



Sveučilište u Zagrebu  
GRAĐEVINSKI FAKULTET

Alma- Dina Bašić, Katarina Didulica

**Razvoj održivih veziva na bazi lokalno  
dostupnih materijala**

Zagreb, 2020.

*„Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Marijana Serdar i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./2020.“.*

*“Istraživanje prikazano u ovom radu provedeno je u sklopu projekta “Advanced low CO<sub>2</sub> 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

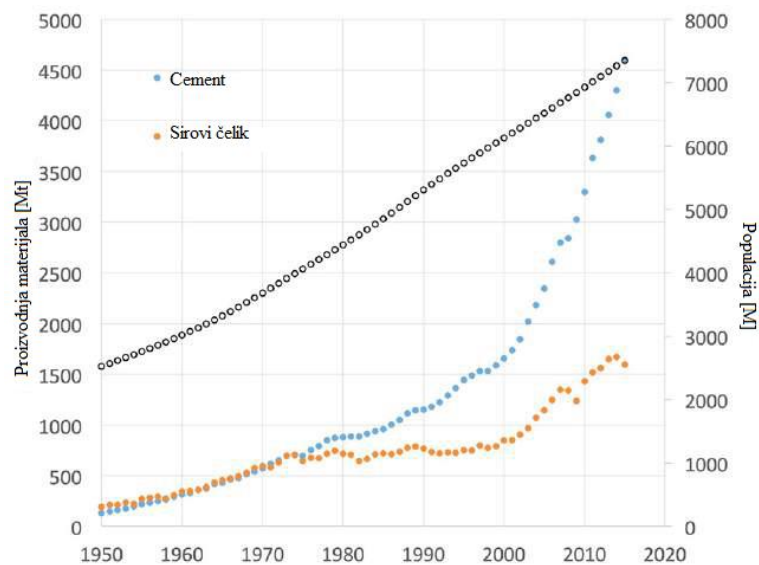
1.	UVOD.....	1
2.	OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA .....	4
3.	SIROVINE ZA ALTERNATIVNA VEZIVA .....	5
3.1.	Leteći pepeo .....	6
3.2.	Kalcinirana glina.....	7
3.3.	Vapnenac .....	8
3.4.	Utjecaj alternativnih veziva na svojstva trajnosti .....	10
3.5.	Zaključak pregleda literature .....	17
4.	MATERIJALI I METODE.....	18
4.1.	Materijali.....	18
4.1.1.	Cement.....	18
4.1.2.	Mineralni dodaci.....	18
4.2.	Mješavine.....	19
4.3.	Zahtjevi za betone .....	22
4.4.	Metode ispitivanja.....	26
4.4.1.	Ispitivanje svojstava u svježem stanju.....	26
4.4.2.	Mehanička svojstva .....	28
4.4.3.	Svojstva trajnosti .....	29
5.	REZULTATI .....	32
5.1.	Svježe stanje .....	32
5.2.	Tlačna i čvrstoća na savijanje .....	32
5.3.	Električna otpornost.....	38
5.4.	Koeficijent difuzije .....	41
6.	DISKUSIJA .....	45
6.1.	Hipoteza 1 - Pravilnim odabirom mineralnih dodataka moguće je postići zahtijevane tlačne čvrstoće betona za uobičajene primjene .....	45
6.2.	Hipoteza 2 - Pravilnim odabirom mineralnih dodataka moguće je postići smanjeni koeficijent difuzije za upotrebu u betonima u maritimnom okolišu.....	47
6.3.	Hipoteza 3 - Korištenjem alternativnih veziva moguće je postići smanjenje CO <sub>2</sub> emisije bez kompromitiranja mehaničke stabilnosti i trajnosti konstrukcije .....	51
7.	ZAKLJUČAK.....	55
8.	ZAHVALA .....	57
9.	LITERATURA .....	58
10.	POPIS SLIKA I TABLICA .....	60
11.	PRILOZI .....	62
	Prilog A – Pojedinačni rezultati tlačne čvrstoće i čvrstoće na savijanje .....	62

---

Prilog B – Pojedinačni rezultati električne otpornosti i prodora klorida.....	64
SAŽETAK.....	66
ABSTRACT.....	67

## 1. UVOD

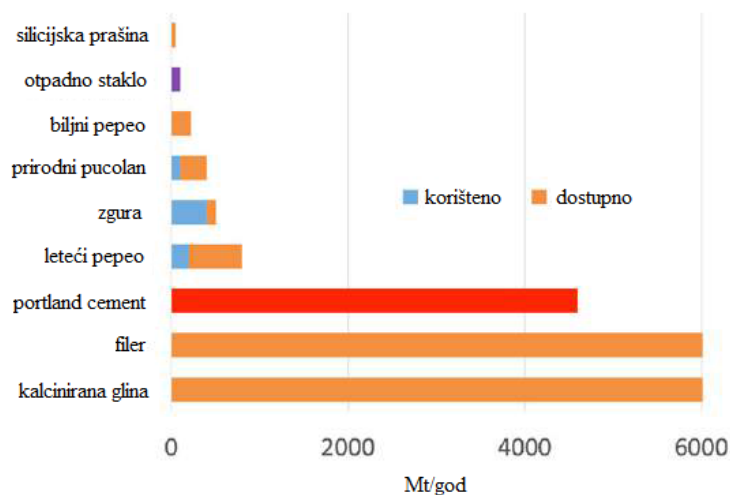
Cementna industrija je u konstantnom porastu proizvodnje, a godišnje količine proizvedenog cementa za 2018. godinu prelaze 4,1 milijardi tona. [1] Cement je najčešće upotrebljavani materijal u svijetu, a predviđa mu se i daljnji rast proizvodnje. Razvoj cementne industrije izravno je povezan s rastom broja stanovništva i razvoja urbanih sredina u cijelom svijetu. Na slici 1 dan je prikaz razvoja populacije od 1950. godine te prateći razvoj proizvodnje cementa i čelika. Dugi niz godina odnos je bio linearan, ali posljednjih 15 godina bilježi se eksponencijalan rast u upotrebi cementa. Svi materijali na bazi cementa koji se upotrebljavaju moraju zadovoljiti zahtjeve učinkovite proizvodnje, brze izvedbe i upotrebe u raznim uvjetima. Sve zahtjeve potrebno je ostvariti uzimajući u obzir ekološke i ekonomske faktore.



Slika 1 Grafički prikaz rasta broja stanovništva i razvoja proizvodnje cementa i čelika [2]

Uzmemo li u obzir da se prilikom proizvodnje jedne tone cementa otpusti približno jedna tona CO<sub>2</sub> primjetan je znatan utjecaj na zagađenje okoliša. Proizvodnja cementa je s godinama optimizirana i dovedena na razinu gdje daljnja modifikacija proizvodnog procesa još uvijek dovodi do prevelikih troškova, npr. sustavi filtracije za prihvaćanje CO<sub>2</sub>. Učinkovita potrošnja energije, upotreba alternativnih i otpadnih materijala kao gorivo te zamjena dijela cementa i agregata ne ostvaruju negativan utjecaj na svojstva i troškove, a doprinose smanjenju razina CO<sub>2</sub>.

Daljnje promjene s ciljem smanjenja štetnog utjecaja na okoliš su zamjena većeg dijela cementa upotrebom otpadnih materijala iz industrije. Dugogodišnjim radom industrije stvorene su velike količine otpadnog materijala koji nema daljnju upotrebu već mora biti pohranjen na odlagalištu. Ispitivanjem kemijskih i fizikalnih svojstava čestica otpadnog materijala uočena je sličnost kemijskog sastava sa cementom i povoljna veličina čestica. Svojstva mogu varirati na lokalnoj razini pa je potrebna dodatna provjera materijala prije upotrebe. Prema izvještaju UN-a [2] o potencijalnim ekonomski prihvatljivim rješenjima za smanjenje emisije CO<sub>2</sub> dan je prikaz vrste i količine materijala mogućih za zamjenu dijela cementa. Navedene količine prikazane na slici 2 dobivene su u proizvodnji, a njihova stvarna iskoristivost ovisi o kemijskom sastavu i mogućnostima transporta.



Slika 2 Upotreba i dostupnost mogućih SCM materijala [2]

Količina dodanog materijala u odnosu na masu cementa je propisana normama; cementni materijali su često podložni strogim nacionalnim i internacionalnim normama koje u velikoj mjeri ograničavaju promjenu sastava ovisno o lokalnim ekonomskim potrebama i uvjetima okoliša.

Smanjenje veće količine cementa u mješavini ostvaruje se u fazi projektiranja sastava. Projektiranje sastava uključuje odabir sastavnih materijala i određivanje njihova omjera. Odabir se vrši ovisno o zahtijevanim svojstvima za svježi i očvrsnuli beton prema unaprijed određenim parametrima danim u normi ili prema svojstvima u upotrebi. Najvažniji uvjet kod projektiranja sastava betona prema normama je tlačna čvrstoća. Takve mješavine zadovoljavaju široki spektar zahtjeva u svježem i očvrsnulom stanju, ali su najčešće

predimenzionirane. Takva upotreba materijala nije ekonomična ni ekološki prihvatljiva te je potrebna promjena pristupa. Ukoliko promatramo zahtjeve građevine i mikroklimu u kojoj se ona nalazi utoliko sastav mješavine možemo optimizirati. Zamjenom određene količine cementa lokalno dostupnim materijalom, inernim ili reaktivnim, moguće je postići zahtijevanu mehaničku stabilnost bez utjecaja na svojstva trajnosti. Takav način projektiranja doprinosi smanjenju emisije CO<sub>2</sub>, a ne ugrožava temeljne zahtjeve građevine.

U sklopu rada provedeno je laboratorijsko istraživanje na uzorcima morta kako bi se dao pregled utjecaja pojedinog materijala za zamjenu dijela cementa na svojstva ovisno o kategoriji čvrstoće. Kategorije čvrstoće su podijeljene na obične betone klasične namjene ciljanje tlačne čvrstoće C25/30 i C30/37 te kategorija betona visokih uporabnih svojstava ciljane čvrstoće C30/37 i C35/45. Napravljeno je šest mješavina 'ciljano skrojenog sastava' od kojih su dvije referentne mješavine s CEM I i CEM II, dvije mješavine s 30% zamijene cementa letećim pepelom ili glinom te dvije mješavine sa 30% zamjene cementa letećim pepelom ili glinom i 15% zamjene cementa vapnencem. U svježem stanju su ispitana gustoća, sadržaj pora, temperatura i konzistencija mješavine. Za svojstva u očvrslom stanju naglasak je stavljen na svojstva trajnosti te su osim čvrstoća ispitani prodor klorida difuzijom i električna otpornost.

## 2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Pri proizvodnji cementnog klinkera oslobađa se velika količina CO<sub>2</sub> koja negativno utječe na okoliš te ju je potrebno smanjiti na minimum. Korištenje materijala za zamjenu dijela cementa je ostvarivo zbog sličnih kemijskih i fizikalnih svojstava s cementom te hidraulične i/ili pucolanske reakcije. Primjena betona takvog sastava moguća je za obične betone malih zahtjeva i široke primjene te za specijalizirane betone visokih čvrstoća, velikih zahtjeve i užeg područja primjene.

**Cilj rada je razviti održivije betone istovjetne mehaničke stabilnosti i trajnosti zamjenom dijela cementa lokalno dostupnim materijalima i otpadnim materijalima iz drugih industrija, a sve sa svrhom smanjenja emisije CO<sub>2</sub> i povećanja uporabe sekundarnih industrijskih sirovina u građevinskoj industriji.**

Specifični ciljevi rada su:

- a) Definirati zahtijevana svojstva betona za obične betona malih zahtjeva, ali široke primjene, te betona visokih uporabnih svojstava velikih zahtjeva, ali uže primjene
- b) Odrediti kemijska i fizikalna svojstva lokalno dostupnih sekundarnih industrijskih svojstava i njihove prednosti i ograničenja prilikom upotrebe u betonu
- c) Projektirati dvije skupine mješavina koje su svojim svojstvima istovjetne običnim i betonima visokih uporabnih svojstava
- d) Provesti ispitivanja mehaničkih i svojstava trajnosti razvijenih betona te pratiti promjenu tih svojstava u vremenu.

Na temelju iznesenog postavljene su hipoteze:

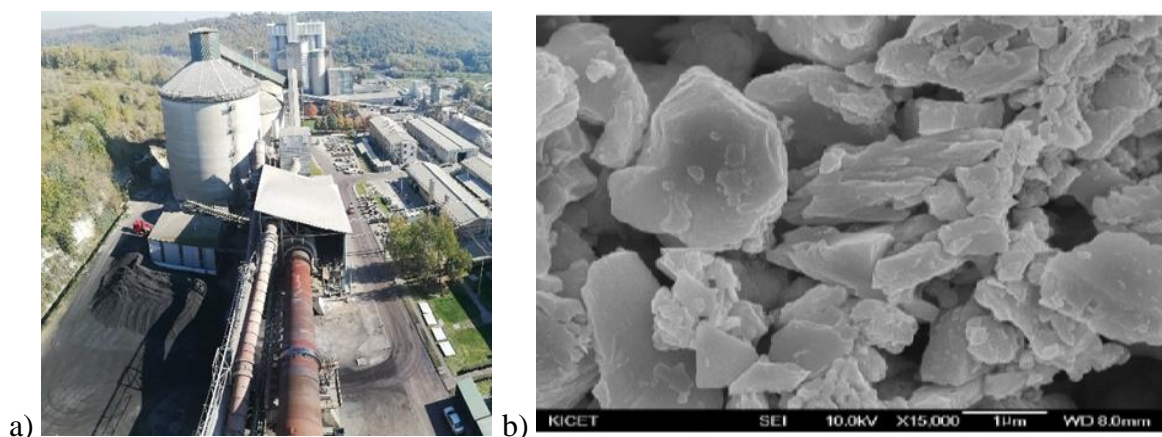
1. Pravilnim odabirom mineralnih dodataka moguće je postići zahtijevane tlačne čvrstoće betona za uobičajene primjene.
2. Pravilnim odabirom mineralnih dodataka moguće je postići smanjeni koeficijent difuzije za upotrebu u betonima u maritimnom okolišu.
3. Korištenjem alternativnih veziva moguće je postići smanjenje CO<sub>2</sub> emisije bez kompromitiranja mehaničke stabilnosti i trajnosti konstrukcije.



### 3. SIROVINE ZA ALTERNATIVNA VEZIVA

Veživa su tvari koja povezuju čestice neke smjese u čvrstu cjelinu. Mogu biti tekući, ali najčešće su to praškasti materijali koji pomiješani s vodom tvore plastičnu masu. Postupno masa veže i očvršćuje. Veživa dijelimo na anorganska i organska. Anorganska ili mineralna veživa nadalje dijelimo na ne-hidraulična ili zračna i hidraulična. Najpoznatije i najčešće upotrebljavano hidraulično veživo u građevinarstvu je Portland cement.

Portland cement je tvornički proizvedeni praškasti materijal dobiven mljevenjem klinkera uz dodatak gipsa. Veličina čestica varira od 2 do 80  $\mu\text{m}$ . Na slici 3 prikazane su čestice cementa snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom uz uvećanje  $\times 15000$ . Četiri su glavna minerala PC: trikalcij silikat, dikalcij silikat, tetrakalcij aluminat i tetrakalcij aluminat ferit. U procesu hidratacije cementa dolazi do reakcija minerala s vodom u kojima se oslobađa velika količina topline i nastaju produkti hidratacije: kalcij- silikat- hidrati, kalcij hidroksid, etringit i monosulfat. Postupno masa gubi fluidnost, dolazi do veživanja te rasta čvrstoće. Brzina pojedinog procesa i količina produkata ovise o količini minerala i dodacima s pucolanskom i/ili hidrauličnom reakcijom.



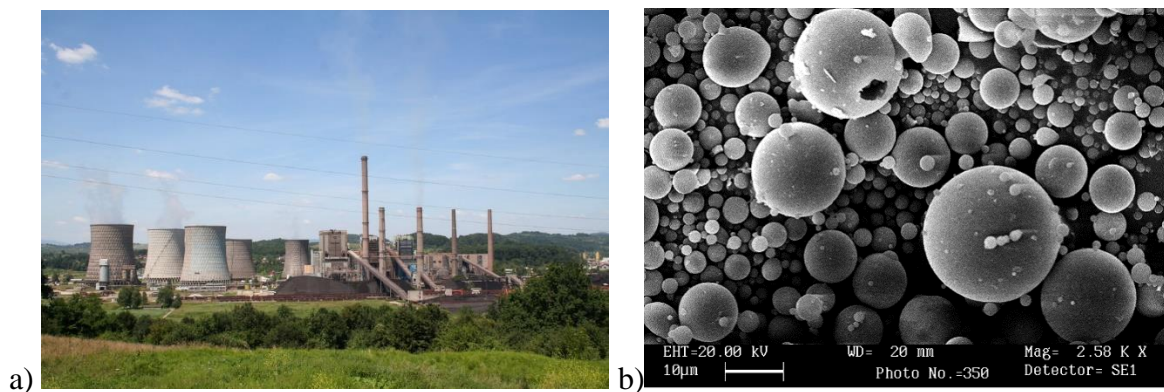
*Slika 3 a) Cementara Nexe u Našicama, b) čestice cementa snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [3]*

Pucolanska reakcija dodatka je karakterizirana trošenjem kalcij hidroksida, nastalog u procesu hidratacije cementa, pri kojem nastaju nove čestice C-S-H gela, dok hidraulična ili latentno hidraulična reakcija ne troši kalcij hidroksid, već on određuje pH. Nova količina produkata hidratacije popunjava strukturu i utječe na svojstva. Neki od dodatka koji

posjeduju pucolanska i/ili hidraulična svojstva te se koriste kao zamjena dijela cementa prikazani su u nastavku.

### 3.1. Leteći pepeo

Leteći pepeo (*eng. Fly Ash*) mineralni je dodatak cementu nastao procesom izgaranja ugljene prašine u termoelektranama. Fine čestice lebde u struji nastalih plinova, a njihovo odvajanje se vrši elektrostatskim ili mehaničkim taloženjem i filtriranjem. Boja može varirati u nijansama sive boje ovisno o izvoru i vrsti ugljena. Čestice letećeg pepela su uglavnom sferične pravilne ili šuplje ispunjene manjim česticama materijala te nepravilni neizgoreni ostaci. Veličina varira od 1 do 100  $\mu\text{m}$ . Veličina i oblik ovise o metodi i temperaturi izlaganja, vrsti ugljena, brzini hlađenja i sl. [4] Izgled čestica prikazan je na slici 4.



Slika 4 a) Termoelektrana [5], b) čestice letećeg pepela snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [6]

Po svom kemijskom sastavu, leteći pepeo se sastoji uglavnom od aluminij-silikatnih spojeva te u manjoj mjeri od kalcijevih i metalnih oksida. Postotak oksida varira te su mogući različiti utjecaji na svojstva u svježem i očvrnulom stanju. Podjela prema svojstvima i sastavu se može napraviti ovisno o količini kalcija na leteći pepeo s niskim udjelom i s visokim udjelom kalcija. Niski udio kalcija se dobije izgaranjem antracita i bitumenskog ugljena te ima veći udio silicija i aluminijska. Visoki udio kalcija u letećem pepelu se dobije izgaranjem lignita i sub-bitumenskog ugljena te je tako dobiveni leteći pepeo puno reaktivniji.

Izgaranje ugljena je najčešće korišten način za proizvodnju električne energije te su količine letećeg pepela velike, ali nisu svima jednako dostupne. Isto tako, nije sav leteći pepeo

pogodan za upotrebu u građevinarstvu zbog različitog kemijskog sastava i utjecaja na svojstva. Iako ugljen ostaje najčešće korišten na svjetskoj razini, lokalno dolazi do promjena uslijed napuštanja korištenja ugljena zbog vrlo visokih razina CO<sub>2</sub>.

Prednost letećeg pepela u betonu je prije svega ekološka isplativost zbog male cijene i potrošnje materijala koji bi u protivnom morao biti odložen u okoliš. Najveći dopušteni udio letećeg pepela kao zamjene cementa u betonu propisan je nacionalnim normama, a za Europu iznosi 35%. Upotrebom letećeg pepela, na svojstva se utječe na dva načina:

- Povećani udio finih čestica što omogućuje bolje pakiranje i veći broj jezgri za taloženje produkata hidratacije;
- Pucolanska i/ili hidraulična reakcija kojom nastaju novi produkti hidratacije.

Utjecaj letećeg pepela se očituje u svježem i u očvrslulom stanju na način da: smanjuje potrebu za vodom i izdvajanje vode, poboljšava obradivost, usporava oslobađanje topline hidratacije što ga čini pogodnim za masivne betone, smanjuje propusnost i time poboljšava svojstva trajnosti te iako povećava kasnije čvrstoće ima manje rane čvrstoće te produženo vrijeme vezivanja [7].

