim temperaturama.



Slika 7. Živin porozimetar

3.3.4. Kapilarno upijanje vode

Upijanje vode uslijed kapilarnog djelovanja uzoraka otvrdlog morta je ispitivano prema normi EN 1015-18. Polovice prizmi (4 x 4 x 16 cm) su uronjene od 5-10 cm u vodu, a praćena je količina upijene vode vaganjem uzoraka u vremenu t . Prije mjerenja uzorci su sušeni u vakuum sušioniku pri 0,5 mbara tijekom 24 h.

3.3.5. Ispitivanje adhezije

Koristiti će se postupak opisan hrvatskom normom²⁰ HRN EN 1015-12: Metode ispitivanja mortova za zide-12 dio: Određivanje čvrstoće prionljivosti očvrsljih i unutarnjih žbuka na podloge.

Standardna metoda opisuje određivanje maksimalnog vlačnog naprezanja primjenjenog okomito na površinu substrata. Substrat je potrebno prvo dobro očistiti i odmastiti. Svježi mort koji se testira se ravnomjerno nanosi na odgovarajući substrat (npr. beton) do postizanja debljine od $10 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. Postoje dvije metode za pripremanje uzoraka. Prvom, uzorak se priprema nakon početka vezivanja morta urezivanjem oštih rubova metalnog prstena (unutarnjeg promjera 50 mm i visine 25 mm) u mort do razine substrata. Drugom, valjkasti uzorak očvrsllog morta se dobiva urezivanjem (bušenjem) dijamantne krune u uzorak morta i substrata. Urezivanje mora biti do dubine od 2 mm u substrat.

Uzorci se njeguju prema eksperimentalnom programu prikazanom u Tablici 5. Tijekom ranog razdoblja hidratacije pri visokoj relativnoj vlazi (pokriveni polietilenskom folijom) i temperaturi $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tijekom prvih 24 h a zatim slijedećih 6 dana u klimatskoj komori pri sličnoj temperaturi i relativnoj vlazi od $45 \% \pm 5 \%$. Ovako hidratizirani uzorci morta koji sadrže uglavnom metastabilne produkte hidratacije su transformirani u stabilne produkte hidratacije na temperaturi od 70°C tijekom 24 h. Ova transformacija je izvedena u laboratorijskoj peći uz veliki postotak relativne vlage (postavljanjem čaša s vodom u peć).

Metalni valjak (disk), (Slika 9.) se lijepi s odgovarajućim ljepilom (dvokomponentnom brzoočvršćavajućom epoksi smolom) na površinu ispitnog morta. Uređaj za ispitivanje, (Slika 9.) se spaja s metalnim valjkom te se primjenjuje okomita vlačna sila, zabilježi maksimalno naprezanje loma. Rezultat je srednja vrijednost pet uzoraka, čvrstoća prionljivosti se mjeri preciznošću 0.05 N/mm^2 a srednja vrijednost se izražava na 0.1 N/mm^2 .

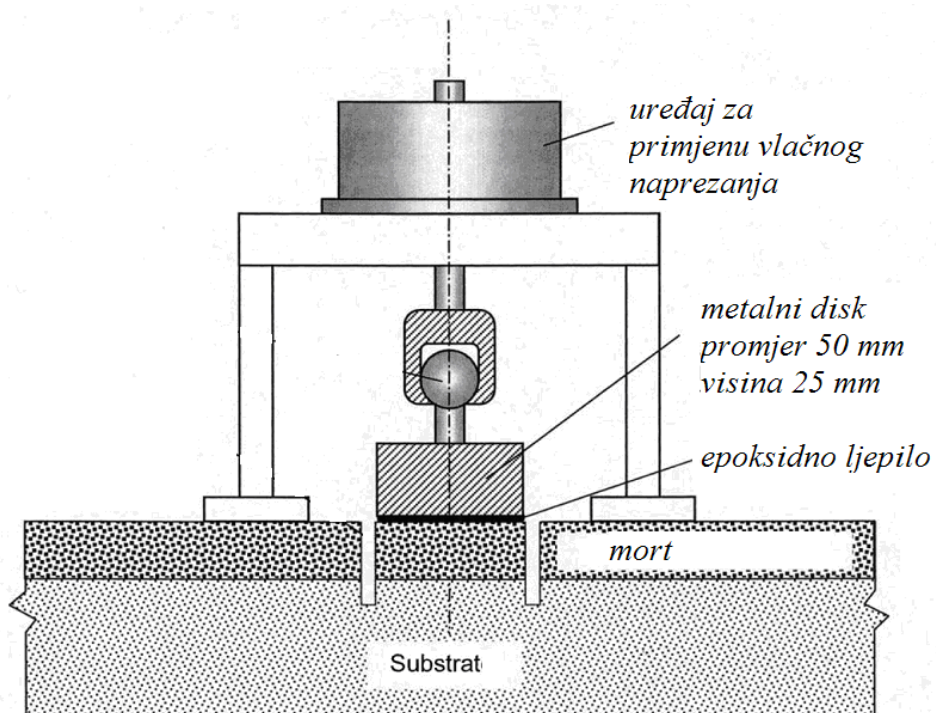
Standardna metoda uključuje tri načina zakazivanja lijepljenih spojeva (Slika 4):

- lom na granici morta i substrata
- lom unutar morta
- lom unutar substrata

Lom na granici morta i metalnog diska lijepljenog epoksidnom smolom predstavlja nezadovoljavajuće mjerenje.



Slika 8. Uređaj za primjenu vlačnog naprezanja



Slika 9. Prikaz ispitivanja adhezijske čvrstoće materijala.



Slika 10. Primjer pripreme uzoraka za ispitivanje adhezijske čvrstoće pripravljenog morta na substratu od portland cementnog betona.

