

ZASNOVA IN LASTNOSTI APNENO-
CEMENTNIH GRADBENIH INJEKCIJSKIH
MALT ZA UTRJEVANJE OBJEKTOV
KULTURNE DEDIŠČINE

Jože Luzar

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija

Mentor: prof. dr. Janez Dolinšek, Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani, Slovenija, ter Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija

Komisija za oceno doktorske disertacije:

prof. dr. Tomaž Apih, predsednik, MPŠ in Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija
prof. dr. Boštjan Zalar, član, MPŠ in Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija
prof. dr. Zvonko Jagličić, član, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Univerza v Ljubljani, Slovenija, ter Institut za matematiko, fiziko in mehaniko, Ljubljana, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Jože Luzar

ZASNOVA IN LASTNOSTI APNENO-CEMENTNIH
GRADBENIH INJEKCIJSKIH MALT ZA UTRJEVANJE
OBJEKTOV KULTURNE DEDIŠČINE

Doktorska disertacija

DESIGN AND PROPERTIES OF LIME-CEMENT
STRUCTURAL INJECTION GROUTS FOR
STRENGTHENING OF HERITAGE BUILDINGS

Doctoral Dissertation

Mentor: prof. dr. Janez Dolinšek

Ljubljana, Slovenija, maj 2020

Materi

Zahvala

Iskrena hvala mentorju prof. dr. Janezu Dolinšku, ki mi je s svojim vodenjem, vzpodbujanjem, strokovnimi nasveti in svojo dobrosrčnostjo pomagal na tej poti.

Prav tako bi se zahvalil sodelavcema Stanetu Vrtniku in Janezu Lužniku za pomoč z diskusijami. Zahvaljujem se tudi mlajši kolegici Darji Gačnik za vzpodbudne besede in dvig morale v pisarni.

Zahvala gre tudi vsem kolegom s Fakultete za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani, prof. dr. Violeti Bokan-Bosiljkov, dr. Andreji Padovnik ter dr. Petri Štukovnik. Prav tako se zahvaljujem prof. dr. Marjanu Marinšku s Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani, s katerim smo sodelovali v okviru študije.

Najlepša hvala materi Kseniji, ki me je na poti do doktorata vzpodbujala in verjela vame tudi v trenutkih, ko sonce kar ni in ni posijalo. Hvala za vse vzpodbudne besede, ki so vedno prinesle novo motivacijo za nadaljnje delo. Hvala za vse objeme, toplino, podporo in ljubezen.

Zahvaljujem se tudi sestri Kristini in njenemu partnerju Mihi za vse lepe trenutke v času študija.

Zahvaljujem se Ministrstvu za izobraževanje, znanost in šport za dodelitev sredstev za plačilo šolnine doktorskega študija.

Povzetek

V delu predstavljam zasnovo in lastnosti apnenno-cementnih injekcijskih malt, ki vsebujejo 17,5 % gašenega apna, 7,5 % cementnega veziva ter 75 % polnila. Uporabili smo portlandski cement različnih trdnostnih razredov. Testirali smo tudi mešanici s kemijskim dodatkom za nabrekanje. Z jedrsko magnetno resonanco (NMR – Nuclear Magnetic Resonance) smo spremljali časovni razvoj vezanja malte po hidrataciji od zgodnjih trenutkov do dolgih časov z metodo inverzne Laplaceove transformacije spin-mrežne relaksacije. Tako zajete »NMR hidratacijske krivulje« malt smo primerjali z NMR hidratacijskimi krivuljami čistih cementnih past. NMR hidratacijske krivulje so pokazale, da je časovni okvir vezanja malte precej daljši (več kot 10 dni daljši) v primerjavi s sorodnimi cementnimi pastami. Trdnostni razred cementa je imel majhen vpliv na hitrost vezanja malte, smo pa opazili, da se je malta s cementom višjega trdnostnega razreda strdila nekaj hitreje. Kemijski dodatek za nabrekanje ni niti pospešil niti upočasnil procesa vezanja malte ali cementne paste, kar pomeni, da dodatek za nabrekanje ne sodeluje pri kemijskih reakcijah, ki vplivajo na strjevanje. Določili smo tlačno trdnost strjenih malt in jih primerjali s tlačno trdnostjo sorodnih cementnih past. Tlačna trdnost obeh skupin vzorcev se je sistematično poviševala z višjim trdnostnim razredom cementa. Malte so imele približno 10x nižjo vrednost tlačne trdnosti v primerjavi s sorodno cementno pasto. Kemijski dodatek za nabrekanje je še dodatno znižal tlačno trdnost vzorcev, in sicer pri cementni pasti za približno 8 %, medtem ko se je vrednost tlačne trdnosti pri malti znižala za kar približno 50 %. Tlačne trdnosti naših malt so bile v območju 1,5–2,5 MPa. S tako vrednostjo tlačne trdnosti se naše malte izkažejo kot učinkoviti materiali za sanacijo in ojačenje historičnih stavb in stavb kulturne dediščine, v katerih je tlačna trdnost historičnih malt le redko višja od 1 MPa.

Abstract

We present the design and properties of combined air lime-cement structural injection grouts containing 17.5 % of hydrated lime, 7.5 % of cement as a binder, using white Portland cement of different strength classes and 75 % of limestone filler. The addition of a chemical admixture to prepare swelling grouts was tested as well. We have monitored the time evolution of the grout setting process during hydration from early to late stages by proton NMR spectroscopy, using the method of inverse Laplace processing of the spin-lattice relaxation data. The as-obtained “NMR hydration curves” of the grouts were compared to pure cement pastes. The NMR hydration curves reveal that the time evolution of the grout setting process is significantly slowed down (by more than 10 days) relative to the cement pastes. The fully set state of the grouts is not reached even after 35 days of hydration. The influence of the cement strength class on the grout hardening process was found to be minor, where higher strength class somewhat accelerates the grout hardening, but not drastically. The addition of the swelling agent neither speeds up nor slows down the setting process of the grouts and the cement pastes, i.e., the swelling agent does not chemically enter the reactions responsible for the hardening. We have determined the compressive strength of the set grouts in comparison to the set cement pastes. The compressive strength values of both types of materials increase systematically with the increasing cement strength class. For a given strength class, the compressive strength of the grout is by a factor of about 10 lower than that of the cement paste. The addition of the swelling agent lowers the compressive strength, with the strength of the grout being reduced much more (by about 50 %) than the strength of the cement paste (reduction by 8 %). The compressive strengths of our grouts are in the range of 1.5 to 2.5 MPa, so that the grouts appear as efficient materials for the repair and strengthening of historical and cultural-heritage buildings, where the compressive strength of historic mortars is seldom higher than 1 MPa.

Kazalo

Slike	xvii
Tabele	xix
Kratice	xxi
Simboli	xxiii
Slovar	xxv
1 Uvod – Konstrukcijske injekcijske malte	1
1.1 Zgodovinski pregled injekcijskih konstrukcijskih malt	3
1.2 Tehnološki pripomočki za vbrizgavanje malt	4
1.2.1 Moderni načini vbrizgavanja	4
1.2.1.1 Sistem za mešanje	4
1.2.1.2 Zbiralnik.....	4
1.2.1.3 Sistem za črpanje	4
1.2.1.4 Sistem za pretakanje malte	5
1.2.1.5 Sistem za uravnavanje pretoka.....	5
1.3 Tipi veziv	5
1.3.1 Polimerna veziva	5
1.3.2 Malte na osnovi cementa.....	6
1.3.3 Malte na osnovi apna	6
1.4 Pogoste napake pri vbrizgavanju	7
1.5 Napotki za učinkovito vbrizgavanje injekcijskih mešanic.....	7
1.6 Opis dodatkov.....	8
1.6.1 Plastifikatorji, superplastifikatorji in hiperplastifikatorji.....	9
1.6.2 Aerant – dodatek za nabrekanje.....	10
2 Kemijska sestava in proizvodnja cementa	13
2.1 Kratek opis	13
2.2 Pridobivanje cementa skozi čas.....	13
2.3 Splošen pregled	14
2.4 Kemijska sestava klinkerja.....	15
2.5 Proces proizvodnje klinkerja	16
2.5.1 Pridobivanje surovin.....	16
2.5.2 Rotacijska peč	17
2.5.3 Hlajenje in mletje cementnega klinkerja.....	18
2.6 Kemijske reakcije	18
2.6.1 Kemijske reakcije pod 1300 °C	18
2.6.2 Kemijske reakcije pri 1300 do 1450 °C (klinkerizacija).....	19
2.6.3 Kemijske reakcije, ki potekajo med hlajenjem cementnega klinkerja	19

2.7	Sestava klinkerja	20
3	Jedrska magnetna resonanca	23
3.1	Atomsko jedro v magnetnem polju.....	23
3.2	NMR spekter	25
3.3	Relaksacija.....	26
3.4	Spin-mrežna relaksacija	27
3.5	Jedrska relaksacija, ki jo povzročajo paramagnetne nečistoče	28
4	Mikroskopija in X-žarkovna difrakcija	29
4.1	Vrstični elektronski mikroskop (SEM)	29
4.2	Sipanje elektronov v vzorcu.....	30
4.3	Interakcijski volumen	31
4.4	Generacija X-žarkov v SEM-u.....	31
4.5	Nastanek karakterističnih X-žarkov	32
4.6	X-žarkovna difrakcija – X-Ray Diffraction (XRD)	39
5	Rezultati	35
5.1	Materiali in metode	35
5.2	Porazdelitev T_1 izračunana z inverzno Laplaceovo transformacijo.....	41
5.3	Razvoj T_1 relaksacijskega časa vode, ki se izmenjuje z okolico v odvisnosti od hidratacijskega časa.....	43
5.4	NMR hidratacijske krivulje	45
5.5	Vpliv trdnostnega razreda cementa	46
5.6	Vpliv kemijskega dodatka za nabrekanje.....	47
5.7	Tlačna trdnost.....	48
6	Diskusija in zaključki	51
6.1	Zaključki.....	54
A	Merila za sestavo in specifikacije za običajneemente	57
A.1	Mineralni dodatki	57
A.1.1	Pucolanski materiali.....	57
A.1.2	Latentni hidravlični materiali	58
A.2	Evropske specifikacije za označevanje cementa	58
B	Hidratacija portlandskega cementa	63
B.1	Hidratacijske reakcije	63
B.2	Kinetika hidratacije.....	64
B.3	Sestava produktov hidratacije	66
B.3.1	C-S-H gel	66
B.3.2	Portlandit	67
B.3.3	Etringit	68
B.3.4	Kalcijev monosulfoaluminat hidrat	68
B.4	Pričetek kohezije cementnih past	69
C	Lastnosti strjene cementne paste	73
C.1	Strjena cementna pasta kot intrinzičen porozen material.....	73
C.2	Voda v strjeni cementni pasti.....	73
C.3	Sprememba prostornine v materialih na osnovi cementa	75
C.3.1	Vezanje cementa in avtogeno krčenje	75
C.3.2	Širitev strukture.....	76

C.3.3	Krčenje med sušenjem	76
C.3.4	Sprememba prostornine pri eksotermni reakciji	76
C.4	Trajnost materialov	76
C.5	Uporaba dodatkov za izboljšanje lastnosti materialov na osnovi cementa.....	77
C.5.1	Beton visoke trajnosti.....	77
C.5.2	Samorazlivni beton.....	78
C.5.3	Fotokatalitski materiali na osnovi cementa.....	78
Literatura		81
Bibliografija		87
Biografija		89

Slike

Slika 1.1: Linijsko vbrizgavanje malte	8
Slika 1.2: Super in hiperplastifikator Cementol Hiperplast 481, TKK Srpenica.	9
Slika 2.1: Binarni fazni diagram SiO_2 in CaO	16
Slika 2.2: Ternarni fazni diagram SiO_2 , CaO , in Al_2O_3	16
Slika 2.3: Shema rotirajoče peči	17
Slika 3.1: Vrtilna količina s spinskim kvantnim številom $I = \pm\frac{1}{2}$	24
Slika 3.2: Dve možni energijski stanji protonov v zunanjem magnetnem polju B	24
Slika 3.3: Induciranje NMR signala v detekcijski tuljavi	25
Slika 3.4: Osnovna enopulzna sekvenca.	26
Slika 3.5: Inversion recovery in saturation recovery pulzni sekvenci	27
Slika 4.1: Monte Carlo simulacija poti elektronov žarka v vzorcu	30
Slika 4.2: Interakcijski volumen pri različnih energijah elektronskega snopa	31
Slika 4.3: Spekter X-žarkov bakra (Cu) ter kontinuirani X-žarki	31
Slika 4.4: Shematični prikaz kontinuumskih X-žarkov	32
Slika 4.5: Shematični prikaz interakcije elektrona z atomi vzorca.	32
Slika 4.6: Vpadni žarek X-žarkovne difrakcije	33
Slika 5.1: XRD spekter uporabljenih cementov, kalcitnega polnila in apna	36
Slika 5.2: Standardni mešalec, ki smo ga uporabili za pripravo vzorcev	38
Slika 5.3: Magritekov 2 MHz NMR Rock Core Analyzer.	40
Slika 5.4: Neprodušno zaprti vzorci malt in cementnih past v epruvetah	40
Slika 5.5: T_1 porazdelitvena funkcija $A(T_1)$	43
Slika 5.6: NMR hidratacijsko krivuljo cementne paste C42	44
Slika 5.7: NMR hidratacijske krivulje malt GRXX ter pripadajoče NMR hidratizacijske krivulje cementnih past CXX za vsak cementni trdnostni razred	46
Slika 5.8: Primerjava NMR hidratacijskih krivulj GRXX in CXX	47
Slika 5.9: Vpliv dodatka za nabrekanje.	48
Slika 5.10: Tlačna trdnost σ testiranih strjenih cementnih past v primerjavi z maltami.	49
Slika 5.11: Razrezan vzorec C32 pred testom tlačne trdnosti.	49
Slika 5.12: Vzorec C32 po opravljenem testu tlačne trdnosti.	49
Slika 6.1: SEM slika - topološka mikrostruktura prereza zvezanih cementnih	53
Slika 7.1: Evolucija toplotnega toka s časom	65
Slika 7.2: Relativna reaktivnost sestavin v cementu	66
Slika 7.5: Shema strukture C-S-H gela.	66
Slika 7.6: Primer C-S-H gela	67
Slika 7.7: Struktura portlandita	67
Slika 7.8: Projekcija kristala etringita vzdolž osi c	68
Slika 7.9: Struktura kalcijevega monosulfoaluminat hidrata	69
Slika 7.10: Razvoj elastičnega (G') in viskoznega (G'') modula.	70
Slika 7.11: Granulometrične meritve agregacije-desagregacije cementnih zrn	70
Slika 8.1: Sestava cementnih past v različnih stopnjah hidratizacije	74
Slika 8.2: Shematski prikaz spremembe prostornine cementne paste	75

Slika 8.3: Shema prečnega prereza hidratizirane cementne paste.....	76
Slika 8.4: Samorazlivni beton na levi in običajen beton na desni strani.....	78
Slika 8.5: Shema fotokatalitskega procesa TiO_2	79

Tabele

Tabela 1: Primerjava porabe/izgube toplote med suhimi ali mokrimi pečmi	17
Tabela 2: Primer sestave klinkerja (utežni % kisika).....	20
Tabela 3: Kemijska sestava vseh cementov, hidriranega apna in kalcitnega polnila	37
Tabela 4: Relativna količina kristalnih faz določenih z XRD tehniko v cementih	37
Tabela 5: Sestava vzorcev preučevanih vzorcev.....	38
Tabela 6: Gostota sveže malte, razlez, izcejanje vode in zadrževanje vode.	39
Tabela 7: Tabela prikazuje sestavo 27 cementnih produktov.	59
Tabela 8: Mehanske in fizikalne zahteve za cemente.	61
Tabela 9: Kemijske lastnosti cementov, ki sledijo zahtevam standarda EN 197-1. ^a	62
Tabela 10: Povzetek kemijskih reakcij, ki potekajo med hidratacijo cementne paste.....	64

Kratice

IJS	...	Institut “Jožef Stefan”
MPŠ	...	Mednarodna podiplomska šola
NMR	...	Nuclear Magnetic Resonance (Nuklearna Magnetna Resonanca)
MOS	...	Mehanska odpornost in stabilnost
SEM	...	Scanning Electron Microscope (Vrstični elektronski mikroskop)
XRD	...	X-ray Diffraction
BSE	...	Backscattered Electrons (povratno sipani elektroni)
SE	...	Secondary Electrons (sekundarni elektroni)
FID	...	Free Induction Decay
NNLS	...	Non-Negative Least Squares

Simboli

T_1 . . . Spin-mrežni relaksacijski čas

T_2 . . . Spin-spinski relaksacijski čas

σ . . . Tlačna trdnost

Slovar

Injekcijske malte

NMR spektroskopija

NMR hidratacijske krivulje

Tlačna trdnost

Kulturna dediščina

SEM – Scanning Electron Microscope (Vrstični elektronski mikroskop)

BSE – Backscattered electrons (povratno sipani elektroni)

SE – Secondary electrons (sekundarni elektroni)

FID – Free-Induction Decay

Poglavje 1

Uvod – Konstrukcijske injekcijske malte

Starejše zgradbe, ki so med drugim del kulturne dediščine, so večinoma zgrajene iz kamna ali kombinacije kamna (apnenec, peščenjak in skrilavec) in opeke, saj je kamen iz bližnje okolice v preteklosti predstavljal najbolj dostopen gradbeni material, kot vezivo pa so bile uporabljene malte na osnovi apna. Zaradi uporabe malte slabe kakovosti in praznih prostorov v zidovih je bila nosilnost takih zidov nizka in zgradbe s časom propadajo. Take stavbe so še posebej dovzetne na vplive okolice in zunanje dejavnike, kot so poplave, intenzitete padavin in nihanja temperature. Na območju Slovenije in ostalih sredozemskih držav je možnost potresa relativno velika. Na propadanje stavb mnogokrat vpliva tudi človeški faktor, in sicer zaradi neustreznega pristopa k saniranju, ki poteka brez predhodne analize stavb, za utrjevanje pa se uporabljajo materiali, ki niso kompatibilni z že vgrajenimi materiali.

Pri sanaciji stavbne dediščine je pomembno, da s postopki utrjevanja zvišamo mehansko odpornost in stabilnost (MOS) zidanih stavb. To je še posebej pomembno pri stavbah, kjer opečni in/ali kamniti zidaki niso ustrezno povezani. Razlogov za slabo povezavo je več, in sicer lahko je malta, ki so jo uporabili pri zidanju, že propadla ali pa zaradi načina gradnje (zidovi iz več slojev, ki med seboj niso povezani). Zaradi starosti in zunanjih dejavnikov so se lahko pojavile razpoke v nosilnih elementih. Debelejši zidovi so bili zgrajeni iz treh slojev. Zunanja sloja sta bila zgrajena iz rezanega kamna, notranji sloj pa iz ostankov pri rezanju ter iz manjših kamnov. Tanjši zidovi so bili večinoma zgrajeni iz le dveh slojev. Zidovi objektov v urbanih območjih so bili višje kakovosti kot tisti v ruralnem. Zaradi praznin v zidovih in malte slabe kakovosti je nosilnost takšnih zidov, zlasti v smeri bočne obremenitve, večinoma zelo nizka. Za popravilo ali ojačitev poškodovanih zidov se kot učinkovita metoda izkaže sistematično vbrizgavanje cementne paste ali malte [1-8] z uporabo nizkega tlaka (2–3 bar). Z vbrizgavanjem malte izboljšamo mehanske lastnosti zidov ter povečamo vezanje med cementno pasto ali malto ter gradivom, kot so kamni in opeka. Tak postopek nam omogoča sanacijo zgradb brez vidnejših sprememb na površini saniranih elementov. Za primerno ojačenje poškodovanih zidov in sanacijo starejših zgradb moramo uporabiti primerne mešanice, ki so združljive z materiali, ki so bili uporabljeni pri gradnji. Če uporabimo materiale, ki niso združljivi z materiali v zgradbi, bomo povzročili dodatno škodo. Razloge za tako degradacijo je opisal Collepardi [9]. To smo v Sloveniji že doživeli, in sicer po drugi svetovni vojni, ko so za popravilo poškodovanih zgradb uporabljali materiale, ki kemijsko, fizikalno ter mehansko niso bili združljivi z materiali na osnovi apna. Zaradi pogostih napak, ki se pojavijo med vbrizgavanjem malt, se pojavlja potreba po pripravi tehničnih predpisov za opravljanje takega dela.

Pri sanaciji stavbne dediščine je pomembno, da stavbam zvišamo mehansko odpornost in stabilnost, pa tudi da ohranjamo avtentičnost konstrukcije. Posegi morajo biti neinvazivni.

Konstrukcijske injekcijske malte uporabljamo za popravilo in/ali ojačenje zidov starejših zgradb in običajno vsebujejo vsaj majhen delež cementa ali pa so narejene iz hidravličnega apna. Za popravilo ometov, fresk, mozaikov ter drugih arhitekturnih elementov, ki imajo visoko zgodovinsko vrednost, uporabljamo arhitekturne injekcijske malte, ki običajno temeljijo izključno na gašenem apnu, sanacijo pa opravljajo konservatorji in restavratorji. Takim posegom pravimo nekonstrukcijsko injektiranje. S tem postopkom povežemo posamezne dekorativne sloje ali dekorativni sloj in zid, ki igra vlogo nosilca.

Konstrukcijske injekcijske malte vsebujejo majhne količine cementa, ki ga dodamo apneni osnovi, da dosežemo zadostno zgodnjo trdnost in nosilnost. Kriterije kemijskih, fizikalnih in mehanskih lastnosti konstrukcijskih in arhitekturnih injekcijskih malt so določili konservatorji, proizvajalci materialov in specialisti na področju ojačenja poškodovanih zidov [3, 7, 8, 10-14]. Kulturnovarstveni pogoji predpisujejo kriterije za uporabo injekcijskih mešanic, katerih sestava ne vsebuje cementa in jih lahko najdemo v [6, 15]. Take mešanice se uporabljajo za sistematično saniranje/injektiranje poškodovanih elementov stavbne dediščine (od strukturnih do dekorativnih elementov). Po teh kriterijih ne obstaja niti ena komercialno dostopna mešanica, ki bi jo lahko uporabili tako za gradbeno injekcijsko malto kot arhitekturno injekcijsko malto, ravno zaradi vsebnosti cementa. Injekcijske malte s cementnim vezivom niso primerne zaradi njihovega krčenja, saj s tem inducirajo dodatne razpoke, ker dosegajo visoko trdnost in so toge. Problematične so tudi vodotopne soli, ki ne prepuščajo vodne pare. Ker se stroka dobro zaveda negativnih učinkov uporabe cementnega veziva in kako pomembna je uporaba kompatibilnih materialov pri sanaciji dotrajanih objektov stavbne dediščine, se uporaba injekcijskih mas na osnovi apna ponovno uveljavlja.

Nedavno objavljeni rezultati o dolgoročnem obnašanju materialov na osnovi hidravličnega apna, ki se uporabljajo za sanacijo oziroma utrditev stavb kulturne dediščine [16], vzbujajo skrb glede pravilnosti splošno sprejetega pristopa, ki daje prednost materialom na osnovi hidravličnega apna in popolnoma zavrača uporabo portlandskega cementa za sanacijo historičnih stavb. Posledično je bilo na podlagi te teorije opravljenih le malo raziskav na materialih za sanacijo, ki bi temeljili na kompozitnem vezivu iz apna in belega cementa. Beli portlandski cement je pripravljen po visokih standardih, je lahko dostopen in ima ponovljive lastnosti. Njegova hidratacija se zaključi v obdobju enega leta, 90 % produktov hidratacije pa nastane v prvih treh mesecih [17]. S kombinacijo gašenega apna in belega cementa lahko pripravimo materiale, ki bodo imeli podobne lastnosti tistim, ki so bili prvotno vgrajeni v stavbah kulturne dediščine [18].

Ko se je za gradnjo uveljavilo cementno vezivo, se je močno povečala uporaba betona. Z uporabo mešanice na osnovi cementa so se pojavile potrebe po različnih lastnostih betona in tako se je pričel razvoj dodatkov. Mednje sodijo plastifikatorji, superplastifikatorji, aeranti in drugi. Z njimi manipuliramo lastnosti svežih in strjenih betonov.

V doktorskem delu bom predstavil študijo apneno-cementnih konstrukcijskih malt, pri katerih smo uporabili 70 % gašenega apna kot primarno vezivo in 30 % belega cementa kot hidravlično vezivo. Fino mleto kalcitno moko smo uporabili kot polnilo. S tem smo zmanjšali krčenje materiala ter izboljšali mehanske lastnosti (polnilo predstavlja 75 % mase suhe mešanice), superplastifikator pa smo dodali, da smo zmanjšali razmerje med vodo in cementom (v/c) in zmanjšali poroznost (povečali trdnost) in zagotovili stabilnost injekcijske malte. Testirali smo tudi mešanice s kemijskim dodatkom za nabrekanje, ki prepreči krčenje cementa in deluje podobno kot plastifikator. Tako pripravimo malte, ki imajo primeren prehajalni koeficient z nizkim razmerjem med vodo in cementom. Z jedrsko magnetno resonanco smo merili spin-mrežno relaksacijo (relaksacijske čase T_1) svežih in

strjenih malt v odvisnosti od časa. Podatke smo obdelovali z inverzno Laplaceovo transformacijo. Tako smo dobili »NMR hidrationske krivulje« malt, ki smo jih primerjali z »NMR hidrationskimi krivuljami« čistih cementnih past, ki smo jih uporabili kot kontrolne vzorce.

Teste tlačne trdnosti smo opravili na preši Roel Amsler HA 100. Gre za servo-hidravlično napravo za testiranje trdnosti (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Nemčija). Za vsak vzorec smo opravili po 3 neodvisne meritve, da smo lahko določili povprečno vrednost in napako meritve.

Karakterizacijo mikrostrukture smo opravili na elektronskem vrstičnem mikroskopu FE-SEM Zeiss Ultra Plus, ki je opremljen z detektorjem EDS Oxford X-Max SDD 50 mm² 106, analizo mikrostrukture smo opravili s programom INCA 4.14 5 X-ray.

Zaradi dolgotrajne uporabe neprimernih materialov za sanacijo, kot so materiali na osnovi hidravličnega cementa, ki dosegajo visoko trdnost, so togi, se krčijo in vsebujejo soli, ki degradirajo obstoječe gradbene materiale, smo predpostavili, da bodo novorazviti materiali na osnovi apna z dodatkom cementa, superplastifikatorja in aeranta združljivi z materiali, ki so bili uporabljeni pri gradnji starejših objektov, in ne bodo povzročali nadaljnje degradacije. Predpostavili smo, da bodo testi z jedrsko magnetno resonanco, testi tlačne trdnosti ter analiza mikrostrukture potrdili našo hipotezo.

1.1 Zgodovinski pregled injekcijskih konstrukcijskih malt

Človeštvo se je vedno nagibalo k ohranjanju kulturne dediščine. Potrebo po ohranitvi čutimo, ker v nas tli želja, da bi našim zanamcem predstavili našo zapuščino. Pri restavriranju moramo biti pozorni na dva dejavnika, in sicer mehanska konsolidacija mora sovpadati z metodo restavriranja in to tako, da je poseg čim bolj neopazen in se čim bolj približa originalnemu delu. Zato je potrebno tesno sodelovanje med strokami. Da bi inženirji razumeli materiale, ki so jih pri gradnji uporabljali skozi čas in način gradnje, potrebujejo pomoč zgodovinarjev in restavratorjev. Materiali, ki se uporabljajo za restavriranje, morajo biti kompatibilni z materiali, ki so bili uporabljeni pri gradnji, tako fizikalno kot tudi kemijsko. Z intervencijo ne smemo poškodovati strukturnih ali arhitekturnih elementov zgradbe, postopek pa bi moral biti reverzibilen. Pri tako zahtevnih interdisciplinarnih posegih se je za učinkovito izkazala metoda vbрызganja malte. S to metodo enostavno utrdimo starejše objekte in preprečimo njihovo propadanje.

Z vbрызganjem malte v zid uvedemo vezivo v tekoči obliki. Tako zapolnimo luknje, pore in razpoke. Vezivo bo utrdilo in povečalo trdnost zidu. Po utrjevanju bo zid ponovno pridobil svojo monolitsko podobo, povečala pa se bo tudi njegova nosilnost. Malto vbрызgamo v notranjost zidu in tako ne vpliva na zunanjo podobo zgradbe.

Slabost tega postopka je, da ni reverzibilen, ker pa uporabljamo materiale, ki so kompatibilni z obstoječimi, je ta tehnika upravičena.

S to tehniko bi tekočo malto vbрызgali v notranjost med dva sloja zidu (spomnimo, starejše zgradbe so bile grajene iz dveh ali treh slojev zidu). Tekoča malta delno zapolni odprtine v poškodovanem zidu in se oprime obeh slojev zidu. Ker pri tej tehniki za zalivanje izrabljamo gravitacijo, jo lahko imenujemo tudi gravitacijsko vbрызganje. Leta 1802 so prvič uporabili hidrostatski tlak za vbрызganje malte. Postavili so stolp, vanj stresli malto in s pomočjo gravitacije pričeli z vbрызganjem malte. Tak postopek zagotavlja konstanten tlak vbрызganja, ki je omejen z višino stolpa. Ker je tlak omejen z višino, ta metoda ne more povzročiti dodatne škode z vbрызganjem.

Leta 1871 so pričeli uporabljati črpalke za vbрызganje malte. Leta 1888 pa so v Nemčiji in Angliji že naredili prve namenske črpalke, ki so zagotavljale višje tlake vbрызganja. Današnje črpalke omogočajo vbрызganje z zelo visokim tlakom, tako da lahko malto

vbrizgavamo tudi do 100 m visoko ali višje. S kontrolnimi sistemi preprečujemo vbrizgavanje s previsokimi tlaki. Za manjša popravila pa so nam na voljo ročni sistemi za vbrizgavanje malte [1, 2, 19].

1.2 Tehnološki pripomočki za vbrizgavanje malt

1.2.1 Moderni načini vbrizgavanja

Moderni sistemi za vbrizgavanje zahtevnejših objektov so sestavljeni iz različnih manjših sistemov, ki zagotavljajo optimalne rezultate. Sistem je sestavljen iz naslednjih naprav:

- sistem za mešanje,
- zbiralnik,
- sistem za črpanje,
- sistem za pretakanje,
- sistem za uravnavanje pretoka.

1.2.1.1 Sistem za mešanje

Sistem za mešanje se uporablja za temeljito mešanje surovin, in sicer veziva, vode, primesi in dodatkov. Mešanica mora biti dobro premešana, da dobimo homogeno zmes, da v njej niso prisotni nehidrirani skupki. Primerno je visokoturbulentno mešanje, še bolj pa se izkaže mešanje s pomočjo ultrazvoka. Ultrazvočno mešanje ima kar nekaj prednosti, zato je priporočljivo, da se primerna pasta pripravi v dveh korakih. Najprej uporabimo visokoturbulentno mešanje, da pripravimo homogeno zmes, nato pa se poslužimo še ultrazvočnega mešanja, da se znebimo vseh nehidriranih kosmičev v zmesi. Mešanje v dveh korakih močno poveča stabilnost malte in njeno zmožnost vbrizgavanja. Po koncu mešanja malto pretočimo v zbiralnik [19, 20].

1.2.1.2 Zbiralnik

V zbiralniku zbiramo vso malto, ki smo jo pripravili v procesu mešanja. Da se cementni delci ne bi izločili iz suspenzije, je zbiralnik opremljen z mešalcem, ki ves čas nežno meša zmes. Tukaj moramo poudariti, da mešalec v zbiralniku ni primeren za primarno mešanje surovin in ne more nadomestiti neodvisnega sistema za mešanje. Zaradi prostorske omejitve se malta meša v več serijah, medtem ko vbrizgavanje malte poteka neprekinjeno. Zbiralnik deluje kot zalogovnik sistema za črpanje [20].

1.2.1.3 Sistem za črpanje

S sistemom za črpanje iz zbiralnika črpamo mešanico za vbrizgavanje. Črpalke so lahko volumetričnega tipa, ki zagotavljajo tlak v pulzih, ki si ga lahko predstavljamo kot srčni utrip. Tak sistem ni najbolj učinkovit. Najboljše rezultate dobimo z neprekinjenim vbrizgavanjem pri konstantnem tlaku. Volumetrična črpalka v trenutku, ko porabi vso malto, ustavi pretok. Takrat prične delovati tiksotropen mehanizem. Ta pojav je še toliko bolj opazen, ker zidovi absorbirajo vodo iz malte. Ta pojav močno zmanjša sposobnost penetracije malte.

Sistem za črpanje mora biti dovolj močan, da premaga hidrostaticen tlak. Pri visokih zgradbah, kot so cerkveni zvoniki, hidrostaticen tlak igra veliko vlogo. Gostota malte je približno 1600 kg/m^3 . To pomeni, da mora biti hidrostaticen tlak okoli 8 bar, da lahko malta doseže vrh cerkvenega zvonika.

Pri črpanju velikih količin malte se priporoča uporaba električnih črpalk. Pomembno je, da naprava omogoča hitro in preprosto krmiljenje ter da lahko pretok ustavimo v zelo

kratkem času. Z uporabo primerne sistema za uravnavanje pretoka lahko zagotovimo enako stopnjo varnosti pri vbrizgavanju malte ne da bi morali ustaviti črpalke. Ročno črpanje nam omogoča najboljši nadzor nad tlakom. Ročne črpalke so kompaktnejše in mnogo lažje. Tako nam omogočajo uporabo na mestu vbrizgavanja [20].

1.2.1.4 Sistem za pretakanje malte

Z uporabo gibljivih cevi vodimo malto iz sistema, ki se nahaja na tleh, do mesta vbrizgavanja. Dolžina cevi je odvisna od velikosti in višine zgradbe ter mobilnosti in kompaktnosti sistema. Profesionalni sistemi za pretakanje uporabljajo tudi povratni vod, ki malto vodi nazaj v zbiralnik malte. S tem preprečimo, da bi malta v cevi stala predolgo in se pričela vezati. Tudi potreba po ugašanju črpalke s tem izgine [20].

