



Sveučilište u Zagrebu

GRAĐEVINSKI FAKULTET

Marijana Krakan

**Uspostavljanje i validacija metode
za određivanje difuzije klorida
na razini cementne paste**

Zagreb, 2021.

„Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom mentorice doc. dr. sc. Marijane Serdar i komentorice doc. dr. sc. Kristine Ane Škreb i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.“.

“Istraživanje prikazano u ovom radu provedeno je u sklopu projekta “Advanced low CO₂ cementitious materials – ACT”. Ispitivanja materijala korištenih kao sirovina u radu provedeno je u sklopu projekta “Alternativna veziva za beton: razumijevanje mikrostrukture za predviđanje trajnosti, ABC” (UIP-05-2017-4767).”

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
1.1	Općenito o cementu.....	1
1.2	Zamjena cementa mineralnim dodatcima	5
1.2.1	Glina	11
1.2.2	Vapnenac	12
1.2.3	Leteći pepeo.....	13
2	PRODOR KLORIDA KOD ALTERNATIVNIH VEZIVA	15
2.1	Važnost istraživanja trajnosti betona.....	15
2.2	Utjecaj zamjene cementa na prodor klorida.....	17
2.2.1	Utjecaj letećeg pepela.....	19
2.2.2	Utjecaj vapnenca.....	21
2.2.3	Utjecaj gline.....	22
2.2.4	Utjecaj gline + vapnenac (LC3)	22
3	CILJEVI I HIPOTEZA RADA	27
4	EKSPERIMENTALNI DIO RADA.....	28
4.1	Plan eksperimentalnog dijela rada.....	28
4.2	Materijali i mješavine.....	30
4.3	Metoda ispitivanja	32
4.3.1	Priprema uzoraka.....	32
4.3.2	Postavke ispitivanja	32
4.3.3	Uzimanje uzoraka i titracija.....	34
5	REZULTATI.....	38
5.1	Koeficijenti difuzije dobiveni testom mini migracije	38
5.2	Usporedba migracije klorida na razini cementne paste s migracijom na razini morta i parametrima poroznosti i kemijskim sastavom mineralnih dodataka	43
6	RASPRAVA.....	46
6.1	Hipoteza 1 Ispitivanjem efektivnog koeficijenta difuzije na razini cementne paste može se predvidjeti ponašanje svojstava na razini morta.	46

6.2	Hipoteza II Koeficijent difuzije klorida mjeren na razini cementne paste bit će manji za kompozitne mješavine s dodacima gline i letećeg pepela.	47
6.3	Hipoteza III. Struktura pora i kemijski sastav mineralnih dodataka u cementnoj mješavini utječu na ponašanje koeficijenta difuzije klorida dobivenog na razini cementne paste	49
7	ZAKLJUČAK	52
8	ZAHVALA	53
9	LITERATURA	54
	POPIS SLIKA	58
	POPIS TABLICA	59
	SAŽETAK	60
	ABSTRACT	61

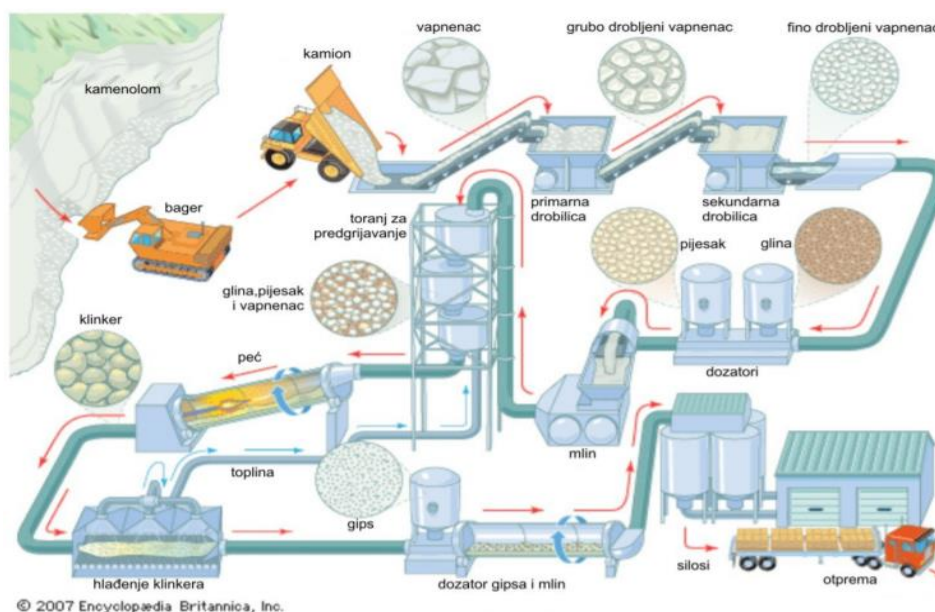
1 UVOD

1.1 Općenito o cementu

Cement je mineralno vezivo, čija je pretežna primjena u građevinarstvu kao vezivo prirodnih ili umjetnih agregata za proizvodnju betona i mortova. Cement je zajednički naziv za sva veziva s izrazito hidrauličkim svojstvima, što znači da vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom, neovisno o tom nalaze li se na zraku ili pod vodom, jer reakcijom s vodom daju stabilne ili netopljive produkte (sve vrste cementa i hidraulično vapno). Za razliku od nehidrauličnih veziva koja vežu i stvrdnjavaju djelovanjem vode na zraku, a pod vodom ne mogu očvrnuti, jer su im produkti reakcija s vodom topljivi spojevi i nestabilni u vodi (glina, vapno i gips). Riječ cement dolazi od latinskih riječi caedere = lomiti i lapidem = kamen. To je najvažnije mineralno vezivo, koje pomiješano s vodom i agregatom daje beton.

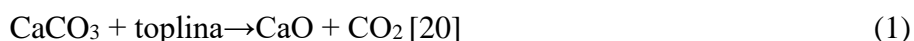
Tipični proces proizvodnje cementa uključuje sljedeće faze: eksploatacija mineralnih sirovina, priprema (oplemenjivanje i homogenizacija) mineralnih sirovina za proizvodnju klinkera, miješanje mineralnih sirovina i proizvodnja klinkera, mljevenje klinkera i dodavanje aditiva te pakiranje cementa.

Moderni postupak proizvodnje cementa prikazan je na Slici 1. Radi se o suhom postupku proizvodnje cementa u rotacijskoj peći, s predgrijačem i predkalcinatorom [1].



Slika 1 Moderna proizvodnja cementa [1]

U rotacijskoj peći odvija se niz reakcija od kojih su neke vrlo kompleksne (evaporacija volatila, kalcinacija, sinteriranje, taljenje, raspadanje postojećih minerala i formiranje novih, hlađenje), a njihov produkt su granule klinkera, tamno smeđe boje i veličine 1-25 mm. Dobiveni klinker se tada melje na dimenzije cementa uz istovremeno dodavanje gipsa i eventualno drugih dodataka. Kalcinacija je proces termalne obrade mineralnih supstanci, na visokoj temperaturi ali ispod temperature taljenja, i provodi se u svrhu evaporacije volatila, redukcije i oksidacije, raspadanja - npr. kalcijev karbonat pri visokoj temperaturi otpušta ugljikov dioksid i nastaje kalcijev oksid ili živo vapno:



Reakcija koja se događa u rotacijskoj peći je i:



Gips je također česta sirovina u proizvodnji cementa, međutim ne sudjeluje u reakcijama tvorbe klinkera u peći, već se dodaje pri mljevenju klinkera a za svrhu ima reguliranje vremena vezivanja cementa, tj. usporenje (retardant). U tipičnom portland cementu njegov udio je 2-4 %. U Tablici 1 prikazan je primjer kemijskog sastava sirovina za portlandski klinker [1].

Tablica 1 Primjer kemijskog sastava sirovina za portlandski klinker [1]

Komponenta	Udio u rovnoj sirovini [%]			Udio u miješanoj sirovini [%]
	Vapnenac	Lapor	Boksit	
SiO ₂	0,77	30,51	14,61	13,58
Al ₂ O ₃	0,26	3,60	50,81	3,87
Fe ₂ O ₃	0,3	2,24	20,04	1,83
CaO	54,09	32,00	0,35	42,45 (76,5 CaCO ₃)
MgO	0,91	1,08	-	1,27
TiO ₂	-	-	2,10	0,18

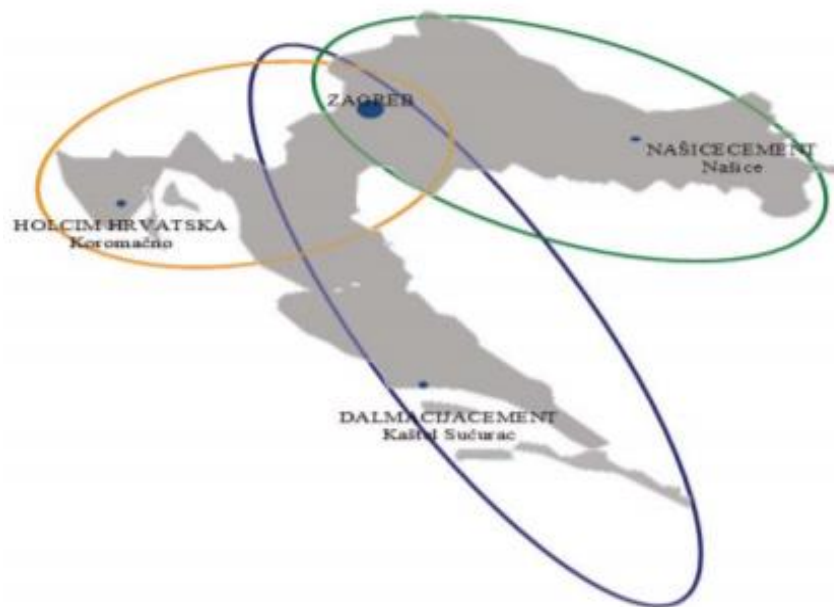
Prema svojem mineralnom sastavu dijele se u dvije skupine:

- 1) silikatni cementi- oni cementi kod kojih su glavni minerali klinkera silikati (npr. čisti Portland cement, Portland cement s dodacima, pucolanski cement, metalurški cement, miješani cement, bijeli cement)
- 2) aluminatni cementi- kao glavne minerale klinkera sadrže kalcijeve aluminatne.

Prema namjeni cementi se dijele na:

- 1) cimente opće namjene među koje spada većina silikatnih cementa
- 2) na cimente posebne namjene ili specijalne cimente gdje spadaju: cementi niske topline hidratacije, sulfatno otporni cementi, bijeli cement, aluminatni cement.

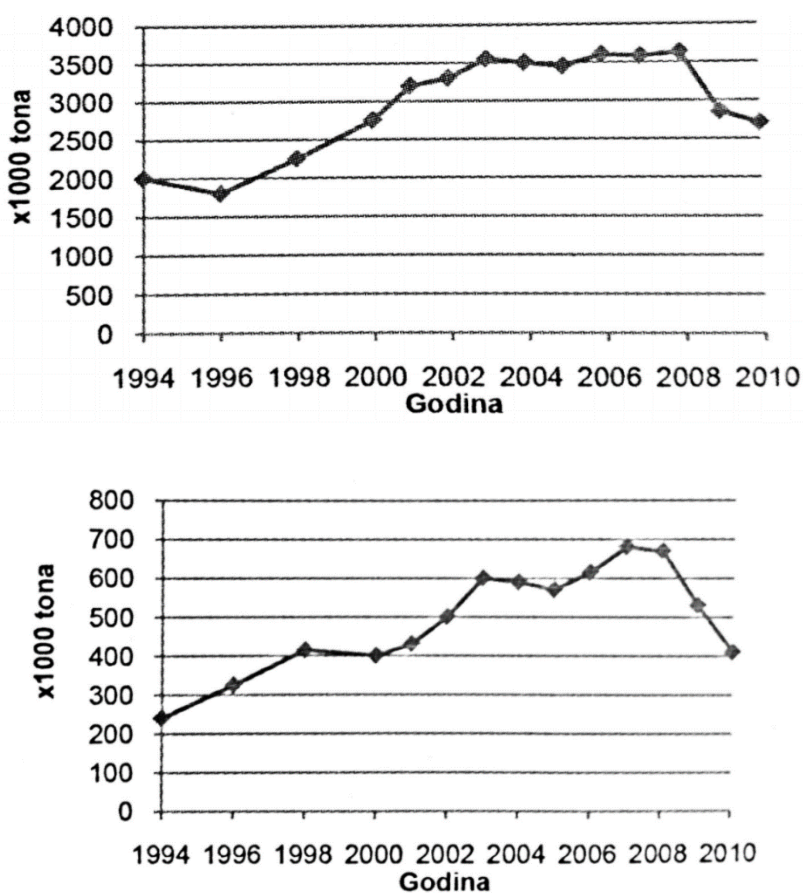
S godišnjom svjetskom potrošnjom od 500 kg do 2000 kg po stanovniku, smatra se da je cement najviše upotrebljavan materijal na svijetu. Godine 2006., svjetska proizvodnja cementa bila je 2,6 milijarde tona, 2010. porasla je na 3,3 milijarde tona, a 2013. na 4 milijarde tona. Najveći proizvođači cementa u svijetu su redom: Kina, Indija, Iran, SAD, Brazil, Turska, Japan i dr. [2], a na Slici 2 prikazana je karta Hrvatske s označenim položajem tvornica cementa.



Slika 2 Karta proizvođača cementa u RH [3]

Na Slici 2 uočljivo je međusobno suparništvo triju domicilnih proizvođača cementa, a najizraženije je na području Zagrebačkog prstena na kojemu su prisutna sva tri proizvođača, dok je svaki od proizvođača dominantan na pripadajućem lokalnom području (Cemex je orijentiran na južni dio RH i duž obale, Našice cement na sjever i istok zemlje, a Holcim na sjeverozapadni dio). Na svakom lokalnom tržištu domicilni proizvođači izloženi su pritiscima koji potječu od konkurencije iz susjednih zemalja [3].

Proizvodnja i potrošnja cementa posljednjih petnaest godina u Hrvatskoj, prikazana je na dijagramima na Slici 3 a) i 3 b) [2].



Slika 3 a) Proizvodnja cementa u Hrvatskoj (1994.-2010.), b) Potrošnja cementa po stanovniku u Hrvatskoj (1994.-2010.) [2]

1.2 Zamjena cementa mineralnim dodatcima

Pod pojmom mineralnih dodataka za beton razumijevaju se finoizrnatno dispergirani materijali koji mogu biti dodavani u beton u relativno malim udjelima s obzirom na masu cementa. Mineralni dodaci dijele se na prirodne (pucolani, diatomejske zemlje, vulkanski pepeli) i industrijske (leteći pepeli, troska visokih peći, filterska SiO₂ prašina, pepeo rižinih ljuski itd.) [4].

Uz gips, česti dodaci pri mljevenju klinkera su pucolani (industrijski - leteći pepeo i silicijska prašina, prirodni – tufovi), zatim talionička troska i vapnenac koji pridonose svojstvima poput vodonepropusnosti i otpornosti na agresivne uvjete, sulfate i alkalije, zatim topline hidratacije i visoke rane čvrstoće betona. Talionička troska, leteći pepeo i silicijska prašina čine industrijski otpad kojim je moguće regulirati svojstva cementa, ali njihova primjena ima i jednu veliku prednost sa stajališta očuvanja okoliša. Naime, svjetska proizvodnja cementa je u porastu, a u proizvodnji klinkera se koriste velike količine energije i pri tome se CO₂ dobiven kalcinacijom otpušta u atmosferu.

Osnovni kemijski spojevi koje čine klinker su kalcijevi silikati, kalcijevi aluminati i kalcijevi aluminoferiti. Ovi spojevi tvore četiri najzastupljenija minerala u klinkeru, a to su alit, belit, aluminat i ferit, (Tablica 2).

Tablica 2 Četiri osnovna minerala koji tvore klinker [1]

Naziv minerala	Približna kemijska formula	Zapis u obliku oksida ³	Zapis u kemiji cementa ⁴	Udio u portland klinkeru [%]
Alit	Ca ₃ SiO ₅ trikalcijev silikat	3CaOxSiO ₂	C ₃ S	45-75
Belit	Ca ₂ SiO ₄ dikalcijev silikat	2CaOxSiO ₂	C ₂ S	7-32
Aluminat	Ca ₃ Al ₂ O ₆ trikalcijev aluminat	3CaOxAl ₂ O ₃	C ₃ A	0-13
Ferit	2(Ca ₂ AlFeO ₅) tetra-kalcijev alumino-ferit	4CaOxAl ₂ O ₃ xFe ₂ O ₃	C ₄ AF	0-18

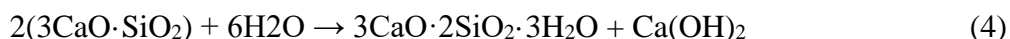
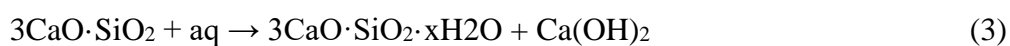
Iz kemijskog sastava ovih minerala vidljivo je i koji su oksidi najzastupljeniji u klinkeru, kalcijev oksid (CaO), silicijev dioksid (SiO₂), aluminijev oksid (Al₂O₃) i željezov oksid (Fe₂O₃). Važno je napomenuti da ovi oksidi u klinkeru ne postoje kao slobodni oksidi, već međusobnim spajanjem tvore gore navedene minerale, iako u cementu može postojati mali udio slobodnog kalcijevog oksida (živo vapno - CaO).

Već spomenuti mineralni dodaci, svojstvima slični klinkeru, služe kao zamjena za klinker te se njihovim dodatkom proizvode cementi i sa manje od 40 % klinkera u svome sastavu. Na taj način se postiže ušteda energije i sirovina te manje emisije štetnih plinova.

O sastavu klinkera i dodataka cementu ovise svojstva betona pri ugradnji, vezivanju te u očvrslom stanju tokom uporabe [1].

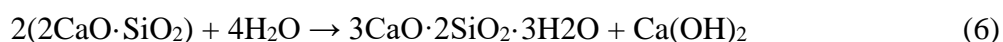
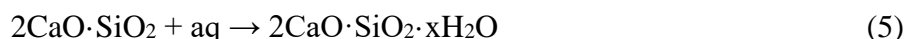
Već je spomenuto da udio pojedinih sirovina u mješavini određuje formiranje minerala klinkera, a o sastavu klinkera i dodataka cementu ovise svojstva betona pri ugradnji, vezivanju te u očvrslom stanju tokom uporabe, i to na sljedeći način.