4. REZULTATI

Istražena su svojstva aluminatno-cementnog morta modificiranog stiren-butadienskim (SBR) lateksom. Pripravljani su uzorci morta uz konstantni maseni vodo-cementni omjer, $v/c = 0,450$ te maseni dodatak SBR polimera od 0 do 9 % na cement. Istraženi su različiti uvjeti njegovanja: 7 dana pri sobnim uvjetima te naknadnom transformacijom nastalih metastabilnih produkata hidratacije u stabilne na 70 °C.

Dodatkom SBR lateksa povećava se konzistencija svježeg morta (Tablica 7).

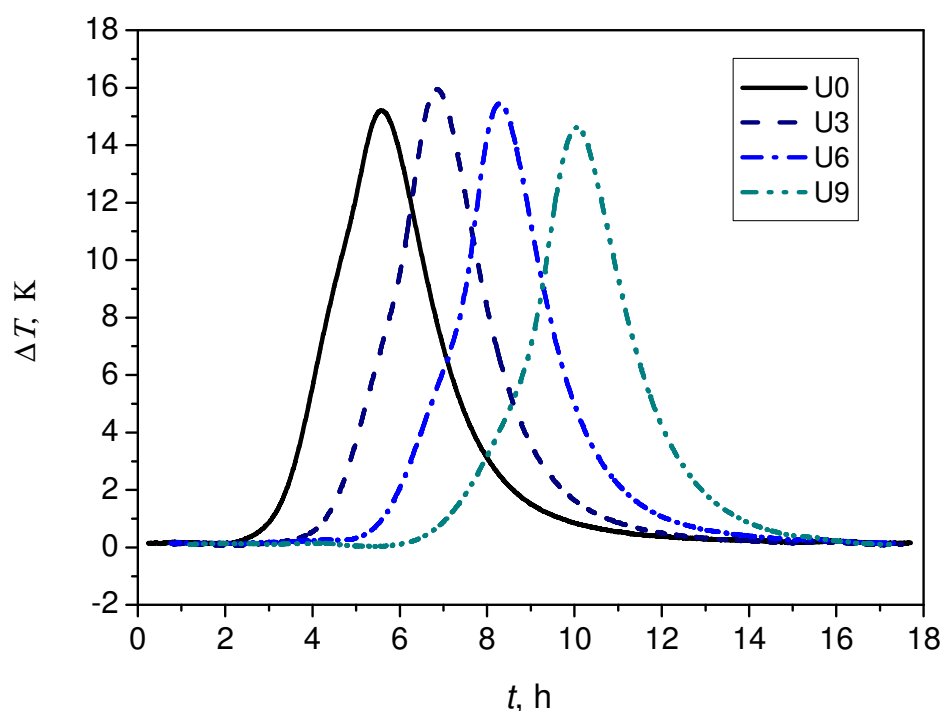
Rezultati kalorimetrijskih mjerenja dani su na slici 11. koja prikazuje promjenu temperature uzorka u ovisnosti o vremenu hidratacije.

Rezultati ispitivanja vlačne čvrstoće adhezije uzoraka morta na betonsku podlogu su prikazani na slici 17.

Rezultati živine porozimetrije, kumulativna raspodjela pora u ovisnosti o promjeru pora, uzoraka serije 7d je prikazana na slici 12. Kumulativna raspodjela pora u ovisnosti o promjeru pora transformiranih uzoraka serije Trans70C vidimo na slici 13. Utjecaj polimera i uvjeta njegovanja na otvorenu poroznost pripremljenih mortova je prikazan na slici 14.

Rezultati upijanja vode tijekom vremena uslijed kapilarnih sila unutar uzoraka morta i su prikazani na slici 15 za seriju 7d, a za seriju Trans70C na slici 16.

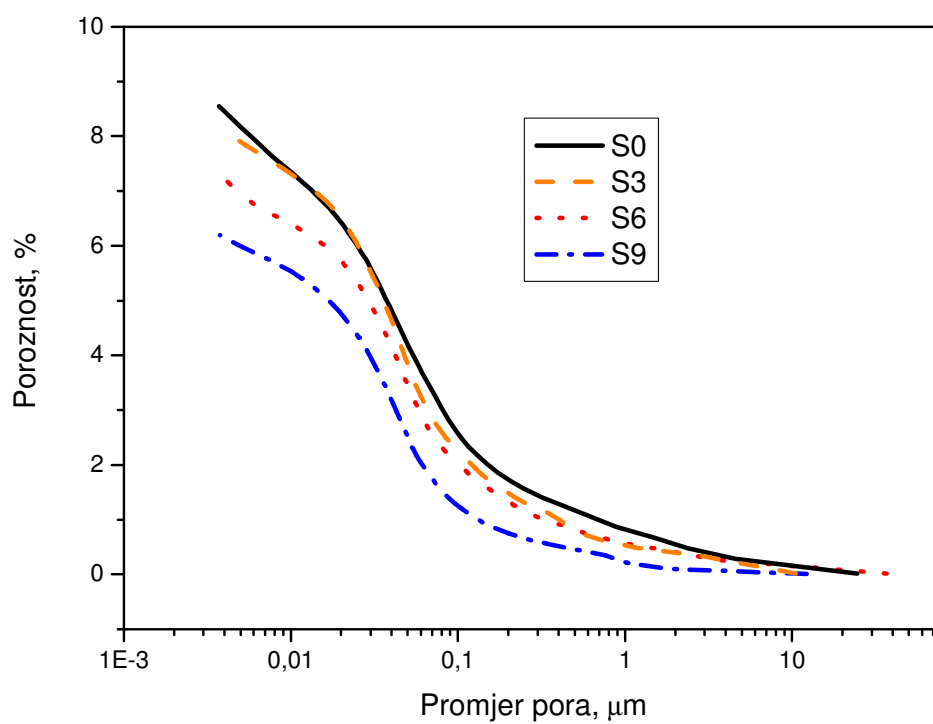
Izračunate vrijednosti koeficijenta upijanja su dane u tablici 8.