1.2.1.5 Sistem za uravnavanje pretoka

Sistem za uravnavanje pretoka je opremljen s spojki, ki omogočajo hitro in vodotesno povezovanje sistema za pretakanje in mesta za vbrizgavanje. Nastavljiv trismerni zaporni ventil uravnava tlak vbrizgavanja malte. Če je povratni tlak previsok, ga bo trismerni ventil znižal, tako da bo preusmeril nekaj malte v povratni vod. V primeru, da je povratni tlak nižji od tlaka vbrizgavanja, bo malta preprosto stekla v odprtino na mestu za vbrizgavanje. Uporaba takega ventila ima dve veliki prednosti. Tlak vbrizgavanja merimo na mestu vbrizgavanja. S tem zmanjšamo reakcijski čas kontrolnega sistema in potrebo po dragi in tehnološko zelo dovršeni črpalke. Tlak vbrizgavanja ne bo presegel mejne vrednosti niti za trenutek in tako ne moremo dodatno poškodovati objekta, ki ga saniramo. Vbrizgavanje malte tako poteka neprekinjeno. Sistem za uravnavanje pretoka skupaj s sistemom za pretakanje malte s povratnim vodom zagotavljata, da je malta vedno sveža [20].

1.3 Tipi veziv

Dandanes poznamo različne tipe veziv, ki temeljijo na različnih osnovah. Poznamo polimerna veziva, malte na osnovi cementa in malte na osnovi apna. Natančneje bodo opisana v naslednjih podpoglavjih [20].

1.3.1 Polimerna veziva

Polimerna veziva so čiste tekočine, ki nadomestijo tradicionalna veziva v praškasti obliki. Poznamo polimerna veziva različnih gostot, vsa pa imajo relativno nizko viskoznost in nizko kritično strižno vrednost. Ker ne vsebujejo trdih delcev, ki bi ovirali pretok, so izredno primerna za vbrizgavanje. Izkazalo se je, da se polimerna veziva zelo dobro oprimejo suhih površin, imajo visoko tlačno trdnost in, kar je še pomembnejše, visoko natezno in oprijemno moč. Zelo slabo pa se oprimejo mokrih površin. Zaradi teh lastnosti mnogokrat nadomestijo hidravlične malte. Fizikalne lastnosti (permeabilnost vode in termična ekspanzija) polimernih veziv se močno razlikujejo od starejših materialov, ki smo jih uporabljali pri gradnji. V takem primeru se lahko pojavijo problemi pri prevajanju vlage, lahko pa tudi povzročijo termične strese.

Veljajo tudi za zelo drage materiale, še posebej v primerjavi z drugimi primernimi materiali za vbrizgavanje. Pri večjih projektih, kjer potrebujemo ogromne količine zmesi za sanacijo, se izkažejo za neekonomične.

Največji problem polimernih veziv je, da se preveč razlikujejo od materialov, ki smo jih za gradnjo uporabljali v preteklosti. Tako restavraciji in arhitekti dajejo prednost

materialom, ki so bolj kompatibilni. Eden od argumentov je ta, da moderni materiali nimajo prostora v kulturni dediščini. Ta argument je tudi znanstveno podkrepjen, saj se polimerna veziva drugače odzovejo na napetosti, so neprepustna za vodo in imajo različen faktor termične dilatacije.

Kljub opisanim pomanjkljivostim so polimerna veziva najbolj učinkovita za ojačenje konstrukcij. To dejstvo je nedvomno povezano z osupljivimi mehanskimi in reološkimi lastnostmi, ki so povezane z odsotnostjo trdnih delcev v suspenziji [20].

1.3.2 Malte na osnovi cementa

Cement je najpopularnejše vezivo današnjega časa. Surovine za pripravo cementa so enostavno dostopne, zato je tudi cena cementa nizka.

Malte na osnovi cementa so večinoma pripravljene le iz cementa in vode. Za vbrizgavanje malte v zidove uporabljamo nizek tlak. Ta je normalno nižji od 2 barov. Praznine in razpoke, v katere mora cementna pasta prodreti, so lahko zelo majhne, zato mora biti cementna pasta dovolj tekoča. To dosežemo z uporabo superplastifikatorja, ki močno zniža potrebo po količini vode, ki jo potrebujemo, da je pasta še vedno dovolj tekoča. Poleg tega prepreči sprijemanje cementnih delcev. Superplastifikatorji na osnovi melamin formaldehida in sulfoniranega naftalena so najbolj popularni, saj močno znižajo elektrostatične sile, ki privlačijo cementne delce.

Poleg superplastifikatorjev uporabljamo še druge dodatke in primesi. V malti večji cementni delci potonejo na dno. Tako dobimo heterogeno ojačenje. To pomeni, da bo spodnji del saniranega objekta vseboval več cementa, bo trši in močnejši, medtem ko bodo zgornji predeli šibkejši zaradi pomanjkanja veziva. V skrajnem primeru bi bili lahko zgornji predeli zaradi izrazitega posedanja cementnih delcev napolnjeni le z vodo. Uporaba stabilizatorjev to prepreči, kar potrjujejo obsežne študije [19-22]. Uporaba ultra-finih pucolanskih dodatkov izboljša granulacijo cementa in pozitivno vpliva na injektabilnost in stabilnost malte. Bolj fina razpršenost cementnih delcev v vodi izboljša pretočnost malte. Malta bo tako imela več časa, da doseže najtežje dostopne dele zidu. Po drugi strani pa manjši kot so delci cementa in suhih dodatkov, več vode bomo potrebovali, da bo malta primerno tekoča. To pomeni, da bo uporaba superplastifikatorja neizbežna.

V preteklosti za primarno vezivo niso uporabljali malt na osnovi cementa, temveč apno oziroma naravno hidravlično apno. Zgodovinarji, arhitekti in restavratorji zato ne odobravajo uporabe injekcijskih past na osnovi cementa za saniranje zgradb kulturne dediščine.

1.3.3 Malte na osnovi apna

Malte na osnovi apna so daleč najbolj kompatibilne z materiali, ki so jih za gradnjo uporabljali v preteklosti, in so tako najprimernejše za sanacijo in utrditev starodavnih zgradb. Malte, ki so temeljile na apnu, so uporabljali več stoletij. Uporaba konstrukcijskih injekcijskih malt na osnovi apna pa ima tudi nekaj slabih lastnosti.

Karbonizacija debelih plasti malt na osnovi hidriranega apna poteka zelo počasi zaradi počasne difuzije ogljikovega dioksida skozi že karbonizirano plast. Malti na osnovi hidriranega apna lahko zagotovimo hidravlične lastnosti s pucolanskimi dodatki (cement ima hidravlične lastnosti). Najboljša alternativa je hidravlično apno. Hidravlične lastnosti materiala zagotovijo zadostno zgodnjo trdnost, medtem ko apno zagotovi želeno duktilnost (vlečnost). Take malte so primerne za sanacijo stavb na potresnih območjih. Zaradi svoje finosti so malte na osnovi apna zelo primerne za sanacijo zelo majhnih razpok in por [20].

1.4 Pogoste napake pri vbrizgavanju

Nekatere najpogostejše vzroke za napake, ki lahko povzročijo dodatno škodo pri vbrizgavanju konstrukcijske malte, bom na kratko povzel v naslednjih točkah.

- Pomanjkanje znanja o morfologiji zidov:
Zaradi pomanjkljivega poznavanja morfologije lahko izberemo neučinkovito metodo ojačenja zidu. Vbrizgavanje konstrukcijske malte ni učinkovito v primeru, ko malto vbrizgavamo v zid, ki vsebuje manj kot 4 % praznin [23].
- Nekompatibilnost obstoječih in vbrizganih materialov:
Zaradi kemijske in mehansko-fizikalne nekompatibilnosti med obstoječimi in vbrizganimi materiali se lahko degradacija nadaljuje [9].
- Pomanjkanje znanja o vsebnosti vlage v zidovih:
Prekomerna vlažnost zidu predstavlja problem, ki ga moramo rešiti, še preden se lotimo sanacije zidu z vbrizgavanjem konstrukcijske injekcijske malte. Pred vbrizgavanjem malte moramo eliminirati vzroke in posledice prekomerne vlage. V nasprotnem primeru lahko pospešimo degradacijo zidu [24].
- Napake med vbrizgavanjem malte:
Med nadzorom postopkov sanacije objektov po potresih v potresnem območju Posočja med letoma 1998 in 2004 so strokovnjaki ugotovili, da redno prihaja do naslednjih napak pri sanaciji:
 - pri pripravi malte niso upoštevali razmerja med vezivom in vodo. To lahko vodi do segregacije trdnih delcev in prekomernega izcejanja vode iz mešanice,
 - prekinitve med procesom vgrajevanja povzročijo slabšo obdelavnost malte in njeno zmožnost penetracije v razpoke in praznine zaradi vezanja,
 - neustrezna priprava zidu pred vbrizgavanjem (primerna razporeditev lukenj, skozi katere bomo vbrizgavali malto, kot vrtanja lukenj za vbrizgavanje, globina lukenj in količina vode za vlaženje zidu – vsi ti dejavniki vplivajo na kakovost vbrizgavanja malte),
 - neustrezen tlak vbrizgavanja malte (višji tlak vbrizgavanja omogoča boljšo penetracijo malte v razpoke in praznine v zidu, lahko pa povzroči dodatne poškodbe v notranjosti ali celo zunanosti zidu),
 - neprimerno zaporedje vbrizgavanja (vbrizgavanje malte mora potekati od spodaj navzgor. Obratni vrstni red vbrizgavanja bi zaradi strjevanja malte zaprl praznine in malta ne bi dosegla spodnjih predelov zidu) [24].

1.5 Napotki za učinkovito vbrizgavanje injekcijskih mešanic

Ocena strukture in injektabilnosti zidu

Na širokem območju lahko strukturo pregledamo s pomočjo radarja ali ultrazvoka. Površinske in globinske teste opravljamo lokalno, da omejimo poškodbe, ki morebiti nastanejo med pregledom. Da zagotovimo kompatibilnost obstoječih materialov in materialov, ki jih bomo vbrizgavali, moramo poznati kemijsko-mineraloške in fizikalno-mehanske lastnosti kamna, opeke, malte in ometa.

Ocena lastnosti malte

Postaviti moramo primerne kriterije za suho, mokro in strjeno malto, ki pa morajo biti podobni vgrajenim materialom in biti primerni za dano morfologijo zidu.

Omejitve glede na količino vlage v zidu

Količino vode lahko omejimo z drenažo ali s hidrofobnimi premazi. Kapilarnost lahko preprečimo z uporabo hidrofozne pregrade ali z uporabo hidrofozne malte v spodnjih predelih zidu.

Ukrepi na mestu sanacije

Za uspešno vbrizgavanje malte se moramo sanacijskih del lotiti sistematično, in sicer:

- Izvesti je treba testno vbrizgavanje malte na reprezentativnih predelih poškodovanega zidu, da pridobimo informacije o kakovosti zidu in oceno o količini malte, ki bo potrebna za sanacijo.
- Poškodovane zidove je treba primerno navlažiti pred vbrizgavanjem malte, da speremo prah in umazanijo in da preprečimo prevelike izgube vode iz injekcijske mešanice, ki bi jo povzročili zelo porozni vgrajeni materiali. Količina vode za vlaženje ne sme biti prevelika, saj bi v nasprotnem primeru lahko povzročili degradacijo vgrajenih materialov.
- Stalno moramo kontrolirati svežo malto (razmerje med vodo in vezivom (w/b ratio), razlivnost, izcejanje mleka) kot tudi lastnosti strjene malte (spremembo prostornine, gostoto, upogibno, tlačno in natezno trdnost).
- Nadzirati moramo učinkovitost vbrizgavanja konstrukcijske malte s primernimi tehnikami (poraba malte, radarski testi in testi z ultrazvokom).
- Držati se moramo pravilnega zaporedja vbrizgavanja malte. Vbrizgavanje moramo začeti na dnu zidu, nato se pomaknemo v stran in nato višje (linijsko vbrizgavanje). Takoj po končanem vbrizgavanju moramo posamezno mesto vbrizgavanja zapreti, da preprečimo iztekanje malte.
- V primeru, da so zidovi, ki jih saniramo, močno poškodovani (da so praznine velike, razpoke pa med sabo povezane), poseben primer so zelo visoki stolpi brez vmesnih plošč, moramo malto vbrizgavati po segmentih, da preprečimo poškodbe, ki bi nastale zaradi kombinacije hidrostatskega tlaka in tlaka vbrizgavanja malte [23, 24].



Slika 1.1: Linijsko vbrizgavanje malte [24].

1.6 Opis dodatkov

Pucolanskim maltam so že Rimljani dodajali kri, svinjsko mast in mleko. Z njimi so želeli doseči boljšo obdelavnost sveže malte. Dandanes v ta namen uporabljamo plastifikatorje,

superplastifikatorje, hiperplastifikatorje in aerante, ki jih dodajamo vodi, agregatu ali vezivu. Že v zelo majhnih količinah s svojim delovanjem vplivajo na sveže ali strjene mešanice. Dodatki so nam omogočili sanacijo dotrajanih historičnih zgradb, ki jih lahko občudujemo še danes. Kemijske dodatke, podobne današnjim, so prvi pričeli proizvajati v ZDA okrog leta 1930. Masovna uporaba betona je močno vplivala na njihov razvoj in proizvodnjo [25].

1.6.1 Plastifikatorji, superplastifikatorji in hiperplastifikatorji

Plastifikatorji, superplastifikatorji in hiperplastifikatorji nam skozi celo leto omogočajo pripravo gradbenih in sanacijskih mešanic najrazličnejših lastnosti in kakovosti. Za te kemijske dodatke lahko trdimo, da igrajo ključno vlogo pri pripravi takih mešanic. Standard SIST EN 934-2 (1) pravi, da so dodatki za beton vse snovi, ki jih dodajamo betonu med mešanjem, njihova količina pa lahko znaša največ 5 % mase cementa. Dodajamo jih, da manipuliramo lastnosti sveže ali strjene cementne mešanice, ki jih brez dodatkov ne bi mogli doseči.

Plastifikatorji, superplastifikatorji in hiperplastifikatorji so površinsko aktivne snovi, ki omogočajo zmanjšanje količine vode za pripravo cementne mešanice. Delujejo kot dispergenti. V primeru plastifikatorjev in superplastifikatorjev gre za negativno nabite delce, ki se adsorbirajo na površino cementnih delcev. Ker je površina zrn potem negativno nabita, se zaradi elektrostatičnega naboja zrna odbijajo. Povezovanje cementnih delcev je tako oteženo. Hiperplastifikatorji se enako kot plastifikatorji in superplastifikatorji adsorbirajo na površino cementnih zrn, le da se v tem primeru cementni delci ne morejo združiti zaradi sterično-prostorskega odboja. Slednjega povzročajo dolge glavne in stranske verige molekul hiperplastifikatorja. Hiperplastifikatorji se na površine delcev cementa adsorbirajo postopoma in mnogo počasneje kot v primeru plastifikatorjev in superplastifikatorjev, njihova učinkovitost pa je večja oziroma čas obdelavnosti betona daljši. Delovanje kemijskih dodatkov je seveda odvisno tudi od drugih dejavnikov, in sicer od kemijske in mineraloške sestave cementa, količine cementa in ne nazadnje tudi od ostalih dodatkov, ki jih uporabimo pri pripravi mešanice.

Vsi omenjeni kemijski dodatki glede na svojo kemijsko sestavo podobno učinkujejo na beton, in sicer zmanjšujejo razmerje med vodo in cementom, ki je potrebno za učinkovito mešanje, oziroma povečajo obdelavnost sveže mešanice. Z zmanjšanjem vodo-cementnega razmerja povečamo trdnost betona in vplivamo tudi na njegovo življenjsko dobo. Ker imajo betoni, pripravljene s kemijskimi dodatki, nižje vodo-cementno razmerje, so v strjenem stanju manj porozni, se manj opazno krčijo, s tem pa se zmanjša verjetnost nastanka razpok. Ker ima beton gostejšo strukturo, vanj ne vstopi toliko agresivnih snovi iz okolice, ki bi povzročale njegov propad.

Učinkovitost in lastnosti kemijskih dodatkov moramo predhodno preveriti v laboratorijih na vzorcih, ki bodo primerljivi s konkretnimi primeri, in pri pogojih, ki bodo čim bolj podobni predvidenim pogojem v okolici vgrajevanja [25].



Slika 1.2: Superplastifikator/hiperplastifikator Cementol Hiperplast 481, TKK Srpénica.

1.6.2 Aerant – dodatek za nabrekanje

Ločimo med aeranti naravnega in sintetičnega izvora, ki so dandanes najbolj pogosti. Štejemo jih med površinsko aktivne snovi. Njihova vloga v mešanici je običajno le fizikalna in ne vstopajo v reakcije hidratacije cementa. S svojo prisotnostjo znižujejo površinsko napetost vode. Z njihovo pomočjo se tvorijo in stabilizirajo drobni zračni mehurčki [26].

Sprememba prostornine, predvsem krčenje, je del življenjskega cikla betona, ki je neodvisna od zunanjih dejavnikov. Obstaja več različnih tipov krčenja betona. Najpomembnejša sta avtogeno krčenje in krčenje med sušenjem. Krčenje betona lahko povzroči dodatne razpoke, ki jih moramo preprečiti. Preprečimo jih lahko s pomočjo dodatkov za nabrekanje.

V našem primeru smo uporabili Injektin, ki je dodatek za nabrekanje. Injektin in ostali dodatki za nabrekanje naj bi kompenzirali krčenje cementnega kamna zaradi sušenja. V primeru Injektina se je pokazalo, da to dosega s tvorbo zračnih mehurčkov zaradi reakcije med aluminijem in alkalnim medijem, pri čemer se tvori vodik, ki oblikuje mehurčke [27]. Podobna reakcija se uporablja pri proizvodnji avtoklaviranega celičastega betona (Syporex, Xella ...).

Drugi načini doseganja ekspanzije so vključevanje CaO ali MgO v vezivo (njuna hidratacija je ekspanzivna) ter nadzorovano oblikovanje etringita in drugih produktov, katerih prostornina je večja od prostornine izhodiščnih materialov.

1.7 Vpliv vode

Propadanje gradbenih materialov je močno povezano z vodo v tekočem ali plinastem agregatnem stanju [28]. Voda postopoma prehaja skozi pore materiala zaradi kapilarnega srka in infiltracije v tekočem agregatnem stanju. V obliki pare skozi material prehaja zaradi higroskopičnih lastnosti materialov in zaradi kapilarne ali površinske kondenzacije [14]. Ker voda v tekočem ali plinastem agregatnem stanju aktivno sodeluje pri kemijskih reakcijah, lahko posredno vpliva tudi na fizikalne reakcije in biološke napade. Primera fizikalnih reakcij sta kapilarni srk in izparevanje vode, primer bioloških napadov pa rast mikroorganizmov, bakterij, gliv, alg in drugih. Vsi imajo negativen vpliv na gradbene materiale [9, 28]. Vseeno pa je voda v tekočem stanju nepogrešljiv medij za prenos ene komponente k drugi. Z njo zagotovimo fizični stik komponent [14, 29].

Zaradi prekomerne vsebnosti vlage nastajajo različne poškodbe. Meteorna voda lahko prodira v objekt na različne načine, in sicer preko poškodovane strehe in stropa, skozi zid zaradi neprimerne ali poškodovanega ovoja zgradbe. Gradivo se lahko navlaži zaradi poškodovane hidroizolacije ali neprimerne materiala za hidroizolacijo, zaradi neprimerne drenaže ali zastajanja vode okoli objekta ali zaradi kapilarnega srka vode iz zemlje. Problematična je lahko tudi visoka vlažnost okolja, absorpcija higroskopičnih materialov v zidovih in kondenzacijska vlaga na površini zidov [29].

Literatura pravi, da je zgornja sprejemljiva meja vlage v zidu med 3 do 5 % [28]. Majhna količina vlage v gradbenih materialih vpliva na medplastno adhezijo, mikrokohezijo in druge [29, 30].

Voda z raztopljenimi solmi se transportira preko zidu med procesom vlaženja. Ko se zid ponovno suši, voda izhlapeva in soli kristalizirajo [14]. Od vodotopnih soli je odvisna tudi količina vlage v poroznih materialih v zidu, in sicer zaradi intenzivnejšega kapilarnega srka voda in higroskopičnosti soli [31]. Slednje še dodatno absorbirajo vodo iz okolice. Soli lahko v zidove zgradb vstopijo na različne načine. Vstopijo lahko iz tal preko kapilarnega srka, zaradi kondenzacije na površini ali preko deževnice. Portlandski cement vsebuje veliko soli (alkalni sulfati). Preko žgane opeke lahko vstopijo tudi natrijevi sulfati [14]. Vir soli

predstavlja tudi onesnažen zrak ali bližina morja. Prav tako je problematična uporaba morskega peska za pripravo malte itd. [29].

V zidu prisotne soli prehajajo proti njegovemu površju med procesom sušenja. Tik pod površjem ali na površini materiala (kamen, opeka, omet) soli kristalizirajo [32]. Temu pojavu pravimo eflorescenca ali cvetenje soli. Koncentracija soli se ves čas povečuje s ponavljajočima cikloma vlaženja in sušenja [29].

Velik problem predstavlja kapilarni srk talne vode, ki s sabo prinese dodatne raztopljene soli, ki še dodatno degradirajo gradbene elemente. Pogosta težava je izguba vezi med ometom in zidom, med katerima soli kristalizirajo. Problem predstavljajo tudi različni koeficienti raztezanja soli in gradbenih materialov. Tako med gradbenimi elementi nastajajo zračni žepi [29].

V porah materiala, ki imajo premer od 1 do 10 μm , lahko rastejo kristali soli [33]. Pore in kapilare manjših dimenzij služijo kot zalogovniki vode, ki je potrebna za rast kristalov soli [34]. Prostornina kristala lahko kaj hitro prične presegati prostornino pore, v kateri raste, in tako prično rasti tudi kristalizacijski tlaki v porah. Ko tlak znotraj pore preseže vrednost natezne trdnosti materiala, pride do poškodbe. Večanje prostornine kristala zaradi vode imenujemo subflorescenca [29].

1.8 Vpliv vročine in zmrzali

Resne poškodbe materialov lahko nastanejo, ko temperature v notranjosti vodoprepustnih materialov padejo pod 0 °C in vlaga prične zmrzovati [34]. Če so materiali zmrzljivo odporni, pomeni, da se uspešno postavljajo po robu ponavljajočim se ciklom zmrzovanja in taljenja, brez da bi se pri tem poškodovali. Odpornost je odvisna tudi od podnebnih pogojev, vodovpojnosti, toplotne prevodnosti [14], trdnosti in seveda od poroznosti materiala [29, 34].

Rast kristalov ledu v porah materiala je eden glavnih razlogov za nastajanje poškodb. Kristali ledu pričnejo rasti, ko temperatura v mokrem poroznem materialu pade pod 0 °C. Kristali porabljajo vodo v porah. Ko se ta voda porabi, kristali prično črpati vodo iz kapilar. Led je problematičen, ker je njegova prostornina večja od prostornine vode. Voda ne predstavlja nevarnosti za poškodbe materiala v primeru, ko je prostornina zračnih por večja od prostornine povezovalnih kapilar [34]. Če je prostornina povezovalnih kapilar večja, je tudi količina vode v poroznih materialih lahko večja. Ko kristali ledu zrastejo in dosežejo rob zračnih por, imajo še vedno na voljo vodo iz kapilar. Posledično se povečajo tlaki na stene por. Nadaljnja rast kristalov povzroči poškodbe materiala [34]. Tlaki, ki nastajajo blizu površine materiala, so podobni natezni obremenitvi tankega materiala. Tako se lahko pojavijo poškodbe. Večja kot je količina ledu v razpokah, bolj uničujoč vpliv ima na material [29, 34].

Seveda za propadanje poroznega materiala ni problematičen le led v zračnih porah, temveč tudi velika temperaturna nihanja. Sprememba temperature vpliva na krčenje in raztezanje materiala. Zaradi dolgotrajnega ponavljanja takšnih procesov in različnih odzivov vgrajenih materialov na temperature se lahko plasti zidu prično luščiti. Pride do porušitve stika med različnimi plastmi. Vlaga te procese še dodatno pospeši.

Problematičen pa ni samo led, temveč tudi visoke temperature, ki lahko povzročijo poškodbe materialov z vsebnostjo apna. V primeru visokih temperatur, ki so lahko posledica požara, se kalcijev karbonat v apnu spremeni v kalcijev oksid, ki močno absorbira vlago in prehaja v kalcijev hidroksid. Prostornina kalcijevega hidroksida je večja kot prostornina kalcijevega oksida [35]. Nastane podoben problem kot v primeru zmrzovanja [29].

Poglavje 2

Kemijska sestava in proizvodnja cementa

2.1 Kratek opis

Evropski standard EN 197-1 opisuje cement kot hidravlično vezivo. Ko cement, ki je anorganski material, zmešamo z vodo, nastane pasta. Zaradi hidratacijskih reakcij in procesov se pasta strdi. Strjene cementne mešanice ohranjajo trdnost in stabilnost, tudi ko jih uporabljamo pod vodo.

Pasta pravimo mešanici, pri katerih uporabimo le cement in vodo. Izraz *malta* pa uporabljamo, kadar pri pripravi mešanice uporabimo cement, vodo in fino mleti pesek. Poznamo tudi *beton*, slednji je mešanica cementa, vode, peska ali grobih agregatov.

2.2 Pridobivanje cementa skozi čas

Cemente lahko najdemo tudi v naravi. V severozahodni in centralni Jordaniji je cement nastal v naravi z žganjem bitumenskega laporja (organske gline oz. biomikrita) pred sto tisoč ali milijon leti. Čeprav ima bitumenski lapor relativno nizko **intrinzično permeabilnost**, je zaradi tektonskih aktivnosti in raztapljanja kraškega apnenca kisik prišel v stik z bitumenskim laporjem. Oksidacija pirita (FeS_2) je verjetno sprožila gorenje. Produkt gorenja je bil metamorfni lapor, ki je po sestavi podoben portlandskemu cementu. Voda, ki je prišla v stik z metamorfnim laporjem, je imela zelo visok pH (12,1–13,5) in zelo visoko vsebnost Ca, podobno kot voda, ki jo mešamo z današnjimi cementi. Način, na katerega je voda vplivala na okoliške kamnine, je bil dodobra preučen, saj se lahko podobni procesi pojavijo tudi pri odlaganju radioaktivnih odpadkov v geološka nahajališča, bogata s cementom [36].

Vezivne materiale ljudje uporabljamo že od antičnih časov. Egipčani so uporabljali žgani mavec, Grki in Rimljani pa žgani apnenec oziroma apno, ki so ga zmešali s peskom, da so naredili malto, ali pa z bolj grobimi agregati za beton. Velik preboj je uspel Rimljanom, ki so ugotovili, da z dodajanjem mletega vulkanskega pepela apnu nastane beton, ki se ga lahko uporablja pod vodo. Kasneje so ga poimenovali pucolanski cement, ki je ime dobil po vasi Pozzuoli blizu Vezuva (vulkan blizu Neaplja, južna Italija). S koncem rimskega cesarstva se je izgubilo tudi znanje o cementih. Pucolanski cement so ponovno odkrili šele v srednjem veku.

V 18. stoletju sta vlada in industrijski lobi Velike Britanije zaradi skupnih interesov združila moči in zgradila svetilnik, da bi zmanjšala izgubo bojnih in trgovskih ladij. Pri tem so ugotovili, da so z uporabo mešanice apna, gline in zmlete žlindre, ki je bila stranski

produkt pri predelavi železove rude, dobili malto, podobno pucolanski, ki je imela sposobnost, da se je strdila tudi pod vodo.

Leta 1818 je Louis Vicat, inženir, ki je zaključil študij na najbolj prestižni francoski inženirski šoli *Ecole Polytechnique*, dobil naročilo, da zgradi most preko reke Dordogne v Souillacu. Naročilo je narekovalo, da mora za gradnjo mostu pripraviti malto, ki se bo lahko strdila tudi pod vodo. Mešanica bi morala biti pripravljena iz apna, mletih opek ter žlindre. Vicatu se je zdelo, da tak empiričen recept ni primeren, zato se je priprave malte lotil eksperimentalno, tako da bi našel najboljšo cementno mešanico, ki bi se bila sposobna strjevati pod vodo. Z eksperimenti mu je uspelo napisati znanstveno teorijo o hidravličnem cementu. Glasila se je: »Ker vemo, kako in zakaj se hidravlična moč spremeni glede na vsebino apnenca in gline v mešanici, vemo, kako lahko pripravimo mešanice, ki bodo točno ustrezale našim željam.« Spoznali so, da lahko, kjerkoli se nahajata apnenec in glina, naredijo cement. Tako je nastal umetni cement [37].

V dvajsetih letih 19. stoletja je zidar Aspdin iz *Leedsa* patentiral portlandski cement. Pripravil ga je kar v kuhinji in pri tem uporabil žgan apnenec v praškasti obliki ter glino. Poimenoval ga je »portlandski cement«, saj je beton narejen iz tega cementa močno spominjal na portlandski kamen, ki so ga v Angliji uporabljali za gradnjo.

Aspdinov cement je imel eno pomanjkljivost, in sicer ni bil pripravljen pri dovolj visokih temperaturah. To je v štiridesetih letih 19. stoletja popravil Isaac Johnson, ki je pripravil prvi moderni portlandski cement. Mešanico krede (CaCO_3) in gline je žgal pri veliko višjih temperaturah (1400–1500 °C). Podobne temperature za pripravo portlandskega cementa uporabljamo še danes. Kasneje so z uvedbo dodatnih korakov pri procesu izdelave cementa še izboljšali njegove lastnosti, kar je privedlo do portlandskega cementa, ki ga poznamo danes. Uporabljati so pričeli vrteče se peči, dodajati so začeli mavec za kontrolo vezave cementa ter pričeli z uporabo krogličnih mlinov za mletje cementnega klinkerja in surovih materialov [38].

Leta 2003 je svetovna proizvodnja cementa presegla 1860 milijonov ton letno. Največ so ga naredili na Kitajskem, in sicer več kot 40 %. Kitajska je povečala letno proizvodnjo cementa za 20 milijonov ton, kar je ekvivalentno francoski letni produkciji. Poleg Kitajske so med večjimi pridelovalci cementa še Indija, Združene države Amerike, Japonska in Koreja.

2.3 Splošen pregled

Surova mešanica za pripravo klinkerja portlandskega cementa je narejena iz mešanice kredastega materiala, na primer apnenca, ter manjše količine mineralnega materiala, kot sta glina ali skrilavec (skrilavec je drobnozrnata, klastična sedimentna kamnina, sestavljena iz blata, ki je mešanica kosmičev glinenih mineralov in drobnih delcev drugih mineralov, zlasti kremena (SiO_2) ter kalcita (CaCO_3)). Včasih je treba dodati manjše količine korektivnih sestavin, kot so železova ruda, boksit ali pesek, da popravimo razmerje mineralov v surovinah. Dodatki so izkopani iz kamnolomov ali rudnikov. Zmleti na manj kot 200 μm so potem v pravem razmerju dodani k surovi mešanici. To mešanico segrejemo na približno 1400 do 1500 °C. Material, ki nastane pri tem postopku, se imenuje klinker. Ko pride iz rotacijske peči, ga na zraku hitro ohladimo. Kosi klinkerja merijo od 3 do 25 mm, nekateri celo več. Večinoma so sestavljeni iz štirih faz:

- alit – trikalcijev silikat (predstavlja približno 65 % klinkerja),
- belit – dikalcijev silikat (približno 15 % klinkerja),
- trikalcijev aluminat (približno 7 % klinkerja),
- ferit – tetrakalcijev aluminoforit (približno 8 % klinkerja).

Te faze niso čiste. Alit običajno vsebuje 3–4 % nečistoč (MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3), belit vsebuje 4–6 % nečistoč (Al_2O_3 , Fe_2O_3), trikalcijev aluminat vsebuje 8–13 % nečistoč (Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO , Na_2O , K_2O), ferit pa vsebuje 8–12 % nečistoč (MgO , SiO_2 , TiO_2 , Mn_2O_3). Za ravnotežje skrbijo alkalijski sulfati in manjše nečistoče. Za pripravo portlandskega cementa klinker zmeljemo skupaj z majhno količino mavca, da lahko kontroliramo vezavne lastnosti cementa [39].

2.4 Kemijska sestava klinkerja

Kemiki, ki se ukvarjajo s cementom, uporabljajo skrajšane oznake za označevanje oksidov, pri katerih navedejo le prvo črko.

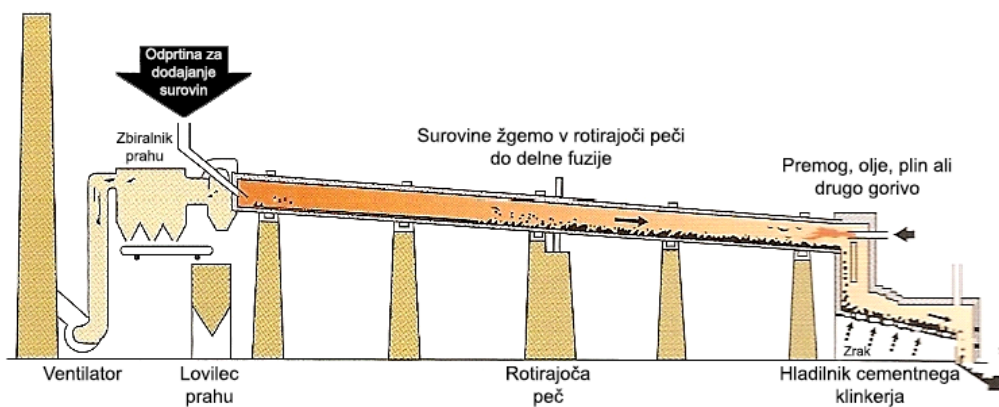
$\text{C} = \text{CaO}$	$\text{S} = \text{SiO}_2$	$\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$	$\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$	$\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{H} = \text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{MgO}$	$\text{T} = \text{TiO}_2$	$\text{K} = \text{K}_2\text{O}$	$\text{N} = \text{Na}_2\text{O}$

Informacije o sestavi surovin za pripravo cementa ter pogoje za pripravo peči lahko razberemo iz ravnovesnih faznih diagramov. Manjšinske komponente imajo le majhen vpliv na ravnotežje, vendar jih lahko aproksimiramo z uporabo $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ diagrama. Najprej pogledamo, kako se povezujeta fazi sistemov CaO-SiO_2 ter $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Binarni fazni diagram CaO in SiO_2 lahko vidimo na sliki 2.1. Najbolj pomembno je področje, ki predstavlja 0–30 % SiO_2 . C_3S se tvori v deležu, ki je manjši od 30 % mase SiO_2 , vendar pa ni stabilen pod približno 1250 °C in nad približno 2150 °C. Pri nižjih temperaturah tega območja bo C_3S sicer nastajal, vendar počasi, saj gre za reakcijo med dvema trdnima fazama. Za primer lahko vzamemo sintezo C_3S , ki bi pri temperaturi med 1200 in 1400 °C trajala več dni in je s tega vidika zelo neekonomična. Po drugi strani pa priprava taline pri 2150 °C prav tako ni praktična zaradi zelo visoke temperature. Tako temperaturo za produkcijo C_3S znižamo z dodatkom tretje komponente, in sicer aluminijevega oksida Al_2O_3 . Z dodatkom Al_2O_3 znižamo temperaturo tališča mešanice. Ternarni fazni diagram $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ (Rankinov diagram) je prikazan na sliki 2.2a. Področje, ki je najbližje vrhu CaO , predstavlja primarno fazno polje za formacijo trikalcijevega silikata. Temperatura, ki jo doseže mešanica v peči, je običajno med 1400 in 1450 °C. Mešanica $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ potrebuje višje temperature, da dobimo podobne rezultate. Slika 2.2b prikazuje izotermno področje pri 1500 °C. Točka C predstavlja približno sestavo mešanice surovega materiala in prikazuje, da sta C_2S in C_3S v ravnovesju s tekočo fazo L_c , ki vsebuje CaO , Al_2O_3 in SiO_2 . Med ohlajanjem se poleg C_3S in C_2S tvorijo tudi kristali C_3A .

kremenčev pesek in nekaj železovih oksidov. Prevladujoči glineni minerali so običajno iz družine ilitov in kaolinitov, lahko pa so prisotne tudi manjše količine smektov (mineralov tipa montmorijonit). V večini peskokopov najdemo materiale za pripravo cementa in materiale, ki so manj primerni. To pomeni, da jih težje meljemo zaradi njihove trdote ali pa njihova sestava ni primerna za izdelavo klinkerja [40].