### 3.2. Kalcinirana glina

Glina koja sadrži kaolin sve više se koristi kao zamjena cementa u betonu zbog poboljšanja ekoloških aspekata betona te ograničene količine do sad upotrebljivanih materijala kao što su leteći pepeo, silicijska prašina te zgura. Na slici 5 prikazane su čestice gline.



*Slika 5 a) Odlagalište gline[8], b) čestice gline snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [9]*

Glina se može kalcinirati da bi se poboljšao njezin doprinos te stvorio efikasan mineralni dodatak. Prednost je i dostupnost takvih glina prvenstveno u zemljama gdje se predviđa najveći rast potražnje za cementom. Gline koje imaju visoki udio kaolina pokazale su se iznimno pucolanskim materijalom ako su kalcinirane na temperaturama između 700 i 850°C. Kalciniranjem kaolitnih glina visoke čistoće proizvodi se reaktivan dodatak minerala kojeg nazivamo metakaolin. Metakaolin je u osnovi amorfni aluminijev silikat ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) koji reagira s kalcijevim hidroksidom kao pucolan. Takvom reakcijom stvara se C-(A)-S-H gel i aluminatni hidrati. Usporedno s tom reakcijom, glinica reagira s vapnencem te se stvaraju karbo-aluminatni hidrati. Svi nastali produkti popunjavaju prostor te daju svoj doprinos u razvoju svojstava kao što su čvrstoća i trajnost materijala.

Metakaolin se također koristi u obradi papira, keramičkoj industriji i vatrostalnoj industriji sa zahtjevima za boju i čistoću. Takva njegova primjena i zahtjevi poskupljuju cijenu proizvoda koja je otprilike 3 puta veća od cijene cementa. Iz tog razloga upotreba metakaolina nije izvediva za proizvodnju cementa opće namjene.

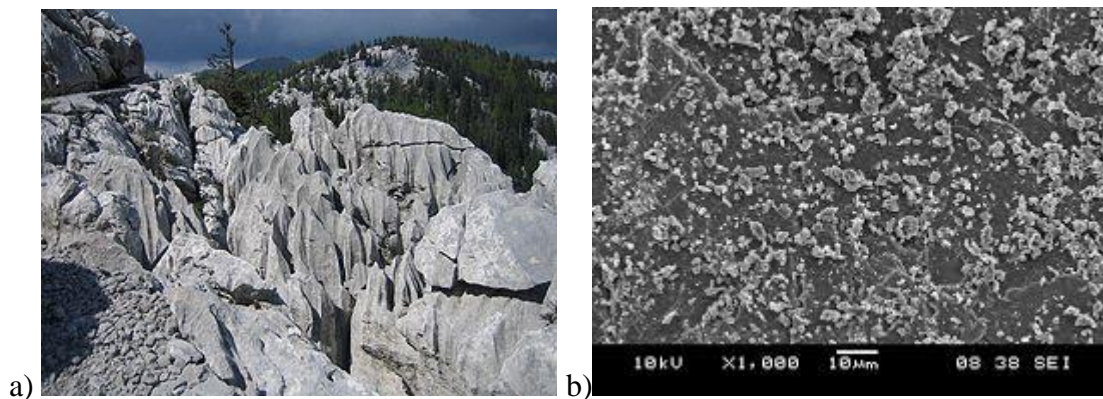
Obzirom da je glinu potrebno kalcinirati to poskupljuje cjelokupan proces te će ona biti skuplja od materijala kao što su zgura ili leteći pepeo, ako su takvi materijali lokalno dostupni. Međutim, utvrđeno je da se velika količina klinkera može zamijeniti kombinacijom kalcinirane gline i vapnenca kako bi se dobili materijali sličnih mehaničkih svojstava kao portland cement. Korištenjem vapnenca čija cijena nije visoka, mogu se prihvatiti veći troškovi kalcinacije gline.[10]

### **3.3. Vapnenac**

Vapnenac se već dugi niz godina koristi kao mineralni dodatak u cementnoj industriji te je jedan od najzastupljenijih materijala u Zemljinoj kori [11]. Na slici 5 prikazan je vapnenac kakvog nalazimo u prirodi te izgled čestica snimljen skenirajućim elektronskim mikroskopom.

Zamjenom dijela cementa vapnencem utječemo na fizikalna i kemijska svojstva cementne paste. Promjena fizikalnih svojstava uzrokovana je promjenom raspodjele veličine čestica, razrjeđivanjem te stvaranjem heterogene jezgre. Promjena rasporeda veličine čestica i heterogena jezgra mogu poboljšati svojstva betona dok razrjeđivanje može imati

potencijalno štetne učinke. Utjecaj vapnenca na kemijska svojstva cementne paste očituje se suzbijanjem hidratacije trikalcijevog aluminata ( $C_3A$ ) u prvih 16 sati hidratacije što je uzrokovano kemijskom reakcijom vapnenca s monosulfatom i kalcijevim aluminat hidratom. [12] Dodavanje više od 10 % vapnenca u cement za posljedicu ima povećanje poroznosti te kasnije lošija mehanička i svojstva trajnosti. [13]



*Slika 6 a) Vapnenačke stijene [14], b) čestice vapnenca snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [15]*

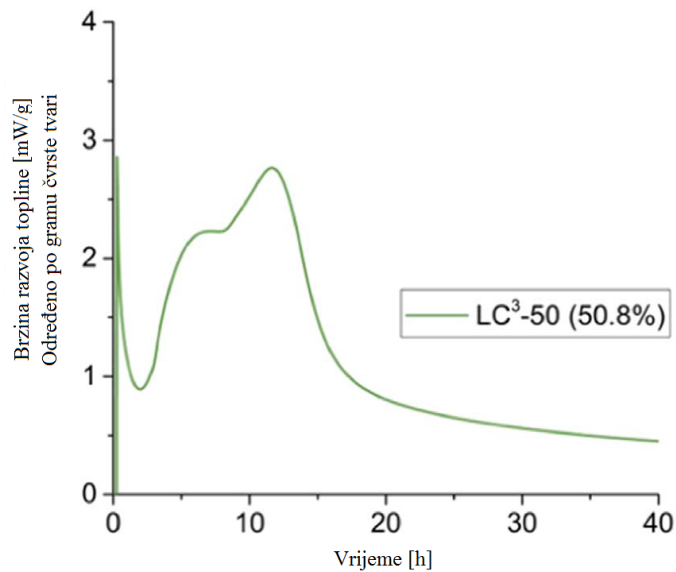
Zadnjih nekoliko godina vapnenac se počeo koristiti kao djelomična zamjena za obični portland cement. Da bi se potaknula reaktivnost vapnenca treba postojati reaktivni materijal bogat silicijem i aluminijem kao što je kalcinirana glina. Takva kombinacija materijala sa cementom naziva se LC3 - limestone 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 kaolitne 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. [16]



Ako je mješavina pravilno sulfatirana, prvo je vidljiva reakcija silikata, a tek onda glinice kao što je vidljivo na slici 7.[13]



Slika 7 Grafički prikaz pravilno sulfatiranog LC3 cementa

### 3.4. Utjecaj alternativnih veziva na svojstva trajnosti

Kako bismo dobili bolji uvid u ponašanje cementnih materijala s dodatkom alternativnih veziva kao što su leteći pepeo, glina i vapnenac, napravljen je pregled nedavno objavljene literature. Literatura se sastoji od laboratorijskih ispitivanja svojstava u očvrslom stanju s naglaskom na transportne procese. Moguće su manje razlike u rezultatima zbog velikog utjecaja kemijskog sastava pojedinih materijala. Sadržaj oksida pojedinog materijala varira zbog različite proizvodnje letećeg pepela te mjesta nastanka vapnenca i gline.

Prema [12], napravljena je usporedba cementnih materijala koji sadrže vapnenac kao punilo (LF) ili djelomičnu zamjenu cementa (SCM) sa CEM I betonom, mortom ili pastom. Analiza se temelji na laboratorijskim ispitivanjima, a usporedba je napravljena ovisno o količini zamjene cementa. Potrebno je naglasiti da su prikazani rezultati za dvofazne mješavine, odnosno PC+LF/SCM. Kako bi se otklonio mogući utjecaj kemijskog sastava materijala na svojstva, korišteni su materijali s različitim postotkom oksida kako je prikazano u tablici 1.

Tablica 1 Kemijski sastav materijala za zamjenu dijela cementa [11]

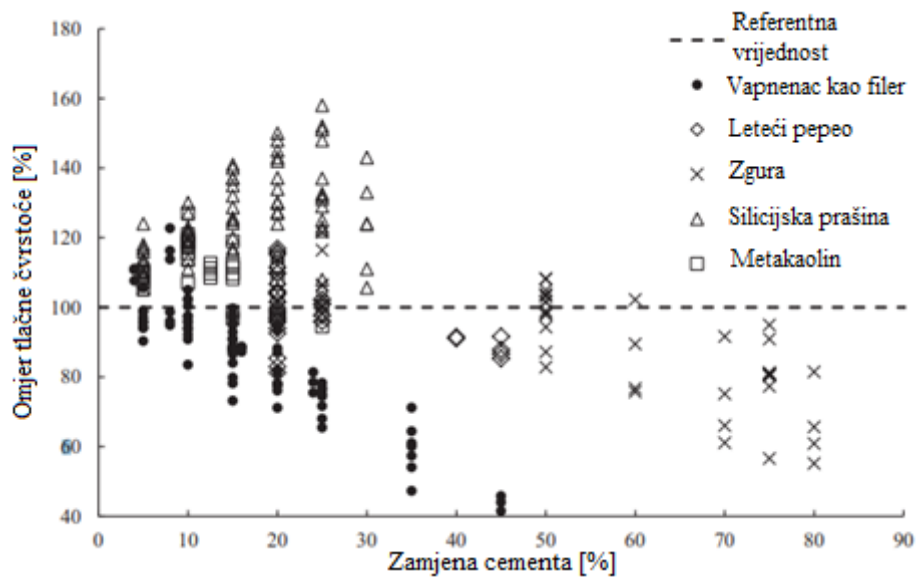
	Vapnenac	FA-niski udio Ca	FA-visoki udio Ca	Zgura	Silicijska prašina	Metakaolin
Ca (%)	43,8	0,5 - 19,3	21,2 - 62,9	29,0 - 43,7	0 - 0,8	0 - 3,4
SiO <sub>2</sub> (%)	0,4 - 15,8	37,0 - 62,1	11,8 - 46,4	30,0 - 40,0	85,0	50,6 - 74,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,29 - 1,98	15,3 - 35,6	2,6 - 20,5	6,0 - 19,3	0 - 1,1	17,8 - 46,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,2 - 1,2	2,6 - 24,8	1,4 - 15,6	0,1 - 2,5	0 - 2,0	0,5 - 1,2
MgO (%)	0,4 - 2,9	0 - 5,4	0,1 - 6,1	0 - 19,0	0 - 4,5	0,1 - 0,3
K <sub>2</sub> O (%)	0,03 - 0,6	0,1 - 7,8	0,3 - 9,3	0,3 - 0,5	0 - 1,3	0,2 - 1,1
Na <sub>2</sub> O (%)	0,01 - 0,06	0,1 - 7,9	0,2 - 2,8	0 - 1,2	0 - 1,3	0,1 - 0,3
SO <sub>3</sub> (%)	0,13 - 0,3	0 - 4,9	0,9 - 12,9	1 - 4,0	0 - 1,3	0 - 0,03
Gubitak žarenjem (%)	35,8 - 43,1	0,2 - 32,8	0,1 - 11,7	0,1 - 1,7	0 - 2,8	1,0 - 2,6

Rezultati su prikazani u odnosu na referentnu liniju koja prikazuje rezultate za 100% Portland cement. Vrijednosti iznad referentne linije označavaju da su dobivene veće vrijednosti u usporedbi sa referentnom, odnosno ispod referentne linije su dobivene manje vrijednosti.

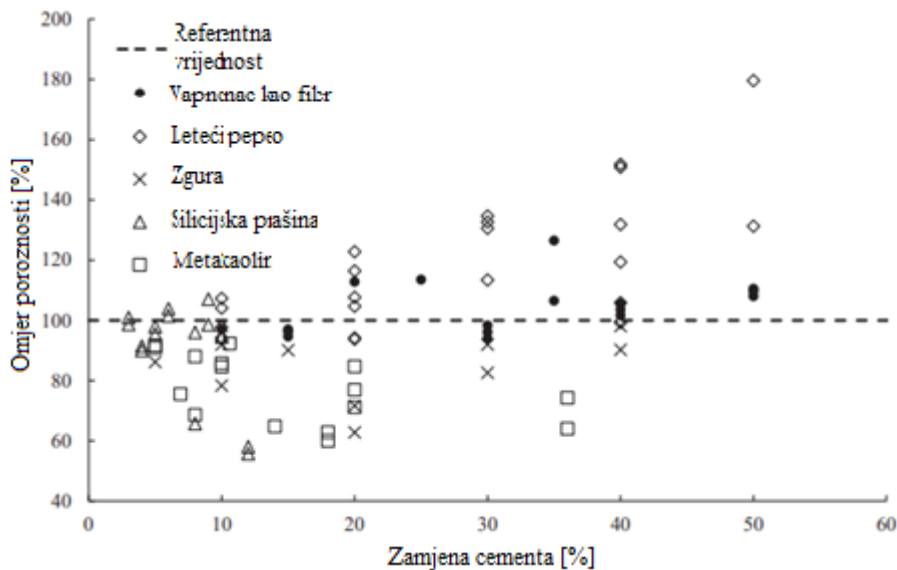
Na slici 8 prikazani su dobiveni rezultati tlačne čvrstoće ispitivani nakon 28 i 90 dana. Rezultati nisu prikazani odvojeno zbog sličnog trenda razvoja. Iz prikaza je vidljivo da zamjena letećim pepelom i metakaolinom do 15% mase cementa rezultira vrijednostima većim od referentnih, dok su vrijednosti za zamjenu do 15% s vapnencem jednake ili manje od referentnih. Također je vidljivo da kod zamjene cementa s više od 15% vapnenca ili 30% SCM-a dobivamo smanjene vrijednosti tlačne čvrstoće.

Upotrebom letećeg pepela dobiven je utjecaj sitnih čestica i pucolanske reakcije koji povećavaju čvrstoću, ali s većim utjecajem na kasne čvrstoće, dok je upotrebom gline dobiven utjecaj popunjavanja strukture sitnim česticama i razvoj ranih čvrstoća.

Utjecaj pojedinog materijala na poroznost strukture prikazan je na slici 9. Primjećujemo da se s većom zamjenom cementa postižu veće vrijednosti poroznosti.



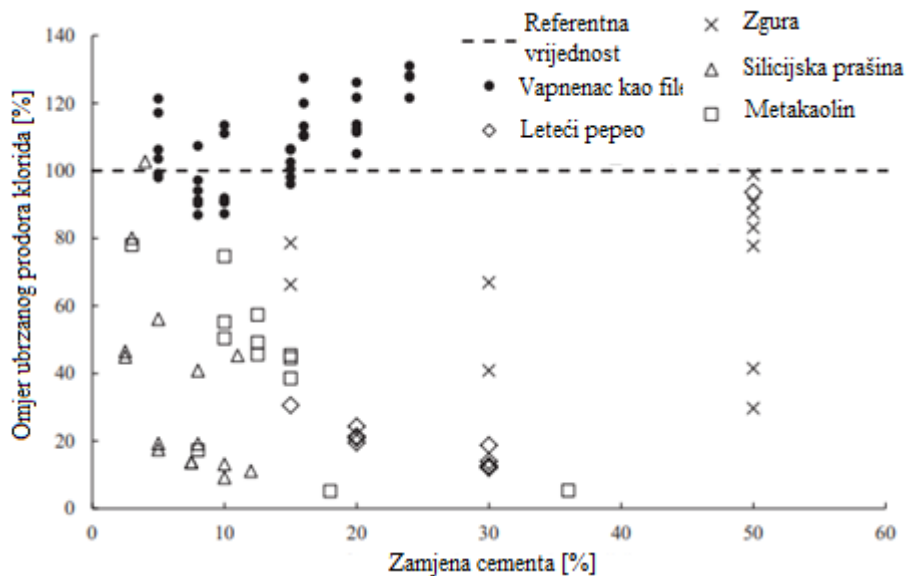
Slika 8 Grafički prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće



Slika 9 Grafički prikaz rezultata ispitivanja poroznosti

Osim količine pora, važan utjecaj na transportne procese i svojstva trajnosti imaju veličina, raspored i povezanost pora. Na slici 10 prikazani su rezultati ispitivanja prodora klorida. 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.





Slika 10 Grafički prikaz rezultata ispitivanja prodora klorida

Slični rezultati dobiveni su i u ostalim radovima, prema [17] provedeno je ispitivanje na uzorcima s promjenjivim količinama letećeg pepela. Kako bi se prikazao utjecaj kratkotrajnog i dugotrajnog njegovanja (28, 90 i 180 dana) provedeno je ispitivanje tlačne čvrstoće i prodora klorida. Napravljena je usporedba referentne mješavine s upotrebom CEM I dvije mješavine sa 15%, odnosno 30% zamjene cementa letećim pepelom uz stalni v/v omjer od 0,47. Nakon 24h od miješanja uzorci su izvađeni iz kalupa i njegovani na temperaturi  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  relativne vlage 95% do trenutka ispitivanja. Dobiveni rezultati prikazani su slikama u nastavku.

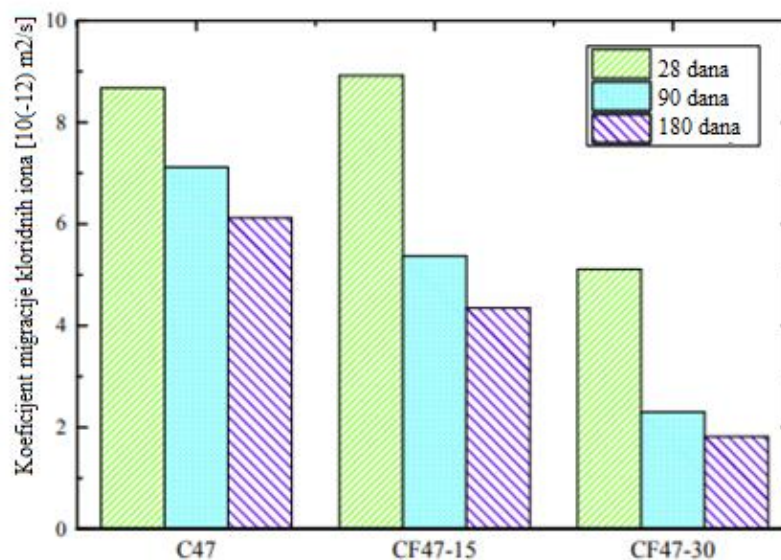
Iz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće, prikazanih u tablici 2, vidljivo je da su kod mješavina sa dodatkom letećeg pepela 15% i 30%, vrijednosti dobivene nakon 28 dana nešto manje od vrijednosti dobivenoj na referentnoj mješavini, ali daljnjim njegovanjem postignute su vrijednosti tlačne čvrstoće veće od referentnih.

Tablica 2 Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće [15]

Oznaka uzorka	Tlačna čvrstoća [MPa]		
	28 dana	90 dana	180 dana
C38	58,2	69,2	74,3
C47	45,5	55,2	59,5
C53	34,6	43,4	46,8
CF47-15	44,4	61,1	67,4
CF47-30	36,7	63,9	72,2

Ispitivanjem prodora klorida za mješavinu sa 15% zamjene cementa letećim pepelom, nakon 28 dana, dobivene su vrijednosti dosta slične referentnoj mješavini. 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 11.

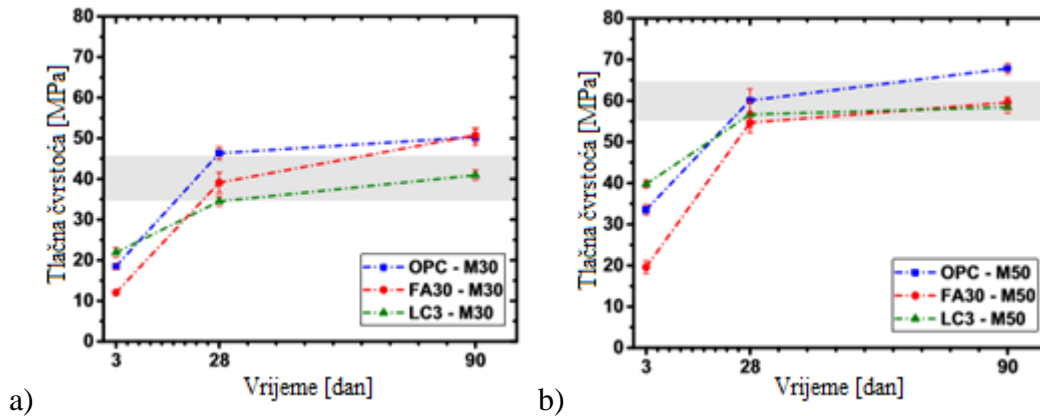
Dobivene rezultate možemo objasniti utjecajem letećeg pepela na hidrataciju mješavine.. Pucolanska reakcija je pod utjecajem količine CH u mješavini te je u početku slabijeg intenziteta. Kada je njega produžena na 90 i 180 dana dolazi do pojačanog intenziteta reakcije i poboljšavanja strukture i pozitivnog utjecaja na svojstva.