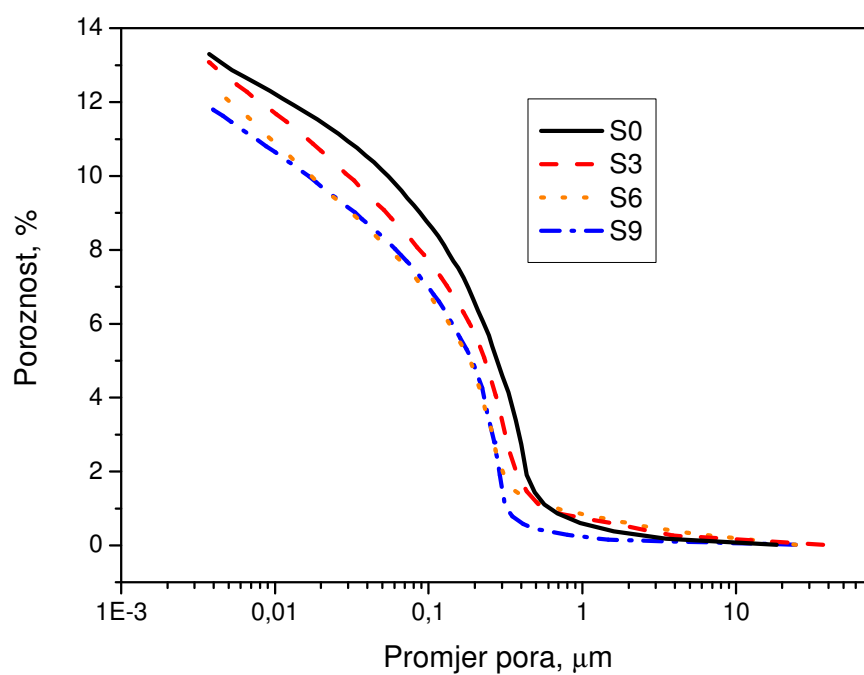
Slika 11. Promjena temperature morta u kalorimetru: utjecaj dodatka SBR-a.

Tablica 7. Obradljivost svježeg morta.

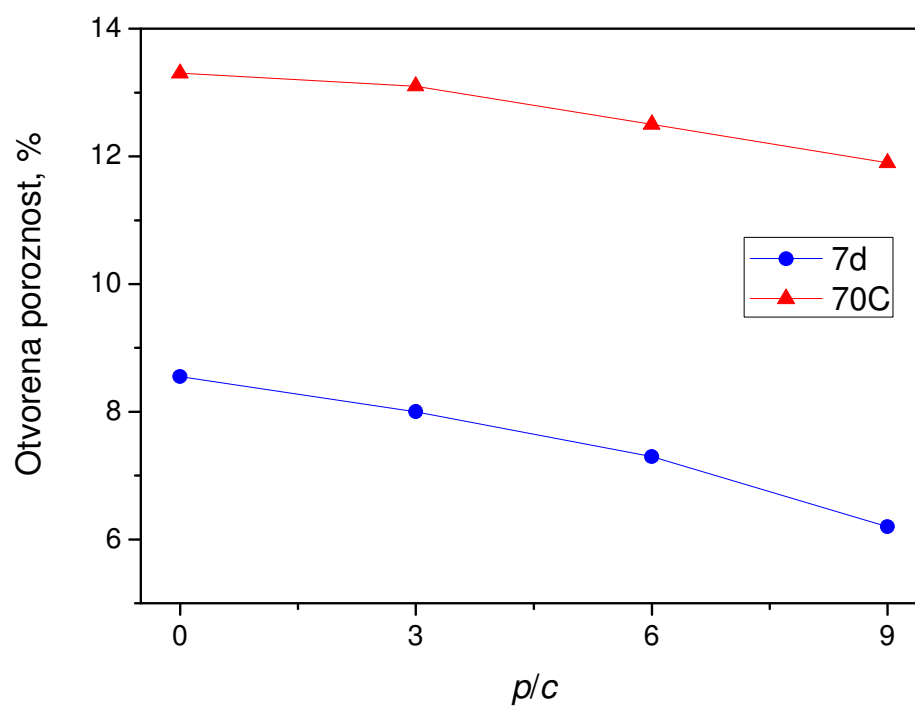
<i>Uzorak</i>	Konzistencija, mm
U0	150
U3	155
U6	170
U9	195