Alit (3CaO·SiO₂) najzastupljeniji je mineral silikatnog klinkera, veže s vodom (hidratizira) uz oslobađanje znatne količine gašenog vapna (Ca(OH)₂) i topline.



Potpunom hidratacijom oslobodi 500 J/g topline. Brzo razvija čvrstoću tokom prvih 7 dana i najviše doprinosi konačnoj čvrstoći cementa.

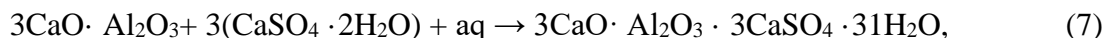
Belit (2CaO·SiO₂) drugi je po redu najzastupljeniji mineral silikatnog klinkera. Hidratizira, kao i alit, uz oslobađanje gašenog vapna i topline ali u znatno manjoj mjeri.



Toplina hidratacije iznosi 260 J/g. Jednoliko pridonosi razvoju čvrstoće cementa kroz prvih 28 dana, a nakon toga je glavni nosilac prirasta čvrstoće. Pojavljuje se u 4 kristalne modifikacije, od čega samo β modifikacija ima vezivna svojstva. Ova modifikacija nastaje naglim hlađenjem klinkera, i to je razlog zašto je hlađenje klinkera bitna faza u proizvodnji cementa.

Trikalcij aluminat (3CaO·Al₂O₃) pojavljuje se u kristalnom i amorfnom obliku. U kontaktu s vodom vrlo brzo hidratizira, što dovodi do smanjenja obradljivosti betona. Stoga se cementu dodaju sulfati, odnosno gips da bi se usporila reakcija hidratacije. Kristalni oblik hidratizira bez obzira na sulfate i zato je nepoželjan u cementu. Potrebni amorfnu oblik se dobiva naglim

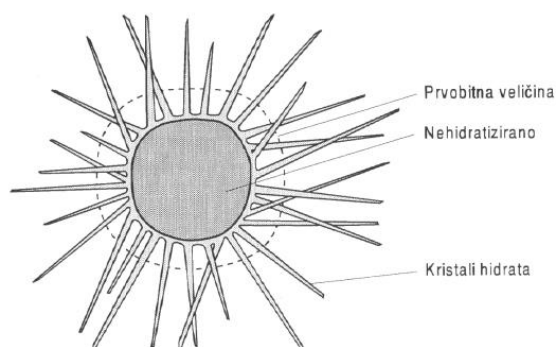
hlađenjem klinkera. Način na koji se usporava reakcija hidratacije je slijedeći: vezanjem gipsa i aluminata u prisutstvu vode nastaje mineral etringit



koji obavija čestice cementa i tako sprječava daljnji kontakt čestica cementa i vode, tj. hidrataciju. Nakon nešto više od jednog sata, ovojnica puca i mineral etringit dalje kristalizira u zrnca igličastog oblika, koja se međusobno isprepliću. Etringit je nestabilan te nakon cca 16 sati veže vapno nastalo hidratacijom alita i belita, te prelazi u stabilni kalcij aluminatni hidrat



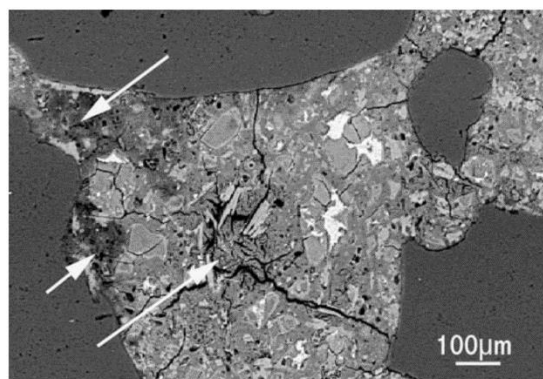
Ova reakcija oslobađa gips i znatne količine vode, koja isparava ostavljajući pore u betonu. Ovakvo djelovanje vode je jedan od razloga zašto velika količina trikalcij aluminata nije poželjna u cementu.



Slika 4 Shema presjeka zrna hidratiziranog cementa [1]

Drugi razlog je sulfatna korozija betona. Pod utjecajem voda koje sadrže sulfatne soli (podzemna voda u sadrenim terenima, otpadna voda, morska voda...), u porama betona nastaje mineral etringit. Za razliku od svježeg betona, gdje etringit ima pozitivno djelovanje pri hidrataciji, u očvrslom betonu je njegova pojava štetna. Kristalizacijom etringita povećava se njegov volumen, što uzrokuje unutarnja naprezanja u betonu i pojavu pukotina.

Celit ili feritna faza ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) daje različite hidrate, većinom slične hidratima trikalcij aluminata, uz razliku što ovi ne stvaraju etringit pod utjecajem sulfatnih voda. Ako se želi umanjiti udio trikalcij aluminata, zbog mogućih štetnih efekata, dodaje se željezna ruda u sirovinsko brašno. Tako se formira više feritne, a manje aluminatne faze klinkera.



Slika 5 Sulfatna korozija cementnog kamena [1]

Vapno ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), koje se oslobađa pri hidrataciji alita i belita, može činiti 15 – 20% mase cementnog kamena. Uz sulfatnu koroziju hidrata trikalcij aluminata, gotovo sve vrste korozije betona nastaju reakcijom agresivne tvari sa ovim vapnom.

Sprječavanje korozije može se postići na više načina:

- proizvodnjom klinkera sa manjim udjelom alita, budući od oslobađa najviše vapna
- dodatkom troske pri meljavi, budući je troska građena uglavnom od belita te tako zamjenjuje dio alita
- dodatkom pucolana (leteći pepeo, silisijka prašina, tufovi) pri meljavi, jer oni vežu vapno pri hidrataciji cementa i tako smanjuju njegov udio u cementnom kamenu
- proizvodnjom klinkera sa manjim udjelom ili bez aluminatne faze, budući su ovi hidrati podložni sulfatnoj koroziji.

Osim otpornosti na agresivne uvjete, podešavanjem sastava klinkera reguliraju se i druga svojstva. Cement sa manjim udjelom alita i aluminatne faze ima nižu toplinu hidratacije, budući ovi minerali oslobađaju najviše topline. Nasuprot tomu, cement s više alita postiže veću ranu čvrstoću (Tablica 3).

Tablica 3 Sastavi klinkera silikatnog cementa [1]

Tip cementa	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]
CaO	66	65	62	61
SiO ₂	23	21	25	21
Al ₂ O ₃	6	5	5	4
Fe ₂ O ₃	2	3	2	7
C ₂ S	34	21	59	31
C ₃ S	41	50	17	40
C ₃ A	13	9	9	0
C ₄ AF	5	9	6	20
A - normalni cement B – cement ranih čvrstoća (+ sitnija meljava) C – cement niske topline hidratacije D- sulfatno otporni cement				

Čisti portland cement sastoji se od minerala klinkera i dodatka gipsa. Međusobni odnos glavnih minerala u klinkeru određuje svojstva cementa. Stoga se sastav sirovine podešava tako da se dobije klinker s određenim udjelom glavnih minerala (Tablica 3) i na taj način se reguliraju svojstva te proizvode cementi s izraženom ranom čvrstoćom, niskom toplinom hidratacije ili otpornošću na sulfate i kiseline.

Portland cement s dodacima proizvodi se mljevenjem običnog portland klinkera uz dodatak gipsa i dodatak do 35% troske, pucolana (leteći pepeo, silicijska prašina, pečeni škrljac) ili vapnenca. Ovaj cement je svojstvima sličan portland cementu ali dodatak troske ili pucolana snižava toplinu hidratacije pri vezanju betona i povećava otpornost na sulfate, dok dodatak vapnenca smanjuje propusnost betona. Ovakvi cementi se proizvode uz dodatak jedne komponente ili njihove mješavine.

Metalurški cement, pucolanski cement i miješani cement se proizvode mljevenjem portlandskog klinkera uz dodatak više od 35% troske, pucolana ili njihove mješavine. Ovi cementi imaju nisku toplinu hidratacije i izrazitu otpornost na kemijske utjecaje.

konstrukcija [1]. U tabličnom prikazu 4 prikazan je način označavanja vrste i klase cementa.

Tablica 4 Označavanje vrste i klase cementa [1]

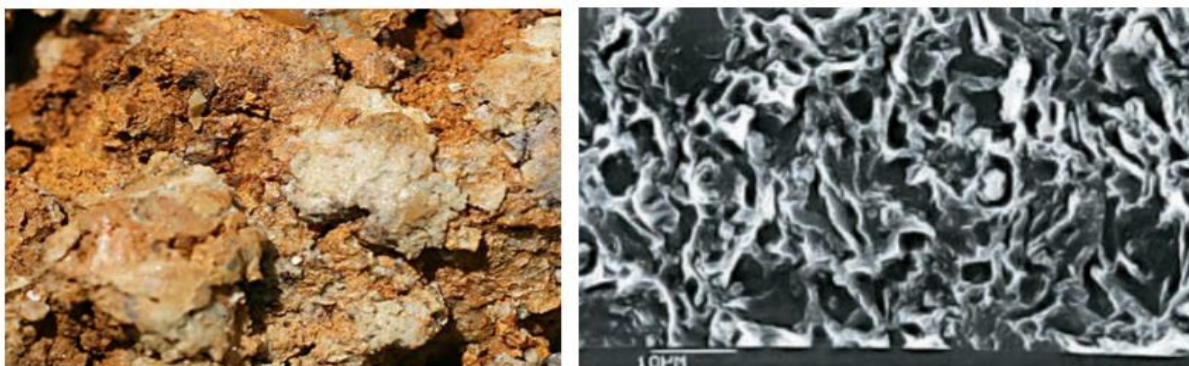
Oznaka Npr. CEM II/A-M (S-V-L) 32,5 R		Značenje
Vrsta cementa	CEM I	čisti portland cement
	CEM II	portland cement s dodacima
	CEM III	metalurški cement
	CEM IV	pucolanski cement
	CEM V	miješani cement
Mješavina mineralnih dodataka	M	ako u oznaci postoji M, cement sadrži mješavinu dodataka, a u suprotnom samo jedan dodatak
Količina mineralnih dodataka	A	6 – 20 %
	B	21 – 35 %
Vrsta mineralnih dodataka	S	zgura visoke peći
	V	leteći pepeo pucolanskih svojstava
	VV	leteći pepeo pucolanskih i hydr. svojstava
	T	škrljevac pečen na oko 800 ° C
	L	vapnenac s najviše 0,50 % ugljika organskog porijekla
	LL	vapnenac s najviše 0,20 % ugljika organskog porijekla
	P	prirodni pozolan (tufovi)
	Q	prirodni pozolan termički obrađen
	D	filtrarski prah
Klasa cementa	32,5	tlačna čvrstoća nakon 28 dana (MPa)
	42,5	
	52,5	
Prirast čvrstoće	N	normalni
	R	visoka rana čvrstoća

Bijeli cement je prema sastavu čisti portland cement ali se klinker proizvodi iz vapnenaca visoke čistoće i kaolina (gline) bijele boje. Tj. sirovina sa vrlo malim udjelom željezovih spojeva (Fe_2O_3) koji inače daju boju običnom portland cementu. Mljevenje ovog klinkera se vrši u mlinovima s porculanskim kuglama i oblogom, kako čestice trošenja mlina ne bi bojale cement.

Uz čvrstoću, važno svojstvo je njegova bjelina koja povećava dekorativnost betonskih konstrukcija [1].

1.2.1 Glina

Stručnjaci tvrde da niti jedan drugi postojeći građevinski materijal ne može ispuniti sve ekološke i biološke zahtjeve kao što to može glina. Naime, riječ je o jednom od najzdravijih materijala za gradnju s izvrsnim karakteristikama [4]. Na Slici 6a) prikazan je osnovni sastojak gline-mineral glinenac, dok je na Slici 6b) prikazana rendgenska snimka kalkaloidne strukture gline tijekom gorenja i vitrifikacije pomoću SEM-elektronskog mikroskopa.



Slika 6 a) Mineral glinenac [5], b) SEM-snimka kalkaloidne strukture gline [6]

Rafinirana kaolinska glina koja je kalcinirana (zagrijavana na 700-900 °C) pod kontroliranim uvjetima u različitim trajanjima ovisno o procesu naziva se metakaolin. Ponaša se kao i drugi pucolani, u betonu reagira s produktima kalcijevog hidroksida (vapnom) nastalima tijekom hidratacije cementa [2].

Na Slici 7a) prikazan je metakaolin u prahu, a na Slici 7b) morfologija metakaolina SEM električnim mikroskopom.



Slika 7 a) Metakaolin [2] b) Morfologija metakaolina- SEM električnim mikroskopom [7]

1.2.2 Vapnenac

Vapnenac je sedimentna stijena koja sadrži najmanje 50% minerala kalcita. Čisti vapnenac bijele je boje, a izgrađuju ga vrlo sitni neprozirni kristalići nevidljivi golim okom. Na Slici 8a) i 8b) prikazan je vapnenac pod mikroskopom i vapnenac u sedimentnom obliku.



Slika 8 a) Čestice vapnenca snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [8], Vapnenac u sedimentnom obliku [9]

Vapnenac u prahu najkorišteniji je građevinski materijal u svijetu. Glavni je sastojak u betonu, cementu, žbukama, pločicama, u gipsu, izravnavajućim masama etc. U Tablici 5 prikazana je potrošnja vapnenca u svijetu i Njemačkoj godine 1994.

Tablica 5 Potrošnja vapnenca u svijetu i Njemačkoj 1994. Godine [10]

Segment tržišta	Njemačka		Globalno	
	[Mil/t godina]	[%]	[Mil/t godina]	[%]
Građevinska industrija (strukturno i građevinsko inženjerstvo)	23,2	35,4	(k.A.)	
Cement	33,3	51,0	1420	31,5
Agrikultura	1,4	2,1	(k.A.)	
Željezo i čelik	3,1	4,75	(k.A.)	
Zaštita okoliša	1,3	2,0	(k.A.)	
Punila/premazi pigmenti	2,0	3,0	20	0,4
Ostalo	1,1	1,75	(k.A.)	
Ukupno	65,4	100	4500	100

Iz Tablice 5 vidljivo je kako su najveće količine vapnenca korištene u građevinarstvu kao tehničko-građevni kamen, za proizvodnju cementa ili kao lomljeni kamen za izgradnju cesta. Isključujući cijenu koja se postiže za mramore koji se koriste kao arhitektonsko- građevinski kamen, najveću cijenu kalcijev karbonat postiže kada se koristi kao punilo. Primjerice, cijena punila na tržištu Velike Britanije kreće se između 250 i 2500 kuna/toni, dok je cijena tehničko-građevinskog kamena 20-50 kuna/toni [10].

1.2.3 Leteći pepeo

Ostaci nastali spaljivanjem mljevenog ugljena zovu se leteći pepeli. Leteći pepeli se često nazivaju i mineralnim dodacima za beton, a nastaju kao nusprodukt u modernim termoelektranama koje kao gorivo koriste sitno samljeven ugljen. Kada ugljen dođe u peći u zonu visokih temperatura (obično između 1000 °C do oko 1600 °C), hlapljive supstancije i organski sastojci sagore, a mineralna onečišćenja iz ugljena (kvarc, glina i feldspati) zaostaju kao nesagorivi ostatak. Taj nesagorivi ostatak brzim se transportom u zonu niže temperature solidificira u obliku sferičnih čestica. Dio se mineralnog ostatka aglomerira kao ložišni pepeo, a veći dio bude povučen sagorjivim plinovima te se naziva „letećim pepelom“. Za leteće pepele važne su dvije karakteristike, a to su veličina čestica i sadržaj pucolanski aktivnog SiO₂, odnosno sadržaj

kalcijska oksida. Prema tim karakteristikama, propisuje se mogućnost uporabe letećeg pepela za daljnju primjenu. Glavne kristalne komponente, utvrđene rendgenskom difrakcijskom analizom, u letećim pepelima s niskim sadržajem CaO su α -kvarc, mulit, silimanit, hematit i magnetit. Kristalinične su komponente u letećim pepelima slabo reaktivne kod normalnih temperatura. Čestice letećih pepela najčešće su staklasti sferični oblici, čija veličina varira od ispod 1 μm do oko 150 μm , a za tipičnu veličinu mogu se uzeti čestice ispod 20 μm . Fazni sastav, morfologija i veličina čestica letećeg pepela znatno ovise o maksimalnoj temperaturi koja se postigne pri spaljivanju. Razlike u navedenim karakteristikama znatno utječu na reaktivnost letećih pepela. Leteći pepeli koji se sastoje od sferičnih, čisto staklastih čestica, omogućuju smanjenje količine vode potrebne za pripremu cementnih kompozita. Utjecaj letećih pepela na hidrataciju portland cementa ovisi o vrsti letećeg pepela, njegovoj reaktivnosti i doziranju. Hidratacija portland cementa s dodatkom letećih pepela u tijeku prvih dana je usporena. Samo inicijalna hidratacija može biti pospješena ako leteći pepeli imaju znatan udio finih čestica. Te fine čestice pepela pomažu dispergiranju čestica cementa u vodi, a mogu djelovati i kao nukleacijske jezgre. Uporabom letećih pepela dolazi do smanjenja sadržaja cementa u cementnom kompozitu (betonu), što treba pridonijeti smanjenju troškova. Smanjuje se toplina razvijena hidratacijom i poboljšava se obradljivost cementnih kompozita u plastičnome stanju. Projektirana čvrstoća postiže se kod starosti kompozita većoj od 90 dana [11].



Slika 9 a) Leteći pepeo [12], b) SEM slike: čestice letećeg pepela uvećane 1000 puta [13]

2 PRODOR KLORIDA KOD ALTERNATIVNIH VEZIVA

2.1 Važnost istraživanja trajnosti betona

Pod pojmom trajnost materijala podrazumijevamo sposobnost materijala da se suprotstavi promjenama svojih svojstava. Ako je riječ o građivima, obično su to vrlo spori procesi razaranja. To je relativan pojam koji s jedne strane ovisi od sastava i strukture materijala, a s druge od vanjskih utjecaja na materijal. Kada se radi o nemetalnim materijalima, važni su parametri poput poroznosti, starosti u trenutku početka djelovanja agresivnih medija, kao i propusnosti i difuzivnosti kojom će biti prožet nastavak ovog rada.