Slika 11 Grafički prikaz rezultata ispitivanja prodora klorida

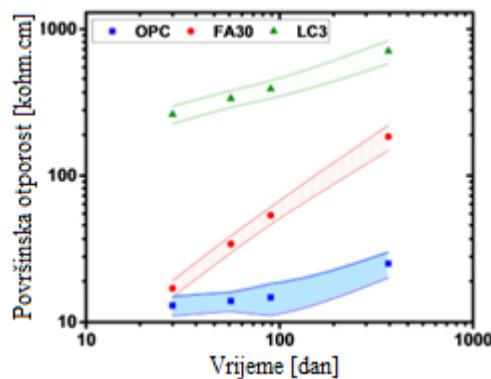
Prema [18], napravljene su mješavine u kojima je cement zamijenjen letećim pepelom i glinom. Ciljane čvrstoće su 30 MPa i 50 MPa što se odnosi na betone običnih čvrstoća i betone umjereno visokih čvrstoća. Postotak zamjene letećim pepelom je 30% (FA30), a glinom i vapnencem 31% i 15% (LC3). Provedena su laboratorijska ispitivanja tlačne čvrstoće, električne otpornosti i prodora klorida. Na slici 12 prikazan je razvoj tlačne čvrstoće od 3. do 90. dana. Povećanje čvrstoće FA30 vidljivo je tek nakon 28 dana u odnosu na OPC, a kontinuirano se povećava sve do 90. dana zbog trajne reakcije. Primjetan je značajan porast čvrstoće u ranoj dobi (3. do 7. dan) LC3 mješavine, a to je posljedica bolje

sposobnosti popunjavanja prostora zbog razvoja većeg broja čvrstih hidrata i smanjenja poroznosti.



Slika 12 Razvoj tlačne čvrstoće od 3. do 90. dana

Mjerenjem električne otpornosti betona i uvidom u rezultate (slika 13) može se zaključiti da je otpornost LC3 veća od ostalih, a FA30 raste nakon 28 dana. Vrijednosti OPC-a su najmanje zbog vremena hidratacije, a to dokazuje da prvenstveno promjene u strukturi cementne matrice utječu na svojstva očvrsnulog betona. Nadalje, prema rezultatima mješavine LC3 i FA30 imaju smanjeni rizik od propagacije korozije.

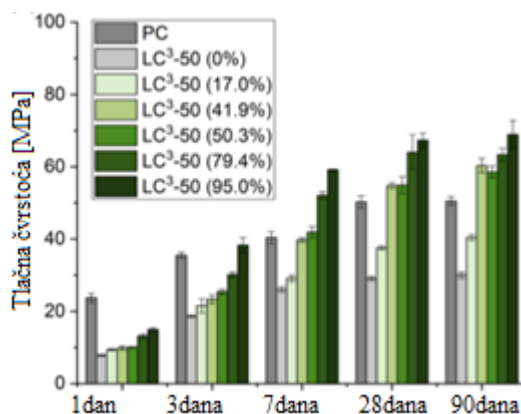


Slika 13 Grafički prikaz rezultata mjerenja električne otpornosti betona

Iz rezultata dobivenih mjerenjem prodora klorida otpornost na prodor klorida kod LC3 se kontinuirano povećava i primijećen je 50% manji koeficijent migracije u usporedbi s FA30 tijekom 365 dana. Uzrok tome su fizičko kemijske karakteristike veziva, veličine pora i njihova povezanost, sastav otopine pora te količine hidrata koji sadrže aluminat. Otpornost

klorida LC3 i FA30 je veća u odnosu na OPC zbog kombiniranog učinka manje poroznosti i povezanosti pora.

Udio kaolina u glini utječe na razvoj ranih čvrstoća. Prema istraživanju [19] dokazano je da gline s većim udjelom kaolina (95%) nakon 3 dana dostižu čvrstoću referentne mješavine (OPC), a nakon 7 dana sve mješavine (40% kaolina i više) pokazuju jednaku ili veću čvrstoću od OPC. Rezultati su vidljivi na slici 14.



Slika 14 Grafički prikaz razvoja tlačne čvrstoće ovisno o udjelu kaolina

Obradivost svježje mješavine je bitno svojstvo kojim olakšavamo ugradnju. Prema [20] napravljena je referentna mješavina CEM I te tri mješavine sa zamjenom 20 % cementa glinom. Dodatno su napravljene još dvije mješavine s dodatkom ubrzivača vezivanja (mikrovapnenac i zrna C-S-H ). Konzistencija svježeg morta ispitivana je na potresnom stoliću. Iz rezultata koji su prikazani u tablici 3 može se zaključiti da je konzistencija C20CT manja od konzistencije referentne mješavine, a dodatkom 10% mikrovapnenac svojstva se znatno promijenila. Dodatak 3% zrna C-S-H povećava konzistenciju mješavine zbog djelovanja polimera koji se nalaze u smjesi. Gustoća mješavine u svježem stanju nije znatno promijenjena varijacijom sastava.

Tablica 3 Konzistencija i gustoća svježeg morta [18]

	Rasprostiranje [mm]	Gustoća [g/cm³]
Referentna mješavina	157 ± 2	2,28 ± 0,03
C20CT	150 ± 4	2,29 ± 0,02
C20CT-10μLS	151 ± 2	2,28 ± 0,02
C20CT-3C-S-H gel	231 ± 8	2,31 ± 0,02

### 3.5. Zaključak pregleda literature

Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće i prodora klorida u velikoj mjeri ovise o procesu hidratacije, odnosno reakciji sastavnih materijala s vodom i sposobnosti da tvore čvrste produkte i popunjavaju strukturu. Gusta struktura materijala otežava transportne procese tvari iz okoline i tako pozitivno utječe na svojstva trajnosti. Ovisno o reaktivnosti upotrijebljenog materijala neke mješavine razvijaju ranije čvrstoće, a neke kasnije.

Utjecaj materijala vidljiv je u razvoju ranih čvrstoća primjenom gline, dok je utjecaj na kasnije čvrstoće vidljiv kod upotrebe letećeg pepela. Razlog tome je taj što čestice letećeg pepela u ranijoj fazi uglavnom samo popunjavaju strukturu, a nakon određenog vremena reakcije, kada je prisutna veća količina CH, dodatno reagiraju tvoreći nove produkte hidratacije. Čestice gline i vapnenca reagiraju s vodom već pri miješanju i stvaraju čvrste hidrate te tako popunjavaju strukturu i povećavaju tlačnu čvrstoću. Brzina hidratacije pojedine mješavine utječe na brzinu oslobađanja topline unutar materijala. Manja toplina hidratacije bitan je zahtjev pri izvedbi npr. masivnih betona, jer sprječava nastajanje toplinskih pukotina koje mogu utjecati na trajnost; veća toplina hidratacije ima pozitivan utjecaj pri betoniranju na nižim temperaturama kada pokreće proces hidratacije i omogućuje dostizanje potrebne čvrstoće.

Iz svega navedenoga, moguće je očekivati da će zamjena cementa glinom i vapnencem biti od interesa kod mješavina gdje je potreban rani razvoj tlačne čvrstoće, bolja otpornost na prodor klorida te veća toplina hidratacije pri nižim temperaturama. Nadalje, zamjenom cementa letećim pepelom očekuje se kasniji razvoj tlačne čvrstoće, bolja otpornost na prodor klorida te manja početna toplina hidratacije.

## 4. MATERIJALI I METODE

### 4.1. Materijali

#### 4.1.1. Cement

U mješavinama morta korišten je CEM I 42,5 R s udjelom 95-100% portland cementnog klinkera, proizvođača CEMEX Hrvatska d.d. za referentnu mješavinu (REF 1). Druga referentna mješavina (REF 2) u sebi sadrži CEM II/B-LL 42,5 N sa 65-79% portland cementnog klinkera s dodatkom 21-35% vapnenca i do 5% filtarske prašine proizvođača Holcim Hrvatska d.o.o. U ostalim mješavinama gdje je dio cementa zamijenjen alternativnim vezivima korišten je CEM I. Potvrda sukladnosti je provedena prema zahtjevima HRN EN 197-1. Karakteristike i svojstva pojedinog cementa su dane u prilogu.

#### 4.1.2. Mineralni dodaci

Kod zamijene dijela cementa korišteni su leteći pepeo iz termoelektrane Tuzla i kalcinirana glina iz Našica. Prije korištenja, bilo je potrebno napraviti pripremu materijala. Priprema materijala uključuje pečenje gline na 700°C u trajanju od 24 h i naknadno mljevenje dodatka. Raspodjela veličine čestica ispitana je te prikazana grafički i tablično u prilogu. Kemijski sastav pojedinog dodatka je određen postupkom rendgenske fluorescencije, XRF. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4.

Tablica 4 Kemijska analiza dodataka

	Leteći pepeo	Vapnenac	Glina
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,36	0,42	0,35
Na <sub>2</sub> O	0,26	< 0,010	1,26
K <sub>2</sub> O	1,51	0,15	2,52
CaO	11,52	71,59	2,57
MgO	2,78	1,69	2,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,11	4,32	19,53
TiO <sub>2</sub>	0,52	0,08	0,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,05	1,43	6,80
SiO <sub>2</sub>	53,28	20,21	63,70
MnO	0,13	0,03	0,08
SO <sub>3</sub>	1,48	0,08	0,12

## 4.2. Mješavine

Kako bi smanjili nepotrebno velike količine cementa u betonu opće upotrebe projektirani su sastavi betona ciljano skrojena prema namjeni. Korištenjem mineralnih dodataka cilj je postići svojstva betona opće namjene i betona visokih uporabnih svojstava. Kriteriji izbora mineralnih dodataka bili su lokalna dostupnost te odgovarajući kemijski i fizikalni sastav pojedinog dodatka. Upotrijebljeni mineralni dodaci su leteći pepeo i glina.

U nastavku teksta prikazani su sastavi mješavina koje su se koristile za ispitivanje.

*Tablica 5 Sastav referentne mješavine CEM I*

<b>CEM I</b>			
<b>KOMPONENTA</b>	<b>MASA</b>	<b>GUSTOĆA</b>	<b>VOLUMEN</b>
	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>3</sup> ]
<b>Cement</b>	450	3,098	145,3
<b>Voda</b>	225	1,0	225,0
<b>V/C omjer (0,5)</b>			
<b>Zrak (3%)</b>			27,2
<b>Agregat 0-4</b>	1350	2,65	509,4
<b>Ukupno</b>	2025	2,23	906,9

*Tablica 6 Sastav referentne mješavine CEM II*

<b>CEM II</b>			
<b>KOMPONENTA</b>	<b>MASA</b>	<b>GUSTOĆA</b>	<b>VOLUMEN</b>
	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>3</sup> ]
<b>Cement</b>	450	3,098	145,3
<b>Voda</b>	225	1,0	225,0
<b>V/C omjer (0,5)</b>			
<b>Zrak (3%)</b>			27,2
<b>Agregat 0-4</b>	1350	2,65	509,4
<b>Ukupno</b>	2025	2,23	906,9

Tablica 7 Sastav mješavine s 30% zamjene letećim pepelom FA30

<b>FA30</b>			
<b>KOMPONENTA</b>	<b>MASA</b>	<b>GUSTOĆA</b>	<b>VOLUMEN</b>
	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>3</sup> ]
<b>Cement</b>	315	3,098	101,7
<b>FA (leteći pepeo)</b>	135	2,08	64,9
<b>Voda</b>	225	1,0	225,0
<b>V/C omjer (0,5)</b>			
<b>Zrak (3%)</b>			27,9
<b>Agregat 0-4</b>	1350	2,65	509,4
<b>Ukupno</b>	2025	2,18	928,9

Tablica 8 Sastav mješavine s 30% zamjenom glinom CC30

<b>CC30</b>			
<b>KOMPONENTA</b>	<b>MASA</b>	<b>GUSTOĆA</b>	<b>VOLUMEN</b>
	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>3</sup> ]
<b>Cement</b>	315	3,098	101,7
<b>CC (glina)</b>	135	2,26	59,7
<b>Voda</b>	225	1,0	225,0
<b>V/C omjer (0,5)</b>			
<b>Zrak (3%)</b>			27,7
<b>Agregat 0-4</b>	1350	2,65	509,4
<b>Ukupno</b>	2025	2,19	923,5



Tablica 9 Sastav mješavine s 30% zamjene letećim pepelom i 15% vapnencem, FA30LS15

<b>FA30LS15</b>			
<b>KOMPONENTA</b>	<b>MASA</b>	<b>GUSTOĆA</b>	<b>VOLUMEN</b>
	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>3</sup> ]
<b>Cement</b>	247,5	3,098	79,9
<b>FA (leteći pepeo)</b>	135	2,08	64,9
<b>LS (vapnenac)</b>	67,5	2,70	25,0
<b>Gips</b>	0	2,31	0
<b>Voda</b>	225	1,0	225,0
<b>V/C omjer (0,5)</b>			
<b>Zrak (3%)</b>			28,0
<b>Agregat 0-4</b>	1350	2,65	509,4
<b>Ukupno</b>	2025	2,17	932,2

Tablica 10 Sastav mješavine s 30% zamjene glinom i 15% vapnencem, CC30LS15

<b>CC30LS15</b>			
<b>KOMPONENTA</b>	<b>MASA</b>	<b>GUSTOĆA</b>	<b>VOLUMEN</b>
	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>3</sup> ]
<b>Cement</b>	240,75	3,098	77,7
<b>CC (glina)</b>	135	2,26	59,7
<b>LS (vapnenac)</b>	67,5	2,70	25,0
<b>Gips</b>	6,75	2,31	2,9
<b>Voda</b>	225	1,0	225,0
<b>V/C omjer (0,5)</b>			
<b>Zrak (3%)</b>			27,7
<b>Agregat 0-4</b>	1350	2,65	509,4
<b>Ukupno</b>	2025	2,18	927,5

### 4.3. Zahtjevi za betone

Sastav betona i sastavne materijale za beton treba odabrati tako da zadovoljavaju zahtjeve specificirane za svježi i očvršnuli beton. Svi zahtjevi koji se moraju zadovoljiti definirani su i propisani normom HRN EN 206:2016.

Osnovno svojstvo betona je tlačna čvrstoća. Prema normi razrede tlačne čvrstoće za obične i teške betone dijelimo kako je prikazano u tablici 11, a razredi tlačne čvrstoće za lagani beton prikazani su u tablici 12. Obični betoni pripadaju razredu čvrstoća  $\leq C50/60$ , a betoni visokih čvrstoća razredu  $\geq C55/67, \leq C100/115$ .

Gustoća betona u očvršnulom stanju utječe na mehanička i svojstva trajnosti betona. Obični beton ima vrijednosti gustoće od  $2000 \text{ kg/m}^3$  do  $2600 \text{ kg/m}^3$ , a teški betoni vrijednosti veće od  $2600 \text{ kg/m}^3$ . Gustoća laganog betona dijeli se po razredima od D1,0 do D2,0 kako je prikazano u tablici.

Tablica 11 Razredi tlačne čvrstoće za obične i teške betone

Razredi tlačne čvrstoće	Najmanja karakteristična čvrstoća valjka, $f_{ck, valj}$ (N/mm <sup>2</sup> )	Najmanja karakteristična čvrstoća kocke, $f_{ck, koc}$ (N/mm <sup>2</sup> )
C 8/10	8	10
C12/15	12	15
C16/20	16	20
C20/25	20	25
C25/30	25	30
C30/37	30	37
C35/45	35	45
C40/50	40	50
C45/55	45	55
C50/60	50	60
C55/67	55	67
C60/75	60	75
C70/85	70	85
C80/95	80	95
C90/105	90	105
C100/115	100	115

Tablica 12 Razredi tlačne čvrstoće za lagane betone

Razredi tlačne čvrstoće	Najmanja karakteristična čvrstoća valjka, $f_{ck, valj}$ (N/mm <sup>2</sup> )	Najmanja karakteristična čvrstoća kocke, $f_{ck, koc}$ (N/mm <sup>2</sup> )
LC8/9	8	9
LC12/13	12	13
LC16/18	16	18
LC20/22	20	22
LC25/28	25	28
LC30/33	30	33
LC35/38	35	38
LC40/44	40	44
LC45/50	45	50
LC50/55	50	55
LC55/60	55	60
LC60/66	60	66
LC70/77	70	77
LC80/88	80	88

Tablica 13 Razredi gustoće za lagani beton

Razred gustoće	D1,0	D1,2	D1,4	D1,6	D1,8	D2,0
Područje gustoće (kg/m <sup>3</sup> )	≥800, ≤1000	>1000, ≤1200	>1200, ≤1400	>1400, ≤1600	>1600, ≤1800	>1800, ≤2000

Ako je gustoća betona veća, kao rezultat se dobivaju veće tlačne čvrstoće i homogena struktura tj. manja poroznost te utjecaj agresivnih tvari iz okoline. Manja gustoća znači veću poroznost te smanjenje tlačne čvrstoće betona.

Odabir razreda tlačne čvrstoće uvelike ovisi o uvjetima okoliša u kojem se konstrukcija nalazi tijekom eksploatacije. Norma propisuje sedam razreda izloženosti djelovanju okoline na konstrukciju te su isti prikazani u tablici 14. Elementi konstrukcije istovremeno mogu biti izloženi više od jednog djelovanja navedenih u tablici te se uvjeti okoline tada izražavaju kombinacijom razreda izloženosti. Na osnovu izloženosti okolišu norma propisuje preporučene vrijednosti sastava i svojstava betona (tablica 15).

Tablica 14 Razredi izloženosti

<b>Razred</b>	<b>Opis okoliša</b>
<b>1 Nema rizika od korozije</b>	
X0	Bez rizika djelovanja
<b>2 Korozija uzrokovana karbonatizacijom</b>	
Kada je beton s armaturom ili drugim ugrađenim metalom izložen zraku i vlazi	
XC1	Suho ili trajno vlažno
XC2	Vlažno, rijetko suho
XC3	Umjerena vlažnost
XC4	Cikličko vlažno i suho
<b>3 Korozija uzrokovana kloridima koji nisu iz mora</b>	
Kada je beton, koji sadrži armaturu ili drugi ugrađeni materijal, u dodiru s vodom koja sadrži kloride, uključujući soli za odmrzavanje, koji nisu iz mora	
XD1	Umjerena vlažnost
XD2	Vlažno, rijetko suho
XD3	Cikličko vlažno i suho
<b>4 Korozija uzrokovana kloridima iz morske vode</b>	
Kada je beton koji sadrži armaturu ili drugi ugrađeni metal u dodiru s kloridima iz morske vode ili solima iz mora nošenim zrakom	
XS1	Izložen solima iz zraka, ali ne u izravnom dodiru s morskom vodom
XS2	Stalno uronjeno
XS3	U zonama plime i oseke i prskanja vode
<b>5 Korozija uzrokovana smrzavanjem i odmrzavanjem sa ili bez sredstava za odmrzavanje</b>	
Kada je beton izložen značajnom djelovanju smrzavanja i odmrzavanja u vlažnom stanju	
XF1	Umjereno zasićenje vodom, bez sredstva za odmrzavanje
XF2	Umjereno zasićenje vodom, sa sredstvom za odmrzavanje ili morska voda
XF3	Jako zasićenje vodom, bez sredstva za odmrzavanje
XF4	Jako zasićenje vodom, sa sredstvom za odmrzavanje ili morskom vodom
<b>6 Kemijska korozija</b>	
Kada je beton izložen kemijskom djelovanju koje se javlja iz prirodnog tla i podzemne vode	
XA1	Slabo kemijski agresivna okolina
XA2	Umjereno kemijski agresivan okoliš
XA3	Jako kemijski agresivan okoliš
<b>7 Beton izložen habanju</b>	
XM1	Umjereno habanje
XM2	Znatno habanje
XM3	Ekstremno habanje

Tablica 15 Preporučene vrijednosti sastava i svojstava betona za razrede izloženosti

Razred izloženosti	Max v/c omjer	Min razred čvrstoće	Min količina cementa (kg/m <sup>3</sup> )	Min količina zraka (%)	Drugi zahtjevi
<b>Nema rizika korozije</b>					
<b>X0</b>		C20/25			
<b>Korozija karbonatizacijom</b>					
<b>XC1</b>	0,65	C25/30	260		
<b>XC2</b>	0,6	C30/37	280		
<b>XC3</b>	0,55	C30/37	280		
<b>XC4</b>	0,5	C30/37	300		
<b>Kloridna korozija, morska</b>					
<b>XS1</b>	0,5	C30/37	300		
<b>XS2</b>	0,45	C35/45	320		
<b>XS3</b>	0,45	C35/45	340		
<b>Smrzavanje i odmrzavanje</b>					
<b>XF1</b>	0,55	C30/37	300	4	Agregat prema HRN EN 12620 s dovoljnom otpornošću na smrzavanje
<b>XF2</b>	0,55	C25/30	300	4	
<b>XF3</b>	0,5	C30/37	320	4	
<b>XF4</b>	0,45	C30/37	340	4	
<b>Kemijski agresivan okoliš</b>					
<b>XA1</b>	0,55	C30/37	300		Sulfatno otporni cementi
<b>XA2</b>	0,5	C30/37	320		
<b>XA3</b>	0,45	C35/45	360		

Kako bi smanjili nepotrebno velike količine cementa u betonu opće upotrebe projektirana su dva sastava betona ciljano skrojena prema namjeni. Ciljane čvrstoće betona u ovom radu su C25/30 i C30/37 koje se odnose na obične betone, klasičnih namjena te čvrstoće C30/37 i C35/45 koje se odnose na betone visokih uporabnih svojstava (morski okoliš).