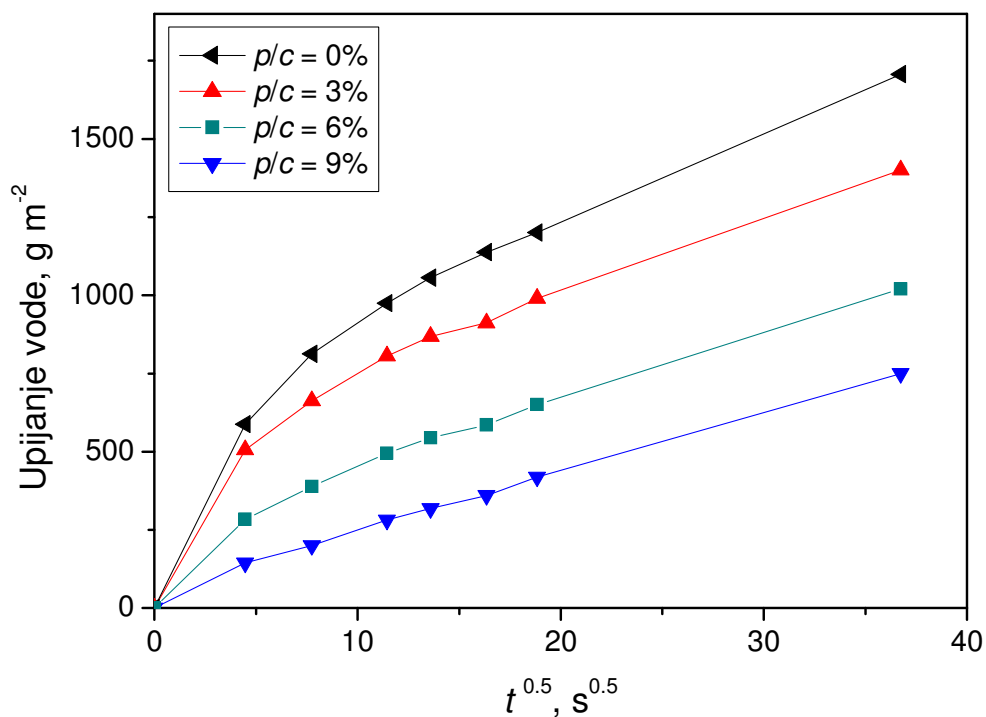
Slika 12. Kumulativna raspodjela pora u ovisnosti o promjeru pora dobiveno živinom porozimetrijom uzoraka serije 7d (tablica 5).



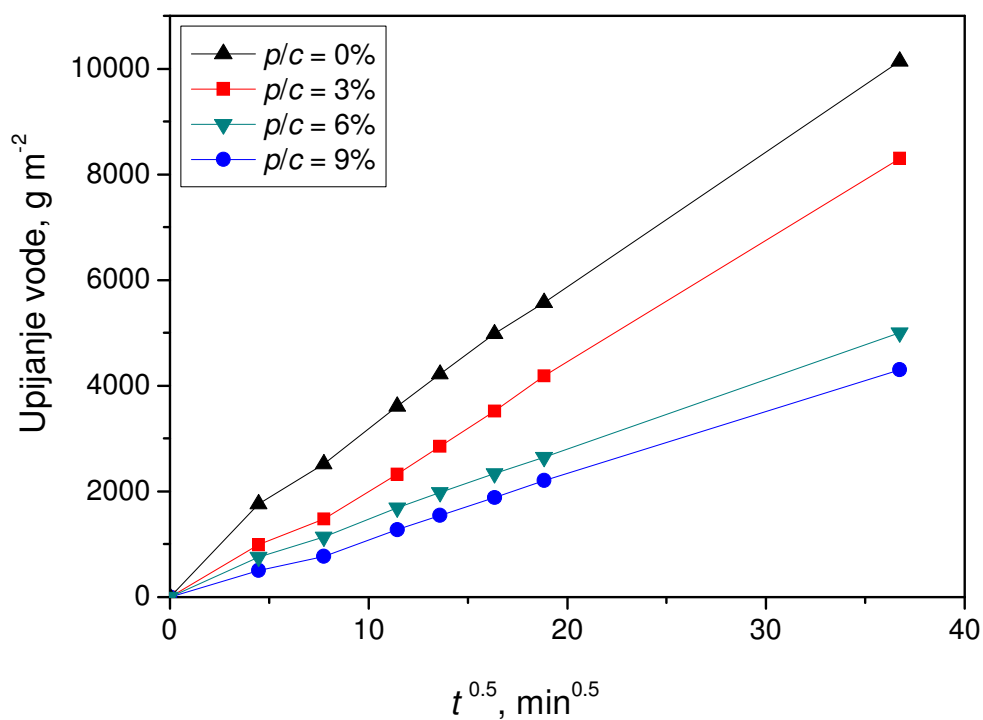
Slika 13. Kumulativna raspodjela pora u ovisnosti o promjeru pora dobiveno živinom porozimetrijom transformiranih uzoraka serije Trans70C (tablica 5).



Slika 14. Utjecaj udjela SBR polimera (p/c) i uvjeta njegovanja na otvorenu poroznost pripravljenog morta.



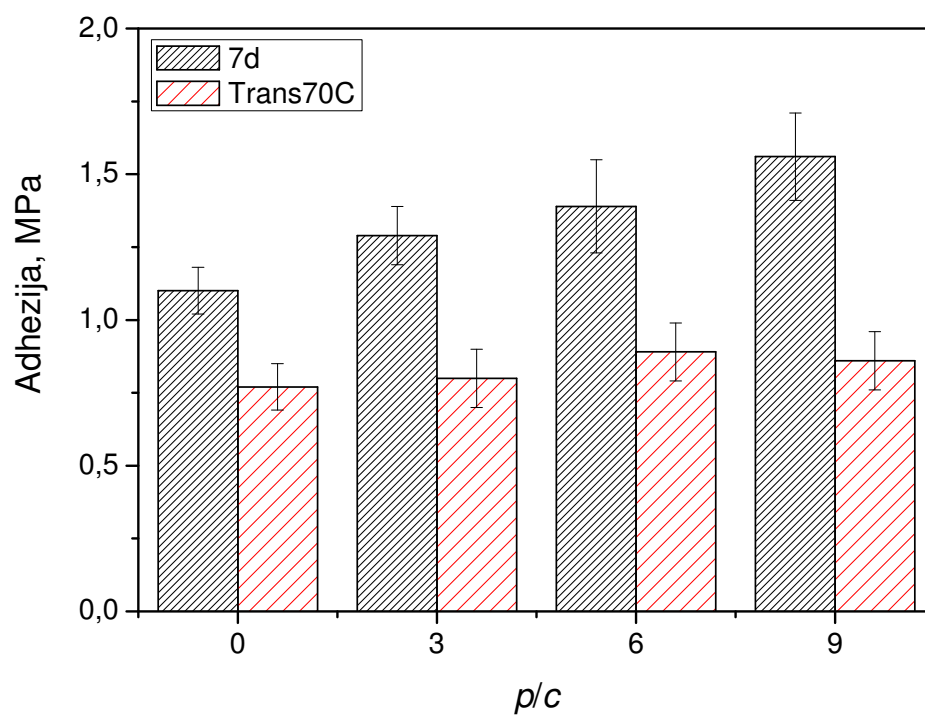
Slika 15. Utjecaj udjela SBR polimera (p/c) na kapilarno upijanje vode uzoraka s metastabilnim produktima hidratacije (serija njegovanja 7d u Tablici 5).