2.5.2 Rotacijska peč

Rotacijske peči so se po svetu razširile v začetku 20. stoletja. Bile se tehnološko naprednejše kot zastarele vertikalne peči. Rotacijske peči omogočajo kontinuirano produkcijo cementnega klinkerja, ki je zaradi zasnove peči bolj homogen v primerjavi s klinkerjem, ki je bil narejen v vertikalnih pečeh. Rotacijska peč ima obliko dolgega cilindra, ki se z majhno hitrostjo vrti okoli svoje osi. Peč je postavljena pod majhnim kotom. Zaradi rotirajoče zasnove peči se surovine počasi premikajo po peči navzdol. Vstopijo v zgornjem hladnem delu in potujejo proti vročemu. Klinker nato pade iz peči, kjer se ohladi.



Slika 2.3: Shema rotirajoče peči [40].

Prve peči so za pripravo cementnega klinkerja uporabljale mokre surovine, ki so v peč vstopile pri temperaturi okolice. Mokre peči za pripravo klinkerja morajo zato biti dolge do 200 m in imeti premer 6 m zgolj zaradi izparevanja vode. Mokre peči veljajo za zastarele, ker porabijo ogromno goriva. So pa v prednosti, kadar so surovine za izdelavo klinkerja že mokre in mehke.

Tabela 1: Primerjava porabe/izgube toplote med suhimi ali mokrimi pečmi (kJ/kg klinkerja) [39].

	Suhe surovine	Mokre surovine
Teoretična poraba toplote zaradi kemijskih reakcij	1807	1741
Izparevanje vode	13	2364
Izguba toplote preko prahu in izhodnih plinov	623	753
Izguba toplote preko klinkerja	88	59
Toplota, ki jo izgubimo zaradi hladilnika klinkerja	427	100
Izguba toplote zaradi konvekcije	348	682
Skupaj	3306	5699

V suhem procesu priprave cementnega klinkerja surovine najprej zdrobimo in shranimo. Nato surovine zmeljemo in zmešamo. S tem dobimo homogeno mešanico, katere 85 %

delcev meri manj kot 90 μm . Preden surovine vstopijo v rotacijsko peč, jih ogrejemo v stolpu za predgretje in še dodatno premešamo. Toplota se preko plina dobro prenaša na surovine, saj imajo zmlete surovine visoko razmerje med površino in prostornino. Surovine potujejo skozi proces predgretja le kratek čas (~ 1 min). V tem času se segrejejo na približno 800 $^{\circ}\text{C}$. Preden surovine vstopijo v rotacijsko peč, gredo čez postopek razplinjenja. Za to poskrbi predkalcinacijska komora. Gre za grelec, ki se nahaja v prostoru za predgretje. Gorivo v predkalcinacijski komori gori pri relativno nizkih temperaturah. Prenos toplote na surovine deluje na principu konvekcije, ki je zelo učinkovita. V najtoplejšem delu tega postopka surovine preživijo le nekaj sekund in v tem času dosežejo temperaturo okrog 900 $^{\circ}\text{C}$. Razgradi se 90–95 % kalcita. Ker v peč ne dovedemo toliko toplote, predkalcinacija omogoča, da je hitrost, s katero material potuje skozi peč, veliko večja. Pri tem nastaja manj dušikovih oksidov NO_x , ker gorivo gori pri nižji temperaturi. Prav tako lahko v postopku predkalcinacije uporabimo poceni goriva.

Sistemi, ki uporabljajo sistem za predkalcinacijo, imajo peči dolžine od 50 do 100 m. Njihovo razmerje med dolžino in premerom je med 10 in 15. Surovine dosežejo najvišjo temperaturo, okrog 1450 $^{\circ}\text{C}$, v prednjem delu peči, ki se imenuje področje klinkerizacije. Na tem mestu material stoji od 10 do 15 minut. Peč je obložena z ognjevarnimi opekami različnih vrst in dolžin. Slednje pa so odvisne od plinov, ki so prisotni v postopku pridobivanja cementnega klinkerja in temperatur [39].

2.5.3 Hlajenje in mletje cementnega klinkerja

Sistem za hlajenje vročega cementnega klinkerja je izmenjevalec toplote, ki odvzame toploto klinkerju in jo vrne nazaj v sistem. S hlajenjem poskrbimo, da ima klinker, ko vstopi v mlin, temperaturo pod 1100 $^{\circ}\text{C}$. Za hlajenje uporabimo hladilnike, ki imajo možnost vpihovanja zraka. Pri tem porabimo več zraka kot za gorenje v peči. Topel zrak recikliramo, tako da ga uporabimo za gretje predkalcinatorja ali pa za sušenje surovin.

Klinker portlandskega cementa ima dolg rok uporabe, zato se ga ne melje sproti. Niti ni nujno, da ga meljejo v cementarnah. Da preprečimo variacije v kakovosti in sestavi, se klinker pred mletjem meša z različnimi serijami v krogličnih mlinih. Kroglice v mlinu se zaradi vrtenja drobijo in meljejo cementni klinker. Mlini boben je razdeljen na 2 ali 3 prekate z različno velikimi krogli za mletje. Bolj kot je klinker zmlet, manjše kroglice se uporabljajo za nadaljnje mletje [38].

2.6 Kemijske reakcije

Kemijske reakcije, ki potekajo pri pripravi cementnega klinkerja, lahko razdelimo v tri skupine, in sicer po temperaturnih območjih. Reakcije pri temperaturah, ki so nižje od 1300 $^{\circ}\text{C}$, reakcije, ki potekajo med 1300 $^{\circ}\text{C}$ ter 1450 $^{\circ}\text{C}$ (klinkerizacija), in reakcije, ki potekajo v času hlajenja cementnega klinkerja.

2.6.1 Kemijske reakcije pod 1300 $^{\circ}\text{C}$

Med reakcijami, ki potekajo pod 1300 $^{\circ}\text{C}$, so najpomembnejše naslednje:

- Izparevanje vode, kadar gre za moker cikel priprave cementnega klinkerja.
- Dekompozicija kalcita: dekarbonizacija kalcijevega karbonata poteka pri enem baru in 894 $^{\circ}\text{C}$. Ta temperatura je lahko še nižja (500 do 600 $^{\circ}\text{C}$), če pri kemijski reakciji uporabimo SiO_2 (kremenčev pesek) ali minerale, ki nastajajo pri obdelavi gline in nato reagirajo s kalcijevim oksidom. Pri pripravi cementnega klinkerja v mokrem

ciklu in pri uporabi predgrelnega sistema brez predkalcinatorja se večina dekarbonizacije odvija v peči. To ni idealno, saj se toplota prenaša preko velike mase materiala, topel CO_2 pa odvajamo ven med tem, ko v peč dovajamo veliko toplote. Predkalcinator dekarbonizira surovine veliko učinkoviteje, saj so surovine zmešane z vročim plinom in tako postopek dekarbonizacije steče v nekaj sekundah. Če bi ubrali postopek brez predgretja in predkalcinatorja, bi ta postopek v peči trajal približno 30 min pri enakih temperaturah.

- Dekompozicija mineralov iz gline. Kako se bodo minerali iz gline obnašali ob segrevanju, je odvisno od več dejavnikov, in sicer od njihove strukture, kompozicije, velikosti kristalov ter stopnje kristaliničnosti. Večina adsorbirane vode ter vode, ujete v porah, izpari pri 100 do 250 °C. Dehidroksilacija se začne pri 300 do 400 °C in poteka hitro pri 500 do 600 °C. Pri temperaturi nad 900 °C se začno pojavljati nove kristalne faze, kot so Al-Si spinel, kristobalit in nad 1100 °C mulit.
- Z reakcijami, pri katerih kalcit ali apno, ki nastane iz kalcita, reagira z minerali, ki nastanejo pri dekompoziciji gline, dobimo belit, aluminat ter ferit. Pri teh reakcijah nastane le majhen delež tekočine, ki verjetno spodbuja kemijske reakcije (sulfati v kombinaciji s kalcijem in bazami tvorijo tekočino, ki se razlikuje od tekočine, ki temelji na aluminatih ter aluminoferitih, ki nastaja pri procesu klinkerizacije. Ti tekočini se med sabo ne mešata). Ko se postopki pri 1300 °C končajo, nam ostanejo sledeče faze: belit, apno, aluminat ter ferit. Zadnji dve fazi nista identični fazam, ki so prisotne pri končnem produktu [39].

2.6.2 Kemijske reakcije pri 1300 do 1450 °C (klinkerizacija)

Pri tako visokih temperaturah je 20–30 % mešanice v tekočem stanju. Večino tekoče faze predstavljajo aluminati in feriti. Velika količina belita in skoraj vse apno v stiku s tekočo fazo tvorita alit. Taka mešanica tvori klinker. V cementni peči večino nestabilnih faz predstavljajo alkalijski sulfati in v manjšem deležu tudi alkalijski kloridi. Ko se delno razbeljena mešanica približuje coni žganja, so alkalijski sulfati in alkalijski kloridi v tekočem stanju, ki zaradi visokih temperatur delno izhlapijo. Hlapi se počasi pomikajo proti vrhu peči, kjer ob stiku z relativno hladno vstopno mešanico ponovno preidejo v trdno agregatno stanje, ki kasneje ponovno preide v tekoče stanje. Količina alkalijskih kovin in sulfatov se lahko močno poveča zaradi krožne zanke. Velike količine kondenziranih nestabilnih faz lahko povzročijo blokade v cementni peči ali v procesu predgretja, saj lahko tekoča faza zlepi vstopno mešanico v prevelike skupke [39].

2.6.3 Kemijske reakcije, ki potekajo med hlajenjem cementnega klinkerja

Ko tekoča faza kristalizira, se večinoma tvorita trikalcijev aluminat ter ferit. Opazimo tudi polimorfen prehod alita v belit. Posledice hitrega hlajenja so: tvorjenje večje količine hidravlično-reaktivnih silikatov ter veliko prepletenih kristalov aluminatov in feritov. Počasi hlajen cementni klinker bi vseboval manj hidravlično-reaktivnih silikatov, kristali aluminatov in feritov pa bi bili večji. Preveliki kristali pomenijo manj homogeno mešanico, ta pa vpliva na samo strjevanje in kemijske reakcije v stiku z vodo. Posledica počasnega hlajenja je tudi prehod alita v belit in apno [39].

2.7 Sestava klinkerja

Kemijska sestava cementov, klinkerjev ali posameznih faz, ki jih najdemo v cementnih mešanica, je običajno podana v obliki oksidov, kot lahko vidimo v tabeli 2.

Tabela 2: Primer sestave klinkerja (utežni % kisika).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI	IR	Prosto apno	Skupaj
21,5	5,2	2,8	66,6	1,0	0,6	0,2	1,0	1,5	0,5	1,0 % CaO	98,9

Majhno odstopanje celotne vsote od 100 % je opaziti zaradi majhnih količin oksidov titana, mangana, fosforja in kroma.

Uporabljamo tudi naslednje oznake in razmerja:

- LSF (Lime saturation factor) oziroma faktor nasičenja apna:

$$\text{LSF} = \text{CaO} / (2,8 \text{ SiO}_2 + 1,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$
- SR (Silica ratio) oziroma razmerje silicijevega dioksida:

$$\text{SR} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$
- AR (Alumina ratio) oziroma razmerje aluminijevega oksida

$$\text{AR} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Definicija LSF-ja oziroma faktorja nasičenja apna, ki temelji na teoriji, kontrolira razmerje med alitom in belitom v klinkerju. Klinker z visokim razmerjem LSF ima višje razmerje alit/belit kot klinker z nižjim razmerjem. LSF faktor nam pove tudi, koliko neželenega prostega apna lahko pričakujemo v klinkerju. Vrednost, ki je okrog 1,0 %, nam narekuje, da bo prostega apna pri temperaturi klinkerizacije ravno dovolj in bo ostal v končnem produktu. V praksi se srečamo z vrednostmi prostega apna do 1,02 %. Tipične vrednosti za moderne cementne klinkerje so med 0,92–0,98 %. Uporabimo lahko tudi oznako LF, če od vsebnosti CaO odštejemo 0,7 SO₃.

Razmerji SR ali modul silicijevega oksida in AR ali modul aluminijevega oksida sta določeni empirično. Za klasične tipe portlandskega cementnega klinkerja je vrednost SR med 2 in 3 ter AR med 1 in 4. Te vrednosti ne veljajo za posebne cemente, kot na primer cemente, odporne na sulfate, ali za klinkerje belega cementa. SR določa delež silikatnih faz v klinkerju. Višja kot je vrednost SR, nižja je količina tekočine pri kateri koli temperaturi v peči. Tak klinker je težje žgati. AR pa določa pomembne lastnosti cementa, določa tudi količino tekočine, ki se tvori pri relativno nizkih temperaturah. Pri 1338 °C je količina tekočine, ki gre skozi peč, največja (AR = 1,38).

Z drugega zornega kota pa je kvantitativna sestava faz ocenjena z uporabo Boguevega algoritma. Izračuna pa se na sledeč način:

- predpostavimo, da je cementni klinker sestavljen iz 4 večinskih faz (C₃S, C₂S, C₃A in C₄AF),
- predpostavimo, da se Fe₂O₃ faza pojavlja v obliki C₄AF,
- predpostavimo, da se preostali Al₂O₃ pojavlja v obliki C₃A,
- od vsebnosti CaO odštejemo količino C₄AF, C₃A ter prosto apno. Na tak način hkrati rešimo dve enačbi, da dobimo vsebnosti C₃S in C₂S.

To nas pripelje do enačb, pri katerih predpostavljamo, da je CaO obravnavan kot prosto apno.

- $C_3S = 4,0710 \text{ CaO} - 7,6024 \text{ SiO}_2 - 6,7187 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,4297 \text{ Fe}_2\text{O}_3$
- $C_2S = -3,0710 \text{ CaO} + 8,6024 \text{ SiO}_2 + 5,0683 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1,0785 \text{ Fe}_2\text{O}_3$
 $= 2,8675 \text{ SiO}_2 - 0,7544 \text{ C}_3S$
- $C_3A = 2,6504 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,6920 \text{ Fe}_2\text{O}_3$
- $C_4AF = 3,0432 \text{ Fe}_2\text{O}_3$

Enako kot za razmerje LSF je pri izračunu sestave cementa od vsebnosti CaO treba odšteti 0,7 SO₃.

Poudariti moramo, da z Bogueovim algoritmom le ocenimo količine štirih prevladujočih faz, ki nastopajo v klinkerju, ker se dejanska mineralna sestava razlikuje od teoretične (običajno le malenkost, od časa do časa pa občutno, še posebej v primeru feritov) [39].

Poglavje 3

Jedrska magnetna resonanca

V tem poglavju bom na kratko opisal koncepte jedrske magnetne resonance ter tehniko merjenja, ki smo jo uporabili pri eksperimentalnem delu.

Jedrska magnetna resonanca je neinvazivna tehnika za karakterizacijo materialov, ki nam omogoča merjenje različnih fizikalnih in kemijskih lastnosti molekul v okolici resonančnih atomskih jeder. Fenomen magnetne resonance lahko zasledimo v magnetnih sistemih, ki posedujejo magnetne momente kot tudi vrtilno količino $\vec{I}$, ki jo lahko izrazimo tudi z operatorjem spina $\vec{I} = (I_x, I_y, I_z)$, in sicer $\vec{\Gamma} = \hbar \vec{I}$, spin pa je odvisen od vrste izotopa. Izraz »resonanca« nam pove, da je naš sistem uglašen na naravno frekvenco giroskopske precesije magnetnih momentov v zunanjem statičnem magnetnem polju. Zaradi analogije med karakteristično frekvenco atomskega spektra in ker so frekvence magnetne resonance tipično v območju radijskih frekvenc (za jedrske spine) ali v območju mikrovalov (za elektronske spine), uporabljamo tudi izraz *radio frekvenčna* ali *mikrovalovna spektroskopija*. Prednost resonančne metode je, da nam omogoča iz opazovane celotne magnetne susceptibilnosti izbrati le prispevek, ki nas zanima, na primer tistega, ki je relativno šibek. Najbolj spektakularen primer je, brez dvoma, opazovanje šibkega paramagnetizma železovih jeder v primerjavi z ozadjem elektronskega feromagnetizma. Resonanca nam omogoča tudi zbiranje natančnih in podrobnih magnetnih lastnosti, ki jih z drugimi metodami ne moremo zaznati [41].

Pri meritvah z jedrsko magnetno resonanco potrebujemo homogeno magnetno polje, ki ga generira superprevodni magnet, hlajen s tekočim dušikom ter tekočim helijem. Takšne sisteme lahko uporabljamo le v laboratorijih.

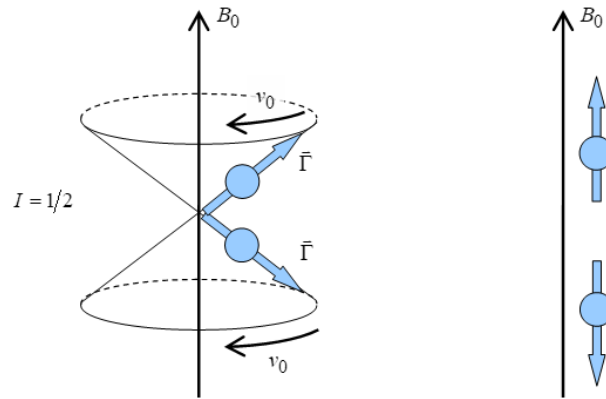
Jedrsko magnetno resonanco lahko uporabljamo tudi pri sobni temperaturi z uporabo permanentnih magnetov. Ti sistemi so mnogo manjši in jih je možno prenašati. Tako lahko razširimo uporabo jedrske magnetne resonance, saj z uporabo prenosnih magnetov opravljamo meritve izven laboratorijev, na mestu, kjer vzamemo vzorec.

Jedrska magnetna resonanca je spektroskopska metoda, pri kateri uporabljamo radiofrekvenčni pulz za vzbujanje magnetnih dipolnih momentov v zunanjem magnetnem polju v višje energijsko stanje.

3.1 Atomsko jedro v magnetnem polju

Vrtilna količina jedra ima v magnetnem polju določeno število projekcij na kvantizacijski osi, ki kaže v smeri magnetnega polja. Število projekcij zapišemo kot $2I + 1$. I označimo spinsko kvantno število, ki mu rečemo tudi spin jedra. Spinsko kvantno število je odvisno od vrste izotopa in je lahko celoštevilčno ($I = 1, 2, 3 \dots$), lahko pa ima tudi polovične vrednosti ($I = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$). Vsaka vrednost vrtilne količine na kvantizacijski osi ustreza

lastnemu stanju z komponente operatorja spina I_z . To je določeno z magnetnim kvantnim številom m . Operator I_z ima pričakovano vrednost lastnega spinskega stanja $|m\rangle$: $m = \langle m | I_z | m \rangle$, ($m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I + 2, -I + 1, -I$). To vrne skupaj $2I + 1$ vrednosti. Za primer lahko vzamemo vodikovo jedro (proton) ^1H , ki ima spinsko kvantno število $I = \frac{1}{2}$. Vrtilna količina vodika lahko na kvantizacijski osi zavzame dve vrednosti ($2I + 1 = 2$), ki ustrezata magnetnima kvantnima številoma $m = \frac{1}{2}$ in $m = -\frac{1}{2}$. Vrtilna količina z vrednostjo $m = \frac{1}{2}$ je usmerjena v smeri zunanjega magnetnega polja, $m = -\frac{1}{2}$ pa v nasprotno smer. Vrtilna količina se tako nahaja nekje na plašču, ki ima obliko stožca. Vzdolžna os stožca kaže v smeri magnetnega polja, vrtilna količina pa okrog njega precesira.

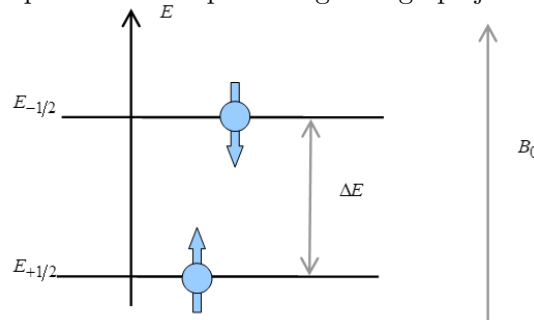


Slika 3.1: Vrtilna količina s spinskim kvantnim številom $I = \pm\frac{1}{2}$, ki precesira po plašču stožca na levi, in poenostavljena slika na desni [42].

Jedra s spinom $\vec{I}$ imajo dipolni magnetni moment $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ [41, 43].

Z $\vec{\mu}$ označujemo magnetne dipolne momente, $\hbar$ je Planckova konstanta, deljena z 2π , giromagnetno razmerje jedra pa označimo z γ . Giromagnetno razmerje je različno za vsak izotop in je določeno z razmerjem med nabojem in maso jedra. Za protone je njegova vrednost 42,6 MHz/T.

V zunanjem magnetnem polju najdemo le diskretna energijska stanja jeder, ki imajo magnetni moment. Protoni imajo lahko le dve stanji. Njihov moment lahko kaže v smeri polja, tako ima spin $\frac{1}{2}$, ali pa v smeri nasproti magnetnega polja in ima vrednost $-\frac{1}{2}$.



Slika 3.2: Slika predstavlja dve možni energijski stanji protonov v zunanjem magnetnem polju B [42].

Razliko med energijama (ΔE) teh dveh stanj določa zunanje magnetno polje $B = (0, 0, B_0)$, ponazorimo pa jo z enačbo $\Delta E = \hbar \omega = \gamma \hbar B_0$.

V statistični mehaniki je Boltzmannova porazdelitev verjetnostna porazdelitev, ki nam poda verjetnost, ali bo sistem v določenem stanju, kot funkcijo energije sistema ter temperature. Boltzmannovo porazdelitev zapišemo kot

$$p_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^M e^{-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}}}. \quad (3.1)$$

Tu p_i nastopa kot verjetnost stanja i , ε_i predstavlja energijo stanja i , k_B je Boltzmannova konstanta, T temperatura sistema in M število stanj, v katerih se sistem lahko nahaja.

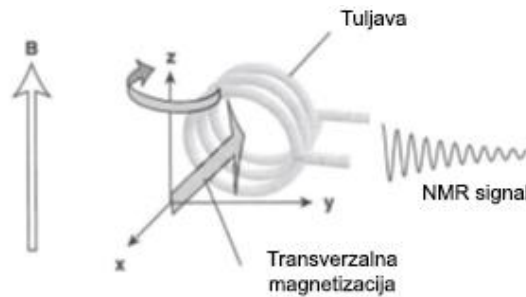
Boltzmannova porazdelitev definira razliko med energijskima stanjema z upoštevanjem visokotemperaturnega približka.

$$\Delta p = p_{1/2} - p_{-1/2} = \frac{\hbar \omega_0}{2k_B T}. \quad (3.2)$$

Razmerje $(\hbar \omega_0)/2k_B T$ je pri naših pogojih (frekvenca 2 MHz in temperatura ≈ 300 K) približno 10^{-7} . Števec lahko zapišemo tudi kot $\hbar \omega_0 = \gamma \hbar B_0$. Začetna magnetizacija v vzorcu, ki je v termičnem ravnovesju, kaže v smeri magnetnega polja in jo lahko zapišemo kot

$$M_0 = N \Delta p \mu = N \frac{\gamma \hbar B_0}{2k_B T} \mu. \quad (3.3)$$

Termično ravnovesna magnetizacija M_0 se v zunanjem magnetnem polju obnaša kot samostojen magnetni moment v klasični sliki. Z uporabo kratkih radiofrekvenčnih pulzov, ki so pravokotni na začetno magnetizacijo, s frekvenco ω_0 , lahko magnetizacijo izmaknemo iz začetne lege za kot $\varphi = \gamma B_1 t_p$. Izmaknjena magnetizacija v detekcijski tuljavi inducira signal, tako da precesira okrog zunanjega magnetnega polja B_0 s frekvenco ω_0 . Inducirani signal ima največjo velikost, ko začetno magnetizacijo izmaknemo z radiofrekvenčnim pulzom za kot $\pi/2$. Lahko ga manipuliramo z dolžino pulza. Tak pulz imenujemo $\pi/2$ pulz.



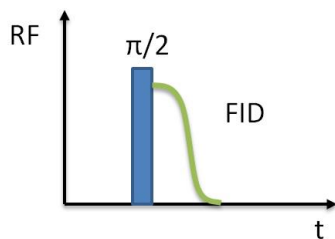
Slika 3.3: Induciranje NMR signala v detekcijski tuljavi [42].

3.2 NMR spekter

Zaradi pulznih motenj spini precesirajo okrog smeri zunanjega magnetnega polja z Larmorjevo frekvenco ω_L , ki je odvisna od magnetnega polja. Magnetno polje jedra pa je odvisno tudi od lokalne kemijske okolice in prisotnosti magnetih polj drugih jeder ali prevodnih elektronov. Porazdelitev precesijskih frekvenc imenujemo NMR spekter. Najlažje ga zaznamo in izmerimo z uporabo enega $\pi/2$ pulza. Tak signal imenujemo signal proste precesije (FID – Free-Induction Decay), slika 3.4. Spekter ustreza Fourierjevi transformaciji

FID-a. Da izboljšamo razmerje med signalom in šumom, moramo izmeriti več FID-ov, ki jih povprečimo.

NMR spekter je v togem trdnem vzorcu pogosto viden kot široka črta zaradi različnih interakcij, kot so dipolne sklopitve med jedri in interakcije med kvadrupolnimi jedri ter lokalnim gradientom električnega polja. V tekočem vzorcu hitro gibanje atomov oziroma molekul izpovpreči nekaj interakcij. To vidimo v obliki ozkega NMR spektra. Dve interakciji, ki vplivata na obliko spektra, sta sklopitev sosednjih spinov v molekulah ter kemijski premiki, ki so posledica gibanja elektronov v molekularnih orbitalah. Te efekte kemiki s pridom izrabljajo za analizo molekularne strukture. Po drugi strani pa nam širok spekter nudi vpogled v lokalne interakcije trdnih materialov [41-43].



Slika 3.4: Osnovna enopulzna sekvenca. Uporabimo jo, da ustvarimo FID (Free-Induction Decay – Signal proste precesije) [44].

3.3 Relaksacija

Po tem, ko smo magnetizacijo vzorca s pomočjo radiofrekvenčnega pulza ali s spremembo magnetnega polja izmaknili iz ravnovesne lege, se bo le-ta s časom vrnila nazaj v ravnovesno stanje. Ta proces imenujemo NMR relaksacija. Komponenta magnetizacije, ki kaže v smeri zunanega magnetnega polja (tipično to os imenujemo z os), se bo vrnila v termično ravnovesje preko spin-mrežne ali longitudinalne relaksacije, ki je rezultat interakcij med spini jeder ter njihove okolice v mreži. Gre za eksponentni proces s karakterističnim spin-mrežnim relaksacijskim časom, ki ga označimo s T_1 . Vračanje komponente z magnetizacije v ravnovesno lego lahko opišemo z naslednjo enačbo

$$M_z(t) = M_{0,z} - [M_{0,z} - M_z(0)]e^{\left(-\frac{t}{T_1}\right)}. \quad (3.4)$$

Tu je M_0 magnetizacija v ravnovesni legi in $M_z(0)$ z komponenta magnetizacije takoj po RF pulzu.

Ko se ravnovesna magnetizacija poravna z magnetnim poljem v smeri z , bodo vse komponente magnetizacije v ravnini xy izginile. Tudi ta proces je eksponentne narave in ga imenujemo spin-spinska ali transversalna relaksacija, ki jo karakteriziramo s spin-spinskim relaksacijskim časom T_2 . Zmanjšanje magnetizacije v ravnini xy opišemo kot

$$M_{xy} = M_{xy}(0)e^{\left(-\frac{t}{T_2}\right)}. \quad (3.5)$$

Enačba velja za tekočine, relaksacija v trdnih snoveh pa je bolj kompleksna. V ozadju transversalne relaksacije precesirajoči spini niso več v fazi, kar je posledica naključnih perturbacij v lokalnih magnetnih poljih, nečistoč v vzorcu ter interakcij med spini.

Z merjenjem relaksacijskih časov T_1 in T_2 dobimo vpogled v dinamiko molekul, lahko zaznamo prehode med fazami ali pa izboljšamo kontrast pri slikanju z magnetno resonanco (MRI – Magnetic Resonance Imaging) [41-43].

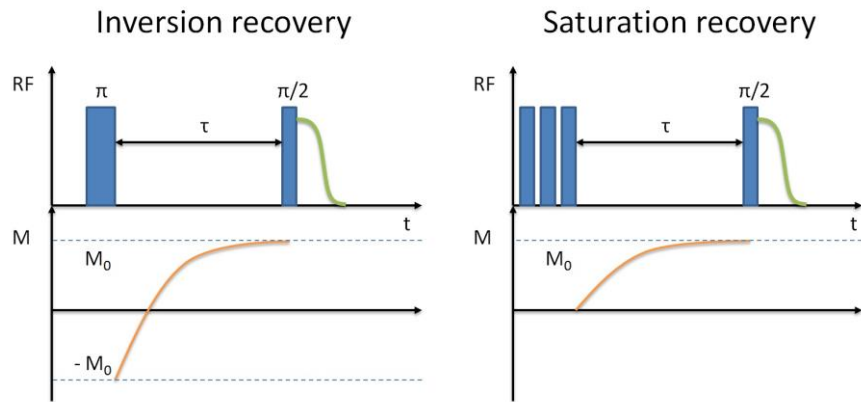
3.4 Spin-mrežna relaksacija

Poznamo dva različna načina merjenja spin-mrežnega relaksacijskega časa T_1 , in sicer z uporabo »inversion recovery« ali »saturation recovery« sekvence. Kadar uporabljamo inversion recovery sekvenco, s prvim radiofrekvenčnim pulzom π obrnemo magnetizacijo v smeri $-z$ (smer $-z$ kaže v nasprotni smeri kot ravnina z). Po času τ , ko se je magnetizacija že pričela vračati v ravnovesno lego, v sistem pošljemo $\pi/2$ pulz. Ta pulz obrne z komponento magnetizacije v ravnino xy , kjer prične precesirati in s tem proizvede NMR signal. Nato sistem prične relaksirati proti ravnovesni legi. Medtem ko se magnetni dipolni momenti vračajo v ravnovesno lego, se longitudinalna komponenta magnetizacije spremeni, ker spinski sistem izmenjuje energijo s svojo okolico. Ta proces traja nekaj T_1 , eksperiment pa ponovimo z drugo vrednostjo τ . T_1 določimo preko serije meritev vračanja magnetizacije v ravnovesno lego [41]. Magnetizacija se v ravnovesno lego vrača kot

$$M_z(t) = M_{0,z} \left[1 - 2e^{\left(-\frac{t}{T_1}\right)} \right]. \quad (3.6)$$

Inversion recovery sekvenco smo uporabljali tudi pri naših meritvah. Podobna sekvenca se imenuje saturation recovery. V tem primeru je magnetizacija vzorca najprej nasičena (nastavljena na 0) s serijo pulzov različnih dolžin in različnimi časovnimi zamiki τ . Magnetizacija se bo v ravnovesno lego vrnila na naslednji način

$$M_z(t) = M_{0,z} \left[1 - e^{\left(-\frac{t}{T_1}\right)} \right]. \quad (3.7)$$



Slika 3.5: Inversion recovery in saturation recovery pulzni sekvenci [44].

3.5 Kemijski premik

Kemijski premik nastane zaradi interakcije jedra z elektroni v elektronskih orbitalah, ki se v statičnem zunanjem magnetnem polju zavrtijo zaradi magnetne sile in ustvarijo lokalno magnetno polje na mestu jedra.

Električni tok zaradi orbitalnega gibanja elektronov v statičnem magnetnem polju B_0 na mestu jedra ustvari dodatno magnetno polje $B \propto B_0$ v okolici jedra. Magnetno polje v jedru takrat znaša [41-43]

$$B = B_0 + \Delta B = B_0(1 - \sigma) \quad (3.8)$$

σ označuje tenzor drugega reda, ki opisuje kemijski premik in se lahko v različnih kemijskih spojinah razlikuje za isti kemijski element. ΔB označuje spremembo magnetnega polja.

Premik resonančne frekvence v diamagnetnih snoveh opišemo z naslednjo enačbo [41 - 43]

$$\omega = \gamma B_0 + \gamma \Delta B = \gamma B_0(1 - \sigma) \quad (3.9)$$

Kemijski premik v paramagnetnih snoveh je pozitiven [41-43]

$$\omega = \gamma B_0(1 + \sigma) \quad (3.10)$$

Kemijski premik v diamagnetnih snoveh je reda velikosti $\sim 10^{-4}$ in ga zapišemo [41-32]

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\Delta B}{B} \sim 10^{-4} \quad (3.11)$$

3.6 Jedrska relaksacija, ki jo povzročajo paramagnetne nečistoče

V mnogih nekovinskih kristalih, kot so ionski kristali, jedrsko relaksacijo povzročajo predvsem paramagnetne nečistoče v že zelo majhnih deležih (nekaj ppm). Teorija jedrske relaksacije, ki jo povzročajo v tekočini raztopljeni paramagnetni ioni, pravi, da v hitrem relativnem Brownovem gibanju jedrskih in elektronskih spinov zasledimo dva pojava. Kinetična energija termičnega izvora, ki je povezana s tem gibanjem, deluje kot termična kopel za spine, njen neprekinjen spekter pa zagotavlja ohranitev energije, ko se eden ali oba od interagirajočih spinov obrneta. Mobilnost elektronskih spinov v vzorcu zagotavlja, četudi v majhnih količinah, da se prej ali slej dovolj približajo jedrskemu spinu, da jih slednji relaksira.