Osnovna razlika između betona običnih namjena i betona visokih uporabnih svojstava je u tome što betoni visokih uporabnih svojstava imaju jedno ili više poboljšano svojstvo. Vodovezivni omjer 0,4 predstavlja granicu između betona visokih uporabnih svojstava i običnog betona. Što je v/v omjer manji kao rezultat se dobivaju veće čvrstoće i bolja svojstva trajnosti.

Kada govorimo o betonima koji se primjenjuju u morskom okolišu bitan zahtjev je koeficijent difuzije klorida. Da bi prodor klorida bio manji potrebno je smanjiti poroznost

betona. Poroznost se može smanjiti smanjenjem v/v omjera, dodatkom superplatifikatora te mineralnim dodacima. Poroznost betona ovisi i o količini pora u svježoj mješavini, ako je količina pora veća i poroznost će biti veća. Norma propisuje dopuštenu količinu pora u odnosu na najveću korištenu frakciju agregata (tablica 16).

*Tablica 16 Količina mikropora uvučenog zraka u odnosu na najveću frakciju agregata*

Najveća frakcija agregata (mm)	Količina pora (%)	
	Uvučeni zrak (aerirani beton)	Zahvaćeni zrak (neaerirani beton)
32-63	2-3	0,4
16-32	3-5	1,5
8-16	5-7	2,5
4-8	7-10	2,3

#### 4.4. Metode ispitivanja

##### 4.4.1. Ispitivanje svojstava u svježem stanju

#### PORE

Udio pora ispitivan je prema normi HRN EN 12350-7:2009 i korišten je porometar koji udio pora mjeri na principu Boyle – Marriottovog zakona. Poznati volumen zraka pri poznatom tlaku graniči, u spremniku, s nepoznatim volumenom zraka u uzorku betona. Brojčanik porometra je baždaren tako da se rezultirajući tlak pokazuje kao postotak pora. Na slici 15 prikazan je uređaj za ispitivanje udjela pora.

#### GUSTOĆA

Gustoća svježeg morta određena je kvocijentom njegove mase i volumena kada je ugrađen i zbijen prema normi HRN EN 1015-6:2000+A1:2006.

#### TEMPERATURA

Temperatura svježe mješavine je izmjerena ubodnim digitalnim termometrom i očitana nakon nekoliko sekundi konstantne vrijednosti. Ispitivanje je prikazano na slici 15.

#### KONZISTENCIJA

Konzistencija je mjera obradivosti, odnosno njome se mjeri svojstvo materijala da se deformira kad je izloženo naprezanju. Konzistencija se mjeri nakon miješanja materijala,

prije ugradnje. Mjerenje konzistencije svježeg morta pomoću potresnog stolića određeno je normom HRN EN 1015-3. Mjerenje se vrši pomoću kalupa prikazanog na slici 16. Smjesa se stavlja u kalup u dva sloja s time da se svaki sloj zbija s 10 udaraca pripadnom šipkom kako bi se osiguralo jednoliko punjenje kalupa. Kad je ispunjen, kalup se podiže i potresa s 15 trzaja, približno jednom u sekundi. Mjeri se promjer morta u dva okomita pravca i računa srednja vrijednost koja daje konačnu vrijednost konzistencije.



*Slika 15 Uređaj za ispitivanje pora i temperature svježe mješavine*



*Slika 16 Potresni stolić za mjerenje konzistencije*

#### 4.4.2. Mehanička svojstva

##### ČVRSTOĆA NA SAVIJANJE

Čvrstoća morta na savijanje se ispituje prema normi HRN EN 196-1. Ispitivanje se vrši na tri uzorka oblika prizme dimenzija 40x40x160 mm nakon 2, 7, 28, 56 i 90 dana. Dimenzije uzorka se mjere na tri mjesta za svaki smjer te se računa srednja vrijednost. Ispitivanje je na preši prikazanoj na slici 17, postavljanjem uzorka na dva valjka jednako udaljena od sredine. Opterećenje se nanosi preko trećeg čeličnog valjka položenog na sredinu uzorka i opterećuje se do sloma. Mjerodavna čvrstoća na savijanje je srednja vrijednost tri ispitana uzorka.

##### TLAČNA ČVRSTOĆA

Tlačna čvrstoća morta ispituje prema normi HRN EN 196-1. Ispitivanje se vrši na polovicama prizmi dobivenih iz ispitivanja čvrstoće na savijanje nakon 2, 7, 28, 56 i 90 dana. Prizma se postavlja u prešu, prikazanu na slici 17, na metalnu pločicu tako da bočni rub prizme prekriva pločicu, a uzdužni dio prelazi preko pločice za oko 10 mm. Opterećenje se nanosi brzinom od 2400 N/s do sloma. Mjerodavna vrijednost tlačne čvrstoće je srednja vrijednost šest ispitanih uzoraka.



Slika 17 Preša za ispitivanje čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće



#### 4.4.3. Svojstva trajnosti

##### DIFUZIJA KLORIDA

Difuzija klorida je proces prijenosa klorida iz okoline u beton zbog razlike u koncentraciji. Difuzija klorida ispitana je prema normi NT BUILD 492. Ispitivanje se provelo na uzorcima starosti 7, 28, 56 i 90 dana. Uzorci se ugrađuju u kalupe oblika valjka promjera 100 mm i visine 200 mm te se nakon 24 sata raskalupljuju i stavljaju u vlažnu komoru do dana ispitivanja. Na dan ispitivanja uzorci se pile na tri manja valjka promjera 100 mm i visine 50 mm. Uzorci se stavljaju u eksikator i vakumiraju 3 sata. (slika) Nakon vakumiranja dodaje se otopina  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  te se nastavlja kondicioniranje još 1 sat. Kada je vakumiranje gotovo uzorci ostaju u otopini minimalno 18 sati. Nakon postupka pripreme uzorci se stavljaju u ćelije gdje se jedna strana ćelije ispuni 10%-tnom otopinom NaCl, a druga 0,3 M NaOH (12g/l) tako da mrežice ćelija budu prekrivene. Ćelije s uzorcima spajaju se na uređaj prikazan na slici 18, te se preko računala kontrolira izvor struje i temperatura. U uzorke se pušta struja od 30 V te se nakon 10 minuta prekida ispitivanje i očitavaju se vrijednosti napona kojima će se odrediti trajanje ispitivanja i voltaža na kojoj će se ispitivati. Struja se u uzorak pušta da bi kloridi brže migrirali iz jedne u drugu posudu.



Slika 18 Uređaj za ispitivanje prodora klorida

Kada ispitivanje završi uzorci se lome na dva jednaka dijela i špricaju otopinom srebrnog nitrata ( $\text{AgNO}_3$ ). Na mjestu gdje su kloridi prodrli u uzorak, otopina reagira s kloridima te pobijeli. (slika) Pomičnim mjerilom odredi se dubina prodora klorida.

Koeficijent difuzije izračunava se prema izrazu:

$$D_{nssm} = \frac{0,0239 \times (273 + T)}{(U - 2) \times t} \times \left( x_d - 0,0239 \times \sqrt{\frac{(273 + T) \times L \times x_d}{U - 2}} \right)$$

Gdje je:

$D_{nssm}$  – koeficijent difuzije klorida,  $\times 10^{-12}$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$U$  – apsolutna vrijednost primijenjenog napona, [V]

$T$  – prosječna vrijednost temperature otopine, [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$L$  – debljina uzorka, [mm]

$x_d$  – prosječna dubina prodora klorida, [mm]

$t$  – trajanje testa, [h]

Pomoću koeficijenta difuzije može se odrediti otpornost betona prema tablici 17.

*Tablica 17 Otpornost betona prema vrijednosti koeficijenta difuzije*

Koeficijent difuzije [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	Otpornost betona
$< 2 \times 10^{-12}$	Jako dobra
$2 \times 10^{-12} - 8 \times 10^{-12}$	Dobra
$8 \times 10^{-12} - 16 \times 10^{-12}$	Zadovoljavajuća
$> 16 \times 10^{-12}$	Nezadovoljavajuća

## ELEKTRIČNA OTPORNOST BETONA

Korozija armature u betonu ovisi o dostupnosti kisika i električnoj otpornosti betona. Određivanje električne otpornosti betona koristi se za procjenjivanje mogućnosti prodiranja

klorida i ugljikovog dioksida te procjenu brzine korozije. Obzirom da je to nedestruktivna metoda, može se procijeniti neovisno o starosti betona.

Ispitivanje električnog otpora provedeno je Wennerovim uređajem (slika) na uzorcima starosti 7, 28, 56 i 90 dana. Uređaj se sastoji od četiri jednako razmaknute elektrode čiji se vrhovi postavljaju na površinu betona. Potencijal se nanosi kroz dvije vanjske elektrode, a razlika potencijala mjeri se pomoću dvije unutarnje elektrode. Ispitivanje se provodi na uzorcima promjera 100 mm i visine 200 mm. Uzorci se njeguju u vodi te se nakon svakog mjerenja ponovno vraćaju u vodu. Na bazi uzorka označe se četiri točke prema raspodjeli po stupnjevima ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$ ). Na označenim mjestima povuku se okomice po dužini uzorka te one predstavljaju mjerna mjesta. Za svaku starost ispituju se dva uzorka na četiri mjerna mjesta te se računa srednja vrijednost dobivenih rezultata.

## 5. REZULTATI

### 5.1. Svježe stanje

U svrhu istraživanja utjecaja zamjene dijela cementa provedena su ispitivanja na uzorcima morta u svježem stanju. Ispitana je konzistencija, temperatura, gustoća i sadržaj pora svježe mješavine. Rezultati ispitivanja svojstava u svježem stanju su prikazana u tablici 18.

Tablica 18 Rezultati ispitivanja svojstava u svježem stanju

		CEM II	CEM I	FA30	CC30	FA30LS15	CC30LS15
konzistencija	mm	160 / 160	168 / 171	145 / 147	163 / 170	165 / 165	140 / 145
temperatura	°C	18,7	17,4	19,6	19,6	19,5	20,2
gustoća	kg/m <sup>3</sup>	2362,0	2353,7	2270,0	2310,7	2315,0	2342,0
udio pora	%	4,1	2,6	2,7	2,5	2,4	2,8

Prema rezultatima dobivenim ispitivanjem konzistencije rasprostiranjem vidimo da je kod upotrebe letećeg pepela i vapnenca dobivena veća vrijednost nego kod zamjene samo letećim pepelom. Kod upotrebe gline i vapnenca dobivene su manje vrijednosti u odnosu na zamjenu cementa samo glinom. U usporedbi sa dobivenim referentnim vrijednostima, mješavine CC30 i FA30LS15 imaju približno jednake vrijednosti dok su vrijednosti dobivene na mješavinama FA30 i CC30LS15 manje od referentnih.

Ispitivanjem temperature svježe mješavine dobivene su vrijednosti veće od referentnih. Najveća vrijednost je dobivena na mješavini CC30LS15 i iznosi 20,2°C.

Ispitivanjem gustoće dobivene su vrijednosti približno jednake referentnima, najmanja vrijednost je dobivena na mješavini FA30 i iznosi 2270,0 kg/m<sup>3</sup>.

Dobivene vrijednosti udjela pora su približno jednake vrijednosti dobivenoj na referentnoj mješavini CEM I, ali manje od rezultata dobivenog za mješavinu CEM II.

### 5.2. Tlačna i čvrstoća na savijanje

Mehanička svojstva mješavina su prikazana ispitivanjem tlačne i čvrstoće na savijanje prema prethodno prikazanim postupcima. Ispitivanje se provodi nakon 2, 7, 28, 56 i 90 dana.

Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje prikazani su u tablici 19, a rezultati tlačne čvrstoće u tablici 18. Dobivene vrijednosti su prikazane i grafički slikama u nastavku. Pojedinačni rezultati za svaku mješavinu su dani u prilogu A.

*Tablica 19 Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje*

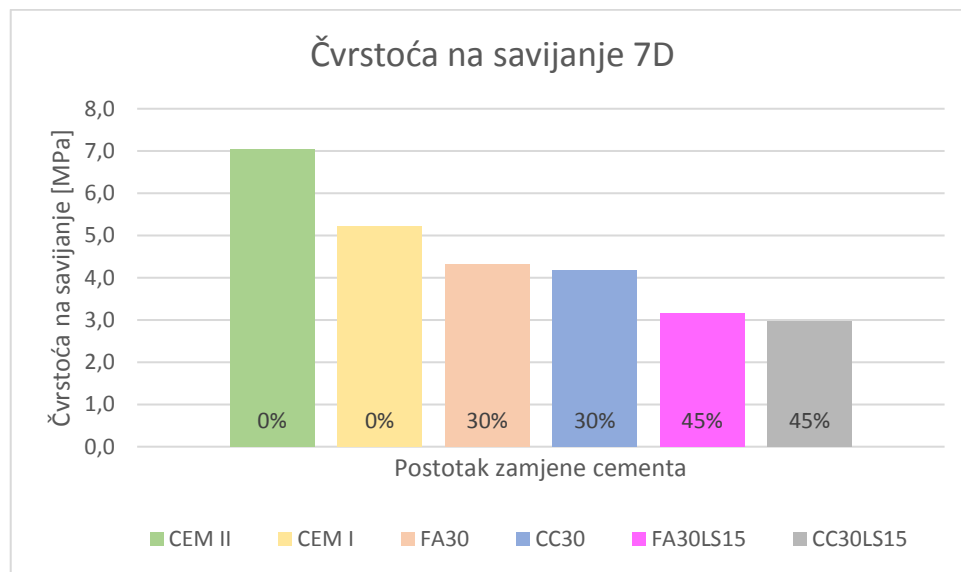
<b>Mješavina</b>	<b>7 dana (<math>x \pm \sigma</math>) MPa</b>	<b>28 dana (<math>x \pm \sigma</math>) MPa</b>	<b>56 dana (<math>x \pm \sigma</math>) MPa</b>	<b>90 dana (<math>x \pm \sigma</math>) MPa</b>
CEM I	5,21 ± 0,25	6,76 ± 0,58	7,85 ± 0,04	4,71 ± 0,38
CEM II	7,04 ± 0,37	6,14 ± 0,06	6,62 ± 0,43	6,92 ± 0,48
FA30	4,32 ± 0,35	5,75 ± 0,26	4,42 ± 0,44	8,47 ± 0,10
CC30	4,18 ± 0,42	5,40 ± 0,70	5,81 ± 0,34	4,19 ± 0,42
FA30LS15	3,16 ± 0,39	4,70 ± 0,43	4,10 ± 0,37	6,84 ± 0,23
CC30LS15	2,96 ± 0,35	3,99 ± 0,13	5,64 ± 0,14	7,15 ± 0,39

Pregledom rezultata ispitivanja čvrstoće na savijanje vidljive su manje vrijednosti 28-dnevne čvrstoće u odnosu na referentne mješavine. Kod mješavina s letećim pepelom je primjetan veći prirast čvrstoće od 56. do 90. dana te je dobivena vrijednost za 90- dnevnu čvrstoću mješavine FA30 veća od referentne. Za mješavine s glinom prirast čvrstoće je konstantan. Kod zamjene dijela cementa s 45% primjetne su manje vrijednosti čvrstoće u odnosu na zamjenu s 30% prema referentnim vrijednostima.

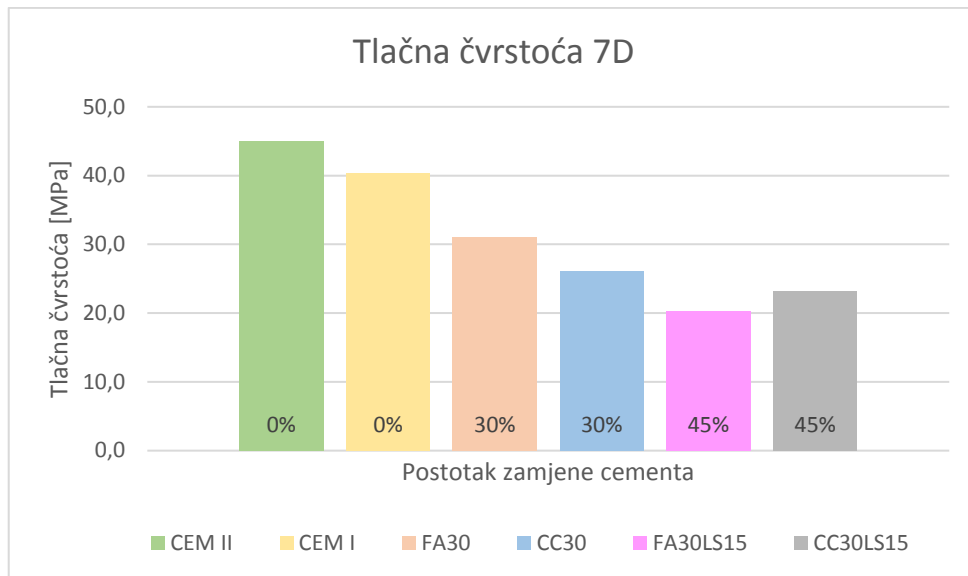
Dobivene vrijednosti 28- dnevne tlačne čvrstoće za sve mješavine su manje od referentnih vrijednosti. Vidljiv je veći prirast čvrstoće do 28 dana njegovanja u odnosu na prirast pri daljnjem njegovanju. Kod mješavina sa zamjenom cementa 30%, veće vrijednosti tlačne čvrstoće su dobivene upotrebom letećeg pepela, dok su kod zamjene cementa 45% veće vrijednosti dobivene upotrebom gline i vapnenca. U odnosu na referentne vrijednosti, vidljivo je da se povećanjem količine dodatka za zamjenu cementa smanjuje tlačna čvrstoća.