U vanjske uvjete koji predstavljaju najveću opasnost za hidrotehnički beton, spadaju:

- 1) kemijsko djelovanje vode, sredine i tvari koje su u njoj otopljene,
- 2) naizmjenično djelovanje negativnih i pozitivnih temperatura, što dovodi do više puta ponovljenog smrzavanja i odmrzavanja betona,
- 3) naizmjenično vlaženje i sušenje betona,
- 4) kristalizacija soli u betonu, uslijed kapilarnog penjanja vode i isparavanja mineralizirane vode.

Svi navedeni čimbenici mogu izazvati narušavanje strukture betona te se smatraju osnovnim čimbenicima procesa korozije i propadanja betona, a dijele se na procese kemijske korozije i procese fizičke korozije. Trajnost betonskih konstrukcija izloženih agresivnom djelovanju okoliša može se poboljšati upotrebom zaštitnih sredstava, čime se dobivaju betoni poboljšane kakvoće i otpornosti prema koroziji. U brojnim istraživanjima iz područja kemije i tehnologije cementa jedan od najvažnijih problema je kako postići što veću ekonomičnost manjim utroškom cementa, uz povećanje otpornosti i trajnosti betonskih konstrukcija izloženih agresivnom djelovanju okoliša. Stoga je, u rješavanju ovog složenog problema, proučavanje korozije i zaštite betona, radi veće trajnosti izgrađenih objekata, pobudilo interes velikog broja istraživača diljem svijeta. Istraživanja korozije cementa i betona započela su u drugoj polovini 19. stoljeća i od tada je izvršen veliki broj laboratorijskih istraživanja, koja su dala obilan eksperimentalni materijal o ponašanju različitih cemenata, u različitim sredinama. Vršena su i terenska promatranja ponašanja betonskih objekata u prirodnom okolišu. Međutim, broj ovakvih promatranja, u usporedbi s laboratorijskim istraživanjima, bio je, nažalost, mnogo manji. Pored velikog obima dobivenih podataka, mnoga

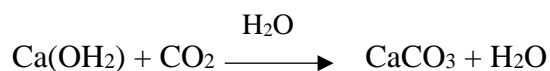
pitanja koja se odnose na kvalitativnu i na kvantitativnu stranu korozije betona i cementnih kompozita ostala su nedovoljno razjašnjena. Proturječnosti podataka u području korozije cementa i betona te nedovoljna jasnoća u čitavom nizu pojedinih pitanja uvelike su otežavali uopćenje postojećeg materijala [14].

Korozija betona definira se kao proces razaranja betona kao posljedica kemijskih reakcija agresivnih tvari iz okoline i sastojaka cementnog kamena, uz izuzetak alkalnoagregatnih reakcija, koje mogu nastati naknadnim kemijskim reakcijama agregata i konstituenata cementa i odgođena, naknadna hidratacija kristaliziranog kalcij-oksida CaO i magnezijeva oksida MgO, ako su prisutni u većim količinama u cementu [2].

Ovisno od mehanizama razaranja i glavnih karakterističnih promjena u betonu glavne grupe korozije su:

- A) Otapanje produkata hidratacije - dolazi do otapanja kalcij hidroksida iz očvrstule cementne paste – veća propusnost i slabljenje strukture betona (djelovanje mekih voda na beton).
- B) Transformacija čvrstih komponenata - djelovanjem kiselina ili soli nastalih od slabih baza i jakih kiselina na cementni kamen dolazi do otapanja cementnog kamena-rahla struktura povećane propusnosti i smanjene čvrstoće (djelovanje mineralnih voda na beton).

CO₂ s vodom tvori karbonatnu kiselinu koja reagira s Ca(OH)₂ u cementnom kamenu stvarajući CaCO₃ ali se i drugi spojevi cementnog kamena razgrađuju:



Smanjenje količine kalcijevog hidroksida u cementnom kamenu uzrokuje smanjenje pH vrijednosti betona, a ono uzrokuje smanjenje pasivne zaštite armature u betonu te time može započeti korozija armature.

- C) Bujanje čvrste faze – dvostrukom izmjenom iona sulfata i vapna nastaje gips, koji veže kristalnu vodu i buja. Gips zbog vezanja kristalne vode bubri ili ako ima dovoljno vode može biti izlužen iz betona.
- D) Alkalno-agregatne reakcije - reakcija agregata i alkalija, koje se nalaze u cementnom

kamenu ili naknadno ulaze u beton iz okoline čime nastaje polupropusna membrana koja propušta alkalije i vodu, a ne propušta vapno – na površini nastaje novo vodeno staklo koje apsorbira vodu i bubri. Nastaju veliki pritisci i dolazi do raspucavanja betona [2].

U hidratiziranom cementnom kamenu ima dovoljno alkalnih oksida i kalcij hidroksida - $\text{pH} > 12$. Ako uslijed karbonatizacije ili djelovanja kiselih otopina pH padne ispod vrijednosti 10, ili ako je količina klorida u pornoj vodi veća od neke vrijednosti, te ako ima dovoljno vlage i kisika, može otpočeti korozija armature. Kloridi povećavaju higroskopnost, pa povećavajući vlažnost, smanjuju električni otpor betona i tako još više povećavaju rizik za koroziju armature. Nakon difuzije klorida, postupno dolazi do procesa razaranja betona- odvajanja i odlamanja betona koja se odvija progresivnije zbog količine nastale hrđe željeza [2].

Beton ima veliku tlačnu čvrstoću (10 do 60 N/mm^2), ali mu je vlačna čvrstoća mnogo manja (iznosi $1/11$ do $1/8$ tlačne čvrstoće). Manja vlačna čvrstoća nadoknađuje se ojačavanjem betona u području trajektorija vlačnih napreznja čeličnom armaturom (armirani beton).

Produkti korozije zauzimaju veći volumen nego čelik (i to čak i do šest puta veći), što dovodi do vlačnih napreznja u betonu te pucanja betona i ljuštenja zaštitnog sloja betona [2].

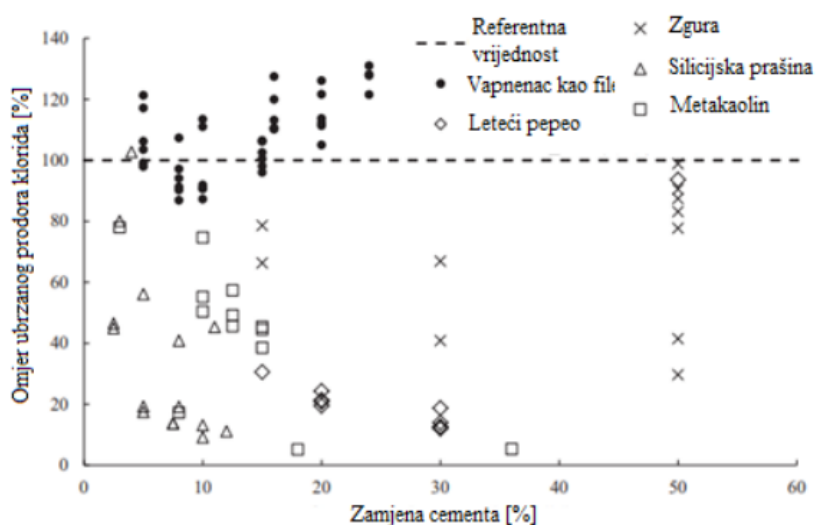
Parametri koji definiraju otpornost betona na prodor klorida na razini cementne paste su: poroznost, parametar povezanosti pora, kao i vodljivost otopine pora. Niske vrijednosti posljednja dva parametra su generalno ključni aspekti visokog otpora sistema cementnih mješavina protiv ulaska klorida. Još neki od važnih faktora koji utječu na difuziju klorida na razini cementne paste su također i vodocementni omjer, skupna vodljivost, otpornost površine, pH vrijednost otopine i dr. [15].

2.2 Utjecaj zamjene cementa na prodor klorida

Dvije su glavne prepreke koje mogu odgoditi pokretanje difuzije klorida:

- 1) Cementna pasta, koja kvalitetom svoje mreže pora upravlja kinetikom prodora klorida kroz materijal
- 2) Pasivni zaštitni sloj čelične armature, kao zaštitni sloj koji onemogućava inicijaciju korozije prvim kloridnim ionima [16].

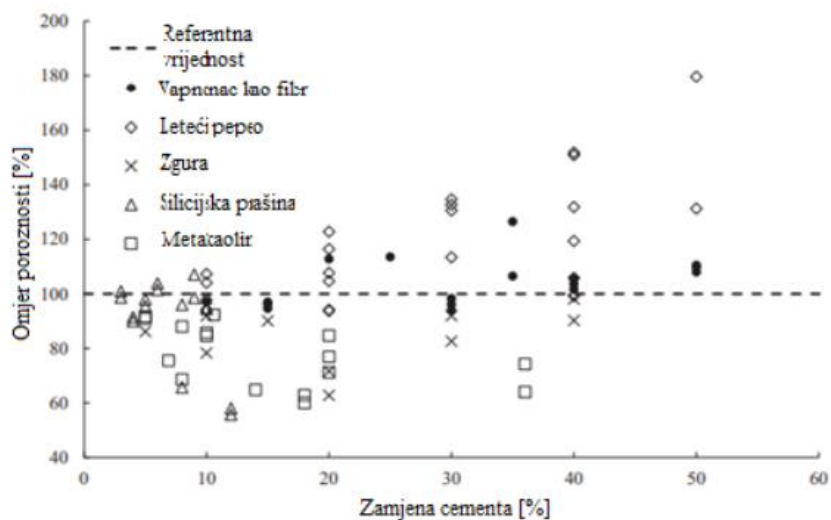
Stopa prodiranja klorida kroz beton pod utjecajem je kapaciteta vezanja klorida betona. Kapacitet vezanja klorida kontrolira se cementnim materijalima koji se koriste u betonu. Uključivanje zamjenskih cementnih materijala utječe na vezanje klorida, iako je egzaktan utjecaj još uvijek nije razjašnjen [17]. Na Slici 10 prikazani su rezultati ispitivanja prodora klorida.



Slika 10 Grafički prikaz rezultata ispitivanja prodora klorida [18]

Optimalna količina vapnenca za zamjenu cementa je 5-15% s minimalnim utjecajem na prodor klorida, dok zamjena letećim pepelom ili glinom primjetno smanjuje prodor tvari. Optimalne količine letećeg pepela su 20-30%, a gline do 35% zamjene dijela cementa.

Jedan od glavnih faktora o kojima ovisi stopa prolaska klorida kroz beton struktura je pora u betonu. Na nju utječu vrsta upotrijebljenog materijala, praksa konstruiranja, kao i starost građevine. Takva pojava pod utjecajem je vodocementnog udjela u betonu, stupnja hidratacije u betonu, kao i pod utjecajem uključivanja zamjenskih cementnih materijala koji služe kako bi podijelili strukturu pora [15]. Utjecaj pojedinog materijala na poroznost strukture prikazan je na Slici 11.



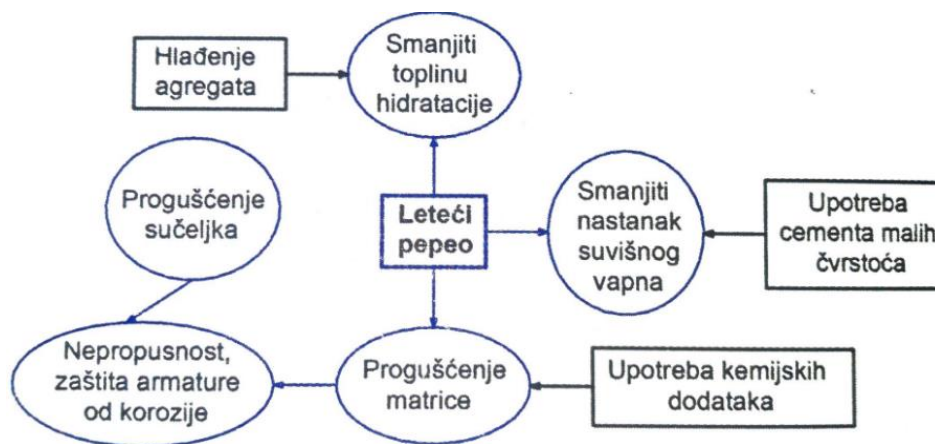
Slika 11 Grafički prikaz rezultata ispitivanja poroznosti [18]

Primjećujemo da se s većom zamjenom cementa postižu veće vrijednosti poroznosti. Kako beton stari, hidratacija se događa u znatnijoj mjeri, te tako struktura pora biva mnogo razvijenija. To se posebno odnosi na beton koji sadrži slabije reaktivne zamjenske materijale u cementu kao što je leteći pepeo koji zahtijeva više vremena za hidrataciju [17].

Neka istraživanja pokazala su da je upotreba vrlo reaktivnog, čistog metakaolina u betonu izloženom maritimnom okolišu utjecala na smanjenje koeficijenta difuzije klorida [3,4]. Takvim istraživanjima došlo je do zaključka da je zamjenom 15% CEM I-a metakaolinom dobivena najveća redukcija koeficijenta difuzije klorida. S druge strane, s 20% i 25% metakaolina, koeficijent difuzije klorida se pokazao isti kao i kod kontrolne skupine betona. Dakle, što je veći udio zamjene stupnja CEM II/A-S metakaolinom, to je koeficijent difuzije klorida niži [16].

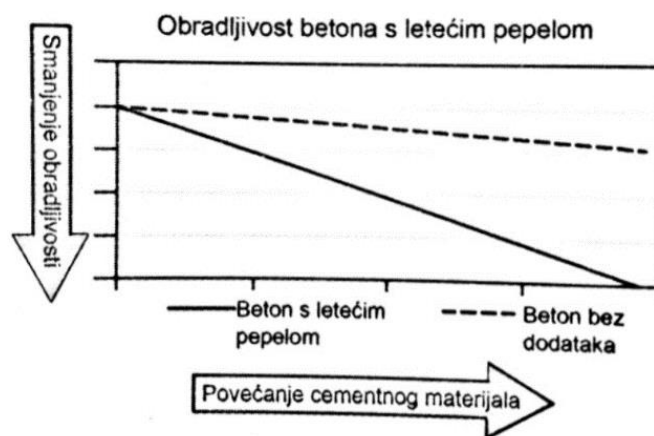
2.2.1 Utjecaj letećeg pepela

Leteći pepeo smanjuje potrebu za vodom u betonu i izdvajanje vode, poboljšava obradljivost, smanjuje propusnost betona i usporava oslobađanje topline hidratacije pa je povoljno upotrebljavati ovaj mineralni dodatak kod masivnih betona (Slika 12).



Slika 12 Djelovanje letećeg pepela na svojstva betona [2]

Smanjenje vodovezivnog omjera betona uporabom letećeg pepela u kombinaciji s kemijskim dodacima rezultira smanjenom povezanošću pora u strukturi betona i s tim u vezi i smanjenom propusnošću (Slika 13), [19].

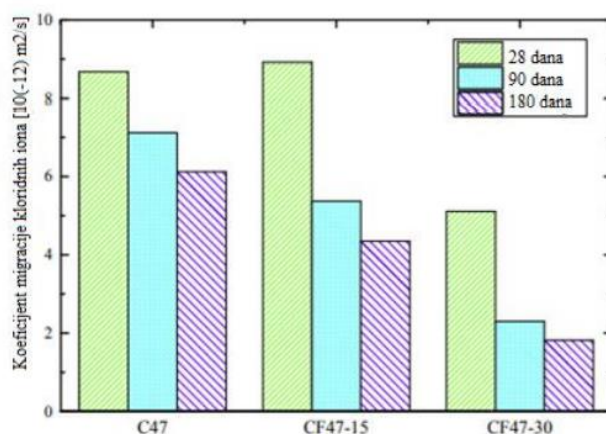


Slika 13 Leteći pepeo u betonu [2]

Smanjena propusnost betona povećava trajnost betona i otpornost betona konstrukcije na razne agresivne utjecaje iz okoliša, kao npr. na smanjenje prodora klorida u morskom okolišu i smanjenje brzine korozije s povećanjem udjela letećeg pepela u betonu [20]. To je i razlog što se betoni s dodatkom letećeg pepela primjenjuju u betonima elemenata mostova kao npr. u ploči i stupovima mosta Sunshine Skyway u zaljevu Tampa [2].

Slični zaključci dobiveni su i u ostalim radovima, prema [21] provedeno je ispitivanje prodora klorida za mješavinu sa 15% zamjene cementa letećim pepelom. Pozitivan utjecaj letećeg pepela

vidljiv je pri ispitivanju 90 i 180 dana kada je prodor manji za približno 30%. Mješavina s 30% letećeg pepela već nakon 28 dana njegovanja ima izrazito smanjen prodor klorida u odnosu na referentnu mješavinu, a vrijednosti nakon 180 dana njegovanja su približno 70% manje od vrijednosti referentne mješavine. Rezultati su prikazani grafički na slici 5. Dobivene rezultate možemo objasniti utjecajem letećeg pepela na hidrataciju mješavine. Pucolanska reakcija je pod utjecajem količine CH u mješavini te je u početku slabijeg intenziteta. Kada je njega produžena na 90 i 180 dana dolazi do pojačanog intenziteta reakcije i poboljšavanja strukture i pozitivnog utjecaja na svojstva betona.



Slika 14 Grafički prikaz rezultata ispitivanja prodora klorida [18]

2.2.2 Utjecaj vapnenca

Utjecaj vapnenca na difuziju klorida u cementnoj pasti razmotrit ćemo kroz nekoliko zaključaka znanstvenih radova.

U jednom od njih dokazano je da dodatak vapnenca cementu nema štetan utjecaj na difuziju iona klorida, točnije- na koeficijent difuzije klorida cementne paste.

Prema istraživanju, dodaci vapnenca mogu biti dodani u mješavine bez ikakvih štetnih utjecaja na njihovu otpornost na penetraciju klorida [22].

Nadalje, u nekim drugim istraživanjima ta hipoteza je odbačena i zaključak koji je proizašao iz njih govori suprotno: "Kad je udio zamjene prahom vapnenca u cementnoj pasti relativno visok, otpornost na penetraciju kloridnih iona smanjuje se. Odnosno, s povećanjem vapnenca u prahu, svojstva betona postaju osjetljivija na početno vrijeme čuvanja vlažnosti- smanjujući to vrijeme uzrokuje se značajno pogoršanje u otpornosti cementne paste na prodor kloridnih iona." [23].