Teh dveh pojavov ne zasledimo v kristalih, v katerih elektronski in jedrski spini zasedajo fiksno pozicijo v prostoru. Namesto teh pojavov zasledimo dva druga, in sicer elektronsko relaksacijo ter spinsko difuzijo [45].

Poglavje 4

Mikroskopija in X-žarkovna difrakcija

Topografijo vzorcev smo posneli z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM – Scanning Electron Microscope). Njegovo delovanje bom predstavil v sledečih podpoglavjih. Dobljene rezultate pa bom predstavil v 5. in 6. poglavju. Rezultati XRD analize bodo prav tako predstavljeni v poglavju 5.

4.1 Vrstični elektronski mikroskop (SEM)

Pri elektronski vrstični mikroskopiji opazujemo topografske slike površin v velikostnem redu od nekaj nm do nekaj μm in določamo kemijsko sestavo snovi na površini. Površino obsevamo s fokusiranim elektronskim žarkom. Elektroni prodrejo v snov in interagirajo z atomi snovi na tri različne načine (pri tem je pomembno poudariti, da pri SEM vedno detektiramo elektrone, ki izhajajo iz vzorca na isti strani, kot nanj vpada elektronski snop):

1) Vpadni elektroni na poti skozi vzorec doživijo več elastičnih sipanj, nato pa izstopijo iz vzorca – povratno sipani elektroni (BSE – Back Scattered Electrons).

2) Vpadni elektroni se neelastično sipajo na šibko vezanih elektronih v vzorcu in jih izbijejo. Izbiti elektroni nato zapustijo vzorec – sekundarni elektroni (SE – Secondary Electrons).

3) Vpadni elektroni izbijejo elektrone iz notranjih lupin atomov v vzorcu. Atomi so sedaj v vzbujenem stanju. Nazaj v osnovno stanje preidejo z izsevanjem fotona – karakterističnega X-žarka.

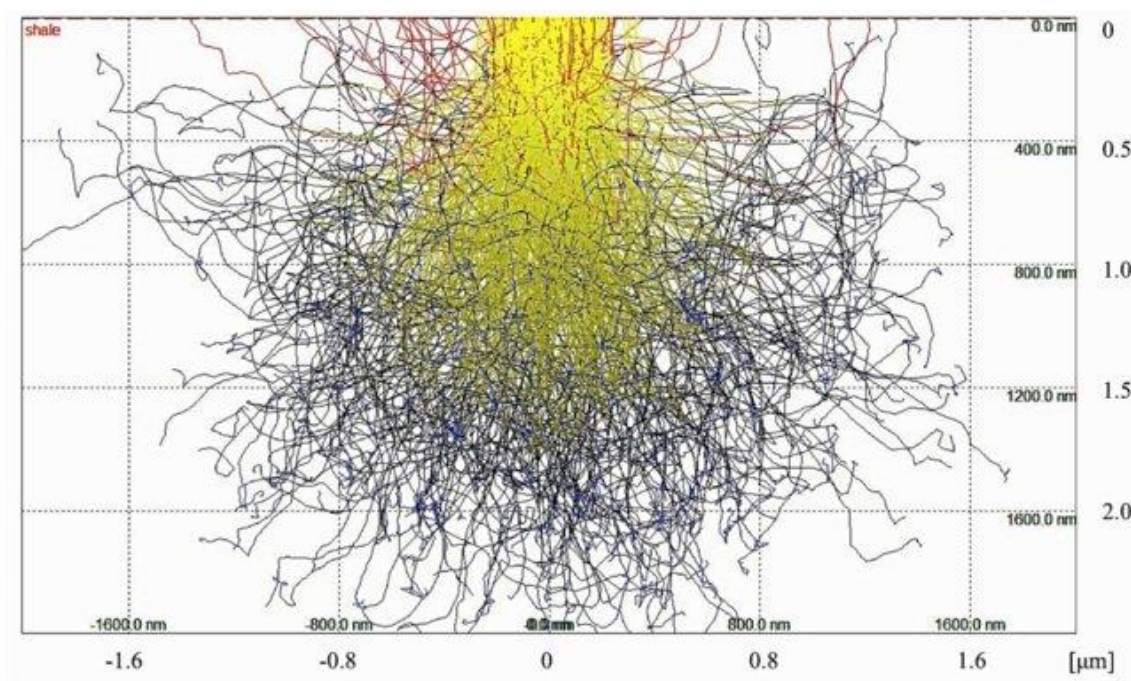
Povratno sipani elektroni določajo kemijski kontrast pri nehomogeni sestavi vzorca. Sekundarni elektroni nam prikazujejo topografijo. S pomočjo karakterističnih X-žarkov pa določamo koncentracije kemijskih elementov. S SEM-om lahko opazujemo slike z najboljšo ločljivostjo do 5 nm. SEM omogoča opazovanje vzorca v globino do nekaj μm , odvisno od tega, kako globoko v vzorec elektroni prodrejo, preden se njihova energija popolnoma absorbira.

Glavni komponenti vrstičnega elektronskega mikroskopa sta elektronski stolp in elektronska kontrola mikroskopa. Elektronski stolp je sestavljen iz elektronske puške in dveh ali več magnetnih leč, ki vplivajo na premer elektronskega žarka pri potovanju po vakuumski cevi. Spodnji del stolpa oz. bazo stolpa običajno sestavljajo vakuumske črpalke, ki ustvarjajo vakuum 10^{-4} Pa. Elektronsko kontrolo sestavlja sistem tuljav za premikanje žarka po vzorcu, klasični zaslon na katodno cev oz. dandanes digitalni zaslon in elektronika za uravnavanje energije elektronskega žarka [46].

4.2 Sipanje elektronov v vzorcu

V našem primeru elektrone pospešimo s tako napetostjo, da imajo energijo do $E_0 = 20$ keV. Elektronski žarek s premerom 1 nm pade na površino vzorca. Pri idealnih pogojih bi signal dobili le iz prve plasti atomov vzorca. Zaradi fizikalnih pojavov, ki vplivajo na interakcijo elektronov iz snopa z atomi, pa je rezultat drugačen – dobimo interakcijski volumen premera in globine nekaj μm , v katerem elektroni potujejo kot kaže slika 4.1.

Ko žarek vstopi v vzorec, elektroni interagirajo kot negativno nabiti delci z električnim poljem vzorčnih atomov. Naboj pozitivno nabitih protonov je gosto koncentriran v jedru, negativni elektronski oblak pa je razpršen po večjem območju okoli atomov. Elektron in atom lahko interagirata tako, da elektron ne izgubi energije, ampak spremeni smer. To povzroči, da se razširijo stran od vpadnega žarka. Temu pravimo elastično sipanje.

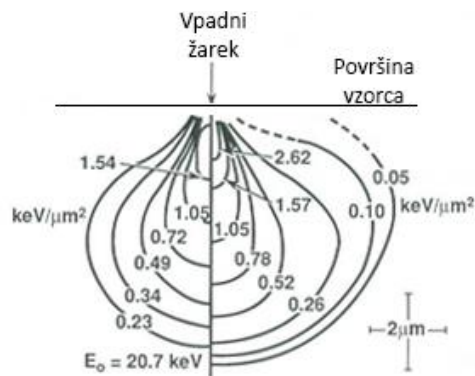


Slika 4.1: Monte Carlo simulacija poti elektronov žarka v vzorcu. Tirnice rdeče barve predstavljajo povratno sipane elektrone, ki v globino ne sežejo dlje kot $0,5 \mu\text{m}$, smernice, ki sežejo preko $0,5 \mu\text{m}$, pripadajo elektronom z nizkimi in visokimi energijami [47].

En elektron se lahko v vzorcu siplje enkrat ali večkrat, preden zapusti vzorec na strani vpadnega žarka, kar definiramo kot povratno sipanje. Povratno sipanje nosi pomembno informacijo, saj je močno odvisno od atomskega števila Z (sorazmerno je z Z^2). Druga možnost je, da elektroni iz žarka oddajo svojo energijo šibko ali močno vezanim elektronom atomov v vzorcu in jih izbijejo. To je neelastično sipanje. Rezultat tega so sekundarni elektroni (interakcija s šibko vezanimi elektroni) in X-žarki (interakcija z močno vezanimi elektroni) [46].

4.3 Interakcijski volumen

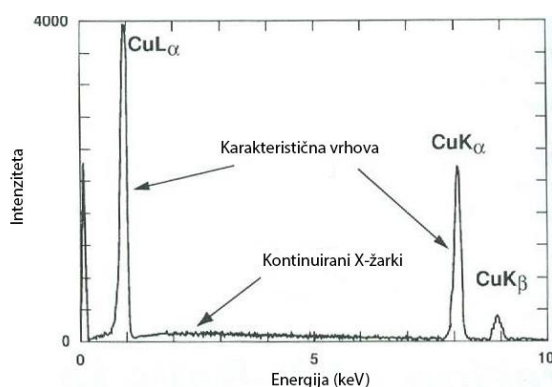
Interakcijski volumen je v obliki hruške in ima premer do nekaj mikrometrov. Izvor oblike hruške je lahko razumeti v karakterističnih pogojih elastičnega in neelastičnega sipanja.



Slika 4.2: Na levi strani vidimo energijo, ki jo vpadni žarek preda na določeni globini vzorca pri eksperimentu, na desni pa Monte Carlo simulacijo takšnega eksperimenta [46].

4.4 Generacija X-žarkov v SEM-u

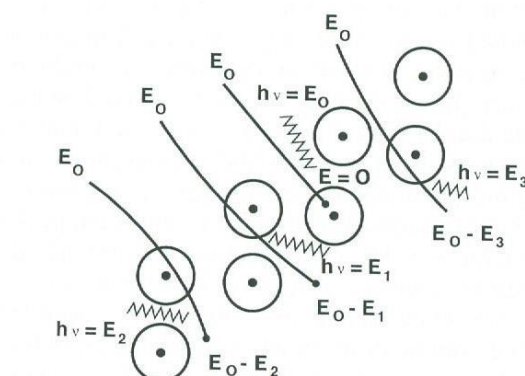
Ko elektronski žarek usmerimo proti vzorcu, le-ta generira rentgenske fotone v interakcijskem volumnu pod površino vzorca. Rentgenski žarki, ki se izsevajo iz vzorca, imajo točno določeno energijo, značilno za ionizacijske energije kemijskih elementov, ki sestavljajo vzorec. Pravimo jim tudi karakteristični X-žarki, ki jih lahko s SEM-om analitično analiziramo. Ostali fotoni predstavljajo kontinuirano ozadje spektra. Energije X-žarkov, ki jih analiziramo v SEM-u, imajo običajno energije med 0,1 in 20 keV.



Slika 4.3: Spekter X-žarkov bakra (Cu), ki prikazuje vrhova vrste K in L ter kontinuirane X-žarke (zavorno sevanje ali continuum), ki so bili zajeti s Si(Li) EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) detektorjem [46].

Zavorno sevanje (Bremsstrahlung) je posledica pospešenega gibanja elektronov, ki spreminjajo smer, ko letijo skozi Coulombsko električno polje atomskih jeder (elastično sipanje), in pa upočasnjevanja ob preletu skozi negativni elektronski oblak (neelastično sipanje). Izguba energije elektrona ΔE pri neelastičnem sipanju je vzrok pojemanja hitrosti elektrona in presežek energije se izseva kot foton. Energija tega fotona je $\Delta E = h\nu$, kjer je h Planckova konstanta in ν frekvenca elektromagnetnega sevanja. Zaradi naključnih

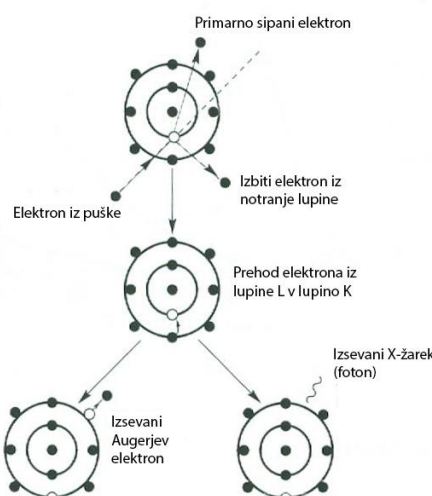
interakcij lahko elektron izgubi večino svoje energije že z eno samo interakcijo (ki elektron upočasni).



Slika 4.4: Shematični prikaz kontinuumskih X-žarkov, ki so posledica zaviranja elektronov v električnem polju atomov [46].

4.5 Nastanek karakterističnih X-žarkov

Ko snop elektronov iz elektronske puške posveti na vzorec, lahko elektroni interagirajo z elektroni iz notranjih lupin atomov vzorca in jih izbijejo. Posledično ioniziran atom ostane v vzbujenem energijskem stanju, kot lahko vidimo na sliki 4.5.



Slika 4.5: Shematični prikaz interakcije elektrona z atomi vzorca. Vpadni elektron izbije elektron iz notranje lupine atoma vzorca. Temu sledi prehod elektrona iz višje lupine v nižjo zaradi energijsko ugodnejšega stanja atoma. Končni rezultat se lahko pokaže na dva načina. Zaradi prenosa energije med elektroni lahko atom izseva elektron, ki se imenuje Augerjev elektron, ali pa z izsevanjem karakterističnega X-žarka, ki je značilen za vsak kemijski element [46].

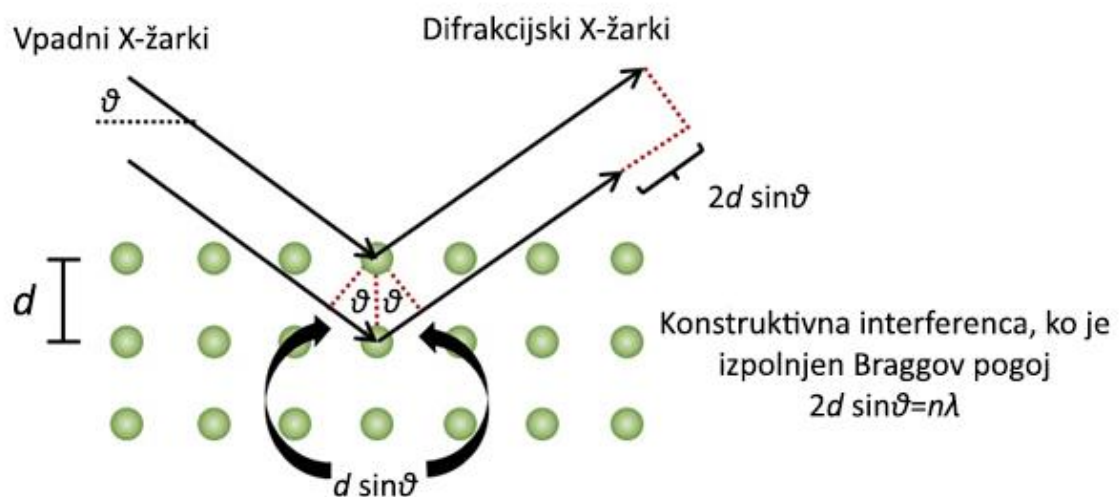
4.6 X-žarkovna difrakcija – X-Ray Diffraction (XRD)

Z metodo X-žarkovne difrakcije preiskujemo strukturo trdnih vzorcev. Lastnosti materiala so običajno odvisne od porazdelitve atomov v kristalni mreži. Ta metoda nam poda karakteristične vrednosti Braggovih uklonskih kotov, ki so značilni za vsak atom v kristalni

mreži. Na kristalno strukturo lahko gledamo kot na kompozit več plasti ali mrež, ki se vsaka zase obnaša kot polprosojno ogledalo. X-žarki, ki imajo podoben valovno dolžino, kot je razdalja med temi mrežami, se lahko odbijejo tako, da je kot odboja enak kotu vpadnega žarka. Temu pojavu pravimo difrakcija, opisuje pa ga Braggov zakon z naslednjo enačbo [48]:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

V enačbi d označuje razdaljo med sosednjima ravninama, θ je kot vpadnega žarka, n je pozitivno celo število in λ valovna dolžina vpadnega žarka (slika 4.6). X-žarke, ki ustrezajo Braggovemu pogoju, bo detektor zaznal pri dvokratniku vpadnega kota v primeru, ko zadostijo Braggovemu zakonu in pride do konstruktivne interference difrakcijskih X-žarkov. Iz pozicije omenjenih odbojev lahko dobimo informacije o razdaljah med atomskimi ravninami v kristalni strukturi. Iz te informacije lahko razberemo, kje v kristalni mreži se posamezni atomi nahajajo ter količino posamezne faze.



Slika 4.6: Vpadni žarek se siplje na različnih atomskih ravninah materiala. Tako imajo difrakcijski žarki drugačno optično pot potovanja. Magnituda te poti je odvisna od razdalje med kristalnimi ravninami d in vpadnim kotom θ vpadnega žarka [49].

Poglavje 5

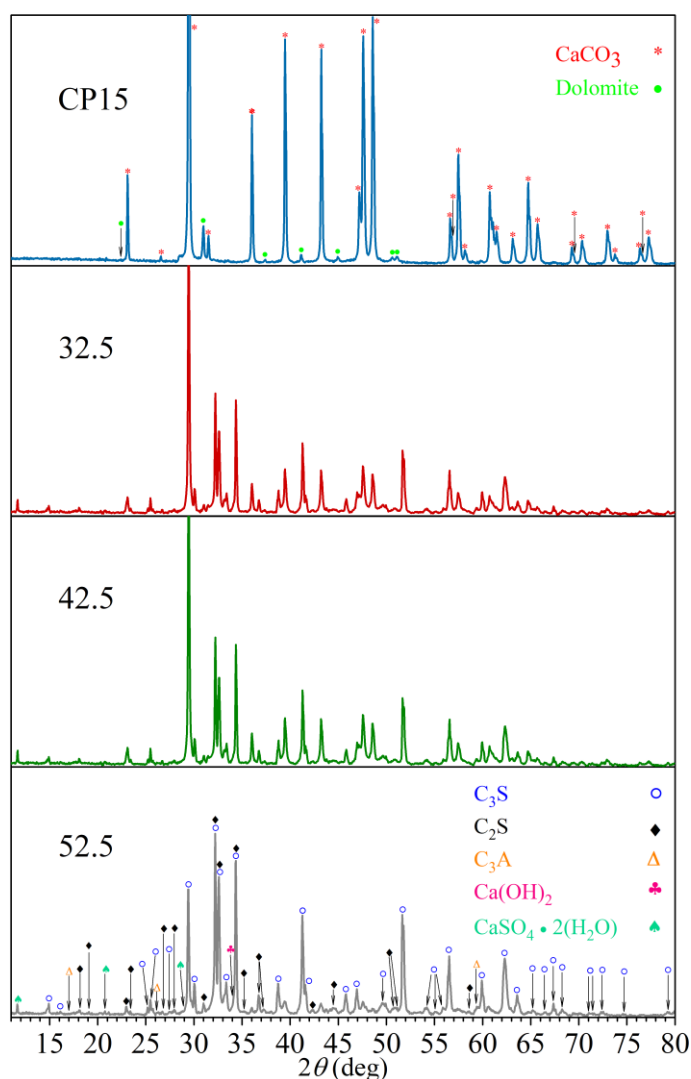
Rezultati

Poglavje 5, Rezultati, je povzeto po [50], J. Luzar, A. Padovnik, P. Štukovnik, M. Marinšek, Z. Jagličić, V. Bokan-Bosiljkov, J. Dolinšek, *NMR spectroscopy-supported design and properties of air lime-white cement injection grouts for strengthening of historical masonry buildings*, *Construction & Building Materials*, 250 (2020) 118937.

5.1 Materiali in metode

Malte smo pripravili iz komercialno dostopnih materialov. Kot vezivo smo uporabili mešanico hidriranega apna CL 90-S (EN 459-1) [51] iz podjetja IAK Kresnice ter beli portlandski cement iz podjetja Italcementi (tip CEM II/B-LL 32,5 R, CEM II/B-LL 42,5 R in CEM I 52,5 R (standard EN 197-1) [52], ki imajo zgodnjo tlačno trdnost po dveh dneh ≥ 10 , ≥ 20 , in ≥ 30 MPa v tem zaporedju). Kot polnilo smo uporabili kalcitno moko CalPlex 15 iz podjetja Calcit. Gre za fino mlet kalcijev karbonat, katerega 50 % delcev meri 12–16 μm , kar 98 % delcev pa je manjših od 70 μm . Kemijsko sestavo uporabljenih cementov, hidriranega apna in kalcitnega polnila smo določili z XRF (X-ray fluorescence – rentgenska fluorescenca) analizo in je predstavljena v tabeli 3. Z metodo X-žarkovne difrakcije smo določili kristalne faze v cementnih in kalcitnem polnilu. Kristalne faze so podane na sliki 5.1, relativne količine faz v materialih pa so podane v tabeli 4. Iz slike in tabele je razvidno, da klinker v belem cementu sestavljajo tri glavne kristalne faze, in sicer trikalcijev silikat (alit: C_3S), dikalcijev silikat (belite: C_2S) in trikalcijev aluminat (celit: C_3A). Glede na kemijsko sestavo (tabela 3) je v belem cementu v nizkem deležu prisoten tudi tetrakalcijev aluminoforit (ferit: C_4AF). Z uporabo Bougeove formule lahko ocenimo količino ferita v cementih, in sicer za cement 52,5 ta znaša 0,7 %, za cement 42,5 0,5 % in za cement 32,5 prav tako 0,5 %. Za nižanje končne trdnosti cementnega klinkerja smo cementu dodajali apneno polnilo, zato se količine kristalnih faz v klinkerju razlikujejo od cementa do cementa. Za primer lahko vzamemo fazo CaCO_3 . Vidimo lahko, kako se z nižanjem trdnostnega razreda cementa z 52,5 na 42,5 in nato še na 32,5 povečuje količina CaCO_3 s 7,2 % (cement 52,5) na 33,2 % (cement 42,5) in nato na 41,9 % (cement 32,5). Apneno polnilo je sestavljeno iz 95,3 % kalcita in 4,7 % dolomita (tabela 4). Uporabili smo tudi superplastifikator nove generacije Cementol Hiperplast 481 iz podjetja TKK Srpenica, ki temelji na polikarboksilatnih etrih. Kot kemijski dodatek za nabrekanje smo uporabili Cementol Injektin™ F3 iz podjetja TKK. Superplastifikator nove generacije, produkt slovenskega podjetja TKK Srpenica, ki je narejen na osnovi polikarboksilnih etrov (PCE-SP), smo uporabili z namenom znižanja vsebnosti vode v maltah in s tem obdržali obdelavnost in stabilnost mešanice po oceni strokovnjaka. Kemijski dodatek za nabrekanje Cementol Injektin F3, ki smo ga uporabili pri pripravi nekaterih vzorcev, je prav tako

produkt podjetja TKK (njegovo delovanje in kemijska sestava sta poslovna skrivnost podjetja).



Slika 5.1: XRD spekter na sliki razkriva kristalne faze uporabljenih cementov CEMII/B-LL 32,5 R (označen z 32.5), CEM II/B-LL 42,5 R (42.5), CEM I 52,5 R (52.5) ter kalcitno polnilo CalPlex 15 (CP15). Vrhove smo označili na vzorcu 52.5, vendar so skupni vsem trem cementom. Fazo CaCO_3 smo namenoma označili le na vzorcu CP15 zgolj zaradi preglednosti grafov. Najdemo jo v vseh cementih in v kalcitnem polnilu.

Tabela 3: Kemijska sestava vseh uporabljenih cementov, hidriranega apna in kalcitnega polnila. LOI označuje izgube pri žarjenju (ker v stolpcu Spojine niso predstavljene čisto vse spojine, vsota LOI in deleži ostalih spojin ne dajo rezultata, ki bi bil natanko 100 %).

Spojine	CEM I 52,5 R (%)	CEM II/B-LL 42,5 R (%)	CEM II/B-LL 32,5 R (%)	CL 90-S (%)	CalPlex 15 (%)
SiO ₂	21,53	17,05	15,50	0,79	<0,01
Al ₂ O ₃	3,59	2,83	2,63	0,60	0,15
Fe ₂ O ₃	0,22	0,17	0,18	0,19	0,01
CaO	65,47	62,35	61,65	71,25	55,38
MgO	0,70	0,67	0,70	2,09	0,76
K ₂ O	0,26	0,22	0,12	0,06	0,01
Na ₂ O	0,60	0,43	0,80	<0,01	<0,01
SO ₃	3,49	3,34	2,66	0,06	0,01
LOI	3,33	11,98	14,65	25,69	44,02

Tabela 4: Relativna količina kristalnih faz, določenih z XRD tehniko v cementih CEM II/B-LL 32,5 R (označen kot 32.5), CEM II/B-LL 42,5 R (42.5), CEM I 52,5 R (52.5) ter kalcitno polnilo CalPlex 15 (CP15).

Vzorec	C ₃ S%	C ₂ S %	CaCO ₃ %	Ca(OH) ₂ %	CaSO ₄ 2H ₂ O %	C ₃ A %	Dolomite %
32.5	38,1	13,8	41,9	1,7	1,2	3,3	
42.5	40,8	19,7	33,1	0,3	1,2	4,9	
52.5	64,5	23,9	7,2	0,9	1,0	2,5	
CP 15			95,3				4,7

Pripravili smo tri malte z enako sestavo (identična razmerja med apnom, cementom, polnilom, superplastifikatorjem in vodo), uporabili pa smo cemente z različnimi trdnostnimi razredi (32,5 R, 42,5 R in 52,5 R). Malte smo poimenovali GRXX, kjer XX označuje trdnostni razred (npr. GR32, GR42 in GR52). Vsebnost vode v maltah je določila strokovnjakinja na področju restavratorstva, in sicer na podlagi zahtev za obdelavnost za vzorec GR52, ki smo jo določili s testom razleza [53] v območju 20 ± 2 s. Kontrolni vzorci so bile tri čiste cementne paste, ki smo jih poimenovali CXX. Vsebnost vode v cementnih pastah je prav tako določila strokovnjakinja na področju restavratorstva. Primerno obdelavnost cementne paste C52 smo določili z metodo vbrizgavanja s pomočjo injekcijskega bata [29]. S tem smo določili potrebno količino vode. S takim pristopom običajno ocenimo lastnosti nekonstrukcijskih malt, ki so običajno pripravljene le iz veziva in vode [54]. Vpliv dodatka za nabrekanje smo testirali, tako da smo dodali majhno količino Injektina (0,1 wt. % trdih delcev – cement, apno, polnilo – glede na navodila proizvajalca, tabela 5) v vzorec GR52, ki smo ga nato poimenovali GR52-I. Kontrolni vzorec na osnovi čistega cementa z dodatkom Injektina smo poimenovali C52-I (gre za cementno pasto, ki smo ji dodali 0,2 % Injektina glede na maso cementa po priporočilih proizvajalca). Vzorca GR52-I in C52-I smo izbrali zato, ker smo za njuno izdelavo uporabili cement 52,5, ki vsebuje največji delež cementnega klinkerja in ima najvišjo tlačno trdnost, ki naj bi se znižala z dodatkom Injektina. Sestavo vseh vzorcev lahko najdemo v tabeli 5.

Tabela 5: Tabela predstavlja sestavo vzorcev, ki smo jih preučevali (malte – GRXX in cementne paste CXX). Z XX smo označili trdnostni razred cementa. I označuje kemijski dodatek za nabrekanje (Injektin), SP pa superplastifikator. Razmerje med vodo in cementom smo označili z v/c, v/m pa označuje razmerje med vodo in vsemi trdnimi dodatki v maltah.

Ime	Cement		Apno (g)	Polnilo (g)	SP (g)	Injektin (g)	Voda (g)	v/c	v/m
	Trdnostni razred	(g)							
Malte									
GR32	32,5 R	187,5	437,5	1875	12,5		950		0,38
GR42	42,5 R								
GR52	52,5 R								
GR52-I	52.5 R	188	438	1874	12,5	2,5	950		0,38
Kontrolni vzorci									
C32	32,5 R	200					122	0,61	
C42	42,5 R								
C52	52,5 R								
C52-I	52,5 R	500				1	306	0,61	



Slika 5.2: Standardni mešalec, ki smo ga uporabili za pripravo vzorcev.

Maltne mešanice smo pripravili s pomočjo standardnega mešalca (EN 196-1, [55]). Vezivo in polnilo smo dodali v 70 % celotne količine vode. Nato smo mešanico z nizko hitrostjo mešali 5 minut (lopatica se vrti s $140 \pm 5 \text{ rpm}$ in precesira okrog svoje osi z $62 \pm 5 \text{ rpm}$). V zadnjih 15 sekundah mešanja smo dodali še superplastifikator in preostalih 30 % vode. Mešanje smo prekinili za 15–30 sekund ter z notranje stene posode postrgali skupke prašnih delcev, ki jih lopatica mešalca ni vmešala v mešanico. Potem smo mešalec ponovno vklopili in nadaljevali z mešanjem na visoki hitrosti še 3 minute ($285 \pm 10 \text{ rpm}$, $125 \pm 10 \text{ rpm}$). Mešanicam, ki so vsebovale kemijski dodatek za nabrekanje, smo slednjega dodali suhi osnovi, preden smo dodali vodo. Cementne paste, ki smo jih uporabili kot kontrolne vzorce, smo pripravili po protokolu EN 196-3 [56].

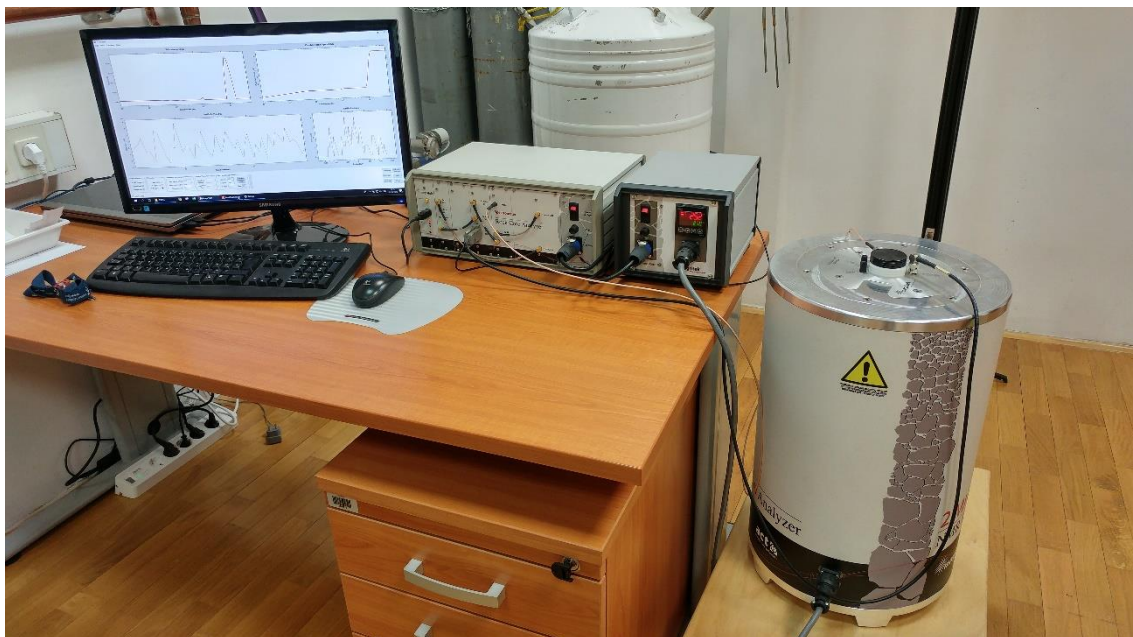
Lastnosti sveže mešanice so zbrane v tabeli 6. Gostoto sveže mešanice smo določili po standardu EN 1015-6 [57], izcejanje pa po standardu EN 445:2007 [52], po 24 urah. Preizkus s posedom smo določili po standardu EN 445:2007 [52]. Sposobnost zadrževanja vode smo opravili po metodi, ki je opisana v prEN1015-8:1999 [58]. Iz tabele 5 lahko razberemo, da

tip cementa bistveno ne vpliva na lastnosti sveže malte, ki ne vsebujejo dodatka za nabrekanje. Obdelavnost, ki smo jo določili s pomočjo pretočnosti, je v območju 20 ± 1 s, izcejanje ni višje od 0,5 %, zmožnost zadrževanja vode je v območju 85 ± 1 %. Kakorkoli, vzorec z najvišjo vsebnostjo cementnega klinkerja (GR52) je najbolj stabilen in ima najvišjo zmožnost zadrževanja vode, kar nakazuje, da redčenje cementnega klinkerja z apnenim polnilom znižuje kohezivnost malt. Dodatek za nabrekanje zniža gostoto sveže malte, poveča čas razleza in zmanjša sposobnost zadrževanja vode v vzorcu (tabela 6). Ti podatki pojasnjujejo, da je nabrekanje posledica kemijskih reakcij, pri katerih se v sveži malti sprošča plin, ki je odgovoren za nižjo gostoto malte.

Tabela 6: Gostota sveže malte, razlez, izcejanje vode in zadrževanje vode.

Ime	Gostota sveže malte (kg/m^3)	Razlez (s)	Izcejanje vode (%)	Zadrževanje vode (%)
GR32	1802	20	0,5	84
GR42	1805	19	0,5	85
GR52	1810	19	0,3	86
GR52-I	1795*	25	0,0	79

NMR spin-mrežne relaksacijske čase smo zajeli s pomočjo Magritekovega Rock Core Analyzer-ja. Gre za prenosni NMR spektrometer, ki je namenjen merjenju relaksacije industrijskih poroznih materialov, kot so vzorci na osnovi cementa, betoni, kamni in drugi. Spektrometer uporablja temperaturno kontroliran Hallbachov permanentni magnet, ki deluje s protonsko Larmorjevo frekvenco 2 MHz. Nizko magnetno polje B_0 je primerno za merjenje poroznih materialov, saj ohranja nehomogenosti, ki so posledica magnetno susceptibilnih paramagnetnih jeder v vzorcu, na zmerni ravni [59]. V sondu magneta lahko vstavimo vzorce v obliki valja, ki merijo 62 mm v višino in imajo premer 39 mm. Pomanjkljivost sond takih dimenzij so dolgi radiofrekvenčni pulzi (uporabili smo pulz $\pi/2$ dolžine 30 μs) in relativno dolg mrtvi čas po pulzu (20 μs), med katerim se del signala proste precesije s kratkim spin-spinskim relaksacijskim časom T_2^* že močno skrajša. T_1 magnetizacijske krivulje so bile izmerjene z inversion recovery sekvenco $\pi - t_i - \pi/2$. 50 vrednosti t_i je bilo logaritemsko razporejenih med 1 in 600 ms. Ponavljalni čas pulzne sekvence je bil 600 ms, kar pomeni, da smo eno celotno T_1 relaksacijsko krivuljo lahko zajeli v 10–15 minutah (odvisno od števila povprečenih ponovitev, da smo izboljšali razmerje med signalom in šumom). Časovni razvoj T_1 kot funkcije hidratacijskega časa t_h med časom strjevanja smo spremljali do 35 dni.