Slika 16. Utjecaj udjela SBR polimera (p/c) na kapilarno upijanje vode transformiranih uzoraka (serija njegovanja Trans70C u Tablici 5).

Tablica 8. Koeficijent kapilarnog upijanja vode, S [$\text{g m}^{-2} \text{min}^{-0,5}$],

<i>Uzorak</i>	Curing	
	7d	Trans70C
U0	46,5	261
U3	38,1	228
U6	27,8	132
U9	20,4	118



Slika 17. Adhezijska čvrstoća SBR modificiranog aluminatno-cementnog morta (Tablica 6) na substrat betona pripravljenog od portland cementa i pijeska (0-8mm).

5. RASPRAVA

Dodatkom SBR lateksa povećava se konzistencija svježeg morta (Tablica 7.) uslijed djelovanja površinski aktivnih tvari kao i kugličnog djelovanja (engl. ball bearing action) polimernih čestica (micela, $d < 1\mu\text{m}$)⁴ i uklopljenog zraka. Ovo omogućuje pripravu morta s manjom količinom vode uz istu konzistenciju. Manja količina slobodne vode utječe na smanjenje poroznosti otvrdnulog morta, što pak vodi do povećanja čvrstoća i trajnosti morta.

U ovom radu pripremljeni su uzorci morta uz konstantni maseni vodo-cementni omjer, $v/c = 0,450$ te maseni dodatak SBR polimera od 0 do 9 % na cement. Istraženi su različiti uvjeti njegovanja: 7 dana pri sobnim uvjetima te naknadnom transformacijom nastalih metastabilnih produkata hidratacije u stabilne na 70 °C.

5.1. KALORIMETRIJSKA MJERENJA

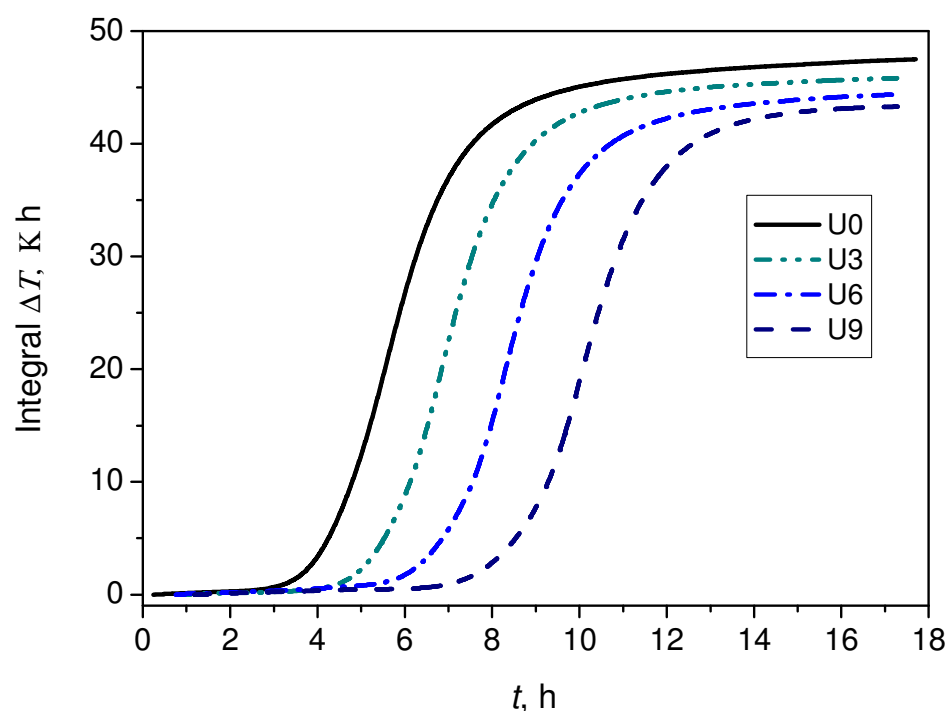
Kalorimetrijska mjerenja su izvedena na način da bi se postigla realna temperaturna promjena uzoraka morta koja odgovara porastu temperature uzoraka morta njegovanih u standardnim prizmama 4 x 4 x 16 kalupa. To je postignuto odabirom odgovarajuće debljine izolacije i geometrije kalorimetra, koja s druge strane omogućuje reprezentativnu količinu materijala te male temperaturne gradijente tijekom mjerenja (tj. malu Biotovu značajku).^{22,23} Sve mješavine za kalorimetrijska mjerenja su pripravljene s 40,00 g cementa te omjerima ostalih komponenata prema Tablici 6.