Tablica 20 Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće

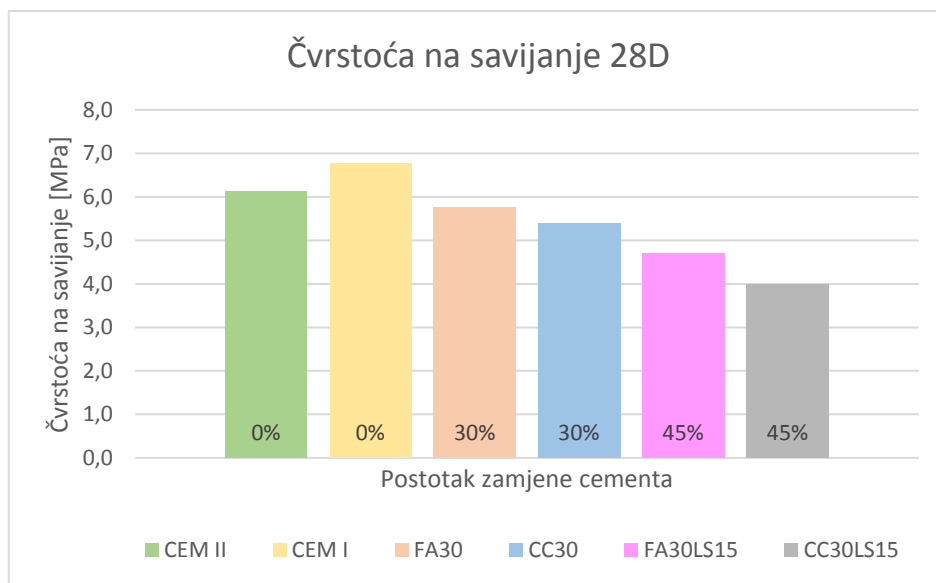
Mješavine	7 dana ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) MPa	28 dana ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) MPa	56 dana ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) MPa	90 dana ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) MPa
CEM I	40,36 ± 1,08	52,55 ± 0,42	55,60 ± 1,73	57,96 ± 1,00
CEM II	45,00 ± 0,03	53,62 ± 0,84	57,17 ± 0,27	58,37 ± 2,61
FA30	30,99 ± 0,35	42,76 ± 1,74	49,92 ± 0,86	53,11 ± 1,72
CC30	26,10 ± 0,45	37,06 ± 1,30	38,04 ± 1,54	42,07 ± 1,90
FA30LS15	20,26 ± 2,14	29,96 ± 0,91	34,67 ± 1,07	36,18 ± 0,92
CC30LS15	23,18 ± 0,08	31,35 ± 0,40	34,08 ± 0,03	36,58 ± 0,86



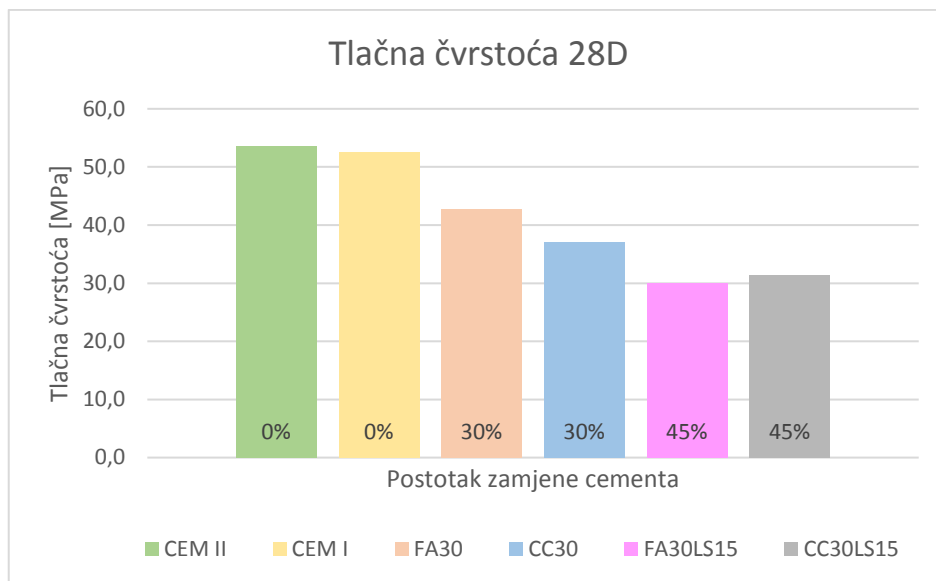
Slika 19 Grafički prikaz rezultata ispitivanja čvrstoće na savijanje 7D



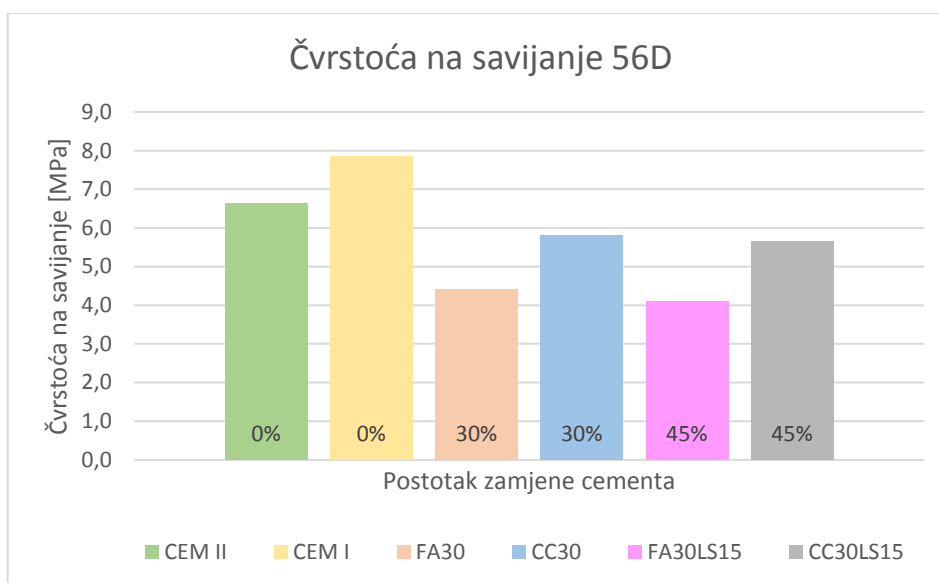
Slika 20 Grafički prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće 7D



Slika 21 Grafički prikaz rezultata ispitivanja čvrstoće na savijanje 28D

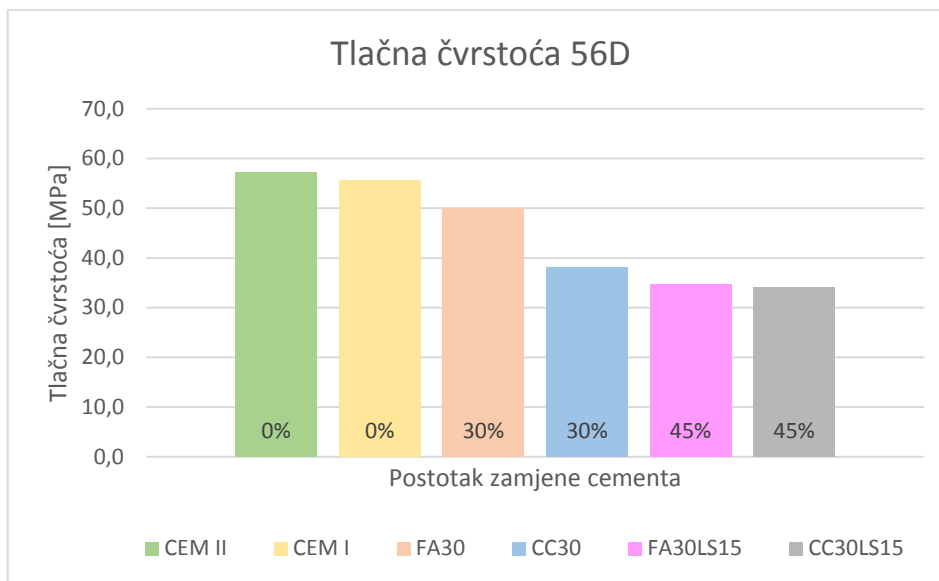


Slika 22 Grafički prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće 28D

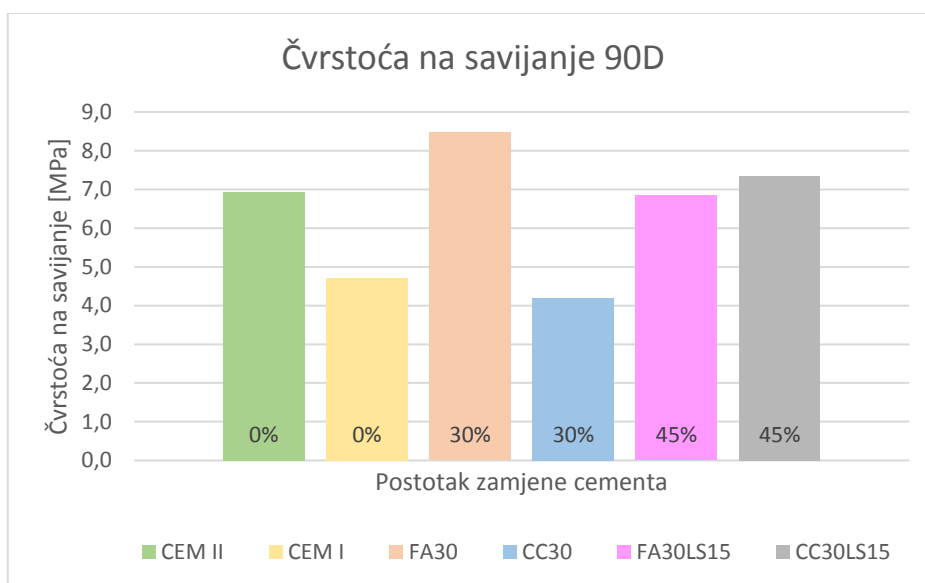


Slika 23 Grafički prikaz rezultata ispitivanja čvrstoće na savijanje 56D

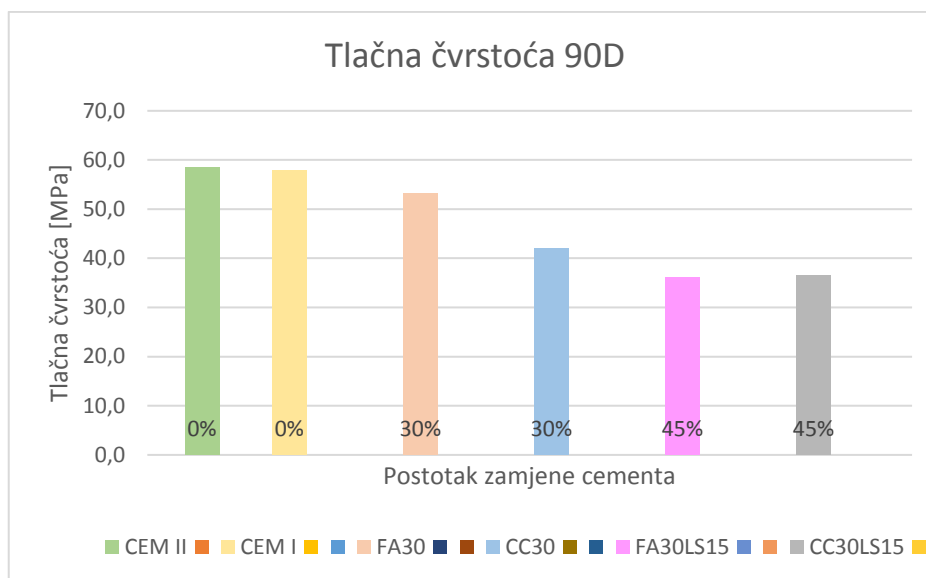




Slika 24 Grafički prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće 56D



Slika 25 Grafički prikaz rezultata ispitivanja čvrstoće na savijanje 90D



*Slika 26 Grafički prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće 90D*

### 5.3. Električna otpornost

Električna otpornost betona ispituje se na uzorcima valjka promjera 100 mm i visine 200 mm. Ispitivanje se provodi 7., 28., 56., 90. dan. Rezultati ispitivanja su prikazani u tablici 21 te je dan grafički prikaz rezultata slikama u nastavku. Pojedinačni rezultati za svaku mješavinu su dani u prilogu B.

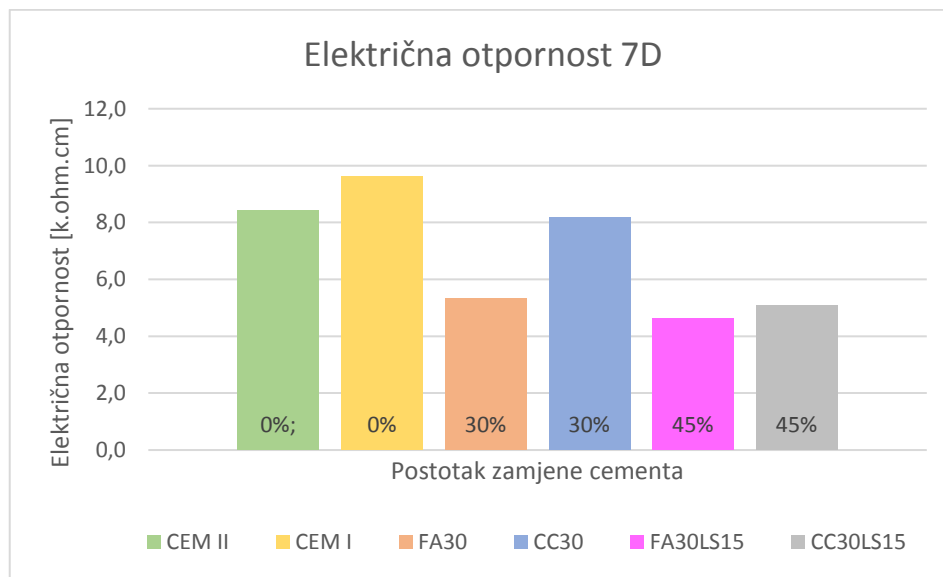
Iz rezultata ispitivanja električne otpornosti na uzorcima valjka vidimo da su vrijednosti nakon 7 dana njegovanja niže od vrijednosti dobivenih na referentnim mješavinama. Daljnjim njegovanjem primjećujemo veliki porast vrijednosti i rezultate veće od rezultata ispitivanja referentnih mješavina. Najveće vrijednosti su dobivene upotrebom gline i vapnenca.

Za zamjenu dijela cementa letećim pepelom, dobivene su manje vrijednosti korištenjem kombinacije letećeg pepela i vapnenca u odnosu na mješavinu samo s letećim pepelom.

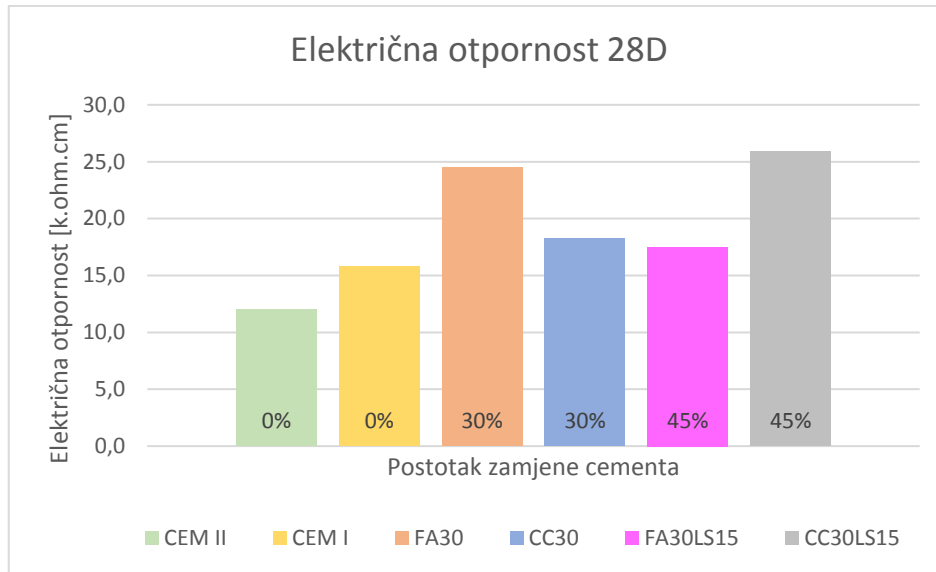
Za zamjenu dijela cementa glinom, dobivene su manje vrijednosti upotrebom same gline u odnosu na kombinaciju gline i vapnenca.

Tablica 21 Rezultati ispitivanja električne otpornosti

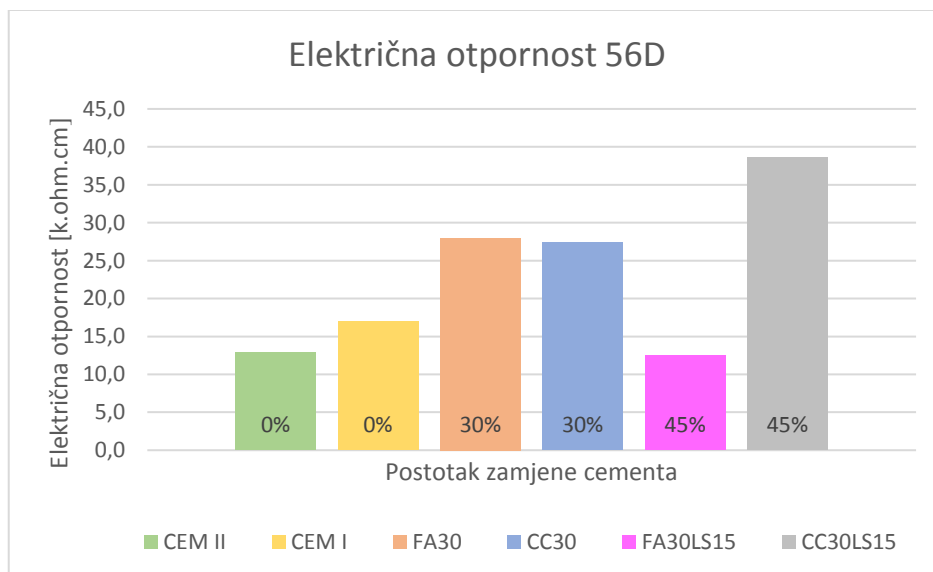
Mješavine	7 dana ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) k $\Omega$ cm	28 dana ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) k $\Omega$ cm	56 dana ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) k $\Omega$ cm	90 dana ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) k $\Omega$ cm
CEM I	9,60 ± 0,04	15,75 ± 0,35	17,00 ± 0,0	16,75 ± 1,41
CEM II	8,44 ± 0,05	12,00 ± 0,0	12,88 ± 0,18	14,88 ± 0,18
FA30	5,34 ± 0,23	24,50 ± 0,35	28,00 ± 3,89	39,75 ± 4,95
CC30	8,16 ± 0,27	18,25 ± 0,35	27,38 ± 1,24	23,63 ± 3,01
FA30LS15	4,63 ± 0,28	17,50 ± 0,71	12,50 ± 0,71	21,63 ± 0,88
CC30LS15	5,09 ± 0,05	25,88 ± 5,13	38,63 ± 0,18	38,63 ± 0,18



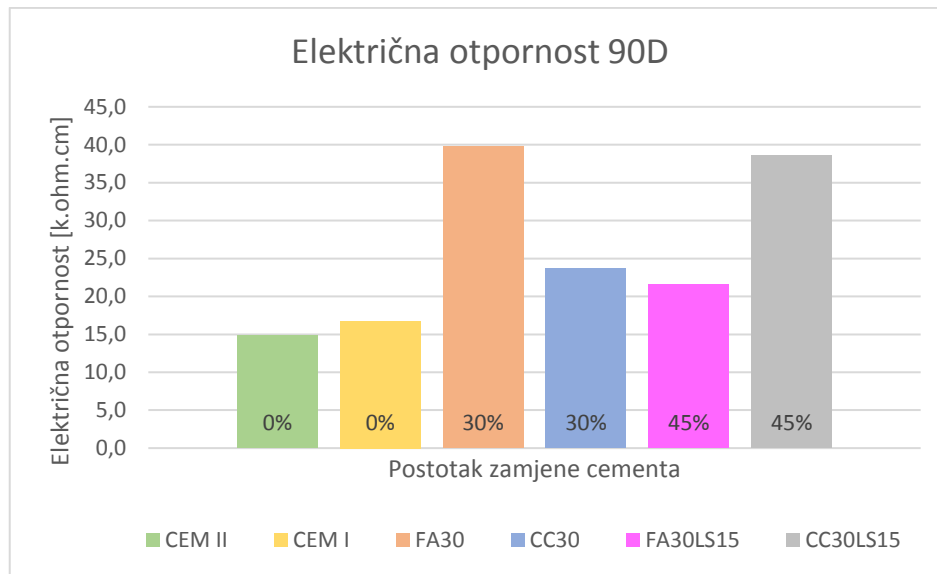
Slika 27 Grafički prikaz električne otpornosti betona 7D



Slika 28 Grafički prikaz električne otpornosti betona 28D



Slika 29 Grafički prikaz električne otpornosti betona 56D



Slika 30 Grafički prikaz električne otpornosti betona 90D

#### 5.4. Koeficijent difuzije

Prodor klorida ispitan je na uzorcima valjka i prikazan pomoću koeficijenta difuzije. Uzorci su ispitani nakon 7, 28, 56 i 90 dana, a rezultati su prikazani u nastavku tablično i grafički.