Slika 5.3: Magritekov 2 MHz NMR Rock Core Analyzer.

Vzorci so bili hermetično zaprti v stekleni epruveti, katere premer je bil 14 mm, v dolžino pa je merila 100 mm. S tem smo preprečili izparevanje vode iz vzorca. Tako smo lahko spremljali popoln proces hidratacije. Če si zamislimo, da malto vbrizgamo v zid, potem hermetično zaprta epruveta ponazarja notranjost razpoke. To je v teoriji najhujši primer, saj malta ni v stiku z atmosfero, apno se zveže počasi zaradi pomanjkanja CO_2 , malta pa se ne suši, ker voda ne izpareva. V praksi je stanje drugačno, saj del vode iz malte absorbirajo suhi in že vgrajeni porozni materiali, CO_2 iz atmosfere pa lahko vstopa v kemijske reakcije, saj je njegov dostop le omejen in ne onemogočen. Magnet smo stabilizirali na 25 °C, prav tako je bila temperatura sonde in vzorcev. V času vezanja potekajo eksotermne kemijske reakcije. Vzorcev nismo dodatno hladili.



Slika 5.4: Neprodušno zaprti vzorci malt in cementnih past v epruvetah, s katerimi smo simulirali pogoje, s katerimi se malte srečujejo v notranjosti zidu. Apno se zveže počasi zaradi pomanjkanja CO_2 , malta pa se ne suši, ker voda ne izpareva.

Ko smo opravili z meritvami NMR hidratacijskih krivulj posameznih vzorcev, smo se lotili testov tlačne trdnosti, ki jih prvotno nismo imeli namena opraviti. Epruveto dimenzije 100 mm v dolžino in 14 mm premera smo odstranili, brez da bi poškodovali cementne vzorce. Cementne vzorce smo razrezali na valje, ki so imeli razmerje med dolžino in premerom 2:1. Ker testov tlačne trdnosti nismo predvideli, se časovni intervali mokre nege in čas sušenja razlikujejo od vzorca do vzorca. Ta parameter bo naknadno podan v diskusiji.

Teste tlačne trdnosti smo opravili na preši Roel Amsler HA 100. Gre za servo-hidravlično napravo za testiranje (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Nemčija). Za vsak vzorec smo opravili po 3 neodvisne meritve, da smo lahko določili povprečno vrednost in napako meritve. Vzorci so bili cilindrične oblike premera 14 mm ter višine 28 mm, ki smo jih po končanih NMR meritvah in mokri negi (cementne paste brez dodatka za nabrekanje vsaj 170 dni, malte pa 250 dni) izrezali iz steklenih epruvet. Predpostavili smo, da so se v tem času skoraj vsi cementni delci že hidratizirali. Vzorce C32, C42, GR32 in GR42 smo dodatno sušili na zraku še 70 dni, preden smo opravili teste tlačne trdnosti. Vzorca C52 in GR52 smo na zraku sušili le en dan po enem letu mokre nege v epruvetah. Vzorca z dodatkom za nabrekanje smo prepustili mokri negi 100 dni in ju na zraku sušili en dan pred testi tlačne trdnosti.

Karakterizacijo mikrostrukture smo opravili na elektronskem vrstičnem mikroskopu FE-SEM Zeiss Ultra Plus, ki je opremljen z detektorjem EDS Oxford X-Max SDD 50 mm² 106 ter programom za mikroanalizo INCA 4.14 5 X-ray.

5.2 Porazdelitev T_1 izračunana z inverzno Laplaceovo transformacijo

V sistemu, ki je kemijsko zelo heterogen in porozen, kot na primer cement, beton itd., imajo lahko molekule vode zelo različne kemijske okolice (voda je lahko fizično ujeta v porah različnih dimenzij ali kemijsko vezana v določene mikrostrukture), tako da so T_1 magnetizacijske krivulje $M(t)$, ko se spini vračajo v termično ravnovesje M_0 , večeksponentne. Večeksponentne vrednosti izvirajo iz stopnje porazdelitve spin-mrežne relaksacije T_1^{-1} , ki jo opišemo s porazdelitveno funkcijo $P(T_1^{-1})$, ki se spreminja s hidratacijskim časom med procesom vezanja in odraža porazdelitev por po velikosti v razvijajoči se mikrostrukturi. Opazimo lahko tudi, kako nastajata etringit ali monosulfat. Normalizirano magnetizacijsko funkcijo zapišemo kot

$$R(t) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0} = \int P(T_1^{-1}) \exp(-t/T_1) d(T_1^{-1}). \quad (5.1)$$

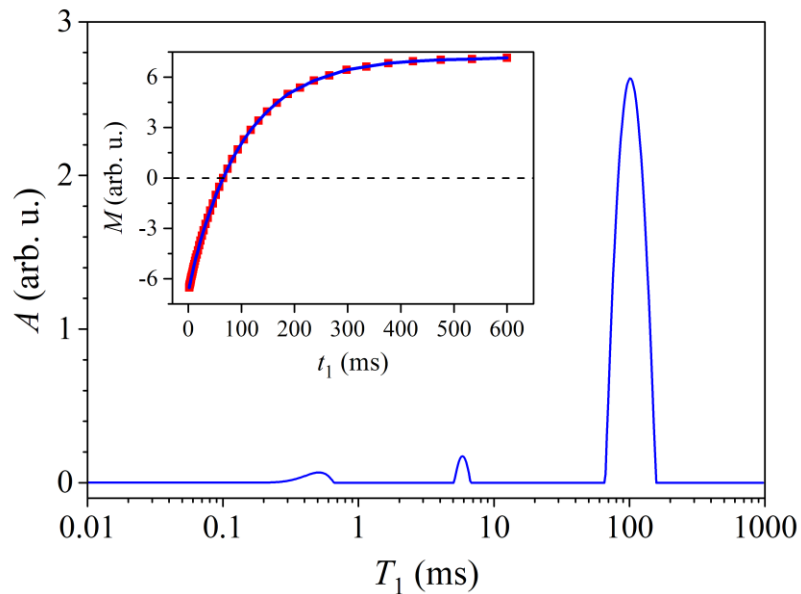
Tu $R(t)$ nastopa kot Laplaceova transformacija porazdelitve stopnje relaksacije $P(T_1^{-1})$. Porazdelitveno funkcijo $P(T_1^{-1})$ lahko dobimo z inverzno Laplaceovo transformacijo relaksacijske krivulje $R(t)$.

Inverzna Laplaceova transformacija relaksacije T_1 je bila natančno opisana s strani mnogih avtorjev [60-62]. Uporabili smo algoritem non-negative least squares (NNLS), ki sta ga razvila Lawson in Hanson [60], ki analizira večeksponentni razpad funkcije, tako da producira spekter enoeksponentnih komponent, ki se najbolj prilegajo izvirnim podatkom v smislu najmanjših kvadratov, to je z minimiziranjem naslednjega izraza

$$\min \left\{ \chi^2 = \sum_{j=1}^n \left[M_j - \sum_{i=1}^m A(T_i) \exp(-t_j/T_i) \right]^2 \right\}. \quad (5.2)$$

$M_j = M(t_j)$ in predstavlja izmerjeno relaksacijsko krivuljo, T_i pa je seznam vnaprej določenih relaksacijskih časov. Tako je podatkovni niz $A(T_i)$ -versus- T_i zelena T_1 porazdelitvena funkcija $A(T_1)$, ki je direktno povezana s porazdelitvijo stopnje relaksacije $P(T_1^{-1})$, ki nastopa v enačbi (5.1). Kot se je izkazalo že v več inverznih problemih, lahko metoda najmanjših kvadratov takega niza podatkov vrne dvoumne rezultate, saj funkcije, ki jih želimo obdelati (eksponenti), niso ortogonalne. To pomeni, da je možna več kot ena rešitev. Stabilnost funkcije zagotavlja dodatna regulacijska funkcija, ki z blagim glajenjem eksponentov v smislu chi-kvadrata prepreči pojav negativnih ne-fizikalnih komponent v porazdelitvi $A(T_1)$. Gladilni parameter uvedemo kot kontrolni mehanizem, da originalnega spektra ne zgladimo preveč. Čeprav dandanes Laplaceovo inverzno transformacijo uporabljamo rutinsko, ima še nekaj pomanjkljivosti (pomanjkanje kriterijev za izbiro primerne gladilnega parametra, razčlenjanje neintenzivnih vrhov v ne-fizikalne vrhove v porazdelitvi T_1 , artefakti pri zelo kratkih T_1 vrednostih). Ti problemi so bili izpostavljeni in opisani v različnih publikacijah [61, 63, 64].

Inverzno Laplaceovo transformacijo naših relaksacijskih podatkov smo primerjali z literaturo o hidratiziranih cementnih pastah [62]. Magnetizacijsko krivuljo $M(t)$ malte GR42 v začetni fazi hidratacije (eno uro po mešanju z vodo, $t_h = 1$ h) lahko vidimo na vstavku na sliki 5.5, kjer močna modra črta predstavlja NNLS fit. Inverzno Laplaceovo transformacijo magnetizacijske krivulje, ki vrne porazdelitveno funkcijo $A(T_1)$, lahko vidimo na glavnem grafu slike 5.5. $A(T_1)$ prikazuje tri lepo ločene vrhove, močnejši vrh pri približno 100 ms, šibkejši vrh pri okrog 6 ms in še en, najšibkejši vrh pri zelo kratkem T_1 , približno 0,5 ms. Struktura krivulje $A(T_1)$ je enaka, kot jo najdemo v literaturi za paste iz CEM I 52.5 belega cementa (EN 197-1) [51], v začetni fazi hidratacijskega procesa [62]. Glavni vrh, pri okrog 100 ms, pripišemo prosti vodi, šibkejši vrh, pri okrog 6 ms, vezani vodi oziroma vodi, ki je ujeta med cementnimi zrni, in najšibkejši vrh, pri približno 0.5 ms, artefaktu inverzne Laplaceove transformacije. Najmočnejši vrh predstavlja vodo, ki obdaja cementna zrna. Ta voda difundira do cementnih zrn in se v trenutku veže na površino zrna. Ko je voda v kontaktu s površino, protoni proste vode relaksirajo preko posredne relaksacije protonov vezane vode, ki relaksirajo preko spinske difuzije paramagnetnih nečistoč (Fe_2O_3 , MnO) [65]. Če zanemarimo vrh pri najnižjih vrednostih T_1 (artefakt inverzne Laplaceove transformacije), lahko povprečno vrednost T_1 preostalih dveh vrhov koreliramo z različnima stanjema vode, področje pod krivuljo vrha pa nam poda količino vode v posameznem stanju (prosta in vezana). Zaradi izgub signala med mrtvim časom takoj po pulzih, ki jih povzroči relaksacija T_2^* , je kvantitativna informacija o področjih pod vrhom izgubljena. Pokazali so [62], da je povprečna vrednost T_1 vrha proste vode dobro povezana s količino nevezane vode v vzorcu, medtem ko je povprečna vrednost T_1 vrha vezane vode neodvisna od njene količine. Zato lahko kvantitativno obravnavamo le povprečno vrednost T_1 vrha proste vode, ki je funkcija t_h , v procesu vezanja cementnih past in malt. To bomo imenovali NMR hidratacijske krivulje.



Slika 5.5: T_1 porazdelitvena funkcija $A(T_1)$, ki jo dobimo z inverzno Laplaceovo transformacijo magnetizacijske krivulje vzorca GR42 po hidratacijskem času $t_h = 1$ h. Močnejši vrh pri približno 100 ms pripada prosti vodi, šibkejši vrh, pri okrog 6 ms, pa predstavlja vezano vodo. Vrh pri okrog 0,5 ms je artefakt inverzne Laplaceove transformacije. Vstavek predstavlja originalno magnetizacijsko krivuljo, kjer t_1 predstavlja čas med dvema pulzoma. Močna modra krivulja predstavlja NNLS fit.

5.3 Razvoj T_1 relaksacijskega časa vode, ki se izmenjuje z okolico, v odvisnosti od hidratacijskega časa

Študija o hidratiziranih pastah na osnovi belega cementa CEM I 52,5 [62] je pokazala, da povprečna vrednost T_1 vrha proste vode pokaže karakteristično petstopenjsko vezanje kot funkcijo hidratacijskega časa t_h , ki se dobro sklada z že znanimi koraki v procesu hidratacije cementa [66]. Teh pet korakov je: (1) začetne reakcije med vodo in cementom oziroma predindukcijsko obdobje, (2) obdobje indukcije, (3) obdobje pospešenih kemijskih reakcij, (4) obdobje upočasnenih kemijskih reakcij in (5) obdobje počasne hidratacije oziroma obdobje, ko so reakcije omejene z difuzijo. Ti koraki so povezani z interakcijami v mešanici in s kemijskimi reakcijami med vodo in štirimi glavnimi Bogueovimi klinkerskimi fazami običajnega portlandskega cementa, in sicer trikalcijev silikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; C_3S), dikalcijev silikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; C_2S), trikalcijev aluminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; C_3A) in tetrakalcijevaluminoferit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; C_4AF). Klinker je zmlet in zmešan z mavcem ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$). Uporabili smo standardne okrajšave, ki se uporabljajo v kemiji cementa ($\text{C} = \text{CaO}$, $\text{S} = \text{SiO}_2$, $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$, $\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$ in $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$). Na sliki 5.6 je prikazana NMR hidratacijska krivulja cementne paste C42. Vezanje tega vzorca smo spremljali 4 dni. Stopnje hidratacije cementne paste so ločene s pokončnimi črtnanimi črtami. V nadaljevanju bom opisal posamezne stopnje hidratacijskega procesa.

V začetnem obdobju (1), ki v primeru CEM I 52,5 traja le nekaj minut po začetku hidratacije, voda hitro reagira z nekaterimi fazami v cementnem klinkerju in s tem tvori etringitski ovoj okrog cementnih zrn. Ta ovoj fizično loči paramagnetni C_4AF (ta vsebuje Fe_2O_3) in prosto vodo, ki zniža stopnjo relaksacije protonov vode, ko se le-ti približajo površini cementnega zrna. Zaradi tega efekta se T_1 relaksacijski čas med začetnim obdobjem

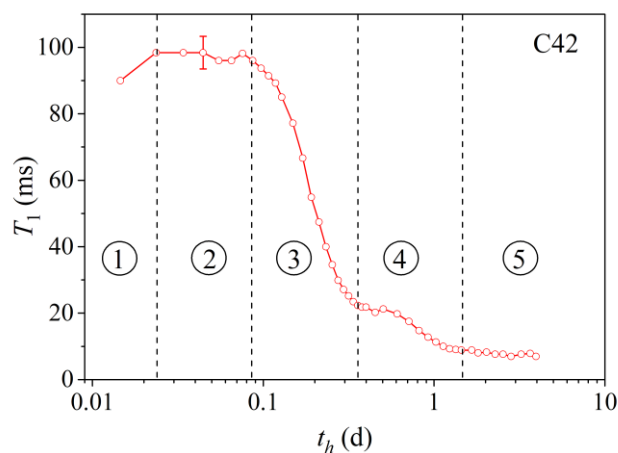
hidratacije malo podaljša. Pri OPC (Ordinary Portland Cement – Običajni portlandski cement) je začetno obdobje dolgo le nekaj minut od trenutka, ko zmešamo cement in vodo. Ker merjenje ene točke T_1 relaksacijskega časa traja nekaj minut, je opazovanje začetne stopnje hidratacije na NMR hidratacijskih krivuljah oteženo ali nemogoče.

Med obdobjem indukcije (2) se aktivnost hidratacije cementne paste umiri. To na grafu vidimo kot plato vrednosti T_1 . To obdobje traja od 1 do 2 uri, v tem času se reaktivnost C_3S faze zniža. Vzroki za zmanjšano reaktivnost v obdobju indukcije razlagata dve teoriji [67, 68], in sicer prva predpostavlja, da okrog cementnih zrn nastane pasivacijski sloj, ki deluje kot zaščitna membrana na površini cementnih zrn, medtem ko druga teorija, ki je bolj verjetna, temelji na teoriji raztapljanja oziroma deaktivacije [69]. Zaradi zmanjšane reaktivnosti površine se relaksacijski čas protonov T_1 podaljša. Na grafu to opazimo kot plato v obdobju indukcije [66]. Če mešanici dodamo tudi superplastifikator, se to obdobje podaljša. To je v skladu s fizikalnimi pojavi, saj se molekule superplastifikatorja adsorbirajo na površje cementnih granul in s tem upočasnijo normalen proces raztapljanja ionov nekaterih komponent v klinkerju [70].

V obdobju pospešenih kemijskih reakcij (3) se prične vezanje cementa. Pasta se strdi, prične se tvoriti porozna mikrostruktura in mobilnost vode se zmanjša. T_1 se močno skrajša zaradi progresivnega povečanja specifične površine porozne matrice. Ta proces traja nekaj ur.

V času obdobja počasnih kemijskih reakcij (4) kemijske reakcije ne potekajo več tako hitro, saj so že omejene z difuzijo, ker hidratiziran material prekriva cementne delce. To obdobje lahko traja od nekaj ur do nekaj dni. NMR hidratacijska krivulja cementa CEM I 52,5 nam v tej periodi hidratacije pokaže posebno lastnost – rama nastane na grafu T_1 . Pojav rame označuje trenutek, ko se etringit prične spreminjati v monosulfat hidrat. Etringit nastane z reakcijami med C_3A in mavcem, in ko se ves mavec porabi, etringit reagira s preostalim C_3A in tako nastane monosulfatna faza. Na grafu T_1 nastanek monosulfata vidimo v obliki rame, ker je monosulfat bolj kristaliničen, njegova kristalna struktura pa je gostejša kot etringitova. Pojavi se kemijsko krčenje cemente matrice. Krčenje povzroči nastanek večjih por, rezultat tega pa je daljši relaksacijski čas T_1 [71].

V zadnjem obdobju hidratacije (5) potekajo počasne hidratacijske reakcije, omejene z difuzijo po tem, ko se je trdna porozna matrica že zvezala. To obdobje traja nekaj tednov ali celo let. Relaksacijski čas T_1 se močno zniža, ostane kratek in se s hidratacijskim časom t_h ne spreminja več.



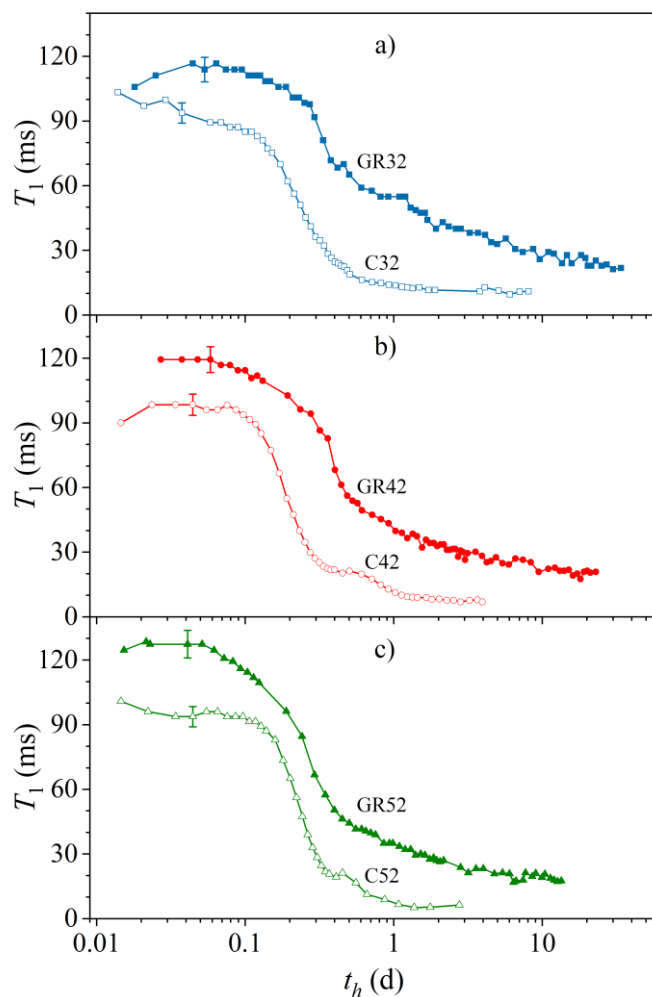
Slika 5.6: Slika predstavlja NMR hidratacijsko krivuljo cementne paste C42. Pet karakterističnih korakov hidratacije je ločenih s črtkano črto: (1) začetne reakcije med vodo in cementom oziroma predindukcijsko obdobje, (2) obdobje indukcije, (3) obdobje

pospešenih kemijskih reakcij, (4) obdobje počasnih kemijskih reakcij in (5) obdobje počasne hidratacije oziroma obdobje, ko so reakcije omejene z difuzijo. Časovna skala je podana v dnevih.

5.4 NMR hidratacijske krivulje

Za naš eksperiment smo najprej pripravili 4 cementne paste in izmerili NMR hidratacijske krivulje (to so bili kontrolni vzorci) vzorcev CXX in CXX-I. Te krivulje smo potem uporabili kot referenčne za merjenje vzorcev malt GRXX in GRXX-I.

Na sliki 5.7a-c najdemo NMR hidratacijske krivulje malt GRXX ter pripadajoče kontrolne vzorce CXX. Za vse tri trdnostne razrede cementa smo opazili podobno obnašanje, z dvema glavnima razlikama med cementnimi pastami in maltami. Prvič, T_1 vrednosti malt so na splošno malo višje kot pri cementnih pastah. Ker je velikost T_1 pretežno določena z deležem C_4AF , ki vsebuje Fe_2O_3 , v cementu, razredčitev C_4AF v maltni mešanici (slednja je sestavljena iz cementa, apna, polnila in superplastifikatorja) povzroči daljši T_1 . In drugič, časovni razvoj vezanja malte je upočasnen glede na cement. Začetno obdobje (1) (ki je karakterizirano z začetnim višanjem T_1 takoj po začetku mešanja) je v primeru malt močno podaljšano (od nekaj minut pri cementnih pastah do približno ene ure pri maltah). Dolžina indukcijske dobe (2) (plato T_1) se pri maltah ne razlikuje veliko od cementnih past. Velike razlike opazimo v obdobju pospešenih kemijskih reakcij (3), kjer se prične vezanje trdne mikrostrukture. V cementnih pastah je večina vezanja končana v 10 urah, medtem ko je v maltah čas vezanja mnogo počasnejši proces in lahko traja več dni (T_1 se še vedno močno krajša tudi po 10 dneh). Prehod iz obdobja pospešenih kemijskih reakcij (3) v obdobje upočasnenih kemijskih reakcij (4) je pri maltah bolj postopen in slabše definiran kot pri cementnih pastah. Poleg tega malte ne kažejo nobene izrazite T_1 rame, ki bi nakazovala na spremembo etringita v monosulfat hidrat, medtem ko so rame zelo dobro vidne v cementnih pastah. Obdobja (5) oziroma obdobja hidratacijskih reakcij, ki so omejene z difuzijo (za to obdobje so značilni kratki in praktično konstantni T_1 relaksacijski časi), malte ne dosežejo niti po 35 dneh po začetku mešanja (naš najdaljši eksperimentalni hidratacijski čas), kar pomeni, da je vezanje trdne mikrostrukture v maltah mnogo daljše kot v cementnih pastah.

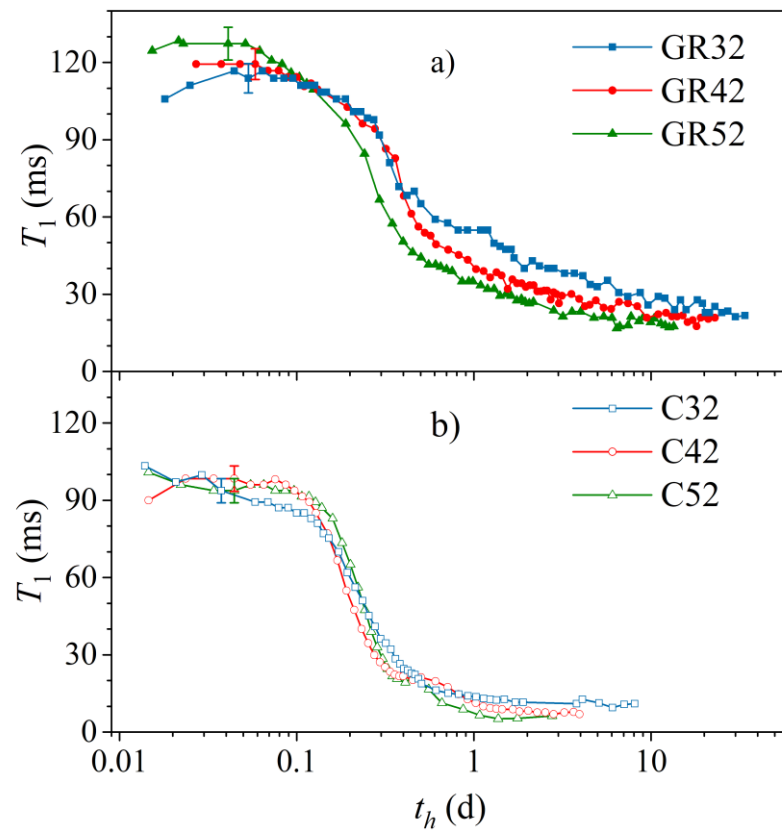


Slika 5.7: NMR hidratacijske krivulje malt GRXX ter pripadajoče NMR hidratizacijske krivulje cementnih past CXX za vsak cementni trdnostni razred: (a) GR32 in C32, (b) GR42 in C42, (c) GR52 in C52. Časovna skala je podana v dnevih.

5.5 Vpliv trdnostnega razreda cementa

Vpliv trdnostnega razreda cementa na proces hidratacije malt je predstavljen na sliki 5.8a, kjer so predstavljene NMR hidratacijske krivulje vseh treh malt GRXX. Razlike so najbolj opazne v obdobju upočasnenih kemijskih reakcij (4) (v grobem med 1 in 30 dni). Vidimo lahko, da ima malta GR52, kjer smo uporabili najmočnejši cement, najkrajše vrednosti T_1 , medtem ko ima malta GR32, z najšibkejšim cementom, najdaljše vrednosti T_1 . Po 30 dneh hidratacije se vse tri NMR hidratacijske krivulje približajo enaki asimptotični vrednosti, kar pomeni, da lahko razlike v obdobju upočasnenih kemijskih reakcij pripišemo različnim hitrostim hidratacije. Višji kot je trdnostni razred cementa, hitreje se mikrostruktura malte zveže, vendar pa razlike niso drastične.

NMR hidratacijske krivulje treh cementnih past so prikazane na sliki 5.8b, kjer v okviru eksperimentalne negotovosti ne opazimo pretiranih razlik. Trdnostni razred cementa ne vpliva na časovni razvoj trdnosti cementnih past, medtem ko ima vpliv na strjevanje malt. Višja kot je končna trdnost cementa, hitrejša je strjevanje, vendar razlike niso drastične.

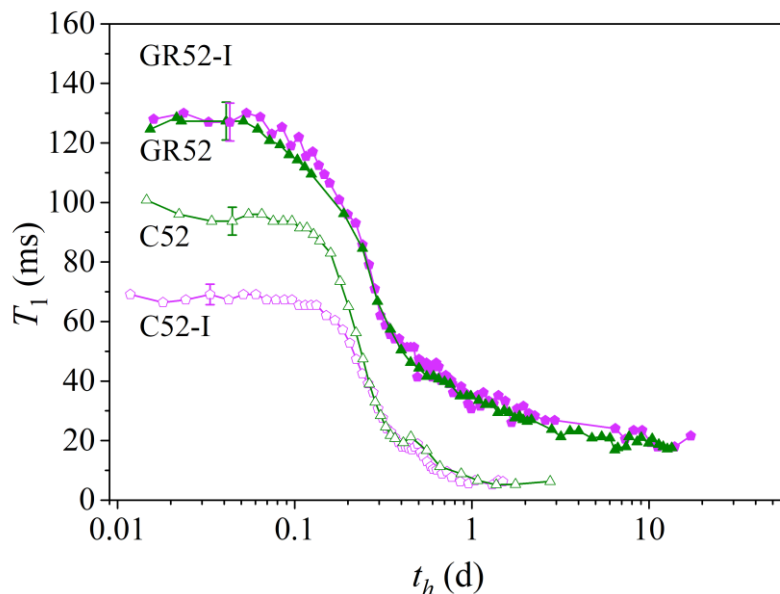


Slika 5.8: (a) primerjava NMR hidratacijskih krivulj malt GRXX z uporabo cementov različnih končnih trdnosti; (b) primerjava pripadajočih cementnih past CXX. Časovna skala je podana v dnevih.

5.6 Vpliv kemijskega dodatka za nabrekanje

Vpliv kemijskega dodatka za nabrekanje (Injektin) na malte in cementne paste smo testirali na vzorcih GR52 in C52. Vzorcju GR52 smo dodali 0,1 utežni % Injektina in ga poimenovali GR52-I, vzorcju C52 pa 0,2 utežna % Injektina in ga poimenovali C52-I. NMR hidratacijske krivulje vseh štirih vzorcev lahko vidimo na sliki 5.9. Opazimo lahko, da Injektin močno skrajša T_1 relaksacijski čas v predindukcijskem in indukcijskem obdobju, ne vpliva pa na celoten hidratacijski čas. Dodatek kemijskega dodatka za nabrekanje ne pospeši niti ne upočasni procesa vezanja, torej dodatek za nabrekanje ne vpliva na kemijske reakcije, ki so odgovorne za strjevanje. Močno skrajšanje T_1 v predindukcijskem in indukcijskem obdobju lahko razložimo na sledeč način, in sicer kemijski dodatek za nabrekanje zapolni prostore med cementnimi kosmiči, kjer je locirana prosta voda, tako da potisne molekule vode na površino cementnih kosmičev, kjer je relaksacijski mehanizem na paramagnetnih nečistočah najmočnejši. Ko se voda enkrat porabi v procesu hidratacije (med obdobjem pospešenih kemijskih reakcij in kasneje), potem kemijski dodatek za nabrekanje nima več vpliva na vrednosti T_1 [62].

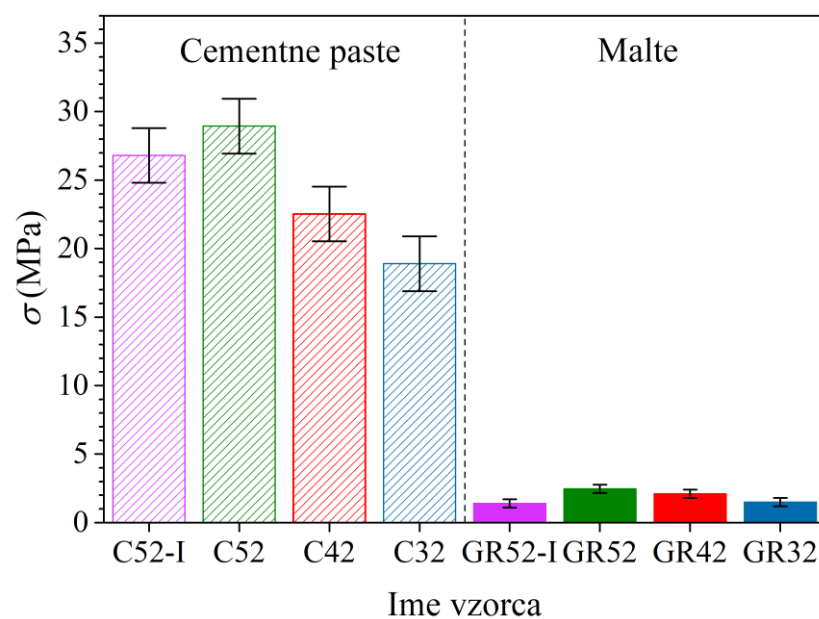
Dodatek za nabrekanje ima podoben vpliv na malte, vendar manj izrazit. Krajšanje vrednosti T_1 v obdobju predindukcije in indukcije ni tako izrazito, ker dodatek apna zapolni dobršen del prostora med cementnimi kosmiči in tako ima dodatek za nabrekanje manjši vpliv. Tako kot pri cementnih pastah dodatek za nabrekanje ne vpliva na dinamiko strjevanja malte.



Slika 5.9: Vpliv dodatka za nabrekanje: primerjava NMR hidratacijskih krivulj malte GR52 in cementne paste C52 z vzorcema z enako sestavo in dodatkom Injektina (GR52-I in C52-I). Časovna skala je podana v dnevih.

5.7 Tlačna trdnost

Vsi vzorci so imeli obliko valja z razmerjem 1:2 med višino in premerom. Za vsak vzorec smo pripravili tri valje in opravili tri neodvisne meritve. Tako smo lahko določili srednjo vrednost meritve in odklon od srednje vrednosti meritve (običajno $\pm 10\%$). Vrednosti tlačne trdnosti σ za vse vzorce so prikazane na sliki 5.10 v obliki histograma. Vrednosti tlačne trdnosti kontrolnih vzorcev na osnovi cementa oziroma cementnih past CXX se sistematično povečujejo z višanjem trdnostnega razreda cementa, kjer je $\sigma_{C32} = 18,9$ MPa in je najnižja, medtem ko je vrednost $\sigma_{C52} = 29,0$ MPa in se izkaže za najvišjo. Tlačna trdnost cementne paste z dodatkom Injektina (kemijski dodatek za nabrekanje) je $\sigma_{C52-I} = 26,8$ MPa in tako nižja za 8 % v primerjavi z vzorcem C52, ki velja kot referenčni vzorec. Podoben pojav smo opazili tudi pri vzorcih na osnovi apna (naših malt), kjer je tlačna vrednost vzorca $\sigma_{GR32} = 1,5$ MPa in je najnižja, tlačna vrednost $\sigma_{GR52} = 2,5$ MPa pa najvišja. Testi vzorca z dodatkom Injektina so pokazali naslednjo srednjo vrednost, in sicer $\sigma_{GR52-I} = 1,4$ MPa, ki je od referenčnega vzorca GR52 nižja za kar približno 50 %. Tlačne trdnosti vzorcev na osnovi apna (GR32, GR42 in GR52) so približno za faktor 10 nižje od pripadajočih kontrolnih vzorcev na osnovi cementa (C32, C42 in C52). Dodatek Injektina zniža vrednosti tlačne trdnosti obeh vzorcev, s tem da se je tlačna vrednost malte znižala veliko bolj (v odstotkih) kot tlačna vrednost cementne paste.