Rezultati kalorimetrijskih mjerenja dani su na slici 11. koja prikazuje promjenu temperature uzorka u ovisnosti o vremenu hidratacije. Do porasta temperature uzorka dolazi zbog egzotermne reakcije hidratacije cementa koja oslobađa znatnu količinu topline. Na slici 11. vidi početno indukcijsko razdoblje s vrlo malom brzinom oslobađanja topline ($q \sim 1 \text{ J(h g)}^{-1}$)²³, čije se trajanje ($\sim 2 - 7 \text{ h}$) mijenja za pojedine mješavine. Vrijeme početka vezivanja, tj. kraja obradljivosti materijala AC približno odgovara vremenu završetka indukcije kada započinje nagli porast brzine oslobađanja topline uslijed masivne precipitacije hidrata. Analiza kalorimetrijskih rezultata: početak, t_0 [h] i kraj, t_k , vremena vezanja, točka infleksije (t.i. [h]) uzlaznog dijela glavnog maksimuma hidratacije s nagibom (slope [K h^{-1}]) dana je u tablici 9. Na slici 11. i tablici 9. vidi se da s dodatkom SBR-a vrijeme početka vezivanja se produljuje. Maksimum promjene temperature postiže se već nakon nekoliko sati od početka vezivanja, a iznosi²³ oko 55 J(h g)^{-1} . Pet sati nakon postignutog maksimuma brzina oslobađanja topline

pada na $\sim 1 \text{ J(h g)}^{-1}$. To je posljedica smanjenja količine reaktanata (limitirajući reaktant je voda) te smanjenja permeabilnosti cementne matrice.

Utjecaj SBR-a dodatka na tijek hidratacije na slici 11. i 18. je slijedeći. Porastom polimernog dodatka smanjuje se ukupno oslobođena toplina, tj. integral promjene temperature tijekom hidratacije (slika 18.). Integral promjene temperature zapravo govori o stupnju uznapređovalosti reakcije hidratacije: veća vrijednost integrala odgovara većoj oslobođenoj toplini kao posljedica većeg doseg hidratacije. Analizom rezultata dobiveno je 4, 6 i 9 %-tno smanjenje doseg reakcije nakon 17 h hidratacije u odnosu na referentni uzorak P0.

Usporenje nukleacije i rasta produkata hidratacije s dodatkom SBR polimera može se pripisati inhibirajućem djelovanju površinskih aktivnih tvari sadržanih u lateksu^{2,3} kao i blokiranju reaktivnih površina čestica cementa slabo propusnim filmom polimera nastalog koagulacijom SBR lateksa.



Slika 18. Integral promjena temperature ($\sim$ doseg hidratacije) morta u kalorimetru: utjecaj dodatka SBR-a.

Tablica 9. Analiza kalorimetrijskih rezultata: početak, t_0 [h] i kraj, t_k , vremena vezanja, točka infleksije ($t.i.$ [h]) uzlaznog dijela glavnog maksimuma hidratacije s nagibom ($slope$ [$K h^{-1}$]).

uzorak	t_0 , h	t_k , h	$t.i.$, h	$slope$, $K h^{-1}$
U0	3,23	5,59	4,02	7,36
U3	4,38	6,80	5,12	5,71
U6	5,56	8,29	6,47	4,28
U9	6,98	10,02	8,08	2,99

5.2. ADHEZIJA

Rezultati ispitivanja vlačne čvrstoće adhezije uzoraka morta na betonsku podlogu su prikazani na slici 17. Svi načini zakazivanja lijepljenih spojeva imali su 100%-tni lom na granici morta i substrata (betona). Na slici 17. se vidi da vlačna čvrstoća adhezije raste s povećavanjem dodatka SBR lateksa u mortu. Ovo poboljšanje u adheziji može se objasniti mehaničkim uglavljenjem koaguliranim polimerom u hrapavu površinu i poroznu strukturu substrata (betona). Nadalje, adhezija je najvjerojatnije dodatno poboljšana i kemijskom interakcijom površinski aktivnih tvari između granice faza polimera i cementnog materijala. Naime, površinske aktivne tvari djeluju kao kompatibilizator između organske i anorganske faze. Uporaba SBR-a za poboljšavanje adhezijske čvrstoće (veza staro-novo) kod portland cementnih materijala (kao i s metalima i dr. podlogama) nalazi široku, već poprilično popularnu komercijalnu primjenu. Rezultati adhezije dobiveni za AC mortove pokazuju dobro slaganje s rezultatima drugih istraživača dobivenih na PC materijalima.^{3,17,24,25}

5.3. POROZNOST

Kao što je poznato pore u strukturi cementnog materijala odlučujući su parametar za svojstva cementa naročito za transportna svojstva kao što su permeabilnost i migracija iona. Za bolje razumijevanje modela transportnih svojstva cementnog materijala potrebno je proučiti mikrostrukturu i istražiti najvažniji parameter koji određuje transportna svojstva.

Zbog složenosti mikrostrukture cementnih materijala koja se neprekidno mijenja, nema još odgovarajućih metoda za karakterizaciju poroznosti AC materijale. Vrlo je malo literaturnih podataka o rezultatima živine porozimetrije primijenjene na AC materijale.²⁶⁻²⁹

Iako je metoda utiskivanja žive uobičajena za karakterizaciju poroznosti cementnih materijala, ona je vrlo osjetljiva na pripremu samog cementnog uzorka (npr. veličine uzorka, metode sušenja, a i interpretacija rezultata je često kontradiktorna.^{19,26}

Rezultati živine porozimetrije, kumulativna raspodjela pora u ovisnosti o promjeru pora, uzoraka serije 7d je prikaza na Slici 12. Kumulativna raspodjela pora u ovisnosti o promjeru pora transformiranih uzoraka serije Trans70C vidimo na slici 13.