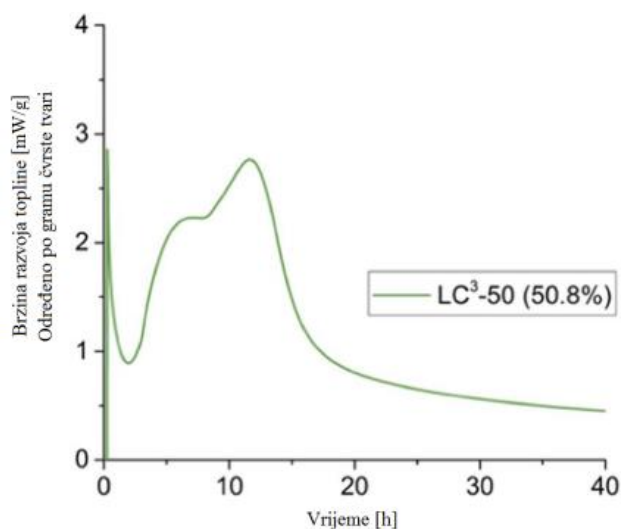
Dodavanjem više od 10 % vapnenca u cement povećava se poroznost te kasnije uzrokuje lošija mehanička i svojstva trajnosti [24].

2.2.3 Utjecaj gline

U jednom istraživanju proučena su svojstva kaolinitne gline za poboljšavanje otpornosti betonskih konstrukcija na difuziju klorida. Rezultati istraživanja pokazali su da dodatak kaolinitne gline poboljšava distribuciju mikro veličine pora u cementnoj pasti, a redukcija dijametra ograničava inicijaciju prodora klorida. Uočeno je da cementna pasta s glinom ima manji koeficijent difuzije klorida uspoređeno s kontrolnom mješavinom koja je bez gline. Koeficijent difuzije klorida u cementu eksponencijalno se smanjuje s dodatkom gline [25].

2.2.4 Utjecaj gline + vapnenac (LC3)

Posljednjih nekoliko godina vapnenac se počeo koristiti kao djelomična zaštita za obični Portland cement. Kako bi se potaknula reaktivnost vapnenca treba postojati reaktivni materijal bogat silicijem i aluminijem kao što je kalcinirana glina. Takva kombinacija materijala sa cementom naziva se LC3 - limestone calcined clay cements. U zemljama sa razvijenom keramičkom industrijom skladište se velike količine gline koje ne zadovoljavaju zahtjevima industrije. Takve zalihe mogu se primijeniti u cementnoj industriji što znači da kvaliteta i dostupnost kaolinitne gline ne predstavljaju problem u proizvodnji LC3 materijala. Postupak pripreme i miješanja LC3 je vrlo važan jer kalcinirana glina ima sitnije zrno u odnosu na klinker te nepravilno miješanje komponenata može uzrokovati veće potrebe za vodom ili potrebu za dodatkom superplastifikatora. Da se ne bi pojavili ovakvi problemi, potrebno je prvo usitniti klinker, zatim ga dodati kalciniranoj glini i vapnencu. Obzirom da kalcinirana glina sadrži reaktivnu glinicu važno je da je mješavina pravilno sulfatirana. Razina sulfata u mješavini provjerava se izotermalnom kalorimetrijom. Izotermalnom kalorimetrijom se mjeri toplina koja se ispušta ili troši tijekom bimolekularne reakcije. Ukoliko je mješavina pravilno sulfatirana, prvo je vidljiva reakcija silikata, a tek onda glinice, (Slika 15) [18].



Slika 15 Grafički prikaz pravilno sulfatiranog LC3 cementa [18]

U Wilsonovom istraživanju o prodiru klorida kroz cementnu pastu posljednja mješavina koja je korištena je cementna pasta s kalciniranom glinom s 50% Portland cementnog klinkera (LC3-50).

Otopina pora LC3-50 sustava ima mnogo niži sadržaj alkalnih i hidroksilnih sastojaka, odnosno manju vodljivost u usporedbi s ostalim mješavinama koje su korištene. Niža vodljivost otopine pora generalno vodi ka nižem koeficijentu difuzije klorida, a među svim testiranim mješavinama LC3-50 sistemi se izdvajaju po tom što dosežu brzo najniže vrijednosti koeficijenta difuzije klorida D_{eff} . [15]. Betoni koji sadrže LC3 kalciniranu glinu mogu se smatrati idealnim za razna primijenjena okruženja, a posebno za maritimni okoliš [26].

2.2.5. Utjecaj morskog okoliša na difuziju klorida u betonu

Od svih razreda izloženosti okoliša, unutar kojih se beton može nalaziti, najagresivniji je morski okoliš. Unutar takvog okoliša beton je pod utjecajem različitih fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa između klorida i vegetacije mora s mineralima cementa. Kada je riječ o kemijskim mehanizmima degradacije, u fokus dolazi problem difuzije klorida u cementnoj pasti.

Kemijski sastav morske vode koja sadržava velike količine otopljenih soli, kisika, ugljičnog dioksida te sulfata, glavni je razlog agresivnog djelovanja morskog okoliša. Morska voda u prosjeku sadržava od 3.5% do 4% otopljenih soli. Primjer sastava soli u morskoj vodi prikazuje Tablica 6.

Tablica 6 Sastav morske soli [27]

Vrsta soli	NaCl	MgCl	MgSO ₄	CaSO ₄	KCl	Ostalo
Udio (%)	77,1	8,8	8,4	2,3	2,5	0,9

Vidljivo je da prevladava natrijev klorid. On ne reagira kemijski sa betonom uronjenim u vodu. Nadalje prema sadržaju sulfata, morska voda trebala bi izazivati najjaču sulfatnu koroziju betona, ali zbog prisustva drugih soli ona je znatno usporen proces. Korozija betona, koja je izazvana ionima magnezija, sulfatnim ionima i kiselinama, može se odvijati jedino ako su ispunjeni uvjeti kao što su prisustvo vode ili vlage, te prisustvo tvari otopljenih u vodi, koje kemijski reagiraju s betonom. Jadranska obala predstavlja izuzetno agresivan morski okoliš, posebno na lokacijama armiranobetonskih lučkih mostova velikih raspona kao što su Krčki most, Paški most i Maslenički most. Jadransko more pruža kombinaciju fenomena koji utječu na konstrukcije a to su relativno visok salinitet (38 ‰), jaka bura koja podiže morsku pjenu i nanosi kloride na konstrukcijske elemente, visoke ljetne temperature od 37°C ubrzavaju prodor klorida u beton, te prosječna godišnja vlažnost zraka od 71% koja je pogodna za koroziju čelika u betonu. Kemijsko djelovanje morske vode na beton kombinacija je više oblika korozije betona.

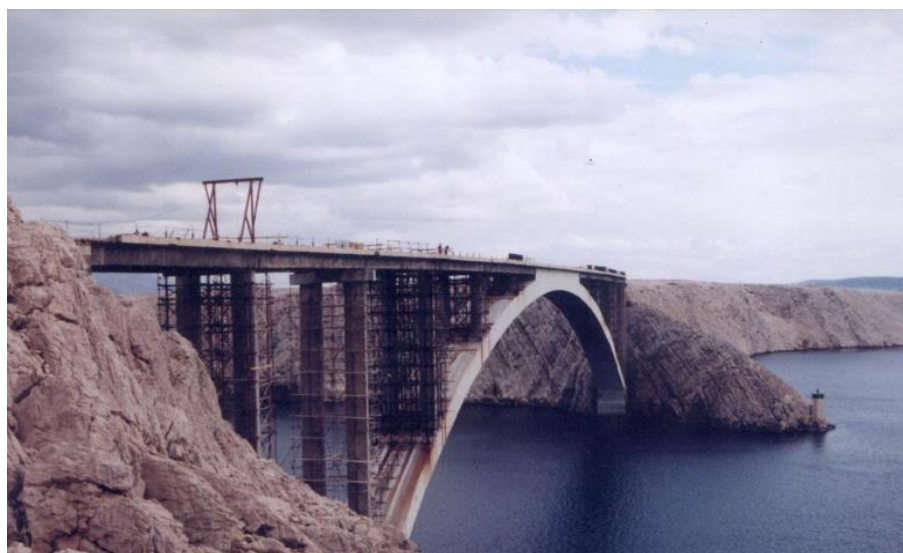
Korozija je slučaj koji može nastupiti ovisno o faktorima poput brzine kretanja vode uz beton i u njegovim porama te o utjecaju zraka. S obzirom na takve faktore, moguća su dva slučaja pojave korozije betona, a to su kada je beton uronjen u more i kada se beton nalazi iznad površine mora. Kada je beton uronjen u more, moguća su dva oblika korozije. Zbog prisustva magnezijevog i kalcijevog sulfata moguć je nastanak oblika sulfatne korozije, ali zbog veće koncentracije natrijevog klorida NaCl zbog koje nije moguće stvaranje novih spojeva, proces sulfatne korozije je usporen, što za posljedicu ima stvaranje nedovoljne količine kristala novih spojeva koji bi stvorili kristalizacijski pritisak zbog kojeg bi došlo do razaranja betona. U konačnici proces se, postepenim usporavanjem, zaustavlja. Zbog činjenice da je vapno brže topljivo u morskoj vodi nego slatkoj, moguća je pojava jake korozije izluživanja. No proces popunjavanja pora je brži, a time korozija sporiji proces, te se i ona u konačnici zaustavlja. Kada je beton iznad površine mora, gibanje vode uz površine betona uzrokuju plima i oseka, te zapljuskivanje valova. Takve pojave predstavljaju naizmjeničnu promjenu pritiska vode na beton, naizmjenično ulaženje i izlaženje vode iz kapilarnih pora, te naizmjenično vlaženje i sušenje. Pri takvim procesima dolazi do izluživanja

vapna iz betona, čime se povećava volumna koncentracija kapilarnih pora što olakšava pristup solima u beton i daljnji razvoj sulfatne korozije. Na beton iznad nivoa površine mora djeluje kišnica koja sadržava ugljični dioksid koji izaziva karbonatnu koroziju i karbonizaciju betona.

U armiranobetonskoj konstrukciji koja je izložena utjecajima iz morskog okoliša, dva su osnovna uzročnika korozije armature u betonu:

1. Smanjivanje pH razine betona zbog reakcije cementnog hidroksida i ugljičnog dioksida CO_2 , pri čemu nastaje karbonizacija koja razara pasivnu zaštitu oko armaturnog čelika
 2. Penetracija klorida u porama oko armature; dovoljna visoka koncentracija iona klora koja može destabilizirati pasivizirajući film, iako pH vrijednost porne vode ostaje nepromijenjena.
- Oba procesa imat će jači utjecaj ako su prisutne pukotine od naprezanja konstrukcije [27].

Na Slici 16 prikazan je problem korozije armature u maritimnom okolišu mosta koji spaja otog Pag s kopnom, a na Slici 17 rješenje problema korozije upotrebom letećeg pepela u elementima mosta Sunshine Skyway u zaljevu Tampa, koji povezuje St. Petersburg i Terra Ceia-u na Floridi [2].



Slika 16 Problem korozije armature u maritimnom okolišu, Paški most [2]



Slika 17 Rješenje korozije armature u maritimnom okolišu, Skyway bridge [2]

3 CILJEVI I HIPOTEZA RADA

Jedan od najvećih problema vezanih za trajnost armiranobetonskih konstrukcija, a osobito mostova u maritimnom okolišu predstavlja opasnost od korozije armature. Uslijed kemijskih procesa između klorida i vegetacije mora s mineralima cementa dolazi do korozije armature, a takvi procesi su štetni jer, uzrokujući oštećenja strukture betona i koroziju armature, umanjuju trajnost betonske konstrukcije [27]. Kako bi se istražila važnost matrice cementa, u fokus su došle metode kojima se prodor klorida ispituje upravo na razini cementne paste.

Cilj rada je uspostaviti na Građevinskom fakultetu metodu za određivanje koeficijenta difuzije cementne paste te istu validirati kroz usporedbu rezultata na istim mješavinama morta. Također, kako bi se doprinijelo razumijevanju presudnih parametara matrice koji definiraju otpornost betona na prodor klorida, rezultate dobivene na cementnoj pasti potrebno je povezati s parametrima strukture pora cementne matrice.

Specifični ciljevi rada su:

- a) Provesti metodu određivanja koeficijenta difuzije klorida na razini cementne paste te usporediti dobivene rezultate s rezultatima migracije i difuzije na mortu.
- b) Usporediti rezultate koeficijenta difuzije na razini cementne paste i parametara poroznosti dobivenih živinom porozimetrijom.
- c) Utvrditi korelaciju između koeficijenta difuzije klorida i kemijskih svojstava na razini cementne paste.

Na temelju općeg cilja i specifičnih ciljeva rada postavljene su hipoteze:

- I. Ispitivanjem efektivnog koeficijenta difuzije na razini cementne paste može se predvidjeti ponašanje svojstava na razini morta.
- II. Koeficijent difuzije klorida mjeren na razini cementne paste bit će manji za kompozitne mješavine s dodacima gline i letećeg pepela.
- III. Struktura pora i kemijski sastav mineralnih dodataka u cementnoj mješavini utječu na ponašanje koeficijenta difuzije klorida dobivenog na razini cementne paste.

4 EKSPERIMENTALNI DIO RADA

4.1 Plan eksperimentalnog dijela rada

Pri određivanju koeficijenta difuzije klorida prednost je dana metodi mini migracije-kako bi se otkrili mehanizmi prodora klorida kroz cementnu pastu. Za ispitivanje je korišteno je sedam mješavina. Priprema za eksperimentalni dio rada obavljena je dijelom u laboratoriju Građevinskog fakulteta, Kačićeva 26, a ostatak rada nastavljen je i završen u laboratoriju Građevinskog fakulteta na lokaciji Sveti duh 129, u Zagrebu. Ispitivanje je trajalo oko mjesec i pol dana, uključujući pripremu, titraciju i mjerenje klorida.

Promatrano je sedam cementnih mješavina, koje su pripremljene za ispitivanje u dvije faze. U prvoj fazi pripreme uzorci su oblikovani brušenjem brusilicom i ispolirani uređajem za ispitivanje habanja po Böhmeu. Oblikovani su u diskove promjera 33-34 mm i debljine u rasponu 5-10 mm. U drugoj fazi pripreme za ispitivanje uzorci su oblijepljeni trakom po obodu diska, te postavljeni u uređaj za vakumiranje 48h u 0.3M otopini NaOH. U međuvremenu su pripremljene otopine 0.5M NaCl i 0.3M NaOH, te standardna otopina 0.1M NaCl. Nakon vakuumiranja, uzorci su umetnuti i fiksirani u gumeni kalup uređaja za ispitivanje difuzije klorida, te se uređaj dijagonalno vijčano fiksirao. Kada je uređaj jednom postavljen i fiksiran, u rezervoare se ulijevaju prethodno pripremljene otopine, uzvodni rezervoar puni se mješavinom 0.3M NaOH i 0.5M NaCl, dok se nizvodni rezervoar puni 0.3M NaOH otopinom, koja sprječava ispiranje lužina. Uređaj za difuziju spaja se paralelnim spojem na izvor struje, a napon se drži konstantnim za vrijeme cijelog ispitivanja kako bi kloridi prisilno prošli kroz cementnu pastu prema nizvodnom rezervoaru. Da bi se odredio konačni parametar difuzije klorida, radi se uzorkovanje svaka 2-3 dana, ekstrahiranjem otopine iz nizvodnog rezervoara, te vraćanjem iste količine standardne otopine u isti rezervoar te titracija s 0.05M AgNO₃. Koeficijent difuzije klorida određuje se na temelju dobivenih rezultata titracija. Hodogram prikazan na Slici 18 eksperimentalnog dijela rada prikazuje kronološki slijed odvijanja ispitivanja.

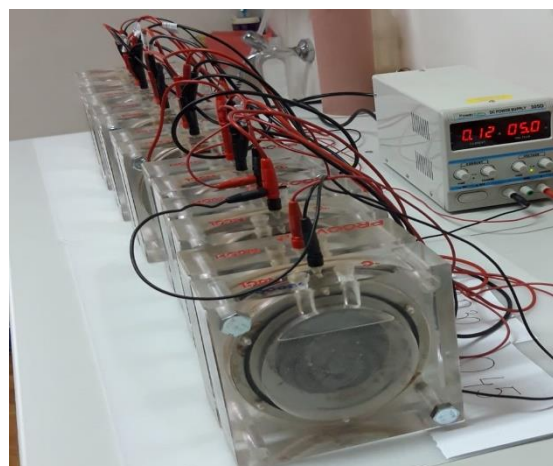
PRIPREMA UZORAKA

- ✓ oblikovanje, piljenje i brušenje u diskove
- ✓ označavanje uzorka i obljepljivanje trakom na obodu diska
- ✓ vakumiranje na 48h



POSTAVLJANJE ISPITIVANJA

- ✓ priprema otopina 0.5 M NaCl, 0.3 M NaOH i 0.1 M NaCl
- ✓ utiskivanje uzoraka u gumeni kalup, fiksiranje i punjenje rezervoara otopinama
- ✓ priključivanje rezervoara paralelnim spojem na izvor struje – početak ispitivanja



PRAĆENJE

- ✓ uzorkovanje svaka 2-3 dana i titracija s 0.05 M AgNO₃
- ✓ izrada profila klorida u vremenu

PRORAČUN

- ✓ proračun koeficijenta difuzije klorida D_{eff} prema Fickovom zakonu



Slika 18 Hodogram eksperimentalnog dijela rada

4.2 Materijali i mješavine

Za pripremu mješavina korišteni su cement te lokalno dostupni alternativni mineralni dodatci. Kao referentni materijal korišten je cement CEM I 45.2 R s udjelom 95-100% portland cementnog klinkera, proizvođača CEMEX Hrvatska d.d. Leteći pepeo prikupljen je kao nusproizvod termoelektrane Elektroprivrede iz Bosne i Hercegovine. Vapnenac je prikupljen kao otpadno kameno brašno iz firme Arkada, kamenolom Zvečaj, Hrvatska. Gline su prikupljene iz Hrvatske, glina CM iz Cerje Tužno Maruševac, a glina NC iz Našica. Kemijski sastav korištenih materijala dan je u Tablici 7.

Tablica 7 Kemijska analiza dodataka

Oksidi	Maseni udio, %				
	Cement, CEM	Leteći pepeo, FA	Vapnenac, LS	Glina, CM	Glina, NC
Na ₂ O	0,2	0,26	< 0,010	1,26	1,26
K ₂ O	0,48	1,51	0,15	2,52	2,52
CaO	63,19	11,52	71,59	2,57	2,57
MgO	0,85	2,78	1,69	2,34	2,34
Al ₂ O ₃	4,21	19,11	4,32	19,53	19,53
Fe ₂ O ₃	2,85	9,05	1,43	6,80	6,80
SiO ₂	19,51	53,28	20,21	63,70	63,70
SO ₃	2,3	1,48	0,08	0,12	0,12

U ovom radu za ispitivanje je korišteno sedam mješavina, njihov opis je dan u Tablici 8.