Slika 5.10: Tlačna trdnost σ testiranih strjenih cementnih past v primerjavi z maltami.



Slika 5.11: Razrezan vzorec C32 pred testom tlačne trdnosti.



Slika 5.12: Vzorec C32 po opravljenem testu tlačne trdnosti.

Poglavje 6

Diskusija in zaključki

Poglavje 6, Diskusija in zaključki, je povzeto po [50], *J. Luzar, A. Padovnik, P. Štukovnik, M. Marinšek, Z. Jagličič, V. Bokan-Bosiljkov, J. Dolinšek, NMR spectroscopy-supported design and properties of air lime-white cement injection grouts for strengthening of historical masonry buildings, Construction & Building Materials, 250 (2020) 118937.*

Tlačne vrednosti kontrolnih vzorcev CXX, ki so bili predstavljeni v podpoglavju 5.6, niso dosegle predvidenih vrednosti, ki ustrezajo cementu tipa CEM II/B-LL vseh trdnostnih razredov (32,5R, 42,5R, 52,5R), ki po 28 dneh dosežejo tlačne trdnosti $\geq 32,5$, $\geq 42,5$ in $\geq 52,5$ MPa, zato je potrebna dodatna razlaga. Trdnostni razred cementa je določen s strogim postopkom, ki ga določa standard EN 196-1 [55] in pravi, da je test potrebno izvesti na prizmi velikosti $40 \times 40 \times 160$ mm³. Vzorci so narejeni iz sveže malte, ki vsebuje cement in pesek (lastnosti peska so določene s standardom EN 196-1) [55] v masnem razmerju 1:3 v korist peska, z dodatkom vode. Razmerje med vodo in cementom naj bi bilo $(v/c) = 0,5$. Prostorninsko razmerje med vodo in cementnimi delci je 1,47. To razmerje je mera za razdaljo med nehidriranimi cementnimi delci v sveži cementni pasti. Višja vrednost pomeni daljšo razdaljo med cementnimi delci in tako večje kapilarne praznine [17], ki znižujejo tlačno trdnost materialov na osnovi cementa. Standardne prizme so testirane po 28 dneh, srednja vrednost tlačne trdnosti pa je določena na podlagi 6 neodvisnih meritev na vzorcih. Ta srednja vrednost tlačne trdnosti standardne malte je mera za trdnostni razred cementa. Standard CEN določa porazdelitev velikosti delcev peska in mineraloško sestavo (delež SiO₂ mora biti vsaj 98 %). Tak pesek je odlično polnilo v standardnih maltah na osnovi cementa, ki zagotavlja stabilnost malte. To je pomemben faktor, saj je malta med procesom hidratacije podvržena deformacijam, ki so posledica kemijskega krčenja strukture.

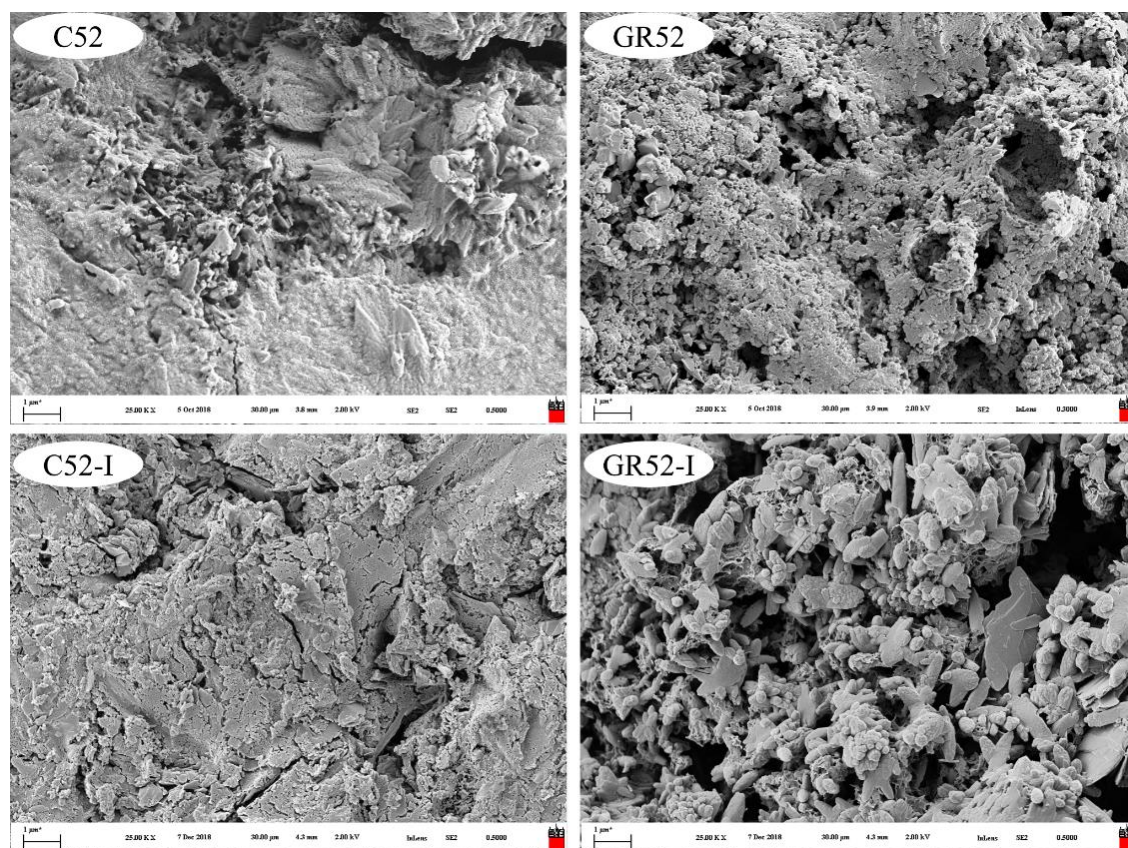
Naši kontrolni vzorci CXX ne vsebujejo polnila. Za obdelavnost cementne paste smo uporabili razmerje med vodo in cementom (v/c) 0,61 (tabela 5), ki ga je določila restavratorka [29]. To pomeni, da prostorninsko razmerje med vodo in cementom znaša 1,86. Rezultat tega je višji prostorninski delež kapilarnih por, ki so tudi večje v primerjavi s standardnimi cementnimi maltami. To je lahko glavni razlog za nižjo tlačno trdnost vzorcev CXX. Ker so bili vsi CXX vzorci vsaj štiri mesece neprodušno zaprti v steklenih epruvetah, lahko predpostavimo, da se je hidratacija cementa zagotovo že zaključila [72]. Dodatna vlažna nega v neprodušni posodi ni imela znatnega vpliva na tlačno trdnost. Vzorca C32 in C42 sta bila 70 dni izpostavljena laboratorijskim pogojem. Med tem časom bi lahko krčenje vzorcev zaradi sušenja ustvarilo dodatne mikrorazpoke v vzorcu. Posledica je lahko še nižja vrednost tlačne trdnosti. Nasproten efekt pa smo dosegli z omejenim nabrekanjem vzorca C52-I. Dodali smo mu kemijski dodatek za nabrekanje, ki je povzročil nastanek mikrorazpok in je verjetno odgovoren za znižano vrednost tlačne trdnosti v primerjavi s kontrolnim vzorcem C52.

Ekstremno znižanje tlačne trdnosti vzorcev GRXX v primerjavi z vzorci CXX za več kot 10-krat pripisujemo sestavi vzorcev GRXX. V maltah (GRXX) je vezivo sestavljeno iz 30 masnih odstotkov cementa in 70 masnih odstotkov hidriranega apna. Zelo fino mleto kalcitno polnilo, ki smo ga uporabili za pripravo malt, je povečalo njihovo prostorninsko stabilnost, je mnogo manj učinkovito kot pesek, ki ga predpisuje standard CEN, čeprav so delci peska mnogo večji (do 2 mm). Uporabili smo enako masno razmerje med vezivom in polnilom, kot to predlaga standard CEN, in sicer 1:3 v korist polnila. Da smo zagotovili primerno obdelavnost (razlivnost 20 ± 1 s za vzorce brez dodatka za nabrekanje) sveže malte, smo uporabili visoko razmerje med vodo in cementom. Tako je bilo razmerje med vodo in vezivom (w/b, v tem primeru kot vezivo upoštevamo cement in apno) 1,52, razmerje med vodo in cementom (v/c) pa je znašalo kar 5,1. Prostorninsko razmerje med vodo in delci cementa je bilo 15:1. Ta podatek pojasnjuje nizko tlačno trdnost malt (zaradi visokega prostorninskega razmerja je kapilarna poroznost malt gromozanska). Dokler so bile malte neprodušno zaprte v steklenih posodah, se je zvezal in strdil lahko le cementni del veziva. To pomeni, da so lahko le produkti hidratacije cementa vezali delce kalcitnega polnila. Prostornina teh produktov je nižja od 7 % celotne prostornine malte in je najvišja v vzorcu GR52. Kakorkoli, delci hidriranega apna nase fizično vežejo velike količine vode v malti. Tradicionalna malta vsebuje približno 50 % vode, preostali del pa predstavlja apno [29], to pomeni da lahko 1 g hidriranega apna učinkovito veže 1 g vode. Predvidevamo lahko, da je apno v malti fizično vezalo vsaj 46 % vode v mešanici. Taka apnena malta je predstavljala približno 1/3 prostornine malte in je ostala v svojem prvotnem stanju z omejeno zmožnostjo vezanja (samo kot kohezijska pasta) in brez opazne nosilnosti. Ti pogoji so značilni za najekstremnejše primere znotraj zidu in veljajo za vzorca GR52 in GR52-I. Ta dva vzorca sta bila izpostavljena mokri negi 100 dni in zato lahko sklepamo, da je bila hidratacija cementa v tem času že končana. Vzorca GR32 in GR42 smo vzeli iz steklenih epruvet in ju izpostavili laboratorijskim pogojem za 70 dni, preden smo izvedli meritve tlačne trdnosti. V tem času sta se posušila, apneno vezivo pa je lahko vezalo CO₂ iz okolice. S tem ko se je apnena pasta pričela sušiti, se je tlačna trdnost povišala, proces karbonizacije pa jo je dodatno povišal. Po drugi strani pa lahko krčenje vzorca zaradi sušenja povzroči nastanek mikrorazpok v vzorcu, ki ponovno znižajo tlačno trdnost. Če si zamislimo ekstremne pogoje v primeru vzorca GR52 (to je v notranjosti zidu, kjer je stik z atmosfero močno zmanjšan), ima malta še vedno dovolj visoko tlačno trdnost ($\sigma_{GR52} = 2,5$ MPa), tudi ko apneno vezivo znotraj zidu ni reagiralo s CO₂, v primerjavi s tlačno trdnostjo malt, najdenih v stavbah kulturne dediščine, ki le redko presegajo vrednost 1 MPa [14]. Na lastnosti konstrukcijskih injekcijskih malt z nizko vsebnostjo cementa ne vpliva zgolj trdnostni razred cementa, ampak tudi količina cementnega klinkerja v cementu. V tej študiji se je najbolje izkazal čisti portlandski cement CEM I. Malte, pripravljene s tem tipom cementa, so imele najboljše lastnosti tako v svežem kot v strjenem stanju in zato velja za najboljšo rešitev, ko za pripravo malte na osnovi hidriranega apna uporabimo tudi beli cement. V Sloveniji je tlačna trdnost historičnih malt v zidovih le redko višja od 1 MPa [14], saj so v preteklosti kot glavno vezivo uporabljali malto na osnovi hidriranega apna. Izkazalo se je, da so naše malte GRXX učinkoviti materiali za sanacijo in utrditev historičnih stavb in stavb kulturne dediščine. Malta GR52-I, ki vsebuje kemijski dodatek za nabrekanje, je v stekleni posodi imela omejene možnosti za nabrekanje, to pa je induciralo nastanek razpok, ki so močno znižale vrednost tlačne trdnosti. Dodatki za nabrekanje imajo lahko slab vpliv na ojačitvene lastnosti strjene malte. Dopusčamo možnost, da se uporabljeni dodatek za nabrekanje obnaša povsem drugače v kombinaciji z vezivom na osnovi hidratiziranega apna v primerjavi z vezivom na osnovi čistega cementa in tako vpliva na večjo poroznost malte.

Ker je tlačna trdnost materialov na osnovi cementa močno odvisna od kapilarnih por in količine mikrorazpok reda velikosti od 0,1 do 10 μm [72] (na večji skali pa še od zračnih

por), smo opravili tudi SEM analizo s sekundarnimi elektroni. Posneli smo topološko mikrostrukturo prereza zvezane cementne paste C52 in malte GR52 in ju primerjali z vzorcema, ki smo jima dodali kemijski dodatek za nabrekanje C52-I in GR52-I (slika 6.1). Cementna pasta C52 ima precej kompaktno površino z nekaj vidnimi mikrorazpokami in kapilarnimi porami na μm skali, medtem ko ima vzorec C52-I zelo gosto porazdelitev mikrorazpok, ki so lahko razlog za nižjo vrednost tlačne trdnosti v primerjavi z vzorcem C52. Slika malte GR52 kaže porozno mikrostrukturo z veliko kapilarnimi prazninami, medtem ko je poroznost malte GR52-I še mnogo višja. Visoka kapilarna poroznost malt se ujema z njuno mnogo nižjo tlačno trdnostjo v primerjavi s cementnima pastama, ki sta veliko manj porozni. Kemijski dodatek za nabrekanje je povzročil nastanek velikega števila dodatnih mikrorazpok in povečal kapilarno poroznost. Tudi ti dve lastnosti vplivata na zmanjšano tlačno trdnost materialov, ki vsebujejo kemijski dodatek za nabrekanje v primerjavi z vzorci brez dodatka. SEM analiza na sliki 6.1 potrjuje rezultate, ki smo jih dobili s testi tlačne trdnosti, ki so predstavljeni na sliki 5.10.

Pojav dodatnih mikrorazpok, ki jih povzroči dodatek za nabrekanje, lahko razložimo, če poznamo princip delovanja dodatka. Čeprav je delovanje komercialnega dodatka za nabrekanje Cementol Injekcin F3 poslovna skrivnost podjetja, vidimo, da kemijsko reagira ob stiku z vodo, pri čemer se prične sproščati vodik (s prostim očesom lahko opazimo penjenje). Sproščanje plina razširi trdno matrico v času vezanja. Ko plin zapusti strjeno strukturo, za sabo pusti prazne razpoke.



Slika 6.1: SEM slika, posneta s sekundarnimi elektroni, prikazuje topološko mikrostrukturo prereza zvezanih cementnih past C52 in malte GR52 v primerjavi z vzorcema s kemijskim dodatkom za nabrekanje C52-I in GR52-I. Črta v legendi pod sliko označuje 1 μm .

6.1 Zaključki

Iz predstavljenih rezultatov lahko sklepamo sledeče:

- (1) NMR hidratacijske krivulje kompozitne mešanice gašenega apna in cementa nam dajo podrobne analitične informacije o procesu hidratacije cementa v materialih, v katerih večino veziva predstavlja gašeno apno, po nekaj minutah od začetka mešanja pa vse do starosti več 10 dni. NMR hidratacijske krivulje so se izkazale za odlično vodilo pri načrtovanju malt na osnovi gašenega apna in belega cementa ter pripravo injekcijskih mešanic za ojačitev historičnih zgradb. Standardni postopki, kot na primer test z Vicatovim aparatom, brez (EN 196-3 [56]) ali s [29, 54] spremembami, imajo nekaj pomanjkljivosti, in sicer da na rezultate lahko močno vpliva proces vezanja, kadar preučujejo materiale na osnovi gašenega apna.
- (2) NMR hidratacijske krivulje so pokazale, da je proces vezanja malt mnogo počasnejši v primerjavi s sorodnimi cementnimi pastami. Obdobje predindukcije se v maltah podaljša na približno 1 uro, medtem ko je obdobje predindukcije v primeru cementnih past dolgo le nekaj minut. Še večje razlike lahko opazimo v obdobju pospešenih kemijskih reakcij, ko se prične razvijati trdna mikrostruktura. V primeru cementnih past se večina vezanja odvije v približno 10 urah. V primeru malt pa proces vezanja traja več dni. Prehod iz obdobja pospešenih kemijskih reakcij v obdobje počasnih kemijskih reakcij je v primeru malt počasnejši in slabše definiran kot v cementnih pastah. V maltah je T_1 rama na grafu mnogo manj očitna in tako sprememba etringita v monosulfat hidrat ni tako očitna kot v primeru cementnih past. Dopuščamo možnost, da se v maltah etringit prav tako transformira v monosulfat, vendar tega na NMR hidratacijskih krivuljah ne opazimo zaradi nizke vsebnosti cementa (7,5 %). Druga možnost je, da višja vsebnost apna v maltah prepreči transformacijo etringita v monosulfat in spodbuja nastanek monokarbonata [73]. Obdobje kemijskih reakcij, ki so omejene z difuzijo malte, dosežejo šele po 35 dneh ali več. To pomeni, da razvoj trdne mikrostrukture v primeru malt traja mnogo dlje kot v cementnih pastah.
- (3) Trdnostni razred cementa le malo vpliva na čas strjevanja mešanice. Opazili pa smo, da se je malta s cementom najvišjega trdnostnega razreda strdila malo hitreje. Hitrost vezanja in strjevanja mešanice pa ni odvisna le od trdnostnega razreda cementa, temveč tudi od količine cementnega klinkerja. S slednjim lahko manipuliramo lastnosti gradbenih injekcijskih malt, ki temeljijo na gašenem apnu z nizko vsebnostjo cementa. Za najboljšo izbiro pri pripravi malte se je izkazal čisti portlandski cement tipa CEM I. Ta mešanica je imela najboljše lastnosti tako v tekočem kot v strjenem stanju.
- (4) Dodatek za nabrekanje ne sodeluje pri kemijskih reakcijah in tako ne vpliva na hitrost procesa vezanja cementnih past ali malt. Močno pa vpliva na tlačno trdnost malt, najverjetneje zato, ker povzroči nastajanje razpok pri nabrekanju, in zaradi večje poroznosti. Dodatek za nabrekanje ključno vpliva na lastnosti malt za namene utrjevanja.
- (5) Tlačna trdnost malt GRXX je v območju med 1,5 in 2,5 MPa. V Sloveniji je tlačna trdnost malt, ki so bile uporabljene pri gradnji historičnih zgradb, le redko višja od 1 MPa. Ta podatek nam pove, da bi lahko bile malte GRXX primerne za sanacijo ali ojačenje historičnih zgradb in zgradb kulturne dediščine v Sloveniji in bližnji okolici. Posebno na območjih, kjer so pri gradnji kot vezivo uporabljali le gašeno apno.

Primerjava NMR hidratacijskih krivulj pokaže, kako se proces hidratacije malt močno upočasni v primerjavi s cementnimi pastami. Obdobje predindukcije je pri maltah daljše (z nekaj minut pri cementnih pastah se podaljša na nekaj ur v primeru malt). Še večje razlike lahko opazimo v obdobju pospešenih kemijskih reakcij, kjer se prične vezanje trdne mikrostrukture. V primeru cementnih past se večji del hidratacijskih reakcij konča po 10 urah, medtem ko v primeru malt glavne kemijske reakcije potekajo več dni. Prehod iz obdobja pospešenih kemijskih reakcij v obdobje upočasnenih kemijskih reakcij je v primeru malt mnogo manj izrazit kot pri cementnih pastah. Tudi rama T_1 , ki označuje spremembo etringita v monosulfat hidrat, v primeru malt ni tako izrazita kot v cementnih pastah. Malte obdobja kemijskih reakcij, ki so omejene z difuzijo, ne dosežejo niti po 35 dneh hidratacije, kar pomeni, da je proces vezanja malt mnogo daljši kot pri cementnih pastah.

Opazili smo, da je trdnostni razred cementa le minimalno vplival na hitrost procesov hidratacije. Cement višjega trdnostnega razreda je pospešil proces hidratacije malte, vendar vpliv ni bil drastičen. Kemijski dodatek za nabrekanje ni niti pospešil niti upočasnil procesa vezanja malt ali cementnih past. Trdimo lahko, da kemijski dodatek za nabrekanje ne sodeluje pri kemijskih reakcijah, ki so odgovorne za strjevanje.

V delu, *S. Vrtnik, S. Guo, S. Sheikh, A. Jelen, P. Koželj, J. Luzar, A. Kocjan, Z. Jagličić, A. Meden, H. Guim, H. J. Kim, J. Dolinšek, Magnetism of CoCrFeNiZr_x eutectic high-entropy alloys, Intermetallics* **93**, 122-133 (2018) [74], so objavljene fizikalno-mehanske lastnosti kovinske spojine nove vrste, ki je primerna za ojačitev kovinskih orodij za pripravo lukenj v zidovih, ki se obnavljajo z vbrizgavanjem injekcijskih malt.

Dodatek A

Merila za sestavo in specifikacije za običajne cemente

A.1 Mineralni dodatki

Kompozitne cemente lahko pripravimo z dodajanjem mineralnih dodatkov portlandskemu cementu. Dodatki znatno vplivajo na hidratacijske procese in produkte, ki nastajajo pri hidrataciji. Najpomembnejši so zmleta žindra, filtrski pepel, naravni pucolani ter mikrosilika. Mineralne dodatke lahko zmešamo in meljemo skupaj s cementnim klinkerjem in mavcem ali pa jih mešamo s portlandskim cementom po potrebi. Kompozitne cemente uporabljamo ob različnih priložnostih, in sicer:

- ko se pojavi potreba po uporabi odpadnih materialov. S tem lahko močno zmanjšamo porabo energije. Filtrski pepel in žindra sta stranska produkta, ki ju proizvedemo v velikih količinah. Uporabimo ju lahko pri pripravi betona. Tak beton je cenejši in ima podobne lastnosti kot tisti, ki ga pripravimo iz portlandskega cementa.
- Kompozitni cementi lahko dobro vplivajo na lastnosti betonov in jih uporabljamo namensko. Občasno želimo, da se beton strjuje počasneje in pri tem proizvede manj toplote na časovno enoto, ima pa odlične mehanske lastnosti. Ob dodatku silicijevega dioksida pričakujemo mnogo višjo končno trdnost.

Mineralni dodatki so običajno karakterizirani kot pucolanski materiali ali latentni hidravlični cementi, ki pri normalnih temperaturah z vodo reagirajo relativno slabo, če jim ne dodamo drugih dodatkov [38, 39, 75].

A.1.1 Pucolanski materiali

Pucolanski dodatki imajo visoko vsebnost SiO_2 , pogosto ga spremlja tudi Al_2O_3 . Ko jih zmešamo z vodo pri normalni temperaturi, dobimo kalcijeve hidrosilikate (C-S-H gel), ki se obnašajo kot hidravlični cementi. Če vsebujejo Al_2O_3 , se tvorijo tudi aluminijevi hidrati. Ker vsebujejo le malo CaO , morajo biti dodani v stehiometrični količini. V kompozitnih cementih ga proizvaja portlandski cement na račun manjše količine portlandita in kalcijevega silikata ter manjšega razmerja med Ca/Si v C-S-H gelu. Filtrski pepel, ki ima nizko vsebnost CaO , mikrosilika ter naravni pucolani so primeri pucolanskih materialov.

- Filtrski pepel nastane pri gorenju premogovega prahu v termoelektrarnah. Kemijska in mineralna sestava filtrskega pepela je zelo kompleksna, saj sestoji iz heterogenih mineralov steklene in kristalne faze. Glavne komponente so SiO_2 ,

(5–25 %), Al_2O_3 (10–30 %) in Fe_2O_3 (5–25 %). Vsebujejo lahko tudi CaO , MgO , SO_3 ter Na_2O . Po evropskem standardu EN 197-1 ločimo 2 tipa filtrskega pepela, V in W. Oznaka je odvisna od količine CaO . Z V označimo filtrski pepel, ki vsebuje do 10 % CaO in z W tiste, ki vsebujejo 10–15 % CaO . Samo filtrski pepel z oznako V štejemo med pucolanske materiale.

- Mikrosiliko najdemo med stranskimi produkti, ko v električni peči za predelavo rude s pomočjo premoga in zelo čistega kremena pridobivamo zlitine iz silicija. Redukcija iz kremena v silicijev dioksid poteka pri temperaturi okoli 2000 °C. Pri tem nastajajo silicijevi oksidi, ki z nižanjem temperature oksidirajo in kondenzirajo v majhne sferične delce. Silicijev oksid najdemo v različnih oblikah. Najdemo tudi cemente, ki so obogateni z mikrosiliko.
- Naravni pucolani so vulkanskega izvora (santorinska zemlja, italijanski pucolani, vulkanski pepel in riolit), nekaj pa je sedimentnih (diatomejska zemlja). Nekatere glin in drugi materiali so popolnoma neuporabni za izdelavo betona v njihovi naravni obliki, vendar pa jih lahko pretvorimo v pucolanske s toplotno obdelavo. Toplotno obdelane pucolane imenujemo »umetni« pucolani [26, 38, 39, 75].

A.1.2 Latentni hidravlični materiali

Sestava latentnih hidravličnih cementov je podobna pucolanskim materialom in portlandskim cementom. Obnašajo se kot hidravlični cementi, ko jih mešamo z vodo in z minimalnim dodatkom nekega drugega materiala, ki se obnaša kot katalizator ali kot pospeševalec reakcij. Filtrski pepel, ki je bogat s CaO tipa W, ter žindra iz plavžev sta dobra primera latentnih hidravličnih sestavin.

- Granulirana žindra iz plavžev je nekovinski produkt, ki ga sestavljajo predvsem silikati in aluminijevi silikati kalcijevih faz in drugih, ki so se pojavile v tekočem stanju skupaj z železom v plavžu. V plavž ves čas dovajamo železov oksid oziroma železovo rudo, spodbujevalni medij, kot sta apnenec in dolomit, ter koks kot gorivo. Na tak način pridobimo dva produkta. Na dnu peči se prične nabirati staljeno železo ter žindra, ki plava na vrhu staljenega železa. Oba produkta ves čas pobiramo iz plavža pri temperaturi okrog 1500 °C. Žindro potopimo v vodo in jo tako hitro ohladimo. Dobimo granule, ki jih potem zmeljemo v fini prah, ki ima dimenzije delcev podobne cementnemu prahu. Kemijska sestava žindre je sledeča: SiO_2 (32–40 %), Al_2O_3 (7–17 %), CaO (29–42 %), MgO (8–19 %), S (0,7–2,2 %), Fe_2O_3 (0,1–1,5 %) ter MnO (0,2–1,0 %). Preden žindro zmešamo s portlandskim cementom, jo aktiviramo s portlanditom ter bazami, ki pri tem nastanejo.

Delež latentnega hidravličnega cementa v kompozitnem cementu je lahko višji od deleža pucolanskega materiala [26, 38, 39, 75].

A.2 Evropske specifikacije za označevanje cementa

V evropskem standardu EN 197-1 je definiranih 27 različnih cementnih produktov in sestavin. Definicija vsakega cementa vsebuje razmerja, v katerem morajo biti surovine

zmešane. Ločimo med petimi trdnostnimi razredi. V definicijah najdemo tudi zahteve, ki jih morajo sestavine izpolnjevati (mehanske, fizikalne in kemijske) za vseh 27 sestavin in vseh 5 razredov. Navedene so tudi zahteve o trajnosti kot tudi merila za skladnost. 27 cementnih produktov lahko najdemo v tabeli 7, kjer so razdeljeni v 5 skupin:

- CEM I – portlandski cement
 - CEM II – portlandski-mešani cement
 - CEM III – žlindrin cement
 - CEM IV – pucolanski cement,
 - CEM V – mešani cement.
- Tabela 7: Tabela prikazuje sestavo 27 cementnih produktov.
- ^a – Sestava (odstotek mase) – vrednosti v preglednici se nanašajo na vsoto glavnih in manj pomembnih sestavin, delež manj pomembnih sestavin je 0–5 %.
 - ^b – Pri portlandskih mešanih cementih CEM II/A-M in CEM II/B-M, pucolanskih cementih CEM IV/A in CEM IV/B ter mešanih cementih CEM V/A in CEM V/B morajo biti glavne sestavine, razen klinkerja, podane v oznaki cementa [26].

GLAVNE VRSTE CEMENTOV	IME CEMENTA	OZNAKE CEMENTA	SESTAVA (odstotek mase) ^a		
			Delež klinkerja (%)	Dodatek/dodatki	Delež dodatka (%)
CEM I	Portlandski cement	CEM I	95 - 100	-	-
CEM II	Portlandski cement z dodatkom žlindre	CEM II/A-S	80 - 94	žlindra	6 - 20
		CEM II/B-S	65 - 79		21 - 35
	Portlandski cement z dodatkom mikrosilike	CEM II/A-D	90 - 94	mikrosilika	6 - 10
	Portlandski cement z dodatkom pucolana	CEM II/A-P	80 - 94	naravni pucolan	6 - 20
		CEM II/B-P	65 - 79		21 - 35
		CEM II/A-Q	80 - 94	naravni kalcinirani pucolan	6 - 20
		CEM II/B-Q	65 - 79		21 - 35
	Portlandski cement z dodatkom filtrskega pepela (FP)	CEM II/A-V	80 - 94	silicijski FP	6 - 20
		CEM II/B-V	65 - 79		21 - 35
		CEM II/A-W	80 - 94	kalcijški FP	6 - 20
		CEM II/B-W	65 - 79		21 - 35
	Portlandski cement z dodatkom žganega skrilavca	CEM II/A-T	80 - 94	žgani skrilavec	6 - 20
		CEM II/B-T	65 - 79		21 - 35
	Portlandski cement z dodatkom apnenca	CEM II/A-L	80 - 94	apnenec	6 - 20
		CEM II/B-L	65 - 79		21 - 35
		CEM II/A-LL	80 - 94		6 - 20
		CEM II/B-LL	65 - 79		21 - 35
	Portlandski mešani cement	CEM II/A-M	80 - 88	žlindra, mikrosilika, pucolan, EF pepel, žgani skrilavec, apnenec	12 - 20
		CEM II/B-M	65 - 79		21 - 35
CEM III	Žlindrin cement	CEM III/A	35 - 64	žlindra	36 - 65
		CEM III/B	20 - 34		66 - 80
		CEM III/C	5 - 19		81 - 95
CEM IV	Pucolanski cement ^b	CEM IV/A	65 - 89	mikrosilika, pucolan, EFP	11 - 35
		CEM IV/B	45 - 64		21 - 35
CEM V	Mešani cement ^a	CEM V/A	40 - 64	žlindra	18 - 30
				pucolani, silicijski FP	18 - 30
		CEM V/B	20 - 38	žlindra	31 - 49
				pucolani, silicijski FP	31 - 49

Mehanske in fizikalne lastnosti so podane v tabeli 8. V njej najdemo definicije treh trdnostnih razredov, ki jih izmerimo po 28 dneh (standard EN 196-1), in tudi dva razreda zgodnje trdnosti, ki jo izmerimo po 2 do 7 dneh. S črko N označujemo običajno zgodnjo

trdnost, s črko R visoko zgodnjo trdnost (cement, ki se strjuje zelo hitro), s črko L pa cement, ki ima nizko zgodnjo trdnost.

Tabela 8: Mehanske in fizikalne zahteve za cemente.

^a – Trdnosti razred, opredeljen le za cemente CEM III [26].

TRDNOSTNI RAZRED	TLAČNA TRDNOST (MPa)			ČAS ZAČETKA VEZANJA	PROSTORNINSKA OBSTOJNOST (EKSPANZIJA)	
	ZGODNJA TRDNOST		STANDARDNA TRDNOST			
	2 dni	7 dni	28 dni			
32,5 L ^a	-	≥ 12	≥ 32,5	≥ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 N	-	≥ 16				
32,5 R	≥ 10	-				
42,5 L ^a	-	≥ 16	≥ 42,5	≥ 62,5	≥ 60	
42,5 N	≥ 10	-				
42,5 R	≥ 20	-				
52,5 L ^a	≥ 10	-	≥ 52,6	-	≥ 45	
52,5 N	≥ 20	-				
52,5 R	≥ 30	-				

Kemijske zahteve so zapisane v tabeli 9.

Tabela 9: V tabeli najdemo kemijske lastnosti cementov, ki sledijo zahtevam standarda EN 197-1.

^a – Zahteve so podane v odstotkih mase gotovega cementa ali klinkerja, kot je določeno v preglednici.

^b – Za posebne uporabe se lahko proizvaja tudi cement CEM I-SR 5 z višjo vsebnostjo sulfata. V takem primeru morajo biti višje vrednosti za vsebnosti sulfata navedene na spremni dokumentaciji.

^c – Preizkusna metoda za določitev vsebnosti C_3A v klinkerju analize gotovega cementa je še v razvoju v okviru CEN/TC 51.

^d – Za cement CEM I je dovoljeno izračunati vsebnost C_3A v klinkerju iz kemijske analize cementa. Vsebnost C_3A se izračuna po formuli $C_3A = 2,65 A - 1,96 F$ (točka 5.2.1. standard SIST EN 197-1:2011).

^e – Dokler metoda ni izključena, se določanje vsebnosti C_3A v klinkerju izvaja na podlagi analize klinkerja kot del kontrole proizvodnje v obratu proizvajalca (SIST EN 197-2:2014, 4.2.1.2.) [26].