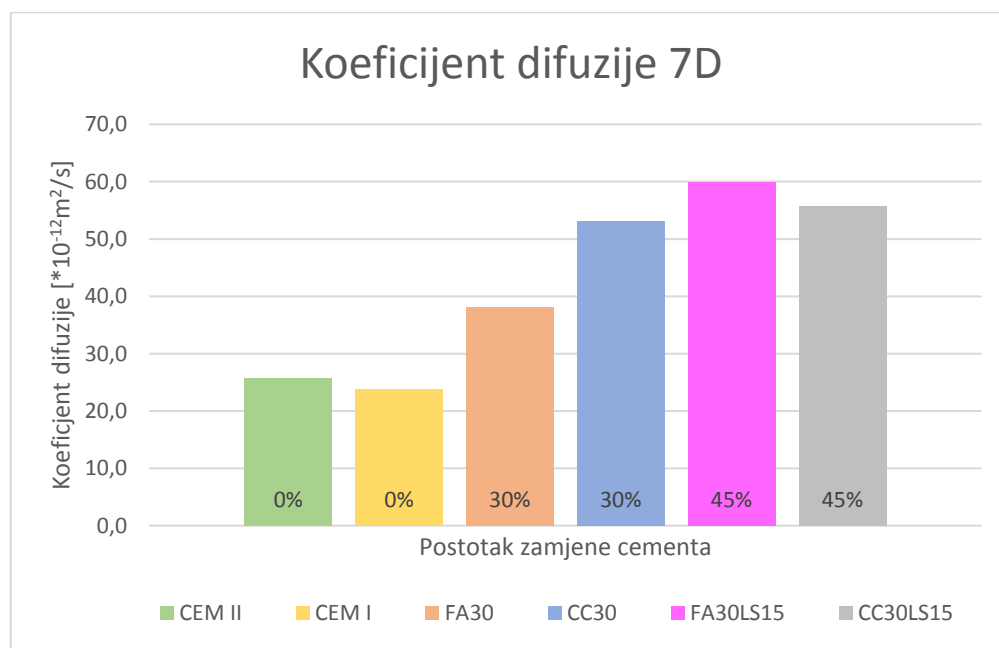
Tablica 22 Rezultati ispitivanja koeficijenta difuzije

Mješavine	7 dana ( $x \pm \sigma$ ) · 10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s	28 dana ( $x \pm \sigma$ ) · 10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s	56 dana ( $x \pm \sigma$ ) · 10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s	90 dana ( $x \pm \sigma$ ) · 10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s
CEM I	23,87 ± 1,24	19,71 ± 0,99	16,63 ± 0,39	16,68 ± 1,89
CEM II	25,80 ± 2,81	24,15 ± 2,07	38,47 ± 11,48	16,36 ± 3,11
FA30	38,09 ± 2,28	13,83 ± 1,05	12,85 ± 0,44	10,57 ± 0,54
CC30	53,07 ± 1,85	19,01 ± 0,99	18,16 ± 1,14	18,87 ± 1,42
FA30LS15	59,85 ± 0,50	18,06 ± 0,86	13,39 ± 2,76	7,13 ± 1,94
CC30LS15	55,81 ± 1,19	21,71 ± 1,61	13,95 ± 1,83	15,14 ± 1,45

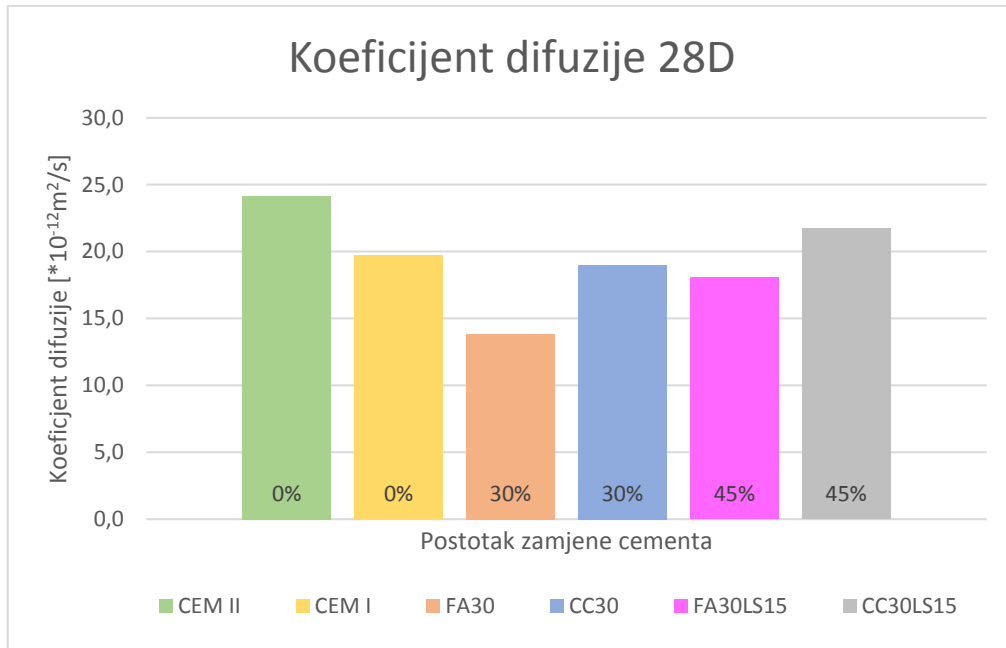
U tablici 22 su prikazane srednje vrijednosti rezultata ispitivanja prodora klorida. Iz rezultata je vidljivo smanjenje koeficijenta difuzije u vremenu. Ispitivanjem nakon 7 dana dobivene su vrijednosti veće od referentnih. Nakon 28 dana, ispitivanjem mješavina s letećim pepelom dobivene su manje vrijednosti od referentnih, dok su rezultati mješavina s glinom približno jednaki rezultatima referentnih mješavina. Nakon 90 dana, rezultati dobiveni na mješavinama s letećim pepelom su manji od referentnih, a rezultati na mješavinama s glinom su približno jednaki rezultatima referentnih mješavina.

Za zamjenu dijela cementa letećim pepelom, dobivene su veće vrijednosti korištenjem kombinacije letećeg pepela i vapnenca u odnosu na mješavinu samo s letećim pepelom do 28 dana starosti.

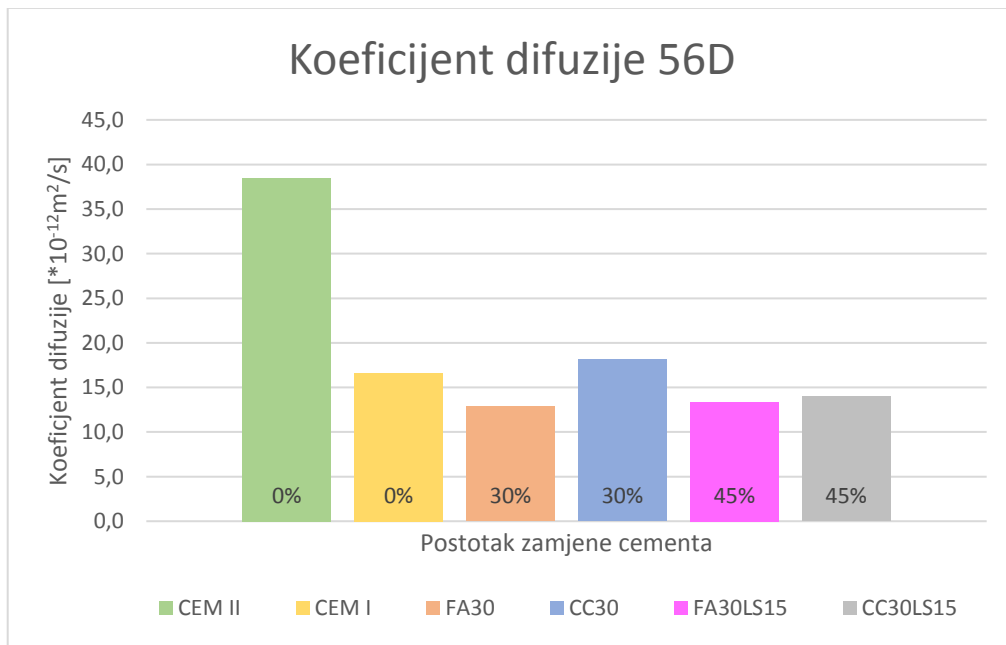
Za zamjenu dijela cementa glinom, dobivene su veće vrijednosti upotrebom kombinacije gline i vapnenca u odnosu na mješavinu samo s glinom do 28 dana starosti.



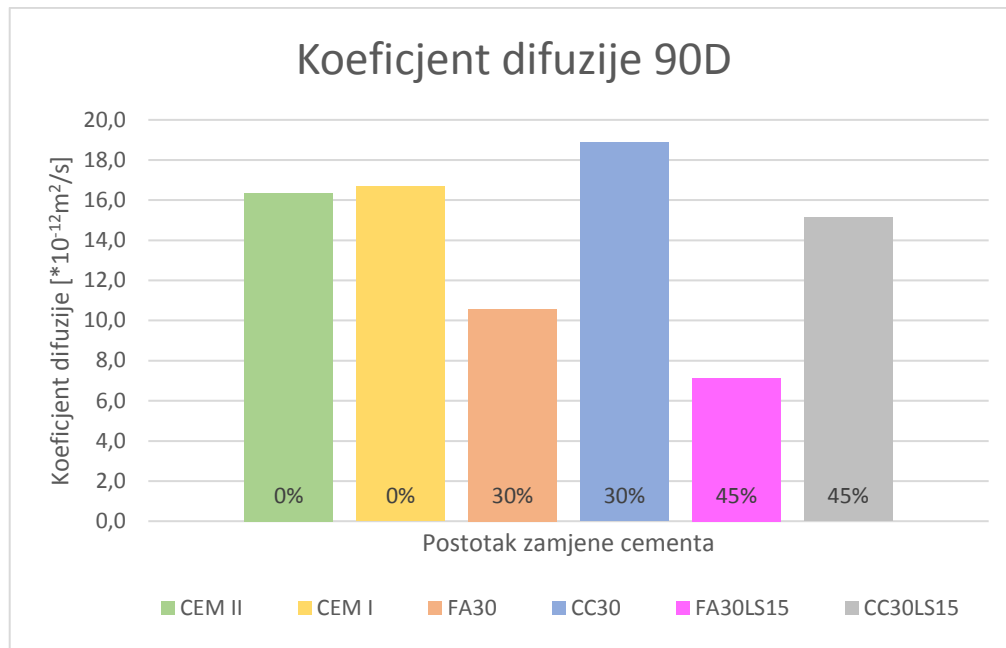
Slika 31 Grafički prikaz rezultata ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 7 dana



Slika 32 Grafički prikaz rezultata ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 28 dana



Slika 33 Grafički prikaz rezultata ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 56 dana



Slika 34 Grafički prikaz rezultata ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 90 dana



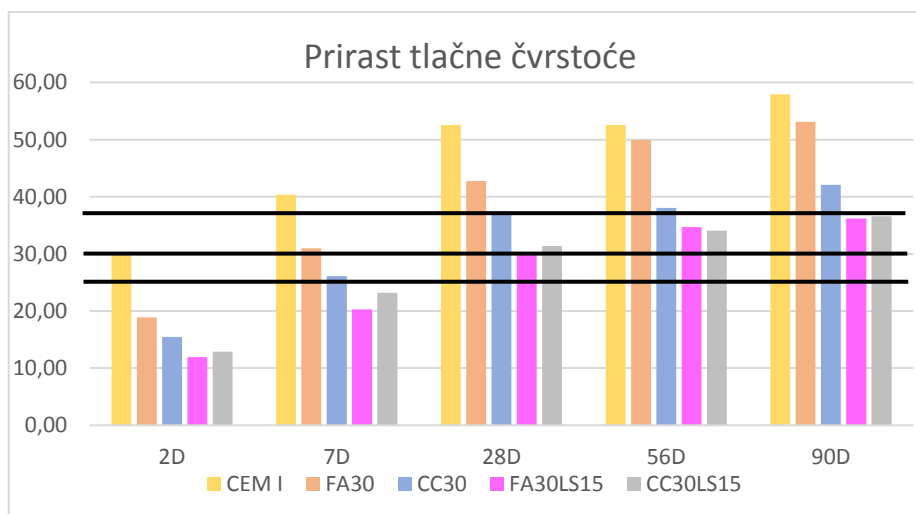
## 6. DISKUSIJA

### 6.1. Hipoteza 1 - Pravilnim odabirom mineralnih dodataka moguće je postići zahtijevane tlačne čvrstoće betona za uobičajene primjene

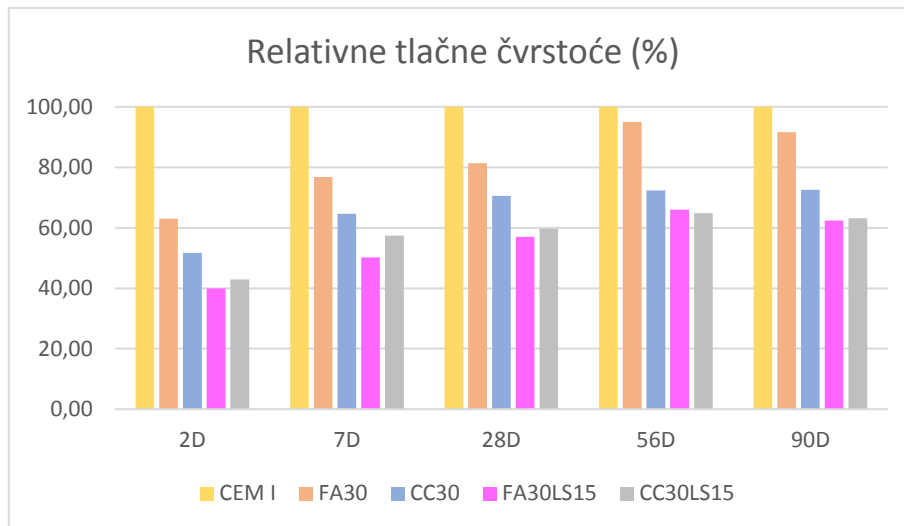
Prema normi HRN EN 206:2016 betoni običnih čvrstoća pripadaju razredima  $\leq C50/60$ . Minimalni razred tlačne čvrstoće koji se može primijeniti ovisi o izloženosti konstrukcije okolišu. Također, razred izloženosti konstrukcije uvjetuje i minimalnu količinu cementa koji se može upotrijebiti. Projektiranjem sastava betona prema normi zadovoljavaju se zahtjevi za svježi i očvrsnuli beton, ali su mješavine najčešće predimenzionirane. Predimenzioniranost mješavina nije ekonomična niti ekološki prihvatljiva. Proizvodnja betona nema negativnih utjecaja na okoliš, ali ima proizvodnja osnovnih sirovina. Najveći utjecaj na okoliš ima proizvodnja cementa. Zbog toga se teži održivoj proizvodnji korištenjem nusprodukata i otpadnih sirovina iz industrije.

Najčešće tlačne čvrstoće betona uobičajene primjene su C25/30 i C30/37. Upotrebom velike količine mineralnih dodataka poput letećeg pepela i kalcinirane gline kao zamjene cementu, cilj je postići navedene razrede čvrstoće uz očuvanje svojstava trajnosti.

Rezultati dobiveni nakon provedenih ispitivanja prikazani su na grafičkim prikazima ispod. Na slici 35 prikazani su rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće referentne mješavine CEM I te mješavina FA30, CC30, FA30LS15 i CC30LS15. Crnim linijama na grafičkom prikazu označene su ciljane čvrstoće betona uobičajene primjene. Slika 36 prikazuje relativne tlačne čvrstoće mješavine po danima u odnosu na referentnu mješavinu CEM I.



Slika 35 Grafički prikaz prirasta tlačne čvrstoće



Slika 36 Grafički prikaz relativnih tlačnih čvrstoća u odnosu na referentnu mješavinu

Iz prikazanih rezultata možemo zaključiti:

- Referentna mješavina CEM I ima najveću vrijednost tlačne čvrstoće u svim danima ispitivanja
- Zamjenom dijela cementa 30% letećim pepelom moguće je postići vrijednosti tlačne čvrstoće približno jednake referentnim vrijednostima nakon 28 dana
- Zamjenom dijela cementa 30 % kalciniranom glinom dobivaju se nešto niže vrijednosti u odnosu na mješavinu s letećim pepelom, ali i dalje u granicama ciljanih čvrstoća
- Dodatkom vapnenca kao punila čvrstoće se ne smanjuju znatno te su i dalje u granicama ciljanih čvrstoća

Analizom rezultata dobivenih nakon 28 dana možemo zaključiti da zamjenom cementa mineralnim dodacima postizemo ciljane čvrstoće betona za uobičajenu primjenu. Zamjenom cementa 30% letećim pepelom ili kalciniranom glinom dobivaju se čvrstoće koje pripadaju razredu C30/37. Dodatkom 15% vapnenca kao rezultat dobivamo čvrstoće koje pripadaju razredu C25/30. Korištenjem mineralnih dodataka mješavine nisu predimenzionirane, a zadovoljavaju propisane zahtjeve norme.

Nakon provedene analize rezultata i danim zaključcima potvrđujemo prvu postavljenu hipotezu da se pravilnim odabirom mineralnih dodataka mogu postići zahtijevane tlačne čvrstoće betona uobičajene primjene.

## 6.2. Hipoteza 2 - Pravilnim odabirom mineralnih dodataka moguće je postići smanjeni koeficijent difuzije za upotrebu u betonima u maritimnom okolišu

Projektiranje trajnosti betonskih konstrukcija vrši se preskriptivno te projektiranjem temeljeno na uporabnim svojstvima. Za konstrukcije koje se nalaze u maritimnom okolišu, uvjeti izloženosti se karakteriziraju razredom okoliša XS- korozija uzrokovana kloridima iz mora. Razlikujemo konstrukcije izložene solima iz zraka (XS1), konstantno uronjene (XS2) i konstrukcije u zoni plime i oseke (XS3). Za razred XS2 i XS3 propisane su najveća dopuštena vrijednost vodo-cementnog odnosa 0,45 te najmanje vrijednosti tlačne čvrstoće C35/45, količine cementa 320 kg/m<sup>3</sup> i zaštitnog sloja 55+15 mm. Navedeni zahtjevi se primjenjuju na konstrukcije sa vijekom trajanja 50 godina, upotrebu čelične armature i cementa kao veziva. Prilikom kontrole kvalitete izvedenih radova potrebno je ispitati uzorke izvađene iz konstrukcije i uzorke u laboratoriju te dokazati sukladnost sa propisanim betonom. Uzorci se ispituju nakon 28 dana te je uobičajeno ispitivanje tlačne čvrstoće. Na taj način nije obuhvaćena upotreba raznih vrsta cemenata i veće količine mineralnih dodataka niti je uzeta u obzir metoda ugradnje, zbijanja i njegovanja te izloženost temperaturi u realnoj situaciji.

Tablica 23 Parametri trajnosti i granične vrijednosti [7]

RAZRED IZLOŽENOSTI	ZAHTIJEVANI ŽIVOTNI VIJEK / VRSTA KONSTRUKCIJE	
	50 – 100 godina / zgrade, inženjerske konstrukcije	100 – 120 godina / velike konstrukcije
XS2	$D_{app(mig)} < 7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$D_{app(mig)} < 5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
XS3	$D_{app(mig)} < 3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$D_{app(mig)} < 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

Osim projektiranja trajnosti prema normama, provodi se i projektiranje na temelju uporabnih svojstava. Svojstva trajnosti se opisuju pomoću debljine zaštitnog sloja i propusnosti betona:

difuzija klorida, plinopropusnost, vodopropusnost, apsorpcija i poroznost. Kod maritimnih uvjeta najčešći zahtjev je difuzija klorida. Metoda ispitivanja je normirana i prihvaćena te već duže vremena u upotrebi. Dosadašnjim ispitivanjima uzoraka u laboratoriju je utvrđena veza između sastavnih materijala, potrebnih svojstava i uporabnog vijeka te su postavljene granične vrijednosti. Ovisno o dobivenim vrijednostima, beton se klasificira prema tablici 17. U tablici 23 prikazane su granične vrijednosti za razrede izloženosti XS2 i XS3, vrijednosti ispitivanja difuzije klorida su u skladu sa normom NT BUILD 492.

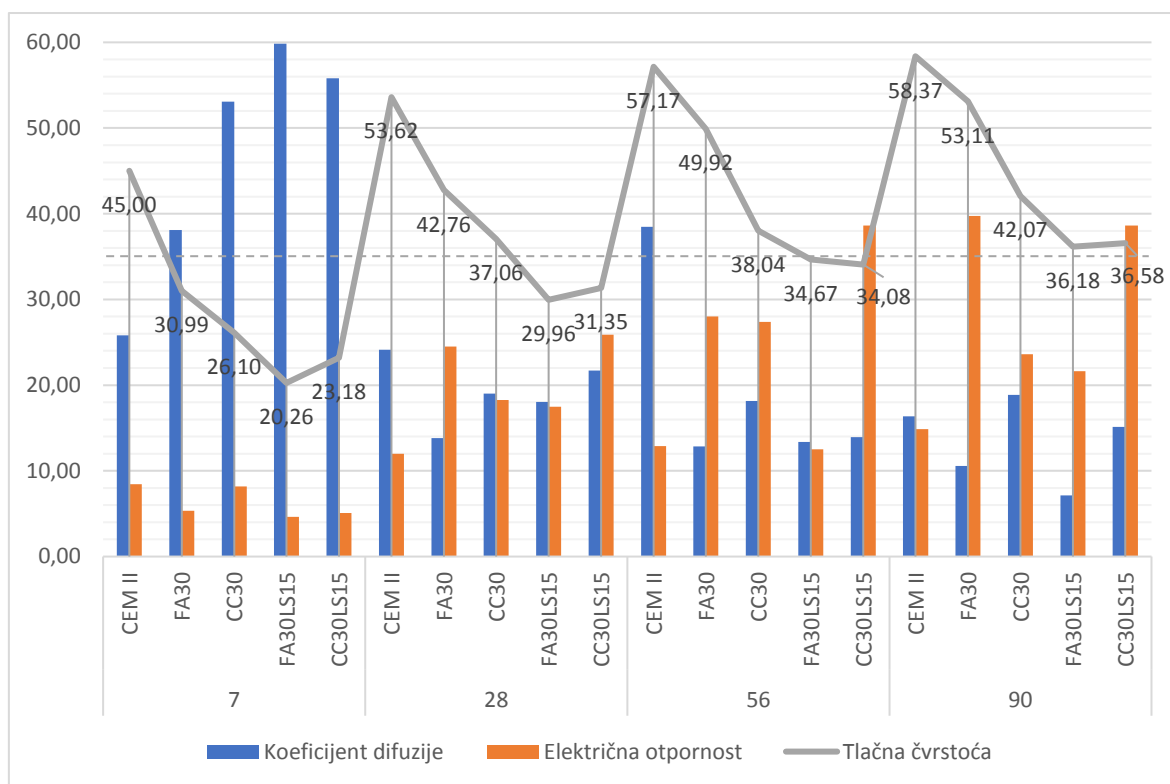
Sljedeća tablica prikazuje odnos debljine zaštitnog sloja pri upotrebi čelika za armiranje ili čelika za prednapinjanje u konstrukcijama i najveće dopuštene vrijednosti koeficijenta difuzije za obični portland cement i za cement s dodatkom letećeg pepela .