Tablica 8 Popis i oznake mješavina

Oznaka mješavine	Sastav mješavine	Opis
OPC	Obični Portland Cement (OPC)	CEM Cement s najvećim udjelom klinkera i najvećom emisijom CO ₂ [28]
FA30	mješavina s 30% zamjene letećim pepelom	Leteći pepeo - Elektroprivreda, Bosna i Hercegovina Nusproizvod sagorijevanja ugljena u termoelektranama. Leteći pepeo smanjuje propusnost vode i plinova u betonu, što se pripisuje činjenici njegova rafiniranja u strukturi pora [29]
FA30LS15	mješavina s 30% zamjene letećim pepelom i 15% vapnencem	Leteći pepeo - Elektroprivreda, Bosna i Hercegovina , kameno brašno - Arkada, Hrvatska Vapnenac se koristi kako bi se povećala čvrstoća, te reakcija s aluminatima u pucolanskim dodatcima, često u sastavu miješanih veziva [30]
CM30	mješavina s 30% gline	Glina - Maruševac - Cerje Tužno Glina sa srednjim udjelom kaolinita. Prema brojnim istraživanjima kalcinirana glina može smanjiti prodor iona klorida u beton [15]
CM30LS15	mješavina s 30% gline i 15% vapnenca	Glina - Maruševac - Cerje Tužno i kameno brašno - Arkada, d.o.o., Hrvatska Očekuje se sličan učinak vapnenca kao kod letećeg pepela
NC130LS15	mješavina s 30% nano-gline i 15% vapnenca	Našice - Našicecement d.d. Glina sa srednjim udjelom kaolinita
Q45	mješavina s 45% kvarca	Mljeveni standardni pijesak Smatra se da je kemijski inertan pri normalnoj sobnoj temperaturi, te se koristi kao inertna referenca [31]

4.3 Metoda ispitivanja

Predloženi pristup mini migracije fokusira se na mjerenje stabilnog stanja procesa u zasićenoj cementnoj pasti kako bi otklonio složenost efekata makro razmjera u njoj i vezivanja klorida. Prefiks ‘mini’ odnosi se na količinu cementne paste i veličinu uzoraka, u usporedbi sa standardnim dimenzijama korištenim za ispitivanja. Glavna razlika s obzirom na NT Build test je da su vrijednosti difuzije u uvjetima stabilnog stanja.

4.3.1 Priprema uzoraka

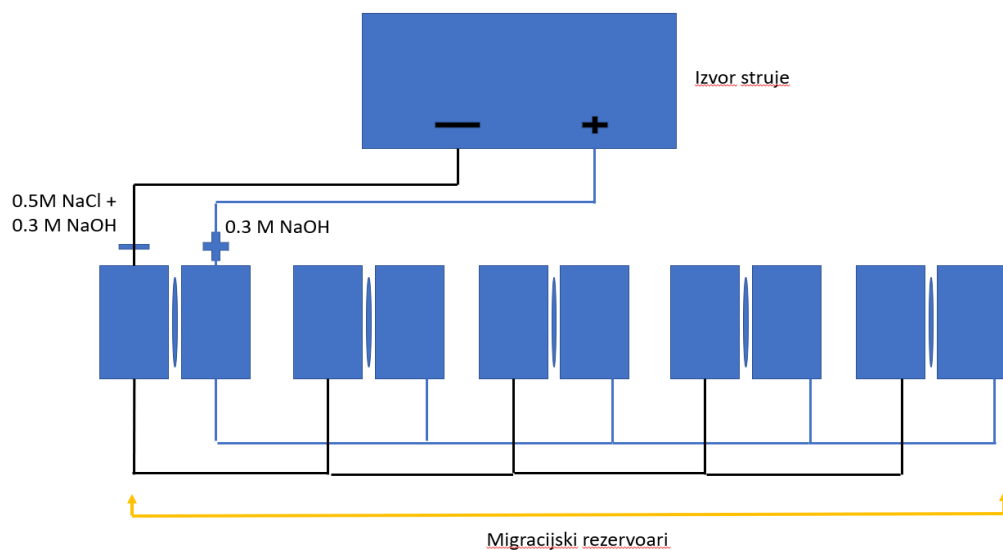
Postupak testa mini migracije započinje pripremom ispiljenih i izbrušenih uzoraka, koji su oblikovani kao diskovi promjera 34 mm i debljine 5-10 mm, Slika 19. Paralelno su pripremljene otopine 0.3M NaOH, 0.5M NaCl. Uzorci su označeni i oblijepljeni ljepilom-kako bi se spriječilo oštećivanje pri umetanju u gumeni kalup uređaja za difuziju i onemogućila propusnost na obodu. Kako bi se otklonili mjehurići ‘zarobljenog’ zraka u uzorcima, ostavljeni su 48h u otopini 0.3M NaOH pod vakuumom. Svi uzorci rađeni su s vodocementnim omjerom v/c vrijednosti 0.5 i starosti su 90 dana.



Slika 19 Uzorci cementnih mješavina nakon vakumiranja

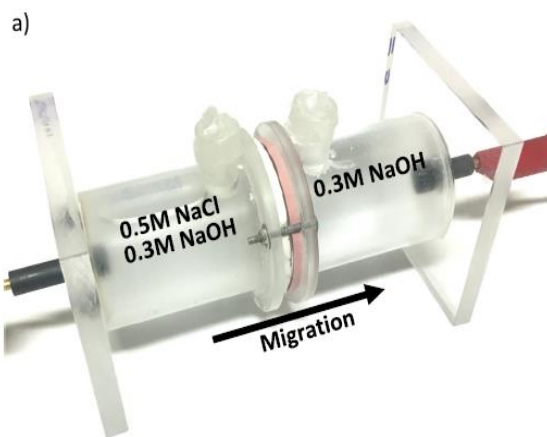
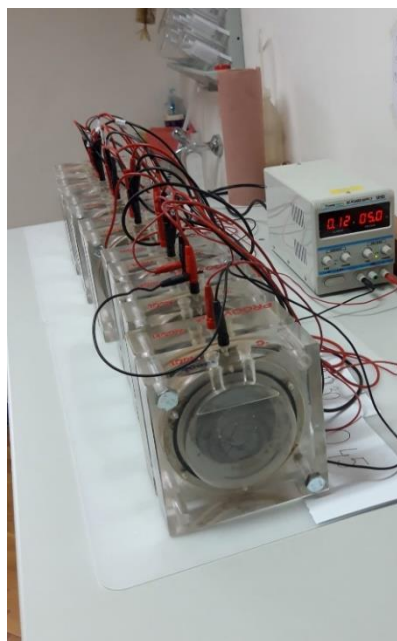
4.3.2 Postavke ispitivanja

Nakon kondicioniranja mješavina, uzorci se trebaju čvrsto umetnuti u gumeni otvor migracijskog uređaja. Trebaju biti dovoljno fiksirani kako bi se spriječila infiltracija otopine iz jednog u drugi rezervoar. Nakon fiksiranja uređaja, prvi-uzvodni rezervoar se puni s 0.5M NaCl i 0.3M NaOH otopinom, a drugi-nizvodni puni se s 0.3M NaOH otopinom. Tada se može reći da su uzorci spremni za testiranje. Uređaj se povezuje s paralelnim spojem na izvor struje kako bi napon koji dolazi do svakog uzorka bio konstantan. Shematski prikaz opisanog postupka paralelnog spoja prikazan je na Slici 20.



Slika 20 Shematski prikaz paralelnog spoja s uređajem za difuziju klorida

Nakon fiksiranja kablova kao na prikazanoj shemi, uključuje se voltaža od 5 V i provjerava se struja, koja treba biti između vrijednosti 10 mA i 20 mA,



Slika 21 Uređaji za difuziju klorida

4.3.3 Uzimanje uzoraka i titracija

U fazi pripreme za uzimanje uzoraka potrebno je pripremiti 0.1 M NaCl otopinu. To je standardna otopina kojom se volumen u rezervoaru održava konstantnim. Protok klorida kroz uzorak mjeren je uzorkovanjem nizvodnog rezervoara svaka 2-3 dana na sljedeći način: pažljivo se ekstrahira 5 ml otopine iz rezervoara u označenu posudicu s datumom i nazivom uzorka te se injektira 5 ml standardne otopine u isti rezervoar radi očuvanja konstantnog volumena. Nakon toga slijedi titracija ekstrahiranog uzorka s 0.05M AgNO₃ i bilježe se količine klorida iz kojih se dobiju vrijednosti koje se unose u graf- računa se tok klorida (J_{flux}) i koeficijent difuzije klorida na osnovu jednadžbi:

$$D_{\text{eff}} = \frac{J}{c_{\text{up}}} \frac{RT}{F} \frac{l}{\Delta E}$$

$$J = \frac{\dot{m}_{\text{Cl}^-}}{M_{\text{Cl}^-} \cdot A}$$

D_{eff} – efektivni koeficijent difuzije klorida, m²/s

J - tok klorida kroz uzorak, mol/m²s

C_{up} - koncentracija klorida u uzvodnom rezervoaru, mol/m³

R - univerzalna plinska konstanta, $R = 8.314472(15) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T - temperatura u Kelvinima

F - Faradayeva konstanta, $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$

l – debljina uzorka, m

ΔE - pad napona na razini uzorka, V

\dot{m}_{Cl^-} - masa klorida u nizvodnom rezervoaru kao funkcija vremena, g/s

M_{Cl^-} - molarna masa iona klora, g/mol

A - površina uzorka, m² [15]

4.3.4. Statističke metode

Rezultati provedenog istraživanja na razini cementne paste obrađeni su statističkim metodama linearne regresije i Spearmanovim koeficijentom korelacije.

Povezanost između dobivenih vrijednosti koeficijenata difuzije na razine cementne paste testom mini migracije i parametara pora dobivenih živinom porozimetrijom ispitana je Spearmanovim koeficijentom korelacije.

U grafovima su prikazani svi parovi točaka vrijednosti mase klorida i vremena prodora, a između onih točaka koje pokazuju linearnost postavlja se pravac. Nagib tog pravca pokazuje u kojem dijelu je gibanje klorida postalo stacionarno.

Spearmanov koeficijent korelacije koristi se kao neparametarska alternativa kod malog uzorka u kojoj se stvarni podaci zamjenjuju svojim rangovima i najpoznatija je mjera korelacije ranga između dvije varijable. Mjeri razinu povezanosti između sortiranih varijabli i kao rezultat daje približnu vrijednost koeficijenta korelacije koji se tretira kao njegova dovoljno dobra aproksimacija. Također, Spearmanov koeficijent korelacije ne zahtijeva linearnu povezanost između varijabli, nego samo monotonu povezanost, a naziva se još i koeficijent korelacije ranga.

Promatranjem dvodimenzionalne varijable kao uređenog para dviju varijabli: (X, Y) i tabličnim prikazom podataka mjerenja tih varijabli, može se donijeti zaključak o potencijalnoj zavisnosti varijabli X i Y .

Jedan od načina mjerenja zavisnosti dviju varijabli je preko koeficijenta korelacije. Spearmanov koeficijent korelacije opaženih vrijednosti (x_i, y_i) , $i = 1, 2, \dots, n$, definira se kao Pearsonov koeficijent korelacije na njihovim rangovima. Opažene vrijednosti (podatke) rangiramo odvojeno tako da za svaki set podataka najveća vrijednost ima rang n , a najmanja vrijednost ima rang 1 (gdje je n veličina uzorka). Lako se dobije da se koeficijent korelacije može izračunati kao:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)}$$

gdje je d_i razlika između rangova od x_i i y_i .

Vrijednosti Spearmanovog koeficijenta korelacije kreću se u rasponu $-1 \leq r_s \leq 1$ [32]. Pozitivan koeficijent korelaciji znači da se varijable kreću u istom smjeru (kad raste jedna, raste i druga), dok negativan koeficijent korelacije znači da se varijable kreću u suprotnim smjerovima (kad jedna raste, druga pada).

Jačina korelacije okvirno je dana vrijednostima u Tablici 9 [33].

Tablica 9 Jačina korelacije [33]

Spearmanov koeficijent korelacije	Jačina korelacije
$ r_s = 0$	nema korelacije
$0 < r_s < 0,5$	slaba korelacija
$0,5 < r_s < 0,8$	srednje jaka korelacija
$0,8 < r_s < 1$	jaka korelacija
$ r_s = 1$	potpuna korelacija

Kako bi se bolje razumjela ovisnost prodora mase klorida o vremenu uzorkovanja, linearnom regresijskom analizom ispitan je i grafički prikazan odnos mase klorida u gramima o vremenu u danima.

Regresijska analiza statistički je proces analize odnosa dviju ili više varijabli. Za razliku od Pearsonovog koeficijenta korelacije gdje se varijable X i Y tretiraju “ravnopravno” – simetrično, u regresijskoj analizi pretpostavlja se odnos između varijabli, tj. varijable se dijele na zavisnu varijablu i jednu ili više nezavisnih varijabli. Pod takvom pretpostavkom, regresijska analiza pomaže razumjeti kako se mijenja vrijednost zavisne varijable pri promijeni bilo koje od nezavisnih varijabli. Korišten je model jednostavne regresije u kojoj se pretpostavlja povezanost između zavisne varijable Y i jedne nezavisne varijable X . Za prikaz rezultata regresijske analize prikladno je koristiti dijagram raspršenja. Nakon postavljanja modela i procjene parametara, postavlja se pitanje adekvatnosti modela, tj. njegove sposobnosti da na temelju nezavisne varijable X objasni kretanje zavisne varijable Y . U svrhu određivanja reprezentativnosti modela najčešće se koristi koeficijent determinacije:

$$r_{xy}^2 = \frac{S_{xy}^2}{S_{xx} \cdot S_{yy}},$$

gdje je

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2, \quad S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_n)^2, \quad S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n) \cdot (y_i - \bar{y}_n).$$

U gornjim izrazima s x_i i y_i , $i = 1, 2, \dots, n$, su označene opažene vrijednosti varijabli X i Y , a \bar{x}_n i \bar{y}_n označavaju njihove srednje vrijednosti.

Vrijednosti koeficijenta determinacije kreću se u granicama $0 \leq r_{xy}^2 \leq 1$. Što je r_{xy}^2 bliži 1, to je model reprezentativniji [34].

5 REZULTATI

5.1 Koeficijenti difuzije dobiveni testom mini migracije

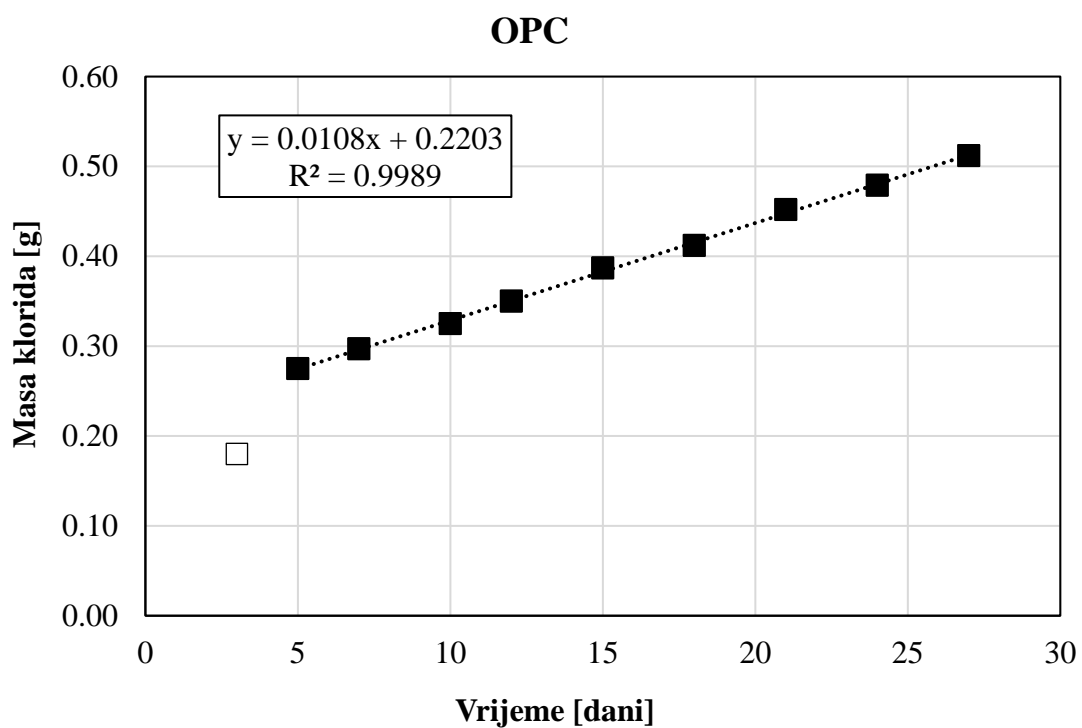
Difuzija klorida na razini cementne paste ispitana je testom mini migracije. Postupkom titracije zabilježene su mase klorida iz kojih se dobivaju podaci za računanje koeficijenata difuzije klorida, D_{eff} . Mjerenje se provodi nakon 3, 5, 7, 10, 12, 15, 18, 21, 24 i 27 dana. Rezultati titracija klorida prikazani su u Tablici 10, a dobivene vrijednosti koeficijenata difuzije u Tablici 11. Dobivene vrijednosti prikazane su grafičkim postupkom linearne regresije kao ovisnost vremena u danima i mase klorida u gramima.