LASTNOSTI	METODA PREIZKUŠANJA	VRSTA CEMENTA	TRDNOSTNI RAZRED	ZAHTEVE ^a
Vsebnost sulfata (kot SO_3)	EN 169-2	CEM I - SR 0	32,5 N	$\leq 3,0 \%$
		CEM I SR 3	32,5 R	
		CEM I SR 5 ^b	42,5 N	
		CEM IV/A - SR	42,5 R	$\leq 3,5 \%$
		CEM IV/B - SR	52,5 N	
			52,5 R	
C_3A v klinkerju ^c	EN 169-2 ^d	CEM I - SR 0	vsi	$= 0,0 \%$
		CEM I SR 3		$\leq 3,0 \%$
		CEM I SR 5		$\leq 5,0 \%$
	- ^e	CEM IV/A - SR CEM IV/B - SR		$\leq 9,0 \%$
Pucolanska aktivnost	EN 196 - 5	CEM IV/A - SR CEM IV/B - SR	vsi	zadovolji preizkus po 8 dneh

Primeri označevanja cementov:

- Portlandski cement, ki je skladen s standardom EN 197-1 trdnostnega razreda 42,5 z visoko zgodnjo trdnostjo, označujemo na sledeč način, in sicer portlandski cement EN 197-1 – CEM I 42,5 R.
- Mešani cement, ki vsebuje med 18 in 30 masnih % zrnate žlindre (S) in med 18 in 30 utežnih % filtrskega pepela (V) in trdnostnega razreda 32,5 z običajno zgodnjo trdnostjo, označimo z Mešani cement EN 197-1 – CEM V/A (S-V) 32,5 N.

Dodatek B

Hidratacija portlandskega cementa

Hidratacija cementa je zdaj že dobro znan proces. Cementni prah zmešamo z vodo, ki ga nato uporabimo v različnih aplikacijah. V ozadju poteka veliko kompleksnih procesov, ki potekajo pri sobni temperaturi. Z njihovo pomočjo iz cementa, ki vsebuje veliko različnih faz, in vode dobimo končen produkt, ki je porozen, a visoke trdnosti.

Na kratko lahko reakcije opišemo kot:

- kemijski razvoj suhe faze se transformira v hidrirano fazo s hidratacijskimi procesi
- in fizikalni razvoj, kjer se v vodi razpršeni cementni delci povežejo v trdno snov.

A.3 Hidratacijske reakcije

Henry Le Chatelier je predlagal definicijo hidratacije, ki pravi, da se le-ta pojavi zaradi raztapljanja topne faze ter zaradi pojava precipitativ manj topne ali netopne faze. Kalcijevi silikati in aluminati se raztopijo v vodi, manj topne faze pa precipitirajo. V tabeli 10 lahko najdemo povzetek kemijskih reakcij.

- Hidratacija kalcijevih silikatov povzroči rast portlandita (CH) ter kalijevega silikat hidrata (C-S-H). Slednji se pojavlja v obliki amorfnege gela z različnimi kompozicijami v smislu razmerij med Ca/Si ter H_2O/SiO_2 . Portlandski cement, pri katerem je hidratacija že potekla, vsebuje od 15 do 25 masnih % portlandita in med 50 in 70 masnih % kalcijevega silikat hidrata (C-S-H).
- Kalcijevi aluminati C_3A tvorijo kalcijeve aluminat hidrate kot tudi aluminijeve hidrokside AH_3 . Za razliko od C-S-H, ki vsebuje različna razmerja Ca/Si, je stehiometrija kalcijevih aluminat hidratov dobro definirana (C_2AH_8 , C_3AH_6 ali C_4AH_{13}). C_2AH_8 in C_4AH_{13} sta metastabilna, medtem ko je C_3AH_6 termodinamično stabilen hidrat. V medijih, ki vsebujejo veliko CH, na primer pasta portlandskega cementa, se C_4AH_{13} tvori raje kot C_2AH_8 . Takoj ko cement in vodo zmešamo, se hitro prično pojavljati veliki precipitativi heksagonalnih kristalov kalcijevih aluminat hidratov, ki onemogočajo oblikovanje paste. Hitro strjevanje paste lahko upočasnimo z dodajanjem sulfatov (mavec, hemihidrat ali anhidrit). Reakcija med trikalcijevim aluminatom in sulfati je relativno počasna, njen produkt pa je etringit, ki ima obliko iglic ($C_3A \cdot 3CS \cdot 32H$). Postopoma tudi etringit reagira s preostankom vode in nastajati začne kalcijev monosulfoaluminat hidrat ($C_3A \cdot CS \cdot 12H$), ker se poveča razmerje med aluminijem in sulfati z nadaljnjo hidratacijo (ko cement in vodo zmešamo, se sulfati prično raztapljati, medtem ko je večina C_3A ujetega v notranjosti cementnih zrn, do katerega voda ne more dostopati. Nadaljnja hidratacija

sprosti aluminijeve okside in količina etringita se zmanjša, količina monosulfatov pa poveča).

- Reakcije, ki vsebujejo C_4AF , so podobne reakcijam, kjer je prisoten C_3A , aluminijeve hidrate zamenja trdna raztopina Al-Fe hidratov ($C_4(A,F)H_{13}$, $C_3(A,F)*3C\check{S}*32H$...) [26, 38, 39, 75, 76].

Tabela 10: Povzetek kemijskih reakcij, ki potekajo med hidratacijo cementne paste [26].

Kalcijevi silikati + voda → kalcijev silikat hidrat + portlandit	
Raztopina	$Ca_3SiO_5 + 3 H_2O \rightarrow 3 Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4 OH^-$
	$Ca_2SiO_4 + 2 H_2O \rightarrow 2 Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 2 OH^-$
Precipitati	$x Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 2(x-1) OH^- \rightarrow (CaO)_x(SiO_2)(H_2O)_y$
	$Ca^{2+} + 2 OH^- \rightarrow Ca(OH)_2$
Povzetek:	$C_3S, C_2S + H_2O \rightarrow C-S-H + Ca(OH)_2$ (CH)
	Ca/Si of C-S-H is variable ($\approx 0.7 < Ca/Si < 2$)
V pasti portlandskega cementa ($v/c = 0,5$):	$Ca_3SiO_5 + H_2O \rightarrow C_{1.7}S-H + 1.3 CH$
	$Ca_2SiO_4 + H_2O \rightarrow C_{1.7}S-H + 0.3 CH$
Kalcijevi aluminati + voda → kalcijevi aluminat hidrati + aluminijeve hidrati	
Raztopina	$Ca_3Al_2O_6 + H_2O \rightarrow 3 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + 12 OH^-$
Precipitati	$2 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + 10 OH^- \rightarrow C_2AH_8$
	$4 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + 14 OH^- \rightarrow C_4AH_{13}$
	$3 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + 12 OH^- \rightarrow C_3AH_6$
	$Al^{3+} + 3 OH^- \rightarrow Al(OH)_3$ (AH_3)
Kalcijevi aluminati + sulfati + voda → Etringit, kalcijev monosulfoaluminat hidrat	
Raztopina	$Ca_3Al_2O_6 + H_2O \rightarrow 3 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + 12 OH^-$
Precipitati	$6 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + 3 SO_4^{2-} + 12 OH^- + 32 H_2O \rightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26 H_2O$ (etringit)
	$4 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + SO_4^{2-} + 12 OH^- + 12 H_2O \rightarrow Ca_4Al_2SO_4(OH)_{12} \cdot 6 H_2O$ (kalcijev monosulfoaluminat hidrat)
Povzetek:	$C_3A + 3 C\check{S} + 32 H \rightarrow C_3A \cdot 3C\check{S} \cdot 32H$ (etringit)
	$C_3A + C\check{S} + 12 H \rightarrow C_3A \cdot C\check{S} \cdot 12H$ (kalcijev monosulfoaluminat hidrat)

A.4 Kinetika hidratacije

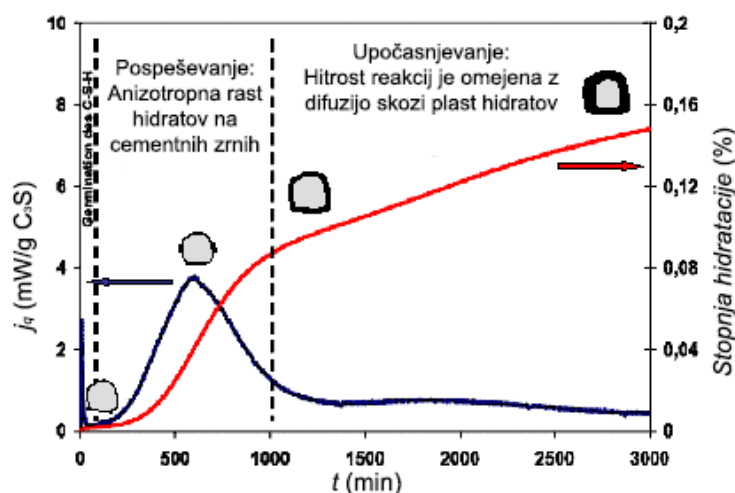
Hidratacijske reakcije pričnejo potekati takoj, ko cement zmešamo z vodo, in potekajo nekaj mesecev. Reakcije trajajo zelo dolgo, ker se na cementnih delcih takoj pričnejo pojavljati plasti hidratov. Reakcije so potem omejene z difuzijo reaktantov, ki počasi difundirajo do cementnega zrna.

Kinetiko hidratacije lahko preučujemo tudi s kalorimetrijo, ker so take kemijske reakcije eksotermne. Slika 7.1 prikazuje, kako se s hidratacijskimi reakcijami (reakcije s C_3S , ki je glavna suha faza v portlandskem cementu) sprošča temperatura v izotermnih pogojih. Opazimo lahko tri stopnje v procesu hidratacije [76].

- Prva stopnja (prvi eksotermni vrh). Ta vrh predstavlja več različnih termičnih efektov: močenje anhidridnih zrn, raztapljanje C_3S in rast prvih hidratov (C-S-H). Hitrost reakcij se nato zmanjša, predvsem zato, ker se hitrost raztapljanja C_3S zmanjša, poveča pa se koncentracija kalcijevega hidroksida. Z raztapljanjem C_3S se

poveča tudi koncentracija silicijevega oksida. Ravnotežje se podre, kar še dodatno upočasni raztapljanje C_3S .

- Obdobje hitrih kemijskih reakcij. To obdobje povezujemo s heterogeno nukleacijo C-S-H-ja na površini cementnih zrn in z anizotropno rastjo C-S-H-ja na površini C_3S . Hidratacija se od začetka odvija počasi, nato pa se pospeši, ker se površina, ki je primerna za rast kristalov, povečuje s časom.
- Obdobje počasne difuzije. Ko se rastoči hidrati povežejo med sabo na površju cementnih zrn, se kemijske reakcije upočasnijo, ker se površina, ki je primerna za rast kristalov, zmanjša. Ko je površje cementnih zrn popolnoma prekrito s produkti hidratacije, se hidratacija močno upočasni in poteka le še preko difuzije, ki poteka preko nove plasti, ki je zrasla na cementnih zrnih. Hitrost difuzije se zmanjšuje, debelina plasti na cementnih zrnih pa se povečuje.

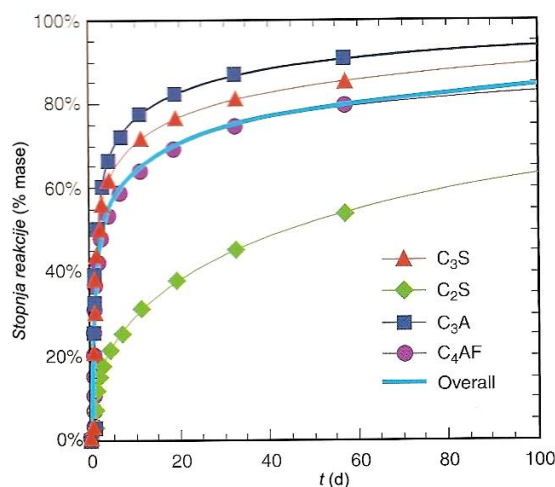


Slika 7.1: Evolucija toplotnega toka s časom, ki nastane s hidratacijo C_3S pri izotermnih pogojih (25 °C) v primerjavi s stopnjo hidratacije [76].

Anhidrirane cementne faze se hidratizirajo različno hitro, kot lahko vidimo na sliki 7.2.

- Hidratacija C_3S poteka hitro in močno vpliva na začetno strjevanje in zgodnjo trdnost.
- Hidratacija C_2S pa poteka počasneje in vpliva na trdnost po enem tednu ali več.
- C_3A velja za najbolj reaktiven hidrat v cementni mešanici, vendar pa ima le majhen vpliv na zgodnjo trdnost.
- C_4AF se prav tako hidratizira hitro, vendar ima le majhen vpliv na trdnost.

Na kinetiko strjevanja močno vpliva fazna sestava cementnega klinkerja ter porazdelitev velikosti cementnih delcev, relativna vlaga ter temperatura med strjevanjem. Tudi razmerje med vodo in cementom (v/c) igra veliko vlogo pri procesu hidratacije kakor tudi količina ter porazdelitev dodatkov [75, 76].

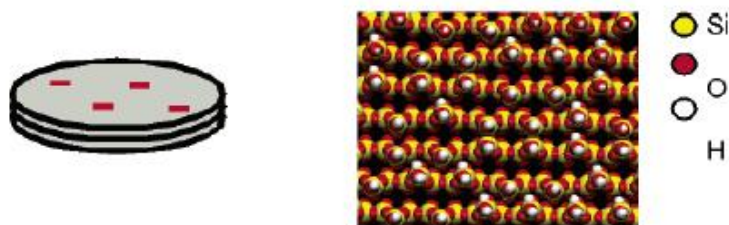


Slika 7.2: Relativna reaktivnost sestavin v cementu. Krivulja, ki je označena »overall«, vsebuje 55 % C_3S , 18 % C_2S , 10 % C_3A ter 8 % C_4AF (predstavlja običajen portlandski cement) [39].

A.5 Sestava produktov hidratacije

A.5.1 C-S-H gel

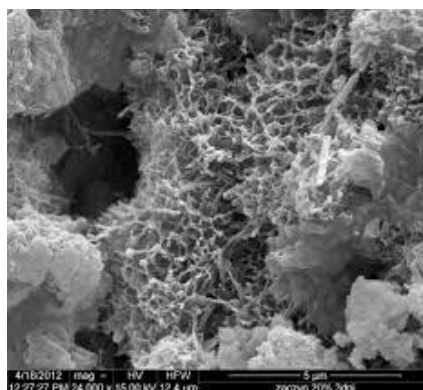
Za C-S-H gel je značilna slabo organizirana struktura dolgega reda. Sestavljena je iz mreže nanokristaliničnih lamel, ki običajno merijo $60 \text{ nm} \times 30 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$. Kristalografska ureditev teh lamelnih delcev je podobna strukturi 14 Å Tobermerita. C-S-H ima večplastno strukturo, plasti se med sabo razlikujejo po razmerju C/S, kar lahko razberemo iz slike 7.3. Vsaka plast je sestavljena iz psevdo-oktaedrične CaO plasti, ki se nahaja med dvema verigama silikatov. Silikatne verige tvorijo tri-verižno strukturo, kjer so silikatni dimeri povezani s premostitvenim tetraedrom, ki povezuje dve silanolni skupini. Kadar se tvori struktura z nizkim razmerjem C/S (npr. pod 1), takrat v srednji plasti niso prisotni kalcijevi ioni, temveč H^+ ioni prispevajo elektrostatično ravnotežje za vsak premostitveni tetraeder. Ko se razmerje C/S povečuje, pa silikatne verige postanejo nestabilne zaradi prisotnosti kalcijevih ionov, silikatni dimeri pa zamenjajo tri-verižno strukturo. Silikatni dimeri se povežejo s kalcijevimi ioni v tej ravnini ali s kalcijevim ionom ali protonom srednje plasti [77, 78].



Slika 7.3: (a) Shema lamelne strukture C-S-H gela. Vsaka plast C-S-H kristalita je sestavljena iz dveh ravnin kalcija, ki ju prekrivajo vzporedne silikatne verige. (b) Podrobna struktura površine tobermerita, ki naj bi bila podobna površini C-S-H gela. Vidimo lahko vzporedne silikatne verige, ki skupaj s silanolnimi skupinami ustvarjajo površinski naboj [79].

Površina C-S-H gela je ekstremno velika. Tako kemija površin igra pomembno vlogo, saj kontrolira interakcije med kationi, anioni, polielektroliti ter drugimi molekulami in je izvor kohezijskih sil med delci.

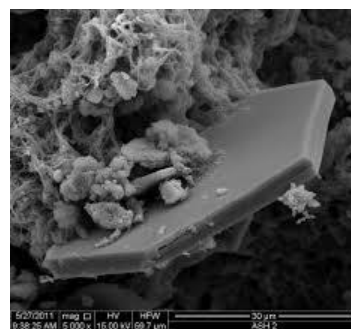
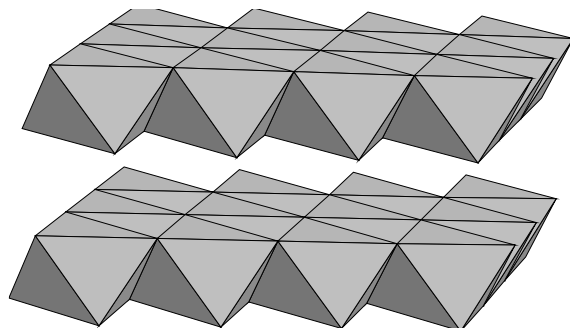
Morfologijo C-S-H gela lahko razčlenimo na 4 tipe (slika 7.6). Pri gelu tipa C-S-H I se tvorijo podolgovati ali vlaknasti delci, ki merijo nekaj mikrometrov in se pojavijo v zgodnjih časih. Tip gela C-S-H II vsebuje retikularno strukturo ali strukturo v obliki satja v kombinaciji s tipom I. Običajno se ne pojavi v pasti, bogati s C_3S ali C_2S , razen če uporabimo dodatke. Tip C-S-H III gela opazimo v strjenih cementnih pastah. Mikrostruktura je lahko iz sploščenih delcev ali neopredeljena. Tip C-S-H IV gela pa je produkt, ki nastaja pozno v hidratacijskem procesu. Gre za porozno strukturo, ki se pojavlja na mestih, ki so jih prvotno zasedala cementna zrna. Primer lahko vidimo na sliki 7.6.



Slika 7.4: Primer C-S-H gela [80].

A.5.2 Portlandit

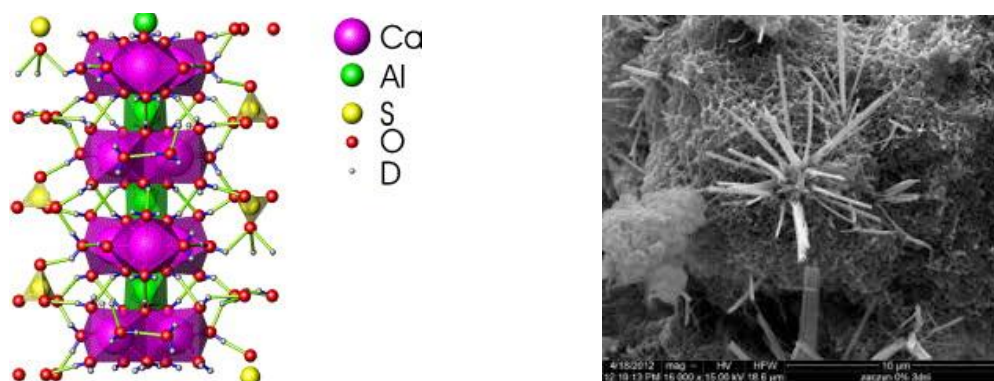
Portlanditova struktura je podobna strukturi brucita ($Mg(OH)_2$) in sestoji iz več plasti. Vsaka plast je sestavljena iz oktaedrov, ki si na robovih delijo $Ca(OH)_6$ (slika 7.7). Sile med ploskvami so šibke, vodikova vez pa zanemarljiva, to omogoča enostavno cepitev. Pri idealnih pogojih za kristalizacijo kristali portlandita prevzamejo obliko heksagonalnih plošč. To je najbolj topen hidrat, ki se ob stiku z vodo izpira tudi iz že strjenega portlandskega cementa [38].



Slika 7.5: Struktura portlandita [80].

A.5.3 Etringit

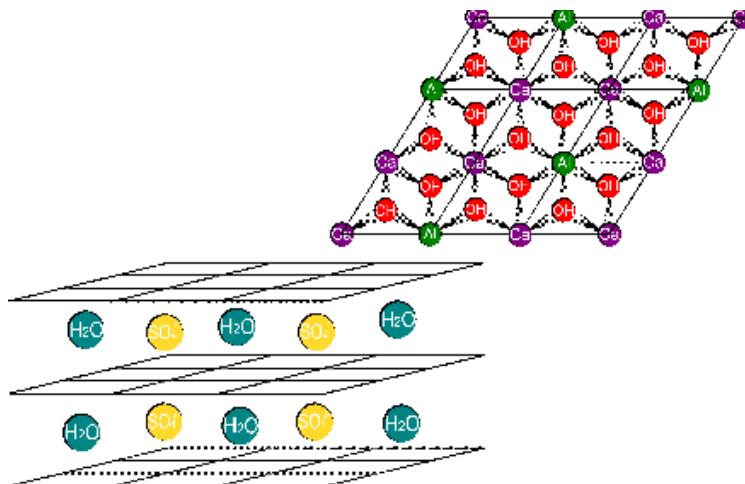
Etringit je faza tipa AF_t ($Al_2O_3 - Fe_2O_3 - tri$). Verige, ki imajo empirično formulo $[Ca_3(Al, Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]^{3+}$, so sestavljene iz oktaedrov $((Al, Fe)(OH)_6)$, ki se izmenjujejo s trikotnimi skupinami poliheidov CaO_8 , s katerimi si delijo OH^- ione. Vsak kalcijev atom je obdan s štirimi molekulami vode, katerih vodikovi atomi tvorijo skoraj cilindrično obliko verige. Na enoto formule s šestimi atomi kalcija najdemo 4 proste vezi. Tri zasedejo sulfati in eno po dve molekuli vode [38].



Slika 7.6: Projekcija kristala etringita vzdolž osi c prikazuje mrežo vodikovih vezi vzdolž centralnega stolpca kalcijevega in aluminijskega koordinacijskega poliedra na levi in SEM slika na desni [80, 81].

A.5.4 Kalcijev monosulfoaluminat hidrat

Kalcijev monosulfoaluminat hidrat je faza AF_m ($Al_2O_3 - Fe_2O_3 - mono$). Kristalizira v obliki trombocitov oziroma diskov. Tudi kalcijev monosulfoaluminat hidrat ima večslojno strukturo, ki izhaja iz strukture portlandita. En Ca^{2+} ion zamenjajo trije Al^{3+} . Presežek pozitivnega naboja povzroči, da je celotna mreža nabita pozitivno. Razmik med mrežami je veliko večji kot pri portlanditu, kar pripisujemo interkalaciji anionov, zaradi uravnavanja naboja. Za uravnoteženost naboja skrbijo sulfatni anioni v vmesnih plasteh. Manjši Al^{3+} ioni, ki so zdaj na mestu Ca^{2+} , deformirajo strukturo plasti, alternirajoči Ca^{2+} pa se premikajo v smeri stran od osrednje plasti. To omogoča usklajevanje kisikovih atomov vode, ki se nahajajo v vmesni plasti poleg svojih 6 OH^- ionov. Osrednja plast, skupaj z molekulami vode, ki je vezana na Ca^{2+} ione, ima sledečo sestavo, in sicer $[Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O]^+$. Posamezne strukture so zložene tako, da tvorijo oktaedrične votline, ki jih obdajajo tri H_2O molekule iz vsake sosednje plasti. Polovica omenjenih votlin vsebuje SO_4^{2-} anione, preostale pa molekule vode [81].

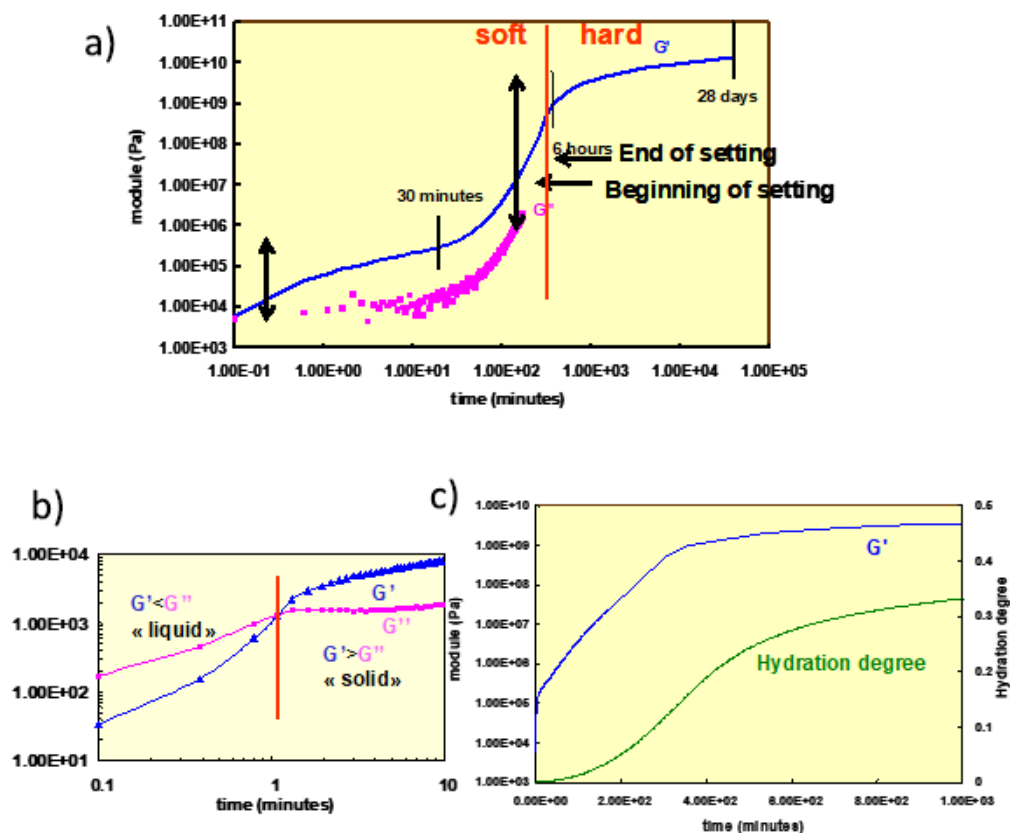


Slika 7.7: Struktura kalcijevega monosulfoaluminat hidrata. Zeleni krogci predstavljajo aluminij, rdeči OH, vijoličasti kalcij, turkizni vodo in rumeni SO_4 .

A.6 Pričetek kohezije cementnih past

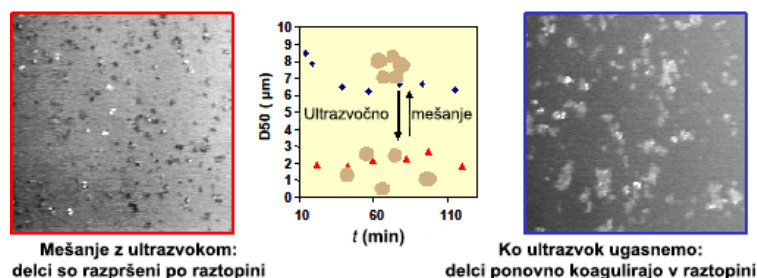
Proces, ko cementna pasta pridobiva na moči, imenujemo strjevanje. Strjevanje pogosto zamenjujemo z vezanjem cementa. Čeprav ta dva procesa potekata tudi sočasno, nista enaka. Pri vezavi cement izgublja plastičnost oziroma gre za prehod med tekočim in trdnim agregatnim stanjem. Pri strjevanju gre za razvoj mehanskih karakteristik. Hitrost vezanja cementa je neodvisna od hitrosti strjevanja cementa. Hitro-strjevalni cementi imajo lahko čas vezanja podoben tistim, ki veljajo za običajen portlandski cement. Celoten prehod med fizikalno mehanskimi spremembami v strukturi materialov s cementnim vezivom od vezanja do strjevanja pa se imenuje hidratacija. Gre za nepovratno eksotermno kemijsko reakcijo med cementnimi zrni in vodo. Med hidratacijo se na osnovi razvoja trdne faze, ki jo sestavljajo hidratacijski produkti ter faze por, oblikuje heterogena mikrostruktura materialov s cementnim vezivom z visoko tlačno trdnostjo. Hidratacija cementa lahko traja več let, vse dokler sta na voljo nehidratiziran cement in voda. Materiali s cementnim vezivom pridobivajo na trdnosti do 28 dni oziroma kot piše na tehničnih listih cementa.

Vezava cementne paste je pogosto pripisana perkolacijskemu prehodu zaradi rasti hidratov, ki povezujejo nehidratizirana cementna zrna. Vendar pa natančen pregled elastičnih lastnosti cemente paste in odstotka hidratacije po mešanju z vodo pokažeta, da temu ni tako. Prehod se pojavi v prvih parih minutah po mešanju z vodo, ko cementna zrna še niso hidratizirana. Takoj po mešanju je viskozni modul mešanice večji kot njen elastični modul, kar je značilno za tekočine. Elastični modul se prične hitro povečevati in že po 2 minutah po mešanju z vodo preseže viskozni modul – značilno za trdne materiale (slika 7.10) [83].



Slika 7.8: Razvoj elastičnega (G') in viskozne (G'') modula C_3S paste od začetka mešanja do starosti 28 dni [82]. (a) Splošen razvoj s časom, (b) prehod iz stanja, ki je podobno tekočemu, do stanja, ki je podobno trdnemu, v prvih nekaj minutah po mešanju. (c) Drugo povečanje elastičnega modula se pojavi sočasno z močnim povečanjem stopnje hidratacije.

Značaj trdnih materialov je prisoten zaradi krhke mreže povezanih nehidratiziranih cementnih zrn, ki se tvori zaradi šibkih privlačnih sil. Te sile lahko v razredčeni mešanici opazimo relativno enostavno [85, 86]. Cementni delci so razpršeni v raztopini apna, ki jo nežno mešamo. Po nekaj minutah vzorec analiziramo z optičnim mikroskopom ter lasersko granulometrijo (slika 7.11). Povprečna velikost zrna je $7\ \mu\text{m}$, kar ustreza velikosti aglomeriranih zrn pri eksperimentalnih pogojih. Z uporabo ultrazvoka se povprečna velikost zrn zmanjša na $2\ \mu\text{m}$, kar ustreza velikosti posameznih zrn. Ko ultrazvok ugasnemo, se aglomerati ponovno pojavijo.



Slika 7.9: Granulometrične meritve agregacije-desagregacije cementnih zrn v suspenziji. Slike, ki so bile narejene z optično mikroskopijo, kažejo, da je pojav reverzibilen [85, 86].

Mreža, ki se razvije nekaj minut po mešanju, progresivno pridobiva na trdoti, hkrati pa nastaja vedno več C-S-H delcev (na sliki 7.10 lahko opazimo sekundarno povečanje elastičnega modula, sočasno se poveča tudi stopnja hidratizacije). Opaženo je bilo, da so površinske sile kratkega dosega v začetnih točkah tvorjenja mrež oz. zrn enake kot sile v začetni fazi strjevanja prek C-S-H delcev [84]. Trdnostni modul se poveča na račun rasti C-S-H gela, ki se pojavi na cementnih delcih, saj je njegova specifična površina zelo velika zaradi nanometerske lamelarne strukture (lamelle posameznih delcev se med sabo prepletajo). Za prepoznavanje sil, ki so prisotne pri razvoju cemente paste, so bili razviti teoretični in praktični modeli. Tipična cementna pasta ima zelo visok pH , C-S-H delci pa postanejo močno negativno nabiti zaradi kislo-bazičnega karakterja končnih silanolnih skupin površinskega silikatnega tetraedra ($-\text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O}^- + \text{H}^+$). Negativen površinski naboj je uravnotežen predvsem z dvovalentnimi kalcijevimi kationi v raztopini. Agregacija negativno nabitih delcev C-S-H gela zagotavlja kohezijo končnega materiala. Vodijo jo privlačne ionsko-ionske korelacije, ki prično prevladovati v prisotnosti kalcijevih kationov, in visoke gostote površinskega naboja delcev [87, 88]. Vidimo lahko, da je kohezija cementa zelo robusten proces pod pogojem, da je gostota površinskega naboja delcev in/ali koncentracija Ca^{2+} ionov visoka.

Dodatek C

Lastnosti strjene cementne paste

A.7 Strjena cementna pasta kot intrinzičen porozen material

Ko portlandski cement reagira z vodo, se sistemu (cement + voda) zmanjša volumen. Ta pojav je prvi opisal Le Chatelier leta 1900 in se glasi: »Produkti hidratacije zavzamejo manjšo prostornino kot surovine za pripravo.« Po popolni hidrataciji bi se prostornina morala zmanjšati za približno 7 ali 8 % v primerjavi z začetno prostornino paste. Preden se pasta zveže, lahko zmanjšanje notranje prostornine primerjamo z zmanjšanjem prostornine celotnega sistema. Po vezavi se sistem upira deformaciji. Pride do kemijskega krčenja in v cementni pasti se pojavijo pore. Cementna pasta je tako porozen material [89]. V strjeni cementni pasti ločimo med dvema večjima družinama por: kapilarne pore ter pore v gelu. Kapilarne pore so velikosti od 2 nm do 5 μm , pore v gelu pa med 0,5 nm do 10 nm. Družin ne ločimo po velikosti, temveč po izvoru. Prostori, ki so na začetku napolnjeni z vodo, so v strjeni pasti medsebojno povezani kot pore ali kot medsebojno povezane C-S-H pore in jim pravimo kapilarne pore. Kapilarna poroznost je odvisna od začetnega razmerja med vodo in cementom (v/c), finosti mletega nehidriranega cementa ter količine hidratiziranega cementa (starosti vzorca ter kemijske sestave uporabljenega cementa).

C-S-H gel je glavna komponenta cementne paste. Njegova sestava je slojevita ali amorfno koloidna, pore pa so velikosti nekaj nm. Ta poroznost je skoraj neodvisna od začetnega razmerja med vodo in cementom (v/c), je pa odvisna od kemijske sestave cementa.

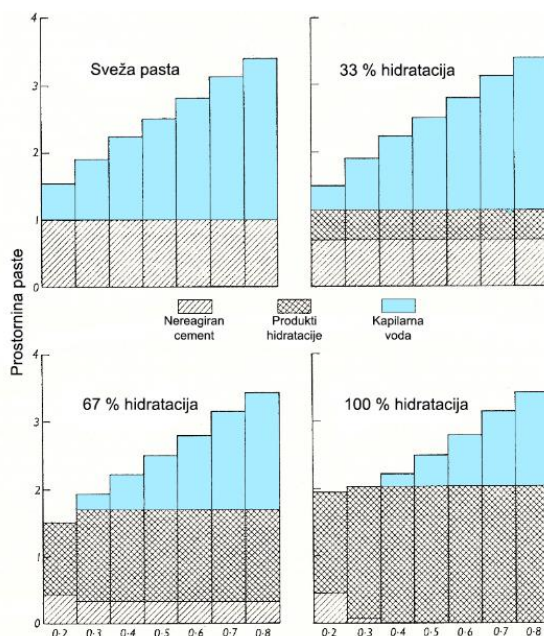
Zrak, ki je ujet v strukturo, prispeva k makroporoznosti (zračni mehurčki). Te pore so večje od 5 μm [38, 39].