*Tablica 24 Preporučeni najveći koeficijent difuzije za razred izloženosti XS2 i XS3 za različite dimenzije zaštitnog sloja betona i različite vrste cementa [7]*

ZAŠTITNI SLOJ [mm]		NAJVEĆA VRIJEDNOST $D_{RCM,28}$ [ $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /s]	
ARMIRANJE	PREDNAPINJANJE	CEM I	CEM II/B-V
			CEM I + 20-30% FA
35	45	1,5	5,5
40	50	2,0	10,0
45	55	3,5	15,0
50	60	5,0	22,0
55	65	7,0	30,0
60	70	9,0	39,0

Na temelju provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata za referentnu mješavinu CEM II, mješavine sa letećim pepelom FA30 i FA30LS15 te mješavine s glinom CC30 i CC30LS15 napravljen je grafički prikaz rezultata na slici 37. Sve prikazane mješavine imaju veći vodo-vezivni omjer u odnosu na najveći dopušteni projektiranjem trajnosti prema normi. Iako se prilikom usporedbe rezultata uglavnom uzimaju 28- dnevne vrijednosti, uzimamo u obzir i

vrijednosti dobivene nakon 90 dana zbog prirode reakcije letećeg pepela u procesu hidratacije kako je prethodno opisano.



Slika 37 Grafički prikaz odnosa koeficijenta difuzije, električne otpornosti i tlačne čvrstoće

Iz prikaza rezultata možemo zaključiti sljedeće:

- Električna otpornost mješavina se povećava što je duže vrijeme njegovanja, odnosno postizanjem većeg stupnja hidratacije. Ispitivanjem nakon 7 dana vrijednosti su približno jednake vrijednostima referentne mješavine, ali primjetan je veći rast vrijednosti kod mješavina s letećim pepelom i glinom. Najveće vrijednosti su dobivene kod mješavine CC30LS15 nakon 28 dana i FA30 nakon 90 dana.
- Za sve mješavine je primjetan obrnuto proporcionalan odnos električne otpornosti i koeficijenta difuzije klorida. Povećanjem električne otpornosti dolazi do smanjenja koeficijenta difuzije klorida.
- Koeficijent difuzije klorida se smanjuje što je dulje vrijeme njegovanja, odnosno postizanjem većeg stupnja hidratacije. Nakon 7 dana najmanju vrijednost postiže referentna mješavina, a najveću mješavina s letećim pepelom i vapnencem. Nakon

toga dolazi do većeg pada vrijednosti. Nakon 28 dana mješavine s letećim pepelom imaju vrijednosti bolje od referentne mješavine i mješavine s glinom. Takav trend se nastavlja i nakon 90 dana te je najmanja vrijednost dobivena na mješavini s kombinacijom letećeg pepela i vapnenca.

- Iz rezultata nije moguće odrediti vezu između električne otpornosti, koeficijenta difuzije i tlačne čvrstoće.
- Najveće vrijednosti tlačne čvrstoće postignute su za referentnu mješavinu neovisno o vremenu njegovanja. Zamjenom dijela cementa s letećim pepelom ili glinom 30% u odnosu na masu cementa moguće je postići zahtijevanu tlačnu čvrstoću prema normi, ovisno o razredu izloženosti konstrukcije. Nakon 90 dana dobivene vrijednosti tlačne čvrstoće za sve mješavine zadovoljavaju zahtjeve norme.

Na temelju dobivenih rezultata ispitivanja možemo zaključiti da se zamjenom dijela cementa s letećim pepelom 30% u odnosu na masu cementa te letećim pepelom 30% i vapnencem 15% dobivaju bolje vrijednosti pri ispitivanju svojstava koji utječu na trajnost. Navedenim mješavinama moguće je postići smanjeni koeficijent prodora klorida za upotrebu u betonima u maritimnom okolišu. Iako je moguće da se postignu vrijednosti 28- dnevne tlačne čvrstoće manje od zahtjeva norme, i takav rezultat potrebno je uzeti u obzir. Propisana tlačna čvrstoća nije isključivi indikator trajnosti te ako nije potrebna statičkim proračunom, može se uzeti smanjena vrijednost.

Zamjenom dijela cementa s glinom 30% u odnosu na masu cementa te glinom 30% i vapnencem 15% dobivamo manje vrijednosti 28- dnevne tlačne čvrstoće od potrebnih za zadovoljenje zahtjeva norme u ovisnosti o razredu izloženosti. Navedenim mješavinama moguće je postići smanjeni koeficijent prodora klorida u odnosu na referentnu mješavinu. Iz rezultata ispitivanja nakon 90 dana vidimo da je postignut zahtjev tlačne čvrstoće iz norme, ali imamo približno jednake ili veće vrijednosti prodora klorida u odnosu na referentnu mješavinu.

Isto tako, potrebno je naglasiti da u sastavu mješavina ispitanih u ovom radu nisu korišteni kemijski dodaci, iako se inače koriste pri spravljanju mješavina u maritimnim uvjetima. Kemijskim dodacima se postiže smanjenje potrebne količine vode i poboljšava učinkovitost te se postižu bolji rezultati.

Provedenom analizom ekperimentalnih rezultata potvrđena je druga postavljena hipoteza te se pravilnim odabirom mineralnih dodataka može postići smanjena vrijednost koeficijenta difuzije u betonima koji se koriste u maritimnim uvjetima.

### **6.3. Hipoteza 3 - Korištenjem alternativnih veziva moguće je postići smanjenje CO<sub>2</sub> emisije bez kompromitiranja mehaničke stabilnosti i trajnosti konstrukcije**

Cementna industrija je jedna od najvažnijih industrija u svijetu. U Europskoj Uniji generira oko 9% BDP-a te ima preko 15% ukupnog zaposlenja. [21] Unatoč razvoju i unapređenju industrije, razine otpuštenog CO<sub>2</sub> iz cementne industrije čini nešto manje od 10% ukupne svjetske emisije CO<sub>2</sub> nastale djelovanjem čovjeka. Procijenjene količine uključuju proizvodnju, izvođenje, uporabu i rušenje. Emisiji najviše doprinose upotreba fosilnih goriva kako bi se ostvarila potrebna energija za proizvodnju i proces razgradnje vapnenca. Jedan od načina smanjenja emisije je smanjenje količine klinkera u cementnim mješavinama i zamjena dijela cementa. Takav postupak mora biti ekonomski, ekološki i funkcionalno opravdan. Kako je u prethodnim poglavljima dokazano, upotreba letećeg pepela i gline u cementnim mješavinama je opravdana jer nema negativnog utjecaja na mehaničku stabilnost i svojstva trajnosti mješavina. Kako bi zamjena dijela cementa bila opravdana i ekonomski te ekološki, potrebno je ostvariti smanjene količine CO<sub>2</sub> uzimajući u obzir proizvodnju i transport materijala te troškove otkupa i transporta do betonare. Transport materijala i povratni put vozila uključuje: gorivo, rad ljudi, dozvole, osiguranje, troškove amortizacije, troškovi popravka i održavanja vozila te troškove cestarine. Ukupni troškovi ovise o mnogo faktora te su karakteristični za pojedinu zemlju i regiju. Upotreba lokalno dostupnih materijala i smanjenje udaljenosti prijevoza u velikoj mjeri utječu na smanjenje troškova.

Leteći pepeo nastaje izgaranjem ugljena u termoelektranama. Predstavlja sekundarnu sirovinu procesa te kao takav mora biti zbrinut. Najkonvencionalnija metoda je odlaganje u prirodi. Dugi niz godina rada termoelektrana doveo je do nagomilavanja potencijalno opasnog materijala na odlagalištu. Zbog karakteristika kao što su pucolanska reakcija i kemijski sastav moguće je smanjenje troškova, energije i problema okoliša upotrebom u cementnim materijalima. Prilikom proizvodnje jedne tone običnog portland cementa otpusti se 930 kgCO<sub>2</sub>/tona dok je ostvareni sadržaj kod letećeg pepela 4 kgCO<sub>2</sub>/tona. [21]

Prema [22] u tablici 25 vidimo da se smanjenjem količine klinkera u procesu proizvodnje, odnosno povećanjem količine letećeg pepela smanjuje emisija CO<sub>2</sub>. Određene promjene su moguće i u projektiranju mješavine. U tablici 26 su prikazane vrijednosti utjecaja na globalno zagrijavanje izražene preko ekvivalenta CO<sub>2</sub>. Vrijednosti su dane za mješavine u kojima je korištena količina veziva 350 kg/m<sup>3</sup>, samo OPC ili kombinacija OPC i letećeg pepela.

Tablica 25 Emisija CO<sub>2</sub> [kg] u procesu proizvodnje miješanog cementa

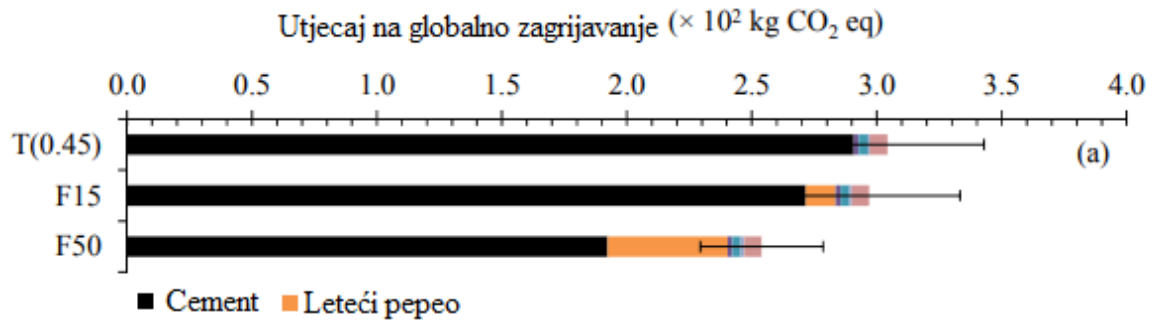
CEM Portland	PC	<b>55,28</b>
CEM II/A-V (20% FA)	PC	44,23
	FA	0,05
	ukupno	<b>44,28</b>
CEM II/B-V (35% FA)	PC	35,93
	FA	0,09
	ukupno	<b>36,03</b>

Tablica 26 Utjecaj mješavina na globalno zagrijavanje [21]

	<i>C0</i>	<i>C10FA</i>	<i>C20FA</i>	<i>C30FA</i>
<i>GW [kgCO<sub>2</sub>eq]</i>	<i>2,95 E+02</i>	<i>2,73 E+02</i>	<i>2,51 E+02</i>	<i>2,28 E+02</i>

Prema [23] dan je grafički prikaz utjecaja na globalno zagrijavanje preko ekvivalenta CO<sub>2</sub> za referentnu mješavinu koja odgovara zahtjevima norme za razred izloženosti XS2 i XS3 te mješavinama u kojima je cement zamijenjen 15 i 50% na masu cementa. Iz navedenog prikaza vidimo pozitivan utjecaj letećeg pepela već pri zamjeni 15%, a takav trend se nastavlja i kod zamjene 50%.





Slika 38 Utjecaj mješavina projektiranih prema razredu izloženosti XS2 i XS3 na globalno zagrijavanje

Raspoloživost SCMa, posebice industrijskog podrijetla kao što je leteći pepeo, ograničena je na određena područja. Glavne rezerve se ne nalaze u regijama gdje se očekuje eksponencijalni rast potrošnje cementnih materijala u narednim godinama. Trenutna dostupnost SCMa je otprilike 10% svjetske proizvodnje cementa.[24] Obzirom na malu dostupnost poznatih SCMa, svjetska industrija okreće se razvitku novih alternativa za zamjenu cementa kao što je LC3. Velika nalazišta gline nalaze se u zemljama gdje se očekuje gospodarski rast i veća potražnja za cementnim materijalima. Korištenjem kalcinirane gline kao pucolanskog materijala povećala bi se dostupnost dodataka za zamjenu cementa te time omogućilo daljnje smanjivanje emisije CO<sub>2</sub>.

Prema [24] promatrane su dvije vrste kalciniranja gline: stacionarna i brza metoda. Stacionarna metoda koristi peći slične onima za proizvodnju klinkera. Prihvatljiva opcija bi mogla biti stara peć prenamijenjena (obnovljena) za kalciniranje gline. Da bi se postigla dovoljna reaktivnost gline potrebno je otprilike 60 minuta izloženosti visokoj temperaturi. Primjenom brze metode nakon sušenja i usitnjavanja glina se izlaže struji vrućeg plina nekoliko sekundi. Postoje razlike u emisiji CO<sub>2</sub> između ove dvije metode povezane s energetsom učinkovitosti tehnologije te su prikazane u tablici ispod.

Tablica 27 Potrošnja energije i emisija CO<sub>2</sub> ovisno o tehnologiji kalciniranja gline[24]

Tehnologija	Energija (MJ)	Emisija CO <sub>2</sub> (kg CO <sub>2</sub> )
Peć (Industrijska proba)	4234	393
Stacionarna metoda (obnovljena peć)	3088	249
Brza metoda	2734	196

U tablici 28 prikazani su podaci emisije CO<sub>2</sub> po toni cementa. Korištenjem miješanog cementa (PPC) kao rezultat se dobiva smanjena emisija. Primjenom LC3 postiže se brže i veće smanjenje emisije te poboljšani utjecaj proizvodnje na okoliš.

*Tablica 28 Emisija CO<sub>2</sub> po toni cementa u ovisnosti o tipu cementa[24]*

Cement	Emisija CO <sub>2</sub> (kg CO <sub>2</sub> -eq/t)	
	mokri postupak	suhi postupak
<b>OPC</b>	1017	890
<b>PPC</b>	879	765
<b>LC3</b> (stacionarna metoda)		562
<b>LC3</b> (brza metoda)		550

Pregledom literature i iz navedenih primjera jasno je vidljivo da zamjenom veće količine cementa u sastavu betona utječemo i na smanjeno otpuštanje CO<sub>2</sub> u atmosferu. Vodeći se tom činjenicom, u provedenom eksperimentalnom radu, dokazano je kako upotrebom veće količine mineralnih dodataka ne utječemo znatno na mehanička svojstva, odnosno zadovoljavaju se zahtjevi norme. Nadalje, poboljšana su svojstva trajnosti s naglaskom na smanjeni koeficijent difuzije klorida. Shodno tome moguće je postići smanjenje emisije CO<sub>2</sub> bez kompromitiranja mehaničkih i svojstava trajnosti betona.

## 7. ZAKLJUČAK

Proizvodnja cementa bilježi eksponencijalni rast u zadnjih nekoliko godina. Porast proizvodnje povezan je sa rastom broja stanovništva i razvojem urbanih sredina u svijetu. Cementna industrija ima znatan utjecaj na zagađenje okoliša otpuštanjem CO<sub>2</sub> tijekom procesa proizvodnje. Daljnjom optimalizacijom procesa proizvodnje povećavaju se troškovi istog. Kako bi smanjili negativan utjecaj na okoliš bez povećanja troškova i očuvali mehanička i svojstva trajnosti zamjenjujemo dio cementa otpadnim materijalima iz industrije koji su se godinama sakupljali na odlagalištima. Ispitivanjem fizikalnog i kemijskog sastava otpadnih materijala ustanovljena je sličnost sa svojstvima cementa.

Mineralni dodaci korišteni u ovom radu su leteći pepeo, kalcinirana glina te vapnenac kao punilo. Ciljane su dvije kategorije čvrstoće za betone običnih čvrstoća, klasičnih namjena ( C25/30, C30/37) i betone visokih uporabnih svojstava (C30/37, C35/45). Napravljene su dvije referentne mješavine CEM I i CEM II te mješavine sa 30% (FA30, CC30) i 45 % (FA30LS15, CC30LS15) zamjene cementa dodacima. Provedena su laboratorijska ispitivanja betona u svježem i očvrnulom stanju s naglaskom na ispitivanja svojstava trajnosti.

Uvidom u rezultate i njihovom analizom zaključujemo:

- Tlačne čvrstoće mješavina sa zamjenom cementa 30 % pripadaju razredu C30/37, a mješavine sa zamjenom 45% pripadaju razredu C25/30; sve mješavine zadovoljavaju zahtjeve čvrstoće prema normi
- Mješavine sa dodatkom letećeg pepela postižu smanjeni koeficijent difuzije u odnosu na referentnu mješavinu CEM II nakon 28 dana i 90 dana
- Mješavine sa dodatkom letećeg pepela imaju veću električnu otpornost u odnosu na referentnu mješavinu CEM II nakon 28 dana i 90 dana
- Moguće je postići smanjeni koeficijent difuzije klorida dodatkom gline; nakon 90 dana vrijednosti koeficijenta difuzije približno jednake u odnosu na referentnu mješavinu CEM II

- Mješavine sa dodatkom gline imaju veću električnu otpornost u odnosu na referentnu mješavinu CEM II nakon 28 dana i 90 dana.

Provedenim istraživanjem i analizom dobivenih rezultata dokazane su sve tri hipoteze koje su postavljene na početku rada. Zamjenom većeg dijela cementa letećim pepelom ili glinom moguće je postići čvrstoće betona uobičajene primjene koje zadovoljavaju zahtjevima norme. Također, korištenjem mineralnih dodataka, moguće je postići smanjeni koeficijent difuzije za primjenu betona u morskom okolišu. Primjenom alternativnih veziva smanjena je potreba za proizvodnjom cementnog klinkera što direktno utječe na smanjenje emisije CO<sub>2</sub> u okoliš. Takvim načinom proizvodnje cementa teži se ekonomski i ekološki isplativijoj gradnji.

## 8. ZAHVALA

Istraživanje prikazano u ovom radu provedeno je u sklopu projekta “Advanced low CO<sub>2</sub> cementitious materials – ACT”, financiranog 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 provedeno je u sklopu projekta “Alternativna veziva za beton: razumijevanje mikrostrukture za predviđanje trajnosti, ABC” (UIP-05-2017-4767), koji su financirani od strane Hrvatske zaklade za Znanost.

Posebna zahvala našoj mentorici doc. dr. sc. Marijani Serdar koja nas je sa strpljenjem i stručnim savjetovanjem vodila od začetka ideje do samoga kraja.

Veliko hvala i laborantima Zvezdani Matuzić i Miri Matuziću koji su nam uvijek bili na raspolaganju te na nesebičnoj pomoći tijekom rada u laboratoriju.

Hvala i doktorantu Kiran Ram Porikam Poil, mag. ing. aedif. na suradnji i pomoći oko odrađivanja eksperimentalnog dijela rada.

## 9. LITERATURA

- [1] “IEA,” 2020. <https://www.iea.org/reports/cement>.
- [2] K. L. Scrivener, V. M. John, and E. M. Gartner, “Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, pp. 2–26, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
- [3] B. W. Jo, S. Chakraborty, and K. W. Yoon, “Synthesis of a cementitious material nanocement using bottom-up nanotechnology concept: An alternative approach to avoid CO<sub>2</sub> emission during production of cement,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, no. July, 2014, doi: 10.1155/2014/409380.
- [4] G. Xu and X. Shi, “Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 136, no. April, pp. 95–109, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.04.010.
- [5] “termoelektrana-tuzla @ www.epbih.ba.” [Online]. Available: <https://www.epbih.ba/foto/9549/termoelektrana-tuzla>.
- [6] R. Terzano, M. Spagnuolo, L. Medici, F. Tateo, and P. Ruggiero, “Characterization of different coal fly ashes for their application in the synthesis of zeolite X as cation exchanger for soil remediation,” *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 14, no. 4, pp. 263–267, 2005.
- [7] B. Dubravka and Š. Nina, *Teorija i tehnologija betona*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet Zagreb, 2015.
- [8] D. Težak, B. Soldo, B. Durin, and N. Kranjčić, “Impact of seasonal changes of precipitation and air temperature on clay excavation,” *Sustain.*, vol. 11, no. 22, 2019, doi: 10.3390/su11226368.
- [9] “yogyo\_01 @ www.kyoritsu-kcm.co.jp.” [Online]. Available: [https://www.kyoritsu-kcm.co.jp/english/products/yogyo/yogyo\\_01.php](https://www.kyoritsu-kcm.co.jp/english/products/yogyo/yogyo_01.php).
- [10] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, and S. Maity, “Calcined clay limestone cements (LC3),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, no. August 2017, pp. 49–56, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.08.017.
- [11] K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K. O. Kjellsen, H. Justnes, and B. Lothenbach, “Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 279–291, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.014.
- [12] D. K. Panesar and R. Zhang, “Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 251, p. 118866, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118866.