Tablica 10 Masa klorida nakon titracije

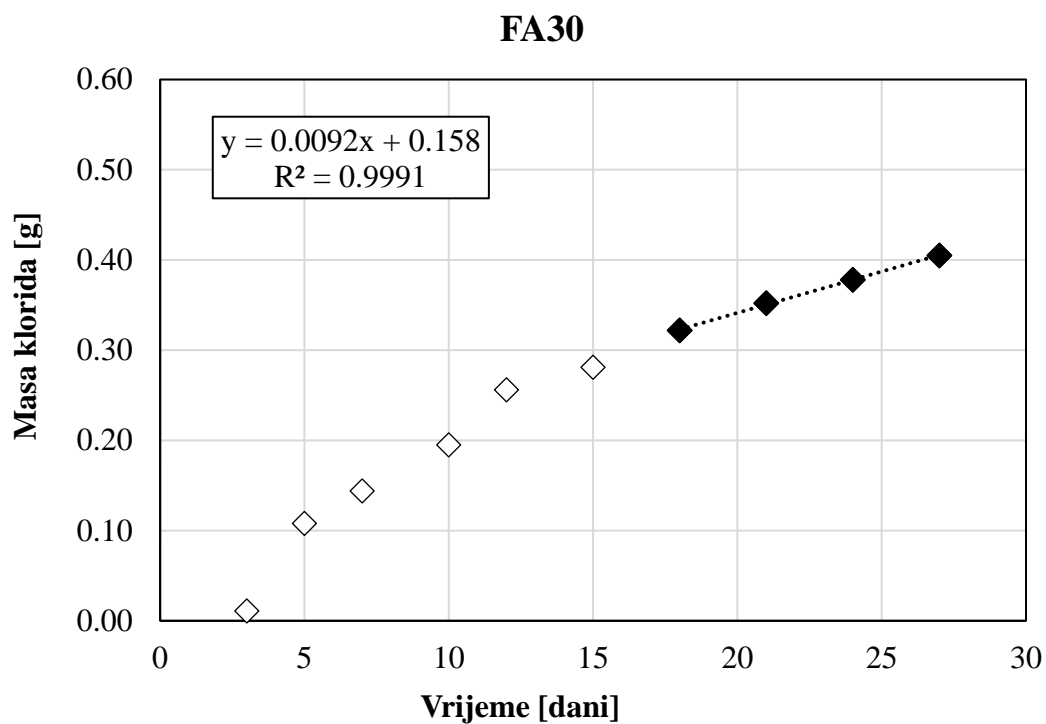
Masa klorida, g							
Vrijeme [dani]	OPC	FA30	FA30LS1 5	CM30	CM30LS 15	NC1CC3 0LS15	Q45
3	0,18	0,01	0,01	0,35	0,12	0,11	0,34
5	0,28	0,11	0,04	0,39	0,29	0,25	0,40
7	0,30	0,14	0,10	0,42	0,31	0,29	0,45
10	0,33	0,20	0,15	0,45	0,35	0,30	0,50
12	0,35	0,26	0,19	0,48	0,37	0,31	0,53
15	0,39	0,28	0,22	0,51	0,40	0,33	0,59
18	0,41	0,32	0,28	0,53	0,42	0,34	0,60
21	0,45	0,35	0,30	0,56	0,45	0,36	0,61
24	0,48	0,38	0,31	0,58	0,49	0,38	0,61
27	0,51	0,41	0,34	0,61	0,51	0,40	0,62

Tablica 11 Koeficijenti difuzije mješavina, D_{eff}

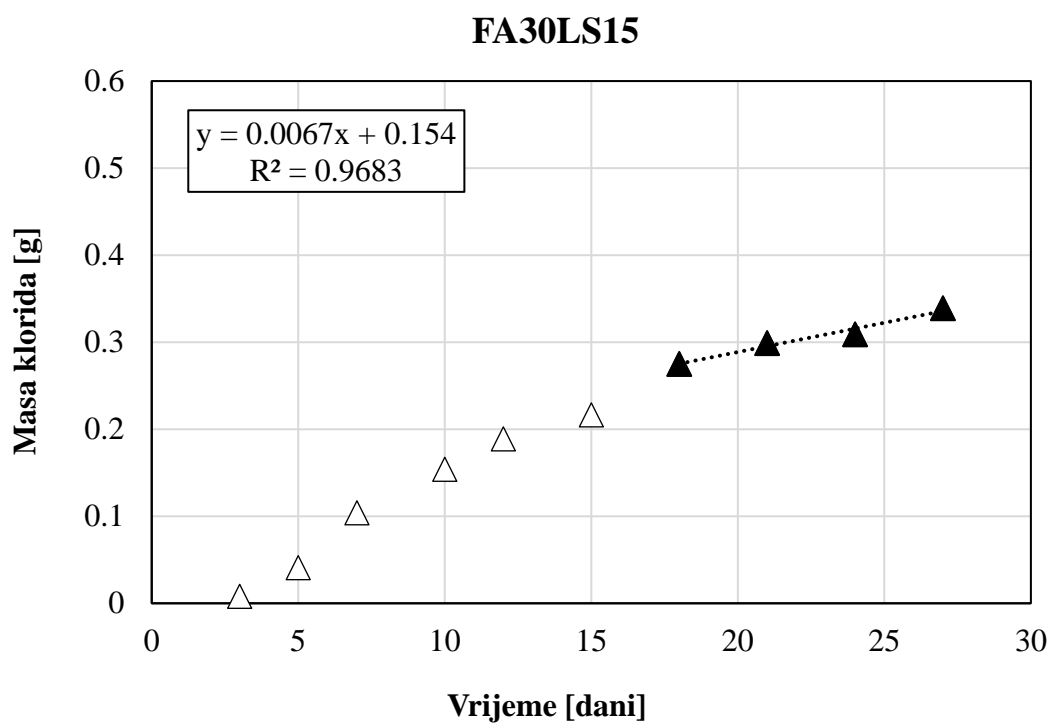
Mješavina	Starost mješavina uzoraka, dan	Koeficijent difuzije u cementnoj pasti, $D_{eff} \cdot$ $10^{12}, m^2/s$
OPC	90	0,27
FA30	90	0,23
FA30LS15	90	0,19
CM30	90	0,21
CM30LS15	90	0,26
NC1CC30LS15	90	0,24
Q45	90	0,66



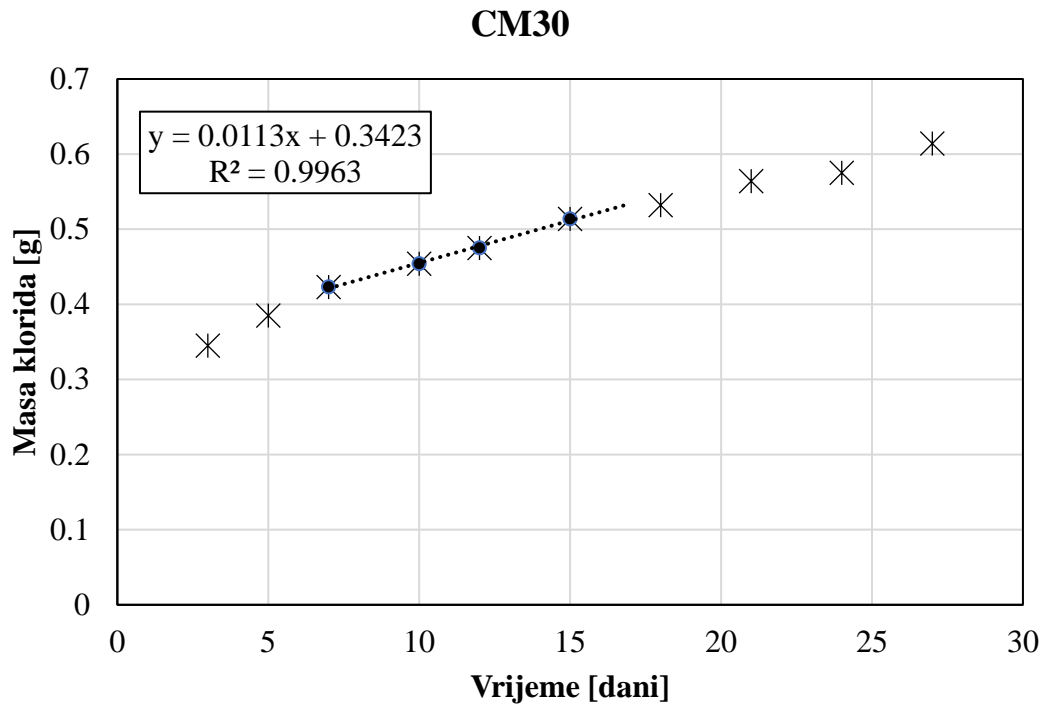
Slika 22 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, OPC



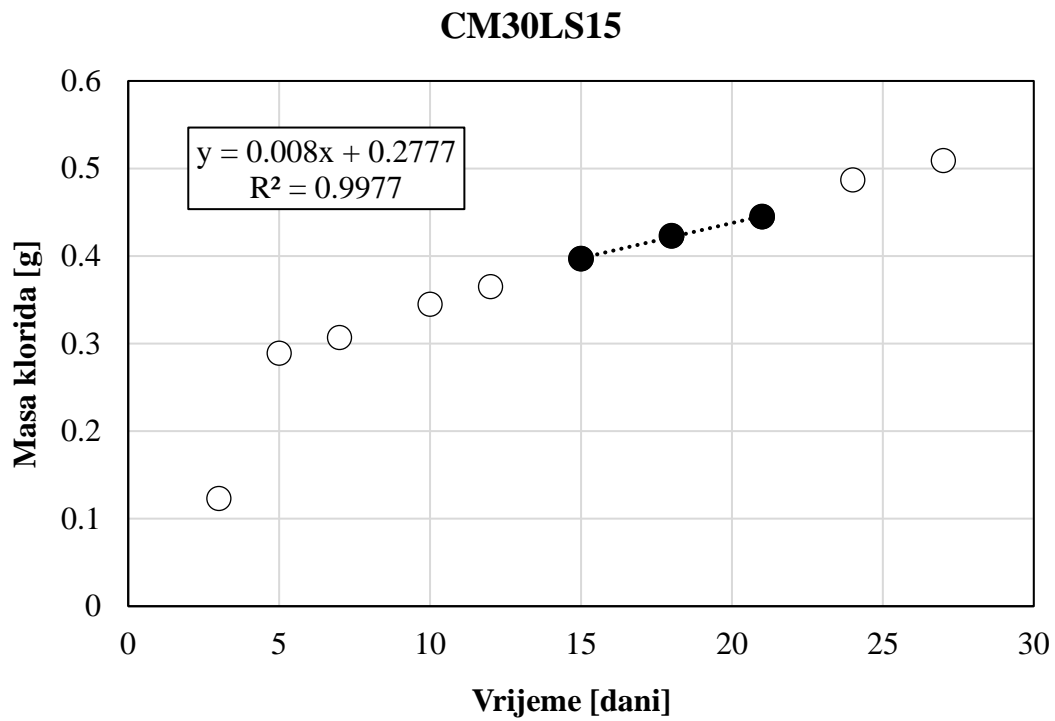
Slika 23 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, FA30



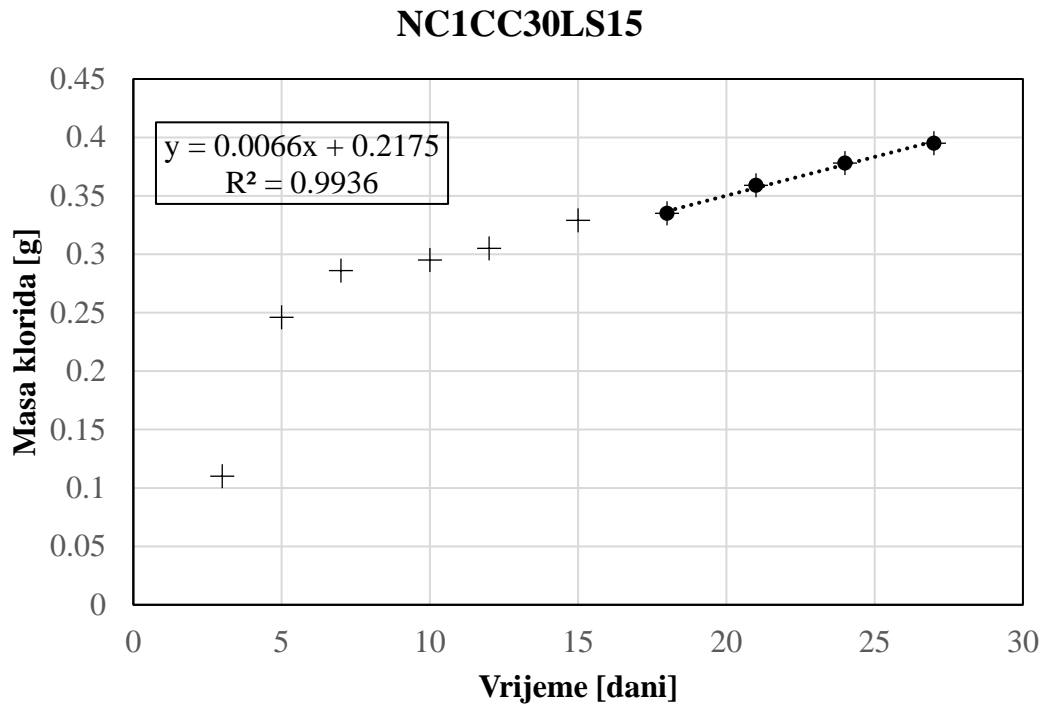
Slika 24 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, FA30LS15



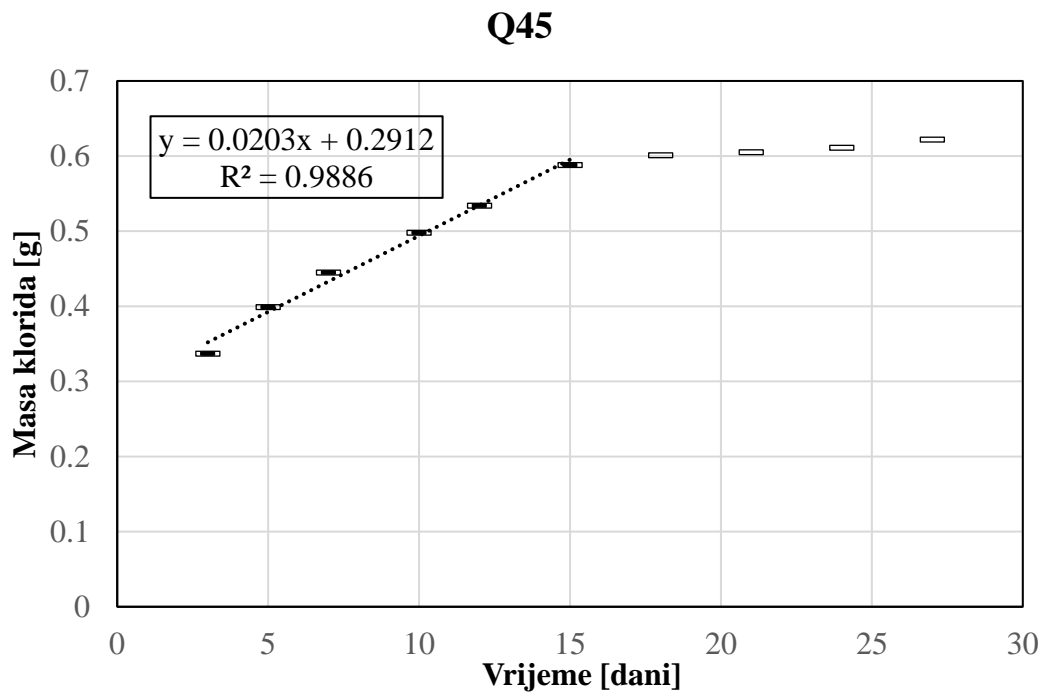
Slika 25 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, CM30



Slika 26 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, CM30LS15



Slika 27 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, NC1CC30LS15



Slika 28 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, Q45

5.2 Usporedba migracije klorida na razini cementne paste s migracijom na razini morta i parametrima poroznosti i kemijskim sastavom mineralnih dodataka

Spearmanovim koeficijentom korelacije provedena je usporedba parametra migracije klorida na razini cementne paste – koeficijenta difuzije s migracijom na razini morta i parametara poroznosti dobivenih živinom porozimetrijom te kemijskih sastojaka mineralnih dodataka. U Tablici 12 dani su podaci dobiveni ispitivanjima na razini cementne paste i morta. U Tablicama 13 i 14 dani su rezultati na razini cementne paste i parametara poroznosti, a u Tablicama 15 i 16 rezultati na razini cementne paste i kemijskog sastava mineralnih dodataka.

Tablica 12 Rezultati na razini cementne paste i morta

Mješavina	Starost, dani	Migracija u cementnoj pasti, D_{eff} , 10^{-12} , m^2/s	Migracija morta, 10^{-12} , m^2/s	Difuzija morta, 10^{-12} , m^2/s
OPC	90	0,27	16,68	9,50
FA30	90	0,23	10,57	4,80
CM30	90	0,21	11,72	6,00
FA30LS15	90	0,19	7,13	6,30
CM30LS15	90	0,26	7,00	6,50
NC30LS15	90	0,24	15,14	7,10

Tablica 13 Rezultati migracije na razini cementne paste i parametara propusnosti

Mješavina	OPC	FA30	CM30	FA30LS 15	CM30LS 15	NC30LS 15
Migracija u cementnoj pasti Deff, m²/s	0,27	0,23	0,21	0,19	0,26	0,24
Propusna poroznost, %	18,03	15,17	15,8	17,56	25,99	27,99
Medijan radijusa ulaska u pore, r_{0,5} nm	15,74	10,64	14,31	17,06	13,98	14,32
Kritični radijus ulaska u pore, r_c nm	16,54	9,42	13,74	14,49	15,42	21,48
Volumen kapilarnih pora, %	15,34	12,55	12,42	15,13	17,69	23,23
Frakcija zarobljenih pora, α	0,62	0,74	0,73	0,78	0,75	0,66
Zavojitost pora	5,74	7,67	7,42	8,5	7,89	6,3

Shapiro-Wilkovim testom testirana je normalnost svih podataka te su potom izračunati Spearmanovi koeficijenti korelacije. U Tablici 14 prikazane su vrijednosti Spearmanovog koeficijenta korelacije za svaku promatranu vrijednost poroznosti u odnosu na koeficijent difuzije klorida migracijom u cementnoj pasti.

Tablica 14 Spearmanov koeficijent varijabli koeficijenata difuzije i parametara na razini morta i poroznosti

Koeficijent korelacije	r _s
Migracija morta, 10 ⁻¹² m ² /s	0,37
Difuzija morta, 10 ⁻¹² m ² /s	0,71
Propusna poroznost, %	0,54
Medijan radijusa ulaska u pore, r _c nm	-0,14
Kritični radijus ulaska u pore, r _c nm	0,60
Volumen kapilarnih pora, %	0,60
Frakcija zarobljenih pora, α	-0,60
Zavojitost pora	-0,60

Veza između kemijskog sastava mineralnih dodataka- masenog udjela pojedinog oksida u mješavinama te sume nekih oksida i koeficijenta difuzije klorida na razini cementne paste ispitana

je Spearmanovim testom korelacije. U Tablici 15 prikazani su izračunani maseni udjeli pojedinih oksida u korištenim mješavinama.