Utjecaj polimera i uvjeta njegovanja na otvorenu poroznost pripravljenih mortova je prikazan na slici 14. Vidimo smanjenje ukupne otvorene poroznosti s dodatkom polimera, i to kod obje serije njegovanja. Ovo smanjenje otvorene poroznosti može se pripisati popunjavanjem pora koaguliranjem SBR polimera kao i većom količinom uklopljenog zraka uslijed djelovanja površinski aktivnih tvari u lateksu. Koagulirani SBR i uvučeni zrak doprinose zatvaranju (engl. depercolation) sustava pora u cementnom materijalu.

Potpuno transformirani uzorci morta (Trans70C) imaju veće vrijednosti otvorene poroznosti u odnosu na seriju s metastabilnim produktima hidratacije (7d). Ovo je rezultat dobro poznatog procesa transformacije tijekom hidratacije AC koji dovodi do povećanja poroznosti materijala (vidi poglavlje 2.3 Hidratacija AC materijala).

5.4. KAPILARNO UPIJANJE VODE

Rezultati upijanja vode tijekom vremena uslijed kapilarnih sila unutar uzoraka morta su prikazani na slici 15 za seriju 7d, a za seriju Trans70C na slici 16. Izračunate vrijednosti koeficijenta upijanja su dane u tablici 8. Vidi se da transformirani uzorci (Trans70C) imaju drastično veću vrijednost kapilarnog upijanja u odnosu na uzorke koji su sadrže uglavnom metastabilne produkte hidratacije (tj. serija 7d). Ovaj očekivani rezultat je posljedica procesa transformacije koja povećava poroznost AC materijala (poglavlje 2.2.1. Hidratacija aluminatnog cementa) Dodatak SBR polimera drastično smanjuje upijanje vode uzoraka morta i to obih metastabilnih i transformiranih serija (7d i Trans70C). Upijanje vode se smanjuje s količinom dodatka SBR-a. Ovo smanjenje u kapilarnom upijanju vode objašnjava se popunjavanjem pora koaguliranim polimerom, smanjenjem otvorene poroznosti (slika 14), te usporavanjem propagacije mikropukotina.

Nelinearno ponašanje koje se vidi na slici 14 može se objasniti promjenom mikrostrukture morta s vremenom dok voda penetrira u uzorak. Nakon ponovnog vlaženja prethodno osušenog uzorka, kapilarne sile unose promjene u mikrostrukтури morta. Nadalje cementne čestice se

ponovno aktiviraju uslijed nove interakcije između cementa s vodom te omogućuju daljnju reakciju hidratacije. Koeficijent upijanja u slučaju nelinearnog ponašanja je izračunat (prema EN 1015-18) kao nagib kroz ishodište i zadnju točku mjerenja (t.j. nakon ~ 24h).

Zanimljivo, ovo nelinearno ponašanje se smanjuje s količinom dodanog polimera. To je moguće objasniti prekrivanjem čestica cementa slabo propusnim filmom polimera kao i stabilizirajućim utjecajem polimera na smanjenje promjena mikrostrukture pri kapilarnim silama zbog visokog modula elastičnosti polimera. Nadalje, kapilarno upijanje transformiranih uzoraka morta pokazuje linearno ponašanje zbog potpune hidratacije cementa te znatno veće poroznosti sustava.

6. ZAKLJUČAK

Istražena su svojstva aluminatno-cementnog morta modificiranog stiren-butadienskim (SBR) lateksom. Pripravljene su uzorci morta uz konstantni maseni vodo-cementni omjer, $v/c = 0,450$ te maseni dodatak SBR polimera od 0 do 9 % na cement. Istraženi su različiti uvjeti njegovanja: 7 dana pri sobnim uvjetima te naknadnom transformacijom nastalih metastabilnih produkata hidratacije u stabilne na 70 °C. Analizom rezultata doneseni su slijedeći zaključci:

1) Dodatkom SBR lateksa povećava se konzistencija svježeg morta uslijed djelovanja površinski aktivnih tvari kao i kugličnog djelovanja (engl. ball bearing action) polimernih čestica i uklopljenog zraka. Ovo omogućuje i pripravu morta s manjom količinom vode uz istu referentnu konzistenciju.

2) Usporavanje nukleacije i rasta produkata hidratacije s dodatkom SBR polimera vjerojatno je posljedica inhibirajućeg djelovanja površinskih aktivnih tvari sadržanih u lateksu kao i prekrivanjem reaktivnih površina čestica cementa slabo propusnim filmom polimera nastalog koagulacijom SBR lateksa.

3) Vlačna čvrstoća adhezije raste s povećavanjem dodatka SBR lateksa u mortu. Ovo poboljšanje u adheziji može se objasniti mehaničkim uglavljenjem polimera u poroznu strukturu substrata kao i kemijskom interakcijom (kompatibilizacijom) površinski aktivnih tvari između granice faza polimera i cementnog materijala.

4) Smanjenje otvorene poroznosti s dodatkom SBR lateksa može se objasniti zatvaranjem sustava pora popunjavanjem pora koaguliranim polimerom kao i većom količinom uklopljenog zraka uslijed djelovanja površinski aktivnih tvari u lateksu.

5) Dodatak SBR polimera drastično smanjuje upijanje vode uzoraka morta i to obih metastabilnih i transformiranih serija. Upijanje vode se smanjuje s količinom dodatka SBR-a, što je moguće objasniti popunjavanjem pora koaguliranim polimerom, smanjenjem otvorene poroznosti, te usporavanjem propagacije mikropukotina.

6) Potpuno transformirani uzorci morta imaju veće vrijednosti otvorene poroznosti, kapilarnog upijanja te manju adhezijsku vlačnu čvrstoću u odnosu na seriju s metastabilnim produktima hidratacije. Ovo je rezultat dobro poznatog procesa transformacije tijekom hidratacije AC koji dovodi do povećanja poroznosti materijala.