- [13] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, and S. Maity, “Calcined clay limestone cements (LC3),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, no. August 2017, pp. 49–56, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.08.017.
- [14] “Vapnenac @ hr.wikipedia.org.” [Online]. Available: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Vapnenac>.
- [15] R. S. Hwidi, T. N. Tengku Izhar, and F. N. Mohd Saad, “Characterization of Limestone as Raw Material to Hydrated Lime,” *E3S Web Conf.*, vol. 34, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1051/e3sconf/20183402042.
- [16] V. K. Srivastava and R. Yadav, *Isothermal titration calorimetry*. Elsevier Inc., 2019.
- [17] J. Liu, X. Wang, Q. Qiu, G. Ou, and F. Xing, “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.
- [18] Y. Dhandapani and M. Santhanam, “Investigation on the microstructure-related characteristics to elucidate performance of composite cement with limestone-calcined clay combination,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 129, no. October 2019, p. 105959, 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105959.
- [19] H. Maraghechi, F. Avet, H. Wong, H. Kamyab, and K. Scrivener, “Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 51, no. 5, pp. 1–17, 2018, doi: 10.1617/s11527-018-1255-3.
- [20] C. Ouellet-Plamondon, S. Scherb, M. Köberl, and K. C. Thienel, “Acceleration of cement blended with calcined clays,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 245, p. 118439, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118439.
- [21] K. M. Rahla, R. Mateus, and L. Bragança, “Comparative sustainability assessment of binary blended concretes using Supplementary Cementitious Materials (SCMs) and Ordinary Portland Cement (OPC),” *J. Clean. Prod.*, vol. 220, pp. 445–459, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.02.010.
- [22] T. García-Segura, V. Yepes, and J. Alcalá, “Life cycle greenhouse gas emissions of blended cement concrete including carbonation and durability,” *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 19, no. 1, pp. 3–12, 2014, doi: 10.1007/s11367-013-0614-0.
- [23] P. Van den Heede, M. De Keersmaecker, A. Elia, A. Adriaens, and N. De Belie, “Service life and global warming potential of chloride exposed concrete with high volumes of fly ash,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 80, pp. 210–223, 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.03.020.
- [24] Y. Cancio Díaz *et al.*, “Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies,” *Dev. Eng.*, vol. 2, no. June, pp. 82–91, 2017, doi: 10.1016/j.deveng.2017.06.001.

## 10. POPIS SLIKA I TABLICA

<i>Slika 1 Grafički prikaz rasta broja stanovništva i razvoja proizvodnje cementa i čelika [2]</i>	1
<i>Slika 2 Upotreba i dostupnost mogućih SCM materijala [2]</i>	2
<i>Slika 3 a) Cementara Nexe u Našicama, b) čestice cementa snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [3]</i>	5
<i>Slika 4 a) Termoelektrana [5], b) čestice letećeg pepela snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [6]</i>	6
<i>Slika 5 a) Odlagalište gline, b) čestice gline snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [8]</i>	7
<i>Slika 6 a) Vapnenačke stijene [13], b) čestice vapnenca snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [14]</i>	9
<i>Slika 7 Grafički prikaz pravilno sulfatiranog LC3 cementa</i>	10
<i>Slika 8 Grafički prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće</i>	12
<i>Slika 9 Grafički prikaz rezultata ispitivanja poroznosti</i>	12
<i>Slika 10 Grafički prikaz rezultata ispitivanja prodora klorida</i>	13
<i>Slika 11 Grafički prikaz rezultata ispitivanja prodora klorida</i>	14
<i>Slika 12 Razvoj tlačne čvrstoće od 3. do 90. dana</i>	15
<i>Slika 13 Grafički prikaz rezultata mjerenja električne otpornosti betona</i>	15
<i>Slika 14 Grafički prikaz razvoja tlačne čvrstoće ovisno o udjelu kaolina</i>	16
<i>Slika 15 Uređaj za ispitivanje pora i temperature svježe mješavine</i>	27
<i>Slika 16 Potresni stolić za mjerenje konzistencije</i>	27
<i>Slika 17 Preša za ispitivanje čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće</i>	28
<i>Slika 18 Uređaj za ispitivanje prodora klorida</i>	29
<i>Slika 19 Grafički prikaz rezultata ispitivanja čvrstoće na savijanje 7D</i>	34
<i>Slika 20 Grafički prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće 7D</i>	35
<i>Slika 21 Grafički prikaz rezultata ispitivanja čvrstoće na savijanje 28D</i>	35
<i>Slika 22 Grafički prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće 28D</i>	36
<i>Slika 23 Grafički prikaz rezultata ispitivanja čvrstoće na savijanje 56D</i>	36
<i>Slika 24 Grafički prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće 56D</i>	37
<i>Slika 25 Grafički prikaz rezultata ispitivanja čvrstoće na savijanje 90D</i>	37
<i>Slika 26 Grafički prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće 90D</i>	38
<i>Slika 27 Grafički prikaz električne otpornosti betona 7D</i>	39
<i>Slika 28 Grafički prikaz električne otpornosti betona 28D</i>	40
<i>Slika 29 Grafički prikaz električne otpornosti betona 56D</i>	40
<i>Slika 30 Grafički prikaz električne otpornosti betona 90D</i>	41
<i>Slika 31 Grafički prikaz rezultata ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 7 dana</i>	42
<i>Slika 32 Grafički prikaz rezultata ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 28 dana</i>	43
<i>Slika 33 Grafički prikaz rezultata ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 56 dana</i>	43
<i>Slika 34 Grafički prikaz rezultata ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 90 dana</i>	44
<i>Slika 35 Grafički prikaz prirasta tlačne čvrstoće</i>	45
<i>Slika 36 Grafički prikaz relativnih tlačnih čvrstoća u odnosu na referentnu mješavinu</i>	46
<i>Slika 37 Grafički prikaz odnosa koeficijenta difuzije, električne otpornosti i tlačne čvrstoće</i>	49
<i>Slika 38 Utjecaj mješavina projektiranih prema razredu izloženosti XS2 i XS3 na globalno zagrijavanje</i>	53



<i>Tablica 1</i> Kemijski sastav materijala za zamjenu dijela cementa [11].....	11
<i>Tablica 2</i> Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće [15].....	13
<i>Tablica 3</i> Konzistencija i gustoća svježeg morta [18] .....	16
<i>Tablica 4</i> Kemijska analiza dodataka .....	18
<i>Tablica 5</i> Sastav referentne mješavine CEM I .....	19
<i>Tablica 6</i> Sastav referentne mješavine CEM II.....	19
<i>Tablica 7</i> Sastav mješavine s 30% zamjene letećim pepelom FA30.....	20
<i>Tablica 8</i> Sastav mješavine s 30% zamjenom glinom CC30.....	20
<i>Tablica 9</i> Sastav mješavine s 30% zamjene letećim pepelom i 15% vapnencem, FA30LS15 .....	21
<i>Tablica 10</i> Sastav mješavine s 30% zamjene glinom i 15% vapnencem, CC30LS15 .....	21
<i>Tablica 11</i> Razredi tlačne čvrstoće za obične i teške betone .....	22
<i>Tablica 12</i> Razredi tlačne čvrstoće za lagane betone .....	23
<i>Tablica 13</i> Razredi gustoće za lagani beton.....	23
<i>Tablica 14</i> Razredi izloženosti.....	24
<i>Tablica 15</i> Preporučene vrijednosti sastava i svojstava betona za razrede izloženosti.....	25
<i>Tablica 16</i> Količina mikropora uvučenog zraka u odnosu na najveću frakciju agregata ..	26
<i>Tablica 17</i> Otpornost betona prema vrijednosti koeficijenta difuzije .....	30
<i>Tablica 18</i> Rezultati ispitivanja svojstava u svježem stanju.....	32
<i>Tablica 19</i> Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje .....	33
<i>Tablica 20</i> Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće.....	34
<i>Tablica 21</i> Rezultati ispitivanja električne otpornosti.....	39
<i>Tablica 22</i> Rezultati ispitivanja koeficijenta difuzije .....	41
<i>Tablica 23</i> Parametri trajnosti i granične vrijednosti [7].....	47
<i>Tablica 24</i> Preporučeni najveći koeficijent difuzije za razred izloženosti XS2 i XS3 za različite dimenzije zaštitnog sloja betona i različite vrste cementa [7].....	48
<i>Tablica 25</i> Emisija CO <sub>2</sub> [kg] u procesu proizvodnje miješanog cementa .....	52
<i>Tablica 26</i> Utjecaj mješavina na globalno zagrijavanje [19] .....	52
<i>Tablica 27</i> Potrošnja energije i emisija CO <sub>2</sub> ovisno o tehnologiji kalciniranja gline[22] .	53
<i>Tablica 28</i> Emisija CO <sub>2</sub> po toni cementa u ovisnosti o tipu cementa[22] .....	54
<i>Tablica 29</i> Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće 7D .....	62
<i>Tablica 30</i> Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće 28D .....	62
<i>Tablica 31</i> Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće 56D .....	63
<i>Tablica 32</i> Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće 90D .....	63
<i>Tablica 33</i> Rezultati ispitivanja električne otpornosti betona 7D.....	64
<i>Tablica 34</i> Rezultati ispitivanja električne otpornosti betona 28D.....	64
<i>Tablica 35</i> Rezultati ispitivanja električne otpornosti betona 56D.....	64
<i>Tablica 36</i> Rezultati ispitivanja električne otpornosti betona 90D.....	64
<i>Tablica 37</i> Rezultati ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 7 dana.....	65
<i>Tablica 38</i> Rezultati ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 28 dana.....	65
<i>Tablica 39</i> Rezultati ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 56 dana.....	65
<i>Tablica 40</i> Rezultati ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 90 dana.....	65

## 11. PRILOZI

## Prilog A – Pojedinačni rezultati tlačne čvrstoće i čvrstoće na savijanje

Tablica 29 Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće 7D

OZNAKA		GUSTOĆA		SAVIJANJE		TLAK	
CEM II	REF1 S1	2362,30	2365,05	7,31	7,05	44,98	45,00
	REF1 S2	2367,80		6,78		45,02	
CEM I	REF3S1	2325,00	2352,90	4,97	5,21	40,08	40,36
	REF3S2	2352,40		5,47		39,45	
	REF3S3	2381,30		5,20		41,54	
FA30	FA30S1	2265,50	2285,57	3,92	4,32	30,64	30,99
	FA30S2	2291,20		4,50		31,35	
	FA30S3	2300,00		4,54		30,98	
CC30	CC30S1	2307,00	2307,30	4,01	4,18	25,91	26,10
	CC30S2	2312,80		4,66		26,62	
	CC30S3	2302,10		3,88		25,77	
FA30LS15	FA30LS15S1	2248,00	2271,67	2,77	3,16	21,80	20,26
	FA30LS15S2	2292,40		3,16		17,82	
	FA30LS15S3	2274,60		3,55		21,16	
CC30LS15	CC30LS15S1	2376,89	2367,28	2,71	2,96	23,12	23,18
	CC30LS15S2	2357,67		3,21		23,24	

Tablica 30 Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće 28D

OZNAKA		GUSTOĆA		SAVIJANJE		TLAK	
CEM II	REF1 S1	2380,4	2366,13	6,09	6,14	53,02	53,62
	REF1 S2	2351,8		6,18		54,22	
CEM I	REF3S1	2395,3	2389,75	6,96	6,76	53,02	52,55
	REF3S2	2395,7		6,12		52,24	
	REF3S3	2378,2		7,22		52,38	
FA30	FA30S1	2289,6	2298,37	6,04	5,75	42,42	42,76
	FA30S2	2296,8		5,67		41,22	
	FA30S3	2308,8		5,55		44,64	
CC30	CC30S1	2314,8	2319,35	5,92	5,40	37,36	37,06
	CC30S2	2322,8		5,67		38,19	
	CC30S3	2320,4		4,61		35,65	
FA30LS15	FA30LS15S1	2284,2	2256,37	4,22	4,70	29,09	29,96
	FA30LS15S2	2242,5		4,83		30,91	
	FA30LS15S3	2242,4		5,05		29,88	
CC30LS15	CC30LS15S1	2315,6	2319,19	4,03	3,99	31,22	31,35
	CC30LS15S2	2305,5		4,11		31,04	
	CC30LS15S3	2336,4		3,85		31,81	

Tablica 31 Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće 56D

OZNAKA		GUSTOĆA		SAVIJANJE		TLAK	
CEM II	REF1 S1	2357,4	2365,92	6,32	6,62	56,98	57,17
	REF1 S2	2374,4		6,92		57,36	
CEM I	REF3S1	2401,5	2388,93	7,83	7,85	55,54	55,60
	REF3S2	2390,4		7,83		57,35	
	REF3S3	2374,9		7,90		53,89	
FA30	FA30S1	2258,3	2253,03	3,92	4,42	50,80	49,92
	FA30S2	2256,0		4,62		49,09	
	FA30S3	2244,8		4,71		49,87	
CC30	CC30S1	2370,8	2367,47	5,43	5,81	36,26	38,04
	CC30S2	2360,0		5,97		38,91	
	CC30S3	2371,5		6,04		38,96	
FA30LS15	FA30LS15S1	2138,4	2202,74	3,80	4,10	33,44	34,67
	FA30LS15S2	2231,0		3,99		35,40	
	FA30LS15S3	2238,8		4,51		35,18	
CC30LS15	CC30LS15S1	2353,4	2353,23	5,54	5,64	34,10	34,08
	CC30LS15S2	2353,0		5,75		34,06	

Tablica 32 Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće 90D

OZNAKA		GUSTOĆA		SAVIJANJE		TLAK	
CEM II	REF1 S1	2315,5	2303,72	7,26	6,92	60,22	58,37
	REF1 S2	2292,0		6,58		56,53	
CEM I	REF3S1	2315,4	2358,63	4,54	4,71	57,21	57,96
	REF3S2	2385,4		4,45		57,57	
	REF3S3	2375,1		5,14		59,09	
FA30	FA30S1	2293,2	2280,81	8,52	8,47	53,41	53,11
	FA30S2	2253,9		8,36		54,65	
	FA30S3	2295,3		8,54		51,26	
CC30	CC30S1	2279,4	2272,93	4,23	4,19	41,82	42,07
	CC30S2	2257,2		3,75		40,31	
	CC30S3	2282,2		4,59		44,09	
FA30LS15	FA30LS15S1	2283,8	2279,16	6,90	6,84	37,11	36,18
	FA30LS15S2	2286,9		7,04		36,16	
	FA30LS15S3	2266,8		6,58		35,26	
CC30LS15	CC30LS15S1	2303,3	2279,74	7,51	7,35	37,38	36,58
	CC30LS15S2	2256,1		7,19		35,67	
	CC30LS15S3	2269,6		6,74		36,70	

**Prilog B – Pojedinačni rezultati električne otpornosti i prodora klorida**

*Tablica 33 Rezultati ispitivanja električne otpornosti betona 7D*

OZNAKA	EL. OTPORNOST 7d
CEM II	8,44
CEM I	9,60
FA30	5,34
CC30	8,16
FA30LS15	4,63
CC30LS15	5,09

*Tablica 34 Rezultati ispitivanja električne otpornosti betona 28D*

OZNAKA	EL. OTPORNOST 28d
CEM II	12,00
CEM I	15,75
FA30	24,50
CC30	18,25
FA30LS15	17,50
CC30LS15	25,88

*Tablica 35 Rezultati ispitivanja električne otpornosti betona 56D*

OZNAKA	EL. OTPORNOST 56d
CEM II	12,88
CEM I	17,00
FA30	28,00
CC30	27,38
FA30LS15	12,50
CC30LS15	38,63

*Tablica 36 Rezultati ispitivanja električne otpornosti betona 90D*

OZNAKA	EL. OTPORNOST 90d
CEM II	14,88
CEM I	16,75
FA30	39,75
CC30	23,63
FA30LS15	21,63
CC30LS15	38,63

*Tablica 37 Rezultati ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 7 dana*

OZNAKA	KOEFICIJENT DIFUZIJE
CEM II	25,80
CEM I	23,87
FA30	38,09
CC30	53,07
FA30LS15	59,85
CC30LS15	55,81

*Tablica 38 Rezultati ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 28 dana*

OZNAKA	KOEFICIJENT DIFUZIJE
CEM II	24,15
CEM I	19,71
FA30	13,83
CC30	19,01
FA30LS15	18,06
CC30LS15	21,71

*Tablica 39 Rezultati ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 56 dana*

OZNAKA	KOEFICIJENT DIFUZIJE
CEM II	38,47
CEM I	16,63
FA30	12,85
CC30	18,16
FA30LS15	13,39
CC30LS15	13,95

*Tablica 40 Rezultati ispitivanja koeficijenta difuzije nakon 90 dana*

OZNAKA	KOEFICIJENT DIFUZIJE
CEM II	16,36
CEM I	16,68
FA30	10,57
CC30	18,87
FA30LS15	7,13
CC30LS15	15,14

## SAŽETAK

### Razvoj održivih veziva na bazi lokalno dostupnih materijala

Alma- Dina Bašić, Katarina Didulica

Povećanje broja stanovnika i razvoj urbanih sredina u cijelom svijetu dovode do rasta proizvodnje cementa. Koriste se veće kvalitete materijala i sofisticirane tehnologije izvedbe te se postiže iznimno brza gradnja elemenata visokih čvrstoća. Cementne mješavine većih čvrstoća u većini slučajeva znače i bolja svojstva trajnosti te duži vijek upotrebe. Unatoč razvoju industrije proizvodnje cementa, još uvijek izniman problem predstavlja otpuštanje velike količine CO<sub>2</sub> u okoliš. Rješenje problema nalazimo u upotrebi održivih veziva sa smanjenim udjelom cementnog klinkera, ali sa istovjetnom mehaničkom stabilnosti i svojstvima trajnosti. Na taj način, osim smanjene količine CO<sub>2</sub>, postizemo smanjenje predimenzioniranosti, optimalniju potrošnju prirodnih resursa te korištenje otpadnih materijala iz industrije koji se odlažu u okoliš.

U ovom radu, s ciljem da se razvije održiviji beton dio cementa je zamijenjen lokalno dostupnim i otpadnim materijalom iz drugih industrija. Upotrijebljeni materijali su leteći pepeo, glina i vapnenac. U teorijskom dijelu rada dan je pregled dosadašnjih saznanja o svojstvima materijala za zamjenu dijela cementa te je u eksperimentalnom dijelu rada provedeno ispitivanje mješavina u svježem i očvrnulom stanju s naglaskom na svojstva trajnosti.

Samostalno ili u kombinaciji s vapnencem, moguće je postići smanjenje količine cementa 30% ili 45%. Odabranim mineralnim dodacima postignute su zahtijevane tlačne čvrstoće kod betona za uobičajenu primjenu te je postignut smanjeni koeficijent difuzije klorida za upotrebu u maritimnom okolišu.

*Ključne riječi: cement, leteći pepeo, glina, održiva veziva, ugljikov dioksid CO<sub>2</sub>, svojstva trajnosti, tlačna čvrstoća, koeficijent difuzije klorida*

## ABSTRACT

### **Development of sustainable binders based on locally available materials**

Alma- Dina Bašić, Katarina Didulica

The increase in population and the development of urban areas around the world are leading to an increase in cement production. Materials of higher quality and sophisticated technologies are used for achieving extremely fast construction of high strength elements. High strength cement mixtures in most cases mean better durability properties and longer service life. Despite the development of the cement industry still there is an exceptional problem in the release of large amounts of CO<sub>2</sub>. The solution of the problem is found in the use of low cement sustainable binders with same mechanical stability and durability properties. This way, in addition to the reduced amounts of CO<sub>2</sub>, there is no oversizing elements, consumption of natural resources is optimised, and waste materials disposed from industry are used.

In this research, to develop a more sustainable concrete part of the cement has been replaced by locally available and waste material from other industries. Used materials are fly ash, clay and limestone. Theoretical part of the paper gave an overview of previous knowledge about the properties of materials and the experimental part of the paper presents conducted test of fresh and hardened mixtures with emphasis on durability properties.

Either alone or in the combination with limestone it is possible to achieve a reduction in the amount of cement by 30 or 45%. The selected mineral admixtures achieved the required compressive strength in wide range concrete and reduced chloride diffusion coefficient for use in maritime environment.

*Key words: cement, fly ash, clay, sustainable binders, carbon dioxide CO<sub>2</sub>, durability, compressive strength, chloride diffusion coefficient*