Tablica 15 Maseni udjeli oksida u pojedinim mješavinama

Maseni udio, %						
Oksidi	OPC	FA30	FA30LS15	CM30	CM30LS15	NC130LS15
Na ₂ O	0,20	0,22	0,19	0,52	0,49	0,49
K ₂ O	0,48	0,79	0,74	1,09	1,04	1,04
CaO	63,19	47,69	48,95	45,00	46,26	46,26
MgO	0,85	1,43	1,56	1,30	1,42	3,36
Al ₂ O ₃	4,21	8,68	8,70	8,81	8,82	8,82
Fe ₂ O ₃	2,85	4,71	4,50	4,04	3,82	3,82
SiO ₂	19,51	29,64	29,75	32,77	32,87	32,87
SO ₃	2,30	2,05	1,72	1,65	1,31	1,31

Rezultati Spearmanovog koeficijenta korelacije između koeficijenta difuzije na razini cementne paste i masenih udjela oksida te nekih njihovih zbrojeva iskazani su u Tablici 16.

Tablica 16 Spearmanov koeficijent varijabli koeficijenata difuzije i kemijskih sastojaka

Koeficijent korelacije	r_s
D_{eff}/Na_2O	0,09
D_{eff}/K_2O	-0,03
D_{eff}/CaO	0,09
D_{eff}/MgO	-0,31
D_{eff}/Al_2O_3	-0,14
D_{eff}/SiO_2	-0,14
D_{eff}/SO_3	0,09
$D_{eff}/SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$	-0,09
$D_{eff}/CaO+MgO$	0,43
$D_{eff}/CaO+SiO_2+Al_2O_3$	0,66

6 RASPRAVA

6.1 Hipoteza 1 Ispitivanjem efektivnog koeficijenta difuzije na razini cementne paste može se predvidjeti ponašanje svojstava na razini morta.

Mort je građevni materijal koji se sastoji od cementa, koji se miješa s finim pijeskom i vodom. Dodavanje vode ovoj mješavini aktivira cement tako da dolazi do njegovog stvrdnjavanja ili očvršćivanja. Mort se najčešće upotrebljava kao "ljepilo" koje drži zajedno cigle, betonski blok, kamen i druge materijale za zidanje. Lako se može zaključiti da cement, kao sastavni udio u mortu, utječe na njegova svojstva i reaktivnost. U ovom istraživanju ispitana je korelacija između efektivnog koeficijenta difuzije klorida na razini cementne paste i parametara migracije te difuzije morta pomoću Spearmanovog koeficijenta korelacije.

Rezultati su pokazali da postoji srednje jaka korelacija između koeficijenta difuzije na razini cementne paste i difuzije morta, a slaba korelacija između koeficijenta difuzije klorida na razini cementne paste i migracije morta.

Očekivana srednje jaka korelacija između koeficijenta difuzije na razini cementne paste i difuzije morta objašnjava se metodom određivanja koeficijenta difuzije na razini cementne paste u ovom istraživanju. Koeficijent difuzije na razini cementne paste u ovom istraživanju određen je metodom mini-migracije koja difundiranje klorida kroz cementnu pastu ostvaruje forsirano, uz pomoć konstantne struje. Električna razlika potencijala u testu mini migracije je 5 V, a vrijeme trajanja ispitivanja je oko mjesec i pol dana. Difuzija morta određuje se neforsiranim, prirodnim postupkom i ovisi o koncentracijskom gradijentu – kloridi se transportiraju iz jednog dijela sustava u drugi kao posljedica slučajnog gibanja molekula zbog razlike koncentracija u sistemima. Usporedbom ova dva načina određivanja prodora klorida može se zaključiti da se srednja korelacija između promatranih varijabli zasniva na realističnosti postupka određivanja difuzije klorida testom mini-migracije. Vrijeme potrebno za prolazak klorida kroz cementnu pastu testom mini-migracije vjerodostojno je uvjetima u stvarnosti jer manji konstantni napon iziskuje više vremena za njihov prolazak kroz uzorak. Konstantna vrijednost struje u malom iznosu dozvoljava u većoj mjeri prodor klorida temeljem razlika u koncentraciji otopina, što je osnovna sila prijenosa klorida prirodnim postupkom. Nadalje, u samoj metodi je definirano da se efektivni koeficijent difuzije određuje na dijelu gdje je odnos količine klorida i vremena linearan, što znači da je

uspostavljeno stacionarno gibanje klorida. Budući da je cement sastavni dio morta i način difundiranja klorida kod ta dva postupka sličan, logično je očekivati njihovu povezanost.

S druge strane, veza između koeficijenta difuzije klorida na razini cementne paste i migracije morta pokazuje slabu korelaciju. Migracija morta određuje se prema normi NT Build 492. To je ispitivanje kod kojeg se nestacionarno migracijsko određivanje koeficijenta difuzije ostvaruje primjenom vanjskog električnog polja za ubrzani prodor klorida. U uzorke se pušta struja jakosti 30V, a ispitivanje traje 24 - 96 h. Struja se u uzorak pušta kako bi kloridi brže migrirali iz jedne u drugu otopinu. Određivanje koeficijenta difuzije klorida na razini cementne paste i migracije morta razlikuje se u dva parametra: vremenu ispitivanja i razlici električnih potencijala. Kod testa mini-migracije u ovom istraživanju vrijeme ispitivanja 18 puta je veće od srednje vrijednosti vremena ispitivanja migracije u mortu, a struja koja se pušta u uzorak 6 puta je manja od one koja se koristi za ispitivanje prema normi NT Build 492. Zbog takvih razlika u vrijednostima vremena i razlike potencijala električne energije, vrijednosti koeficijenta difuzije se znatno razlikuju, što je vidljivo i iz načina izračuna koeficijenta difuzije. Što je više vremena potrebno za difundiranje klorida i manja razlika potencijala, to je koeficijent difuzije veći i obratno – što je vidljivo u Tablici 12.

Provedenom analizom statističkih podataka iz eksperimentalnog dijela rada potvrđena je prva hipoteza, te se ispitivanjem koeficijenta difuzije na razini cementne paste može predvidjeti ponašanje svojstava na razini morta. Što je način prodora klorida kroz mješavinu sličniji, to je veća korelacija između migracije na razini cementne paste i na razini morta.

6.2 Hipoteza II Koeficijent difuzije klorida mjeren na razini cementne paste bit će manji za kompozitne mješavine s dodacima gline i letećeg pepela.

Prema II. Fickovom zakonu, koji daje ovisnost promjene koncentracije čestica s vremenom o drugoj derivaciji koncentracije po koordinati u smjeru koje se proces difuzije odvija, koeficijent difuzije D konstanta je koja ovisi o veličini čestice, dok je masa manje bitna. Fizikalno, koeficijent difuzije podrazumijeva da masa tvari difundira kroz površinu tvari u jedinici vremena pri jediničnom gradijentu koncentracije. Jedinica dimenzije D u SI sustavu je m^2/s .

Koeficijent difuzije, D_{eff} ispitan u ovom istraživanju parametar je koji se određuje nastavkom na II. Fickov zakon, a to je Nernst-Planckov zakon. Vremenski ovisna forma Nernst Planckovog zakona očuvanje je jednadžbe mase koja se koristi za opisivanje kemijski nabijenih čestica u

fluidnom mediju. Nastavak je na Fickov zakon difuzije za slučaj kad su čestice koje difundiraju pokretane elektrostatskim silama.

Na temelju provedenog ispitivanja i dobivenih rezultata, mogu se usporediti koeficijenti difuzije na razini cementne paste za svih sedam mješavina koje su ispitane. Što je koeficijent difuzije veći, veći je prodor količine klorida kroz površinu uzorka cementne mješavine. Prema navedenim rezultatima, koeficijent difuzije najmanji je za mješavinu s 30% zamjene letećim pepelom i 15% vapnencem – FA30LS15, a najveći za mješavinu Običnog Portland Cementa - OPC. Kao referentna vrijednost za usporedbu rezultata Deff uzima se mješavina OPC – Obični Portland cement.

Vrijednosti koeficijenata difuzije za mješavine s dodatkom letećeg pepela – FA30 i FA30LS15 manje su od referentne vrijednosti mješavine OPC, gdje povoljniju vrijednost ostvaruje mješavina FA30LS15. Mješavine s dodatkom gline također ostvaruju manje – povoljnije vrijednosti koeficijenata difuzije s obzirom na mješavinu Običnog Portland Cementa, gdje najpovoljniju vrijednost od tri mješavine ostvaruje ona s 30% gline – CM30. Vrijednosti koeficijenata difuzije kreću se redom od najmanjeg – najpovoljnijeg prema najvećem – najnepovoljnijem za mješavine: FA30LS15 < CM30 < FA30 < NC1CC30LS15 < CM30LS15 < OPC < Q45. U usporedbi s [15] metodom migracije, koeficijent difuzije klorida izdvaja se s najmanjom vrijednosti kod mješavine sa zamjenom gline i vapnenca, kalcinirana glina, LC3 – 50. Prema [19] zamjenom dijela cementa letećim pepelom, povećava se otpornost konstrukcija na koroziju – smanjenjem propusnosti povećava se otpornost na koroziju.

Zamjenom dijela cementa s 30% letećeg pepela i 15% vapnenca (FA30LS15) ostvaruje se najpovoljnija vrijednost prodora klorida na razini cementne paste, a njenu vrijednost zatim prate mješavine 30% zamjene glinom (CM30), s 30% zamjene letećim pepelom (FA30), sa zamjenom od 30% nano-gline i 15% vapnenca (NC1CC30LS15) te mješavina s 30% zamjene glinom i 15% vapnencem (CM30LS15). S druge strane, najnepovoljniju vrijednost koeficijenta difuzije ostvaruju mješavine Običnog Portland cementa (OPC) i mješavina s 45% zamjene kvarcom (Q45).

Provedenom analizom eksperimentalnih rezultata potvrđena je druga hipoteza. Koeficijent difuzije klorida očekivano je manji za mješavine s dodatkom letećeg pepela i gline, te se tim dodacima cementu ostvaruje veća trajnost konstrukcija od betona. Navedenim mješavinama moguće je postići smanjeni koeficijent prodora klorida za upotrebu u betonima u maritimnom okolišu.

6.3 Hipoteza III. Struktura pora i kemijski sastav mineralnih dodataka u cementnoj mješavini utječu na ponašanje koeficijenta difuzije klorida dobivenog na razini cementne paste

Provedena je statistička analiza korištenjem Spearmanovog koeficijenta korelacije uređenog para ranga dviju varijabli, od kojih je prva varijabla nepromjenjiva - efektivni koeficijent difuzije klorida na razini cementne paste, a druga varijabla je promjenjiva – parametri poroznosti dobiveni živinom porozimetrijom te maseni udjeli pojedinih oksida ili njihovih zbrojeva u mješavinama cementa. Važno je istaknuti kako korelacija ne govori o linearnoj zavisnosti dviju varijabli, nego se odnosi na ispitivanje stupnja veze između pojava danih u obliku modaliteta redoslijedne (rang) varijable.

Temeljem dobivenih vrijednosti Spearmanova koeficijenta iskazuje se jačina korelacije u odnosu na nepromjenjivu varijablu efektivnog koeficijenta difuzije klorida i promjenjivih varijabli:

- propusna poroznost, $0,5 < |r_s| < 0,8$, srednje jaka korelacija
- medijan radijusa ulaska u pore, $0 < |r_s| < 0,5$, slaba korelacija
- kritični radijus ulaska u pore, $0,5 < |r_s| < 0,8$, srednje jaka korelacija
- volumen kapilarnih pora, $0,5 < |r_s| < 0,8$, srednje jaka korelacija
- frakcija zarobljenih pora, $0,5 < |r_s| < 0,8$, srednje jaka korelacija
- zavojitost pora, $0,5 < |r_s| < 0,8$, srednje jaka korelacija.

Rezultati pokazuju slabu korelaciju između koeficijenta difuzije klorida samo kod jednog parametra – medijana radijusa ulaska u pore, dok kod ostalih parametara pokazuju srednje jaku korelaciju. Hipoteza povezanosti parametara pora s koeficijentom difuzije klorida na razini cementne paste postavljena je iz pretpostavke svojstva pora u betonu, a to je povećanje propusnosti vode kroz takav medij. Povećanjem propusnosti količine vode kroz cementnu mješavinu pretpostavlja se i povećanje količine kemijskih sastojaka iz vode koji prolaze kroz mješavinu veće poroznosti. Uzročno-posljedična veza povećanja propusnosti vode kroz mješavinu pretpostavka je povećane difuzije klorida.

Prema [15] kako bi se istražila moguća korelacija između efektivnog koeficijenta difuzije i parametara mikrostrukture cementne mješavine, promatran je odnos koeficijenta difuzije kao funkcije poroznosti. Za svaki tip veziva, povećanje vodocementnog omjera v/c vodi povećanju

obje vrijednosti, poroznosti i efektivnog koeficijenta difuzije. Očekivani rezultat može biti objašnjen time da povećanjem poroznosti, dolazi do širih pukotina koje postaju putevi prolaska klorida. Niže vrijednosti parametra povezanosti pora odgovaraju nižim vrijednostima efektivnog koeficijenta difuzije.

Logičkim osvrtom na kemijsku reaktivnost mješavine, u fokus dolazi sastav mješavine, odnosno reaktant u kemijskoj reakciji zajedno s ionima klorida. Iz tog zaključka bi slijedilo da produkt takve reakcije ovisi i o kemijskom sastavu mješavine. Prema vrijednostima Spearmanovog koeficijenta korelacije iskazuje se jačina korelacije efektivnog koeficijenta difuzije klorida i masenog udjela pojedinih oksida u mješavinama cementa i njihovih zbrojeva:

- $D_{\text{eff}}/\text{Na}_2\text{O}$, $0 < |r_s| < 0,5$, slaba korelacija
- $D_{\text{eff}}/\text{K}_2\text{O}$, $0 < |r_s| < 0,5$, slaba korelacija
- $D_{\text{eff}}/\text{CaO}$, $0 < |r_s| < 0,5$, slaba korelacija
- $D_{\text{eff}}/\text{MgO}$, $0 < |r_s| < 0,5$, slaba korelacija
- $D_{\text{eff}}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $0 < |r_s| < 0,5$, slaba korelacija
- $D_{\text{eff}}/\text{SiO}_2$, $0 < |r_s| < 0,5$, slaba korelacija
- $D_{\text{eff}}/\text{SO}_3$, $0 < |r_s| < 0,5$, slaba korelacija
- $D_{\text{eff}}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$, $0 < |r_s| < 0,5$, slaba korelacija
- $D_{\text{eff}}/\text{CaO}+\text{MgO}$, $0 < |r_s| < 0,5$, slaba korelacija
- $D_{\text{eff}}/\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $0,5 < |r_s| < 0,8$, srednje jaka korelacija.

Kemijska svojstva mineralnih dodataka pokazuju srednje jaku korelaciju između koeficijenta difuzije i zbroja reaktivnih oksida (silicijevog, aluminijskog i željezovog (III) oksida), dok za ostale okside ne postoji značajna korelacija s koeficijentom difuzije. Pucolani su silikatni i aluminatni materijali koji u prisustvu vode reagiraju s vapnom (kalcijev hidroksid) tvoreći hidrate. Većim udjelom pucolana u mješavinama postižu se bolje vrijednosti koeficijenata difuzije kao što je dokazano u prethodnoj hipotezi, zbog čega takve mješavine postižu veću korelaciju s koeficijentom difuzije klorida na razini cementne paste. Slaba koreliranost između koeficijenta difuzije klorida na razini cementne paste i masenih udjela pojedinih oksida u mješavinama objašnjava se činjenicom da svaka mješavina sadrži određeni maseni udio pojedinog oksida u svom sastavu, koji zajedno čine jedinstvenu tvar koja predstavlja prepreku prodoru iona klorida. U ovom ispitivanju korelacija je uspostavljena između koeficijenata difuzije na razini cementne

paste i masenih udjela pojedinih oksida u svih šest mješavina – što ne predstavlja realan parametar ponašanja pojedinog oksida u svakoj mješavini.

Specificiranjem dobivenih rezultata i usporedbom istih s prethodnim istraživanjima, prihvaćena je treća hipoteza ovog istraživanja. Struktura pora pokazuje srednju jačinu korelacije s koeficijentom difuzije klorida, dok se pravilnim odabirom masenih udjela pojedinih mineralnih dodataka u mješavinama može postići povoljnija vrijednost koeficijenta difuzije – kao što je slučaj kod pucolana, te ostvariti veća projektna trajnost u uporabnom vijeku armiranobetonskih konstrukcija.

7 ZAKLJUČAK

Sve betonske konstrukcije trebaju biti projektirane i izvedene da pod određenim utjecajima okoliša njihova sigurnost i uporabljivost ostane zadovoljavajuća tijekom uporabnog vijeka građevine bez zahtjeva za visokim troškovima održavanja i popravaka. U stvarnosti je to teško ostvarivo, pa prema podacima istraživanja objavljenih u SAD-u krajem 90-ih godina prošlog stoljeća od 577.000 mostova 62% je u većoj ili manjoj mjeri oštećeno. Najviše zastupljene i najveće štete posljedice su korozije armature. Izračunato je da bi za njihov popravak trebalo 90,9 milijardi USD. Trajnost konstrukcije postiže se pravilnim projektiranjem konstrukcije, odabirom odgovarajućih materijala u skladu s namjenom konstrukcije i okolišem, te izvođenjem i održavanjem konstrukcije [2].

Od svih razreda izloženosti u kojima se beton može nalaziti, najagresivniji je morski okoliš, te međudjelovanjem takvog okoliša i cementne matrice kemijskim procesima dolazi do korozije armature koja je posljedica prodora iona klorida kroz cementnu pastu. Iz tog razloga u fokus dolaze metode prodora klorida na razini cementne paste, što je i tema ovoga rada. U istraživanju je korišteno sedam mješavina, a rezultati su bili podloga za određivanje parametra efektivnog koeficijenta difuzije klorida na razini cementne paste. Kako bi se doprinijelo razumijevanju presudnih parametara matrice koji definiraju otpornost betona na prodor klorida, statističkim metodama ispitana je korelacija rezultata dobivenih na cementnoj pasti. Uspostavljanjem metode prodora klorida na razini cementne paste i validacijom istoimene, doneseni su sljedeći zaključci:

- što je način prodora klorida kroz mješavinu sličniji, to je veća korelacija između difuzije na razini cementne paste i na razini morta,
- efektivni koeficijent difuzije klorida D_{eff} manji je za mješavine s dodatkom letećeg pepela i mješavine s dodatkom gline,
- pravilnim odabirom udjela zamjene cementa u mješavini moguće je poboljšati otpornost konstrukcije na prodor klorida na razini cementne paste te joj povećati trajnost,
- srednja korelacija postoji između efektivnog koeficijenta difuzije klorida D_{eff} i fizikalnih parametara poroznosti cementne paste, a pravilnim odabirom masenih udjela pojedinih oksida u mješavinama može postići povoljnija vrijednost koeficijenata difuzije.