7. LITERATURA

1. V. Ukrainczyk, Beton: struktura, svojstva i tehnologija, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, ALCOR, Zagreb, 1994.
2. Y. Ohama, Recent Progress in Concrete-Polymer Composites, Advanced Cement Based Materials, New York, Elsevier Science Ltd., 31-40.
3. Y. Ohama, Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars, New Jersey, USA, Noyes Publications, 1995.
4. V.S. Ramachandran, Concrete Admixtures Handbook, 2nd Ed., Second Edition: Properties, Science and Technology (Building Materials Science Series), Noyes Publications, 1984.
5. W.J. Lewis i G. Lewis, The Influence of Polymer Latex Modifiers on the Properties of Concrete, Compos, 487-494, 21(6), 1990.
6. P.W. Chen i D.D.L. Chung, A Comparative Study of Concretes Reinforced with Carbon, Polyethylene and Steel Fibers and Their Improvement with Latex Addition, ACI Material Journal, Vol. 93, 129-133, Mar/Apr 1996.
7. P. Soroushian, A. Thili, M. Yohena, B.L. Tilsen, Durability Characterustucs of Poymer-Modified Glass Fiber Reinforced Concrete, ACI Material Journal, Vol. 90, 40-49, Jan/Feb 1993.
8. [http://www.nuplexstruction.co.nz/html/pdf/Araplex SBR.pdf](http://www.nuplexstruction.co.nz/html/pdf/Araplex%20SBR.pdf)
9. J. Bensted, Calcium Aluminate Cements, in Structure and Performance of Cements, 2nd ed., (ed. Benstedj, Barnes P), London, 114-138, 2002.
10. K. L. Scrivener, J.L.Cabiron and R. Letourneux, High-performance concertes from calcium aluminate cements, Cement and ConcreteResearch, 29 (1999) 1215-1223.
11. Bensted J. Calcium aluminate cements. In: Structure and Performance of Cement. London: Bensted J, Barnes P, 2002.
12. Mangabhai RJ, Scrivener KL, editors. Calcium aluminate cements. Proceedings of the Centenary Conference. Avignon: 30 June–2 July 2008. Fentiman CH, IHS BRE Press, 2008, EP94.
13. Mangabhai RJ, Glasser FP, editors. Calcium aluminate cements. Proc. Int. Conf. on CAC. London: IOM Communications, 2001.
14. Mangabhai RJ, editor. Calcium aluminate cements. London: Chapman & Hall, 1990.
15. KL. Scrivener, JL. Cabiron, R. Letourneux, High-performance concretes from calcium aluminate cements. Cement and Concrete Research, 29 (8), 1215-1223, 1999.

16. N. Ukrainczyk, T. Matusinović, Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 40 (1), 128–136, 2010.
17. N. Ukrainczyk, Kinetic modeling of calcium aluminate cement hydration. *Chemical Engineering Science*, 65 (20) 5605–5614, 2010.
18. N. Ukrainczyk, T. Matusinovic, S. Kurajica, B. Zimmermann, J. Sipusic, Dehydration of a layered double hydroxide- C_2AH_8 . *Thermochimica Acta*, 464 (1-2), 7–15, 2007.
19. Guang Ye, Determination of Pore Structure of Hardening Cement Porosimetry Mesurement, pp. 46-64, in "Experimental Study and Numerical Simulation of the Development of the Microsturcture and Permeability of Cementitious Materials ", DUP Science, Delft Netherlands, 2003.
20. HRN EN 1015-12: Metode ispitivanja mortova za zide-12 dio: Određivanje čvrstoće prionljivosti očvrsljih i unutarnjih žbuka na podloge. (engl. Determination of adhesive strenhth of hardened rendering and plastering mortar on substtates).
21. Antun Glasnović, Prijenos tvari i energije, skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije
22. W.J. Beek, K.M.K. Muttzall, Transport Phenomena, J. Wiley and Sons LTT, London, 1975.
23. The Concrete Society. Technical Report 46: Calcium aluminate cements in construction –a re-assessment. Camberly: The Concrete Society, 1997.
24. AA, Ramezanipoor, Parhizar The Performance of repair mortars in hot weather conditions. Proceeding of the 7th international conference on inspection, appraisal, repair & maintenance of building and structures, p. 541-547, Nottingham, UK, 2001.
25. ASE. Belaidi, L. Azzouz, S. Kenai, B. Benabed, B. Menadi, Properties and durability of repair material of damaged structures in hot environment. International Conference on Construction and Building Technology, A (33) p. 365 – 374, Kuala Lumpur, 2008.
26. C. Gosselin, E. Gallucci, K. Scrivener, Influence of self heating and Li_2SO_4 addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research*, 40 (10), 1555–1570, 2010.
27. M.T. Gaztañaga, S. Goñi, A. Guerrero, Accelerated carbonation of calcium aluminate cement paste, Calcium Aluminates Cements, Proceedings of the International Symposium, pp. 349–359, Edinburgh, Scotland, UK, 2001.
28. A. Hidalgo, S. Petit, J.L. García, C. Alonso, C. Andrade, Microstructure of the system calcium aluminate cement–silica fume: application in waste immobilization, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1617–1628, 2007.

29. H. Fryda, F. Saucier, S. Lamberet, K. Scrivener, D. Guinot, La durabilité des bétons d'aluminates de calcium, Chapter 14, La durabilité des bétons, ENPC, pp. 767–823, 2008.

Životopis

Helena Matić (djevojačko Sandrin), rođena 18.10.1977. u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole upisuje kemijsku i geološku tehničku školu u Zagrebu gdje je maturirala 1996. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu upisuje 2001. godine. Nakon treće godine studija opredijelila se za smjer Materijali, modul Silikati.