Proces korozije ne može se u potpunosti spriječiti, ali može se smanjiti njegov utjecaj na trajnost konstrukcija mineralnim i drugim dodacima cementu koji poboljšavaju njegova svojstva.

8 ZAHVALA

Uspostavljanje i validacija metode opisane u ovom radu provedeni su u sklopu projekta “Advanced low CO₂ cementitious materials-ACT”. Projekt je financiran u okviru Hrvatsko-švicarskog istraživačkog programa Hrvatske zaklade za znanost i Švicarske nacionalne zaklade za znanost putem sredstava Švicarsko-hrvatskog programa suradnje. Ispitivanja materijala korištenih kao sirovina u radu provedena su u sklopu projekta “Alternativna veziva za beton: razumijevanje mikrostrukture za predviđanje trajnosti, ABC” (UIP-05-2017-4767), a koja su financirana od strane Hrvatske zaklade za Znanost.

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Marijani Serdari na vodstvu, angažiranosti, stručnoj pomoći, vrijednim savjetima i kritikama, uloženom trudu, strpljenju i vremenu u ovaj projekt od početka same ideje do njegova ostvarenja. Posebno se zahvaljujem i komentorici doc. dr. sc. Kristini Ani Škreb na izuzetnoj pomoći i strpljenju, te vrijednim savjetima prilikom izrade statističkog dijela rezultata istraživanja.

Hvala poslijedoktorandici, dr. sc. Martini Grubor, bez koje bi ostvarenje rezultata ovog rada bilo teže, na svojoj angažiranosti i bezuvjetnoj pomoći tijekom obrade dijelova rada.

Veliko hvala i laborantima Zvezdani Matuzić i Miri Matuziću na pomoći prilikom uvodnog dijela eksperimenta, te doktorandima Josipi Skočibušić Pejić, Tomislavu Ščapecu i Ivani Vladić Kancir, mag. ing. aedif., koji su uvijek bili na raspolaganju pri praktičnom dijelu rada. Hvala i doktorandicama, Almi Dini Bašić i Katarini Didulici, mag. ing. aedif., na raspolaganju i vrijednim savjetima.

Također, posebna zahvala i doktorandu Kiran Ram Porikam Poil, mag. ing. aedif. na suradnji i nesebičnom zalaganju i raspolaganju tijekom eksperimentalnog dijela rada i omogućavanju boljeg razumijevanja istoga.

9 LITERATURA

- [1] Vrkljan D., Klanfar M., “Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina – Cementne sirovine”, nastavni materijali Rudarsko-geološko-naftni fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, 2010., dostupno na https://rudar.rgn.hr/~mklanfar/nids_mklanfar/TEHNOLOGIJA%20NEMETALA/Cementne%20sirovine.pdf
- [2] Bjegović D., Štirmer N., “Teorija i tehnologija betona”. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet Zagreb, 2015.
- [3] Rašić Jelavić S., Brkić I., “Analiza cementne industrije u Hrvatskoj primjenom Porterova modela pet konkurentskih sila”, Poslovna izvrsnost, Vol. 10 No. 1, 2016., str. 75-95
- [4] Wienerberger worldwide, “Zašto glina?”, dostupno na <https://www.wienerberger.hr/wienerberger-blog/zasto-glina.html>
- [5] “Glineni materijali”, 2020., nastavni materijal Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola Varaždin, dostupno na <https://www.rudarska.hr/wpcontent/uploads/2020/03/Glina.pdf>
- [6] Zlatunić R., “Nastanak gline, tehnologija i mineralogija keramike”, Histria archaeologica : Časopis Arheološkog muzeja Istre, Vol. 36 No. 36, 2007., str. 61-114
- [7] Mansour S., Abadlia M. T., Karim B., Messaoudene I., “Improvement of Rheological behaviour of Cement Pastes by Incorporating Metakaolin”, Proc. Second international Symposium on Ultra High Performance Concrete, University Press, 2010., str. 442-452
- [8] Hwidi R. S., Tengku Izhar T. N., Mohd Saad F. N., “Characterization of Limestone as Raw Material to Hydrated Lime,” E3S Web Conf., vol. 34, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1051/e3sconf/20183402042
- [9] AzZo Mining, “What is limestone?”, 2014. dostupno na <https://www.azomining.com/Article.aspx?ArticleID=1236>
- [10] Vrkljan D., “Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina - Karbonatne mineralne sirovine”, nastavni materijali Rudarsko-geološko-naftni fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, 2010., dostupno na http://rgn.hr/~mklanfar/nids_mklanfar/TEHNOLOGIJA%20NEMETALA/Karbonati.pdf
- [11] Vrbos N., “Dodaci za cementne kompozite”, nastavni materijali Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2017., dostupno na

- https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/DODACI_ZA_CEMENTNE_KOMPOZITE_-NASTAVNI_TEKST_12.04.2017.pdf
- [12] “Leteći pepeo”, 2018., dostupno na <https://hr.delachieve.com/leteci-pepeo-opis-sastav-gost-ocjene-i-posebnu-primjenu/>
- [13] Malešev M., Radonjanin V., Draganić S., Supić S., Laban M., “Influence of fly ash and decreasing water-powder ratio on performance of recycled aggregate concrete”, GRAĐEVINAR 69 (2017) 9, 811-820, <https://doi.org/10.14256/JCE.1379.2015>
- [14] Zelić J., Osmanović Z., “Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita”, Split: Udžbenici Sveučilišta u Splitu”, 2014 (e-knjiga, sveučilišni udžbenik)
- [15] Wilson W., Georget F., Scrivener K., “Unravelling chloride transport/microstructure relationships for blended-cement pastes with the mini-migration method”, Cement and Concrete Research, Volume 140, February 2021, 106264 2021., <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106264>
- [16] Bucher R., Cyr M., Escadeillas G., “Performance-based evaluation of flash-metakaolin as cement replacement in marine structures – Case of chloride migration and corrosion”, Construction and Building Materials Volume 267, 18 January 2021, 120926 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120926>
- [17] Stanish K.D., Hooton R.D., Thomas M.D.A., Department of Civil Engineering University of Toronto Toronto, Ontario, Canada, FHWA Contract DTFH61- 97-R-00022, 1997., “Prediction of Chloride Penetration in Concrete”, dostupno na [Testing Chloride Penetration Resistance of Concrete \(dot.gov\)\]](https://www.fhwa.dot.gov/Testing_Chloride_Penetration_Resistance_of_Concrete_dot_gov/)
- [18] Bašić A.D., Didulica K., “Razvoj održivih veziva na bazi lokalno dostupnih materijala”, Rektorova nagrada, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2020.
- [19] “Fly Ash Facts for Highway Engineers”, Chapter 3 – Fly Ash in Portland Cement Concrete, 2017., dostupno na <https://www.fhwa.dot.gov/Pavement/recycling/fach03.cfm>
- [20] “Fly ash concrete in marine environments”, from CSIRO research report bre no. 062, Ash Development Association, 2013., dostupno na http://www.adaa.asn.au/documents/ref_data_sheet_6.pdf
- [21] Liu J., Wang X., Qiu Q., Ou G., Xing F., “Understanding the effect of curing age on the chloride resistance of fly ash blended concrete by rapid chloride migration test,” Mater. Chem. Phys., vol. 196, pp. 315–323, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.011

- [22] Hornain H., Marchand J., Duhot V., Moranville-Regourd, M., “Diffusion of chloride ions in limestone filler blended cement pastes and mortars. Cement and Concrete Research”, 1995., 25 (8), 1667-1678, doi: 10.1016/0008-8846(95)00163-8
- [23] Sun, J., Chen, Z., “Influences of limestone powder on the resistance of concretes to the chloride ion penetration and sulfate attack”, Powder Technology Volume 338, October 2018, Pages 725-733., <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.041>
- [24] Scrivener K., Martirena F., Bishnoi S., Maity S., “Calcined clay limestone cements”, Cement and Concrete Research, Volume 114, December 2018, Pages 49-56, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>
- [25] Fan, Y., Zhang, S., Kawashima, S., & Shah, S. P., 2014., “Influence of kaolinite clay on the chloride diffusion property of cement-based materials”. Cement and Concrete Composites, 45, 117–124. [10.1016/j.cemconcomp.2013.09.021](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.021)
- [26] Dhandapani, Y., Sakthivel, T., Santhanam, M., Gettu, R., & Pillai, R. G., “Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3)”, Cement and Concrete Research 2018. 107, 136–151., doi:10.1016/j.cemconres.2018.02.005
- [27] Dumančić K., “Beton u morskom okruženju”, Završni rad, Građevinski fakultet Sveučilišta u Splitu, dostupno na <https://zir.nsk.hr/islandora/object/gradst%3A1871/datastream/PDF/view>
- [28] “Razlika između OPC-a i PPC-a”, dostupno na <https://hr.sawakinome.com/articles/objects/difference-between-opc-and-ppc-3.html>
- [29] Michael T., “Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete”, PCA, dostupno na [IS548 \(cement.org\)](https://www.pca.org/IS548)
- [30] Wang X., “Analysis of hydration and strength optimization of cement-fly ash-limestone ternary blended concrete”, Construction and Building Materials Volume 166, 30 March 2018, Pages 130-140, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.058>
- [31] Lin R., Wang X., Zhang G., “Effects of Quartz Powder on the Microstructure and Key Properties of Cement Paste”, Sustainability, MDPI, vol. 10(10), 2018, str. 1-16
- [32] Kottegoda Nathabandu T., Renzo R., “Applied Statistics for Civil and Environmental Engineers, Second edition”, Wiley-Blackwell, 1996.

- [33] “Korelacijska i regresijska analiza”, 2003., nastavni materijali Veleučilište u Rijeci, dostupno na https://www.veleri.hr/files/datotekep/nastavni_materijali/k_poduzetnistvo_s1/Kvantitativne_za_poduzetnike_Pr2_Izv.pdf
- [34] Adžaga N., Martinčić Špoljarić A., Sandrić N., “Vjerojatnost i statistika”, nastavni materijali Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, dostupno na <https://www.grad.unizg.hr/download/repository/VIS%5B1%5D.pdf>

POPIS SLIKA

Slika 1 Moderna proizvodnja cementa [1].....	1
Slika 2 Karta proizvođača cementa u RH [3]	3
Slika 3 a) Proizvodnja cementa u Hrvatskoj (1994.-2010.), b) Potrošnja cementa po stanovniku u Hrvatskoj (1994.-2010.) [2]	4
Slika 4 Shema presjeka zrna hidratiziranog cementa [1].....	7
Slika 5 Sulfatna korozija cementnog kamena [1]	8
Slika 6 a) Mineral glinenac [5], b) SEM-snimka kalkaloidne strukture gline [6]	11
Slika 7 a) Metakaolin [2] b) Morfologija metakaolina- SEM električnim mikroskopom [7]	12
Slika 8 a) Čestice vapnenca snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [8], Vapnenac u sedimentnom obliku [9]	12
Slika 9 a) Leteći pepeo [12], b) SEM slike: čestice letećeg pepela uvećane 1000 puta [13]	14
Slika 10 Grafički prikaz rezultata ispitivanja prodora klorida [18]	18
Slika 11 Grafički prikaz rezultata ispitivanja poroznosti [18]	19
Slika 12 Djelovanje letećeg pepela na svojstva betona [2].....	20
Slika 13 Leteći pepeo u betonu [2]	20
Slika 14 Grafički prikaz rezultata ispitivanja prodora klorida [18]	21
Slika 15 Grafički prikaz pravilno sulfatiranog LC3 cementa [18]	23
Slika 16 Problem korozije armature u maritimnom okolišu, Paški most [2].....	25
Slika 17 Rješenje korozije armature u maritimnom okolišu, Skyway bridge [2].....	26
Slika 18 Hodogram eksperimentalnog dijela rada	29
Slika 19 Uzorci cementnih mješavina nakon vakumiranja.....	32
Slika 20 Shematski prikaz paralelnog spoja s uređajem za difuziju klorida.....	33
Slika 21 Uređaji za difuziju klorida	33
Slika 22 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, OPC.....	39

Slika 23 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, FA30	40
Slika 24 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, FA30LS15.....	40
Slika 25 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, CM30	41
Slika 26 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, CM30LS15.....	41
Slika 27 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, NC1CC30LS15.....	42
Slika 28 Grafički prikaz mase klorida u vremenu, Q45.....	42

POPIS TABLICA

Tablica 1 Primjer kemijskog sastava sirovina za portlanski klinker [1].....	2
Tablica 2 Četiri osnovna minerala koji tvore klinker [1].....	5
Tablica 3 Sastavi klinkera silikatnog cementa [1]	9
Tablica 4 Označavanje vrste i klase cementa [1].....	10
Tablica 5 Potrošnja vapnenca u svijetu i Njemačkoj 1994. Godine [10].....	13
Tablica 6 Sastav morske soli [27].....	24
Tablica 7 Kemijska analiza dodataka	30
Tablica 8 Popis i oznake mješavina	31
Tablica 9 Jačina korelacije [33]	36
Tablica 10 Masa klorida nakon titracije.....	38
Tablica 11 Koeficijenti difuzije mješavina, D_{eff}	39
Tablica 12 Rezultati na razini cementne paste i morta	43
Tablica 13 Rezultati migracije na razini cementne paste i parametara propusnosti	44
Tablica 14 Spearmanov koeficijent varijabli koeficijenata difuzije i parametara na razini morta i poroznosti.....	44
Tablica 15 Maseni udjeli oksida u pojedinim mješavinama.....	45
Tablica 16 Spearmanov koeficijent varijabli koeficijenata difuzije i kemijskih sastojaka.....	45

SAŽETAK

Uspostavljanje i validacija metode za određivanje migracije klorida na razini cementne paste

Marijana Krakan

Otpornost betona prodoru klorida u morskom okolišu definirana je koeficijentom difuzije klorida. Razumijevanje koeficijenta difuzije i njegova kvantifikacija od iznimne je važnosti za predviđanje uporabnog vijeka armiranobetonskih konstrukcija. Osnovni cilj ovoga rada bio je uspostaviti metodu mini – migracije na Građevinskom fakultetu, te je validirati kroz usporedbu s koeficijentima dobivenim normiranim metodama na razini morta korištenjem statističkih metoda. Osim validacije, cilj je bio statističkim metodama istražiti povezanost efektivnog koeficijenta difuzije dobivenog mini migracijom s kemijskim i fizikalnim parametrima korištenih materijala.

U ovom istraživanju korišteno je sedam mješavina uključujući obični Portland cement, te mješavine sa zamjenama cementa letećim pepelom, letećim pepelom i vapnencem, glinom, glinom i vapnencem te kvarcom. Statističkim metodama, poput linearne regresije i Spearmanove metode, uspostavljene su korelacije između dobivenih rezultata.

Na temelju rezultata prikazanih u ovom radu zaključuje se da se ispitivanjem koeficijenta difuzije na razini cementne paste može predvidjeti ponašanje svojstava na razini morta. Nadalje, prema dobivenim rezultatima statističkim metodama, najpovoljniju vrijednost prodora klorida na razini cementne paste ostvaruje mješavina sa zamjenom dijela cementa s 30% letećeg pepela i 15% vapnenca, dok su nakon ove mješavine po otpornosti na prodor klorida mješavine s 30% gline. Na kraju, svi parametri poroznosti dobiveni živinom porozimetrijom pokazali su srednje značajnu korelaciju s efektivnim koeficijentom difuzije klorida na razini cementne paste, dok se pravilnim odabirom masenih udjela pojedinih kemijskih sastojaka u mješavinama može postići povoljnija vrijednost koeficijentata difuzije – kao što je slučaj kod pucolana.

Degradacija betona u agresivnom okolišu ne može se u potpunosti spriječiti, ali pravilnim odabirom udjela zamjene cementa u mješavini moguće je utjecati na poboljšanje otpornosti materijala na agresivne čimbenike iz okoliša, te time postići veću trajnost konstrukcija tijekom njihovog uporabnog vijeka.

Ključne riječi: cement, alternativna veziva, leteći pepeo, glina, mini – migracija

ABSTRACT

Establishing and validating method of chloride diffusion on cement paste

Marijana Krakan

The resistance of concrete to chloride penetration in the marine environment is defined by the chloride diffusion coefficient. Understanding the diffusion coefficient and its quantification is extremely important for predicting the service life of reinforced concrete structures. The main goal of this study was to establish the method of mini – migration at the Faculty of Civil Engineering, and to validate it through comparison with the coefficients obtained by standardized methods at the mortar level using statistical methods. In addition to validation, the aim was to use statistical methods to investigate the relationship between the effective diffusion coefficient obtained by mini-migration and the chemical and physical parameters of the materials used.

In this study seven mixes with different binder composition were used, including ordinary Portland cement, mixtures with replacement of cement with fly ash, fly ash and limestone, clay, clay and limestone and quartz. Statistical methods, such as linear regression and Spearman's method, were used for determination of correlation of results.

Based on the results presented in this study, it can be concluded that the diffusion coefficient of cement paste can be used to predict the behavior at the level of mortar. Furthermore, according to the statistical analysis, the most favorable value of chloride penetration at the level of cement paste is achieved by replacement of cement with 30% fly ash and 15% limestone, and by replacement of cement with 30% of clay. Finally, all porosity parameters obtained by mercury porosimetry showed a moderately significant correlation with the effective diffusion coefficient of chloride at the level of cement paste. Present study also showed that by using the correct choice of mass fractions of individual chemical constituents in mixtures a more favorable value of diffusion coefficients can be achieved.

The concrete degradation in aggressive environment can never be fully prevented, but by proper selection of the proportion of cement replacement in mixture it is possible to improving material resistance to aggressive environmental factors, and thus achieve greater durability of structures throughout their service life.

Key words: cement, alternative binders, fly ash, clay, mini – migration