A.8 Voda v strjeni cementni pasti

V cementnih materialih voda nastopa v različnih oblikah. Prosta voda je voda, ki ni reagirala s cementom. Vezana voda je kemijsko vezana v trdnih fazah ali adsorbirana na površini trdnih delcev. Razlikovanje med kemijsko vezano in adsorbirano vodo na površini delcev je zahtevno. Tako je Powers med letoma 1948 in 1949 pristopil drugače ter pričel razlikovati med hlapljivo in nehlapljivo vodo. Nehlapljiva voda je tista, ki v vzorcu ostane tudi po procesu sušenja, pri katerem odstranimo vso prosto vodo. Proces sušenja poteka pri 105 °C. Prvotno je bila hlapljiva voda le prosta voda, nato pa so ugotovili, da se v procesu sušenja pri 105 °C izgubi tudi nekaj vezane vode. To pomeni, da je vsa nehlapljiva voda vezana voda, vsa vezana voda pa ni nehlapljiva.

Voda je bistvenega pomena, da hidratacijske reakcije stečejo. Če želimo narediti bolj tekoče mešanice, potem uporabimo višja razmerja med vodo in cementom, in sicer višje od 0,4 (brez uporabe superplastifikatorja). S kemijskega vidika za popolno hidratizacijo cementa potrebujemo razmerje med vodo in cementom približno 0,38 (po modelu Powersa in Brownyarda) [90] (slika 8.1), vrednost pa je nižja od tiste za spodnjo mejo tekočih mešanic. Voda, ki se ne porabi pri procesu hidratacije, ostane v kapilarnih porah. To raztopino lahko izrazimo s pomočjo visokega tlaka. Cement vsebuje le majhne količine Na_2O in K_2O (približno 0,5 do 1,0 utežnih procentov), vendar pa koncentracija alkalij (NaOH in KOH) v porah močno vpliva na alkalnost te raztopine. pH tekočine v pori pogosto preseže pH nasičene raztopine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\approx 12,5$ pri 20°C), in sicer je njen pH med 13 in 14. Točna vrednost pH raztopine je odvisna od vsebnosti alkalijevih kovin v cementu in razmerja med vodo in cementom. Na visoko pH vrednost hitro vpliva koncentracija hidroksila, saj močno zmanjša topnost kalcija. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v trdni obliki uravna pH na 12,5, če se alkalije izločijo [91].

Voda, ki se ne porabi v procesu hidratacije, poveča sposobnost prehajanja cementne paste, poveča pa tudi kapilarno poroznost. Povečana poroznost močno zmanjša končno mehansko trdnost in poveča permeabilnost in zmožnost difuzije. Kadar se pojavi potreba po visoki trdnosti končnega materiala in nizki permeabilnosti, je treba zmanjšati razmerje med vodo in cementom na minimum, vendar v skladu z drugimi zahtevami. V določenih primerih se pojavi potreba po pasti z večjo sposobnostjo prehajanja. V takih primerih se razmerje med vodo in cementom poveča na maksimum. Zgornja meja razmerja med vodo in cementom je omejena s sposobnostjo vezanja ter slabo mehansko trdnostjo. S povečanjem razmerja v/c se pojavi problem povečane segregacije in pojavi se potreba po dodajanju gelirnih dodatkov, ki zavirajo sedimentacijo cementnih delcev. V praksi se zgodi, da tudi malte, ki so v osnovi dobro zmešane, segregirajo v nekaj urah po mešanju. Ta pojav je znan kot izcejanje vode. Izcejanje vode je lahko le prehodnega značaja. V takem primeru ne opazimo dolgoročnih problemov s homogenostjo materiala, med tem ko trajno izcejanje ni zaželeno.



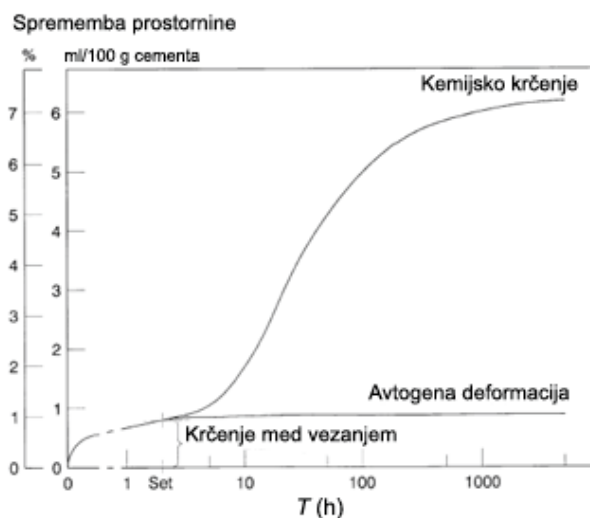
Slika 8.1: Sestava cementnih past v različnih stopnjah hidratizacije [38].

A.9 Sprememba prostornine v materialih na osnovi cementa

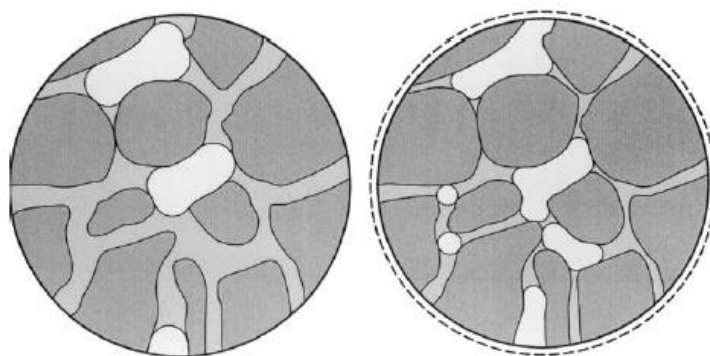
V začetni fazi sušenja se cementnim pastam prostornina poveča. Majhno zmanjšanje prostornine v kontroliranem okolju (zaprto okolje – ne pride do izparevanja vode) pa imenujemo tudi avtogeno krčenje. Nasičeni pasti se prostornina zmanjša, ko se posuši. Ta pojav imenujemo krčenje med sušenjem.

A.9.1 Vezanje cementa in avtogeno krčenje

Predstavljajmo si cementno pasto v kontroliranem okolju, kjer voda ne izpareva in se ne izmenjuje med cementnim materialom ter okolico pri izotermnih pogojih. Na začetku, dokler je cementna pasta še v tekočem agregatnem stanju, lahko kemijsko krčenje opazimo na celotnem vzorcu. Imenujemo ga vezavno krčenje. Ko se cement zveže (vzpostavi trdno mrežo), se volumen preneha spreminjati in v mikrostrukturi cementne paste se prično pojavljati prazne kapilarne pore (slika 8.2 in slika 8.3). Najprej se izpraznijo velike pore, nato sledijo manjše. Voda in zrak v porah inducirata avtogeno krčenje cementne paste in pri določenih pogojih se lahko pojavijo razpoke, če je natezna sila materiala presežena. Stopnja avtogenega stresa je odvisna od velikosti por, ki se praznijo. Manjši kot je premer pore, večji je avtogeni stres. Zato ima začetna porazdelitev velikosti por po cementni pasti velik vpliv na ta proces kot tudi količina vode v materialu. Nižje kot je razmerje med vodo in cementom, manjši so radiji praznih por, krčenje pa večje.



Slika 8.2: Shematski prikaz spremembe prostornine cementne paste v kontroliranem okolju. Preden se cement zveže, sta kemijsko krčenje ter avtogena deformacija lahko identična. Zmanjšanje prostornine v času vezave cementa znaša približno 1 %. Ko se cement že zveže, pa je lahko kemijsko zmanjšanje prostornine tudi do 50-krat večje kot avtogene deformacije na celotni prostornini [92].



Slika 8.3: Shema prečnega prereza hidratizirane cementne paste. Na levi vidimo majhno stopnjo hidratizacije, na desni pa visoko. Trdna snov (produkti hidratacije, nehidratizirana cementna zrna) je temno sive barve, pore so svetlo sive, prazne pore pa bele barve. Slika predstavlja posledice hidratacijskega procesa:

- zmanjšanje količine vode v porah, ker se le-ta porablja pri hidratacijskih reakcijah,
- povečanje količine trdne faze,
- preoblikovanje strukture por,
- pojav praznih por zaradi kemijskega krčenja prostornine,
- radij meniskusa v porah se poveča ter
- celoten vzorec se skrči zaradi povečane natezne napetosti v vodi v porah – avtogeno zmanjšanje prostornine [92].

A.9.2 Širitev strukture

Avtogeno krčenje prostornine vzorca tekmuje z lokalno širitvijo, ki jo inducira rast kristalov portlandita in etringita. To širitev opazimo, kadar cementno pasto uporabimo v vodi in avtogeno krčenje ni možno [39].

A.9.3 Krčenje med sušenjem

Cementna pasta se skrči, kadar se suši v suhem okolju (krčenje med sušenjem). Hlapenje proste vode poveča kapilarni stres [39].

A.9.4 Sprememba prostornine pri eksotermni reakciji

Ko cement in vodo zmešamo, med njima začno potekati eksotermne kemijske reakcije. Na ta pojav moramo biti pozorni še posebno, kadar postavljamo velike objekte na osnovi cementa (npr. gradnja jezov). Temperatura večjih objektov se lahko med strjevanjem dvigne tudi za 50 °C nad temperaturo začetne mešanice. Tako visoko temperaturo lahko beležimo na daljši časovni skali. Zaradi visoke temperature se lahko prostornina objekta poveča, nato pa ponovno zmanjša, ko se objekt prične ohlajati. Zaradi krčenja v tej fazi se lahko pojavijo težke poškodbe konstrukcije v obliki razpok, predvsem v večjih objektih [39].

A.10 Trajnost materialov

Pri proizvodnji cementa porabimo ogromne količine neobnovljivih surovin (mineralov in fosilnih goriv). Ta industrija proizvede 5 % svetovnega CO₂. 60 odstotkov emisij se

proizvede pri transformaciji surovin pri visokih temperaturah (dekarbonizacija apnenca) ter 40 odstotkov pri segrevanju cementnih peči na 1500 °C. Zaradi velikega onesnaževanja okolja s CO₂ znanstveniki iščejo nove načine za pridelavo cementa. Raziskave potekajo predvsem na sledečih področjih:

- uporaba alternativnih goriv, ki jih pridobivamo iz odpadkov ali stranskih produktov kmetijstva in industrije (kavne luščine, riževe luščine, luščine orehov palme, odpadna plastika ...),
- zmanjševanje količine cementnega klinkerja v cementu z uporabo dodatkov naravnega (apnenec ali pucolanski kamen) ali industrijskega izvora (žlindra iz plavžev ter filtrski pepel iz termoelektrarn),
- izboljšanje procesa pridelave cementa (mletje klinkerja ...),
- razvoj nizkoenergijskih veziv. Kalcijev sulfoaluminatni cementi so zanimivi, ker za pripravo takega klinkerja potrebujemo precej nižje temperature (1200 °C, kar je 200–250 °C manj kot za pripravo običajnega portlandskega cementa). Tak klinker je relativno krhek in se lahko melje. Industrijske odpadke lahko uporabljamo kot surovine za pripravo klinkerja. Pod kontroliranimi pogoji in z dodatkom gipsa hidratacija CSA dosega sprejemljive čase vezanja in dobro trdnost [93].

A.11 Uporaba dodatkov za izboljšanje lastnosti materialov na osnovi cementa

A.11.1 Beton visoke trajnosti

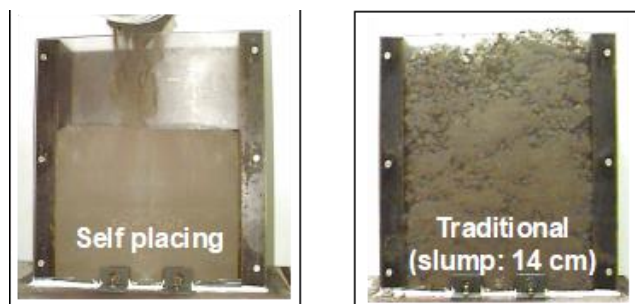
Beton visoke kakovosti pripravimo tako, da mu čim bolj zmanjšamo poroznost. To naredimo tako, da mešanici dodamo superplastifikatorje, znižamo razmerje med vodo in cementom ($v/c = 0,2\text{--}0,3$) ter uporabimo fino zmleti kremenčev pesek in ultra fino mikrosiliko, ki zapolnita prazen prostor med večjimi zrni.

Plastifikatorji so narejeni iz lingosulfonatov, ki so stranski produkt v industriji izdelave papirja (sulfoniran naftalenski kondenzat ali sulfoniran melamin formaldehid). Danes poznamo tudi plastifikatorje, ki temeljijo na polikarboksilnih estrih. Plastifikatorji razpršijo cementne delce po mešanici, ki se tako ne sprimejo v večje skupke. Posledično je več cementnih zrn na voljo za hidratacijo. Ker so cementni delci lepo razpršeni po mešanici, je potreba po količini vode za hidratacijo manjša kot takrat, ko beton pripravljamo brez plastifikatorjev.

Betoni, ki so narejeni iz zelo reaktivnih praškastih materialov, so ultra visoke kakovosti, ki jih je prvo patentiralo francosko podjetje Bouygues leta 1994. Zanje je značilna zelo visoka trdnost in izredno nizka poroznost. Te lastnosti dosežemo z uporabo fino mletih surovin. Velikost delcev je med 0,002 in 300 µm. Z optimizacijo porazdelitve delcev po mešanici po velikosti dobimo čim bolj homogeno zmes. Objekte lahko toplotno obdelujemo po tem, ko se je cement že zvezal, da izboljšamo mikrostrukturo. Dodamo lahko jeklena in sintetična vlakna, ki predstavljajo do 2 % celotne prostornine. Uporabimo lahko tudi superplastifikatorje, da zmanjšamo razmerje med vodo in cementom (0,2–0,3), s tem pa izboljšamo reologijo paste. Tlačna trdnost visoko trajnega betona je običajno okrog 200 MPa, v ekstremnih primerih pa lahko doseže tudi 800 MPa. Duktilnost se močno izboljša z uporabo vlaken. Zaradi nizke poroznosti pa je zelo odporen na abrazijo, vremenske pojave, onesnaženje (kisel dež ...) ter mehanske poškodbe [26].

A.11.2 Samorazlivni beton

Posebni samorazlivni betoni so zelo tekoči in se s pomočjo gravitacije razlijejo, tako da vibriranje ni potrebno. Dizajnirani so na tak način, da jih lahko natočimo v vodotesne kalupe. Primerni so za prekrivanje jeklenih armatur, njihova površina pa je gladka (slika 8.4).

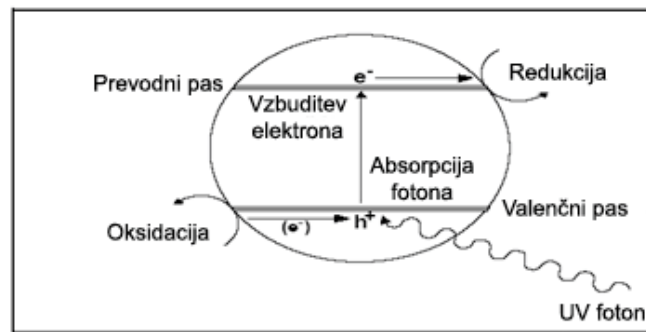


Slika 8.4: Samorazlivni beton na levi in običajen beton na desni strani.

Tehnologija samorazlivnega betona je bila razvita na Japonskem v osemdesetih letih dvajsetega stoletja. Samorazlivni beton vsebuje več fino mletih materialov, kot so apnenčasto polnilo in filtrski pepel, brez da bi pri tem spremenili razmerje med vodo in cementom. Da zagotovimo ravnotežje med deformabilnostjo in stabilnostjo, moramo porabiti veliko količino materialov, katerih delci so manjši kot $160\ \mu\text{m}$, in sicer med 520 in $560\ \text{kg/m}^3$. Uporabimo tudi tehnološko zelo dovršene superplastifikatorje ali reduktorje vode na osnovi polikarboksilatnih etrov, da jim povečamo elastičnost. Samorazlivni betoni so zelo občutljivi na fluktuacije količine vode, zato uporabimo tudi stabilizatorje na osnovi polisaharidov. Če so samorazlivni betoni dobro dizajnirani, je njihova končna trdnost in trajnost podobna običajnim betonom.

A.11.3 Fotokatalitski materiali na osnovi cementa

Fotokatalitske materiale so razvili v podjetju Italcementi v Italiji (TXActive™). Majhne delce TiO_2 (anatazni polimorf) so vgradili v malte in betone. Tak polprevodnik pri normalnih pogojih absorbira UV svetlobo, ki ima energijo enako ali večjo, kot je energija njegovega prepovedanega pasu. S tem vzbudi nosilce naboja, elektrone (e^-) in vrzeli (h^+) (slika 8.6). Čeprav se nosilci naboja dokaj hitro rekombinirajo, se nekaterim uspe prebiti na površino. Vrzeli povzročijo oksidacijo adsorbiranih organskih molekul, med tem pa prosti elektroni, skupaj s kisikom iz atmosfere, tvorijo superoksidne radikale, ki hitro napadejo bližnje organske molekule. Temu rečemo čiščenje površine (organske molekule se pretvorijo v ogljikov dioksid in vodo, hkrati pa pri sobni temperaturi in prisotnosti sončne svetlobe, ki vsebuje tudi UV spekter, poteka oksidacija NO_x in SO_x v NO_3^- in SO_4^{2-}). Na površini želimo čim več TiO_2 , brez da bi ga preveč izgubili zaradi abrazije in vremenskih pojavov. Taki novi materiali nam pomagajo pri preprečevanju poškodb betonskih objektov zaradi onesnaženega zraka v urbanem okolju. Uporabimo jih lahko na primer, da ohranimo estetiko površin betonskih izdelkov.

Slika 8.5: Shema fotokatalitskega procesa TiO_2 [94].

Literatura

- [1] L. Binda, G. Baronio, C. Tiraboschi, Repair of brick masonries by injection of grouts: experimental research. *J. Struct. Eng. (Madras)* 20 (1993) 29–44.
- [2] B. Biçer-Simsir, I. Griffin, B.N.D. Palazzo-Bertholon, L. Rainer. Lime-based injection grouts for the conservation of architectural surfaces. *Reviews in Conservation* 10 (2009) 3–17.
- [3] A. Kalagri, A. Miltiadou-Fezans, E. Vintzileou. Design and evaluation of hydraulic lime grouts for the strengthening of stone masonry historic structures. *Mater. Struct.* 43 (2010) 1135–46.
- [4] L. C. Azeiteiro, A. Velosa, H. Paiva, P.Q. Mantas, V.M. Ferreira, R. Veiga. Development of grouts for consolidation of old renders. *Constr. Build. Mater.* 50 (2014) 352–60.
- [5] F. Jorne, F. M. A. Henriques, L.G. Baltazar. Influence of superplasticizer, temperature, resting time and injection pressure on hydraulic lime grout injectability. Correlation analysis between fresh grout parameters and grout injectability. *J. Build. Eng.* 4 (2015) 140–51.
- [6] A. Padovnik, F. Piqué, A. Jornet, V. Bokan-Bosiljkov. Injection grouts for the re-attachment of architectural surfaces with historic value – Measures to improve the properties of hydrated lime grouts in Slovenia. *Int. J. Archit. Herit.* 10 (2016) 993.
- [7] M. Uranjek, V. Bosiljkov, R. Žarnić, V. Bokan-Bosiljkov. Lime based grouts for strengthening of historical masonry buildings in Slovenia. In: J. Valek, J. J. Hughes, C.J.W.P Groot (Eds.), *Historic Mortars: Characterisation, Assessment and Repair*, RILEM Bookseries, ISSN 2211-0844, Vol. 7 (Springer Netherlands, Dordrecht, 2012) 393-409.
- [8] M. Uranjek, V. Bosiljkov, R. Žarnić, V. Bokan-Bosiljkov. In situ tests and seismic assessment of a stone-masonry building. *Mater. Struct.* 45 (2012) 861-879.
- [9] M. Collepardi. Degradation and restoration of masonry walls of historical buildings. *Mater. Struct.* 23 (1990) 81-102.
- [10] A. Vavričuk, V. Bokan-Bosiljkov, S. Kramar, The influence of metakaolin on the properties of natural hydraulic lime-based grouts for historic masonry repair, *Constr. Build. Mater.* 172 (2018) 706–716.
- [11] E. Vintzileou, Three-leaf masonry in compression, before and after grouting: A review of literature, *Int. J. Archit. Herit.* 5 (2011) 513–538.

- [12] E. Vintzileou, A. Miltiadou-Fezans, Mechanical properties of three-leaf stone masonry grouted with ternary or hydraulic lime-based grouts, *Eng. Struct.* 30 (2008) 2265–2276
- [13] B. Silva, A.E. Pigouni, M.R. Valluzzi, C. Modena, Calibration of analytical formulations predicting compressive strength in consolidated three-leaf masonry walls. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.044>.
- [14] M. Uranjek, Degradation and sustainable renovation of heritage buildings envelope. Doctoral dissertation, University of Ljubljana (2011), 261 p. (in Slovenian).
- [15] M. Uranjek, R. Žarnić, V. Bokan-Bosiljkov, V. Bosiljkov. In: *Proc. of the 8th International Masonry Conference*, Dresden, Germany (2010) 1055-1064.
- [16] A. Henry, Hot-mixed mortars: the new lime revival, *Context* 154 (2018) 30–33.
- [17] M. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete – Microstructure, Properties and Materials*, 3rd Ed., McGraw-Hill Education, New York, (2006) 37, Figs. 2-10.
- [18] A. Sepulcre-Aguilar, F. Hernández-Olivares, Assessment of phase formation in lime-based mortars with added metakaolin, Portland cement and sepiolite, for grouting of historic masonry, *Cement Concrete Res.* 40 (2010) 66–76.
- [19] A. Klagri, A. Miltiadou-Fezans, E. Vintzileou, Design and evaluation of hydraulic lime grouts for the strengthening of stone masonry historic structures, *Materials and Structures* 43 (2010) 1135-1146.
- [20] F. Van Rickstal, PhD Thesis, Dept. of Civil Engineering, Leuven (2000).
- [21] L. Binda et Al., Strengthening of masonries by injection technique, 6th North American Masonry Conference, pp 1-14, Philadelphia (1993).
- [22] D. Penazzi, MR. Valluzzi, A. Saisi, L. Binda, C. Modena. Repair and strengthening of historic masonry buildings in seismic areas. In: *Int. Congr. »More than Two Thousand Years in the History of Arhitecture Safeguarding the Structure of our Arhitectural Heritage*, Betlehem, Palestine, 2, Sec. 5 (2001) 1-6.
- [23] M. Uranjek. Problems in case of grout injection of heritage buildings walls (in Slovenian). M. Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana (2008). Faculty of civil engineering and geodesy, Ljubljana, p. 164.
- [24] M. Uranjek, R. Žarnić, V. Bosiljkov, Strengthening of heritage buildings by means of grout injection – problems and solutions.
- [25] L. Černilogar, Dodatki za beton: plastifikatorji, superplastifikatorji, hiperplastifikatorji, *Gradbenik* (2011) 100 – 103.
- [26] F. Kavčič, Z. Cotič, D. Prebil, A. Ipavec, V. Jereb, V. Bokan-Bosiljkov, A. Šajna, *Priročnik za beton, Načrtovanje in proizvodnja betona*, Ljubljana, Slovenija, (2018).
- [27] P. Carballosaa, J. L. García Calvoa, D. Revueltaa, J. J. Sánchezb, J. P. Gutiérreza, Influence of cement and expansive additive types in the performance of self-stressing and self-compacting concretes for structural elements, *Construction and Building Materials* 93 (2015) 223-229.
- [28] P. Mora, L. Mora, P. Philippot, *Conservation of wall paintings*. London, Butterworths: p. 10 – 16, 165–216 (1984) 236–243.

- [29] A. Padovnik, Utrjevanje odstopajočih plasti ometov stenske poslikave z nekonstrukcijskim injektiranjem, Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, 2016.
- [30] M. Matteini, An assessment of Florentine methods of wall painting conservation based on the use of mineral treatments. V: CATHER, S. (ur.). The conservation of wall paintings: Proceedings of a Symposium Organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London, 13–16 July 1987. Singapore, Tien Wah Presss, p. 137–147.
- [31] A. E. Charola, Salts in the Deterioration of Porous Materials: An Overview. *Journal of the American Institute for Conservation*, 39 (2000) 327–342.
- [32] G. Vindišar, Primerjalna analiza eksperimentalnih metod za zaznavanje vlage v zidanih zgradbah. Magistrska naloga. Ljubljana (2004) 173.
- [33] A. Arnold, K. Zehnder, Monitoring wall paintings affected by soluble salts. V: CATHER, S. (ur.). The conservation of wall paintings: Proceedings of a Symposium Organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London, 13–16 July 1987. Singapore, Tien Wah Presss, 103–137.
- [34] G. Torracca, Lectures on material science for architectural conservation, Los Angeles, Getty Conservation Institute, 72-95.
getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/torraca.pdf
(Pridobljeno 10. 1. 2020).
- [35] O. P. Agrawal, R. Pathak, Examination and conservation of wall paintings: a manual. New Delhi, Sundeep Prakashan (2001) 43–70.
- [36] W. R. Alexander, Natural Cements: How Can They Help Us Safely Dispose of Radioactive Waste?, *Radwaste Magazine* 2 (1995) 69-69.
- [37] F. Newby, Early Reinforced Concrete, *Studies in the History of Civil Engineering*, Routledge, 2016.
- [38] P. Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th reprint, Elsevier, 2003.
- [39] H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, Thomas Telford Ed., 2nd Edition, London, UK (1997).
- [40] S. H. Kosmatka, B. Kerkhoff, W. C. Panarese, N. F. McLeod, R. J. MacGrath, Design and Control of Concrete Mixtures, Cement Association of Canada, 7th Ed, Ottawa, Ontario, Canada (2002).
- [41] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Third Enlarged and Updated Edition, Springer, Berlin (1996).
- [42] J. Dolinšek, P. Koželj, Spektroskopija trdne snovi, povzetek predavanj, (2013)
- [43] M. H. Levitt, Spin dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance, Second Edition, The University of Southampton, Chichester, UK (2008).
- [44] A. Gradišek, PhD Thesis, University of Ljubljana, Faculty of mathematics and physics, Ljubljana (2012).
- [45] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Science Publications (2004)
- [46] J. Dolinšek, Methods in Experimental Condensed Matter Physics, Lectures Notes, Neobjavljeno delo (2013/2014).

- [47] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavaliy, *Fundamentals of Powder diffraction and structural characterization of materials* (Springer, Berlin, Germany, 2003).
- [48] <https://wiki.anton-paar.com/wp-content/uploads/Schematic-representation-of-the-Bragg-equation.png>. Pridobljeno 10. 4. 2020.
- [49] S. Abedi, M. Slim, R. Hofmann, T. Bryndzia, F.-J. Ulm, Nanochemo-mechanical signature of organic-rich shales: A coupled indentation-EDX analysis, *Acta Geotechnica*, Vol. 11, Issue 3 (2016) 559–572.
- [50] J. Luzar, A. Padovnik, P. Štukovnik, M. Marinšek, Z. Jagličić, V. Bokan-Bosiljkov, J. Dolinšek, NMR spectroscopy-supported design and properties of air lime-white cement injection grouts for strengthening of historical masonry buildings, *Construction & Building Materials*, 250 (2020) 118937.
- [51] European Committee for Standardization, EN 459-1: Building lime - Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria, CEN (2015) 56.
- [52] European Committee for Standardization, EN 197-1: Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, CEN (2011) 56.
- [53] European Committee for Standardization, EN 445: Grout for prestressing tendons – Test methods, CEN (2007) 16.
- [54] B. Biçer-Sımsır, H.L. Rainer, Evaluation of lime-based hydraulic injection grouts for the conservation of architectural surfaces: A manual of laboratory and field test methods, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, (2013). http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/evaluation_grouts
- [55] European Committee for Standardization, EN 196-1: Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength, CEN (2016) 38.
- [56] European Committee for Standardization, EN 196-3: Methods of testing cement - Part 3: Determination of setting times and soundness, CEN (2016) 18.
- [57] European Committee for Standardization, EN 1015-6: Methods of test for mortar for masonry - Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar, CEN (1998) 8.
- [58] European Committee for Standardization, prEN 1015-8: Methods of test for mortar for masonry -Part 8. Determination of water retentivity of fresh mortar, CEN (1999) 8.
- [59] S. Philippot, J.P. Korb, D. Petit, H. Zanni. Analysis of microporosity and setting of reactive powder concrete by proton nuclear relaxation. *Magn. Reson. Imaging* 16 (1998) 515-9.
- [60] C. L. Lawson, R. J. Hanson. *Solving Least Square Problems* (Prentice Hall, New Jersey, 1974).
- [61] S. W. Provencher. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comput. Phys. Commun.* 27 (1982) 213–227.
- [62] P. F. Faure, S. Rodts. Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes. *Magn. Reson. Imaging* 26 (2008) 1183–1196.

- [63] K. P. Whittall, A.L. MacKay. Quantitative interpretation of NMR relaxation data. *J. Magn. Reson.* 84 (1989) 134–152.
- [64] R. J. S. Brown. Information available and unavailable from multiexponential relaxation data. *J. Magn. Reson.* 82 (1989) 539–561.
- [65] R. Blinc, J. Dolinšek, G. Lahajnar, A. Sepe, I. Zupančič, S. Žumer, F. Milia, M.M. Pintar. Spin-lattice relaxation of water in cement gels. *Z. Naturforsch.* 43a (1988) 1026–1038.
- [66] J. W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas. Mechanisms of cement hydration. *Cement Concrete Res.* 41 (2011) 1208–1223.
- [67] K.L. Scrivener, P. Juilland, P.J.M. Monteiro, Advances in understanding hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 38–56.
- [68] K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, A.K. Mohamed, Advances in understanding cement hydration mechanisms, *Cem. Concr. Res.* 124 (2019) 105823.
- [69] J.W. Bullard, R.J. Flatt, New insights into the effect of calcium hydroxide precipitation on the kinetics of tricalcium silicate hydration, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1894–1903.
- [70] J. M. Torrents, J. Roncero, R. Gettu. Utilization of impedance spectroscopy for studying the retarding effect of a superplasticizer on the setting of cement. *Cement Concrete Res.* 28 (1998) 1325–1333.
- [71] J. Tritt-Goc, S. Koscielski, N. Pislewski. The hardening of Portland cement observed by ^1H spin-lattice relaxation and single-point imaging. *Appl. Magn. Reson.* 18 (2000) 155.
- [72] S. Mindess, J.F. Young, D. Darwin, *Concrete*, 2nd Ed. (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 2002).
- [73] G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, M. Bati, Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO_3 , *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1073–1077.
- [74] S. Vrtnik, S. Guo, S. Sheikh, A. Jelen, P. Koželj, J. Luzar, A. Kocjan, Z. Jagličić, A. Meden, H. Guim, H. J. Kim, J. Dolinšek, Magnetism of CoCrFeNiZr_x eutectic high-entropy alloys, *Intermetallics* 93, 122–133 (2018).
- [75] S. Holmes, M. Wingate, *Building With Lime*, Intermediate Technology Publications, London (1997).
- [76] S. Garraut-Gauffinet, A. Nonat, Experimental Investigation of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Nucleation, *J. Crystal Growth* 200 (1999) 565–574.
- [77] I. G. Richardson, The Calcium Silicate Hydrates, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 137–158.
- [78] P. Faucon, A. Delagrave, J. C. Petit, C. Richet, J. M. Marchand, H. Zanni, Aluminum incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 7796–7802.

- [79] C. Labbez, B. Jönsson, I. Pochard, A. Nonat, B. Cabane, Surface Charge Density and Electrokinetic Potential of Highly Charged Minerals: Experiments and Monte Carlo Simulations on Calcium Silicate Hydrate, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9219-9230.
- [80] W. Franus, R. Panek, M. Wdowin, SEM Investigation of Microstructures in Hydration Products of Portland Cement, 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress, Springer Proceedings in Physics, Volume 164. Springer International Publishing Switzerland (2015) 105.
- [81] M. R. Hartman, R. Berliner, Investigation of The Structure of Ettringite By Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Techniques, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, Issue 2 (2006) 364-370.
- [82] A. Meshbah, C. Cau-dit-Coumes, G. Renaudin, F. Frizon, F. Leroux, Uptake of Chloride and Carbonate Ions By Calcium Monosulfoaluminate Hydrate, *Cement and Concrete Research*, vol. 42, Issue 8 (2012) 1157-1165.
- [83] A. Nonat, Modeling Hydration and Setting of Cement, *Ceramics* 92 (2005) 247-257.
- [84] L. Nachbaur, J. C. Mutin, A. Nonat, L. Choplin, Dynamic Mode Rheology of Cement and Tricalcium Pastes from Mixing to Setting, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 183-192.
- [85] S. P. Jiang, J. C. Mutin, A. Nonat, Studies on Mechanisms and Physico-Chemical Parameters at the Origin of Cement Setting. I. The Fundamental Processes Involved During the Cement Setting, *Cem. Concr. Res.* 25 [4] (1995) 779-789.
- [86] S. P. Jiang, J. C. Mutin, A. Nonat, Studies on Mechanisms and Physico-Chemical Parameters at the Origin of Cement Setting. II, *Cem. Concr. Res.* 26 [3] (1996) 491-500.
- [87] B. Jönsson, H. Wennerström, A. Nonat, B. Cabane, Onset of Cohesion in Cement Paste, *Langmuir* 20 (2004) 6702-6709.
- [88] B. Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, H. Wennerström, Controlling the Cohesion of Cement Pastes *Langmuir* 21 (2005) 9211-9221.
- [89] H. Le Chatelier, Sur les Changements de Volume qui Accompagnent le Durcissement des Ciments, *Bull. Soc. Encour. Ind. Natl. V* (5th Series) (1900) 54-57.
- [90] T. C. Powers, T. L. Brownyard, Studies of the Physical Properties of Hardened Cement Pastes, *Res. Lab. Portland Cem. Assoc. Bull.* (1948) 22.
- [91] F. P. Glasser, Fundamentals Aspects of Cement Solidification and Stabilisation, *J. Hazardous Materials* 52 (1997) 151-170.
- [92] O. M. Jensen, P. F. Hansen, Autogenous Deformation and RH-Change in Perspective, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1859-1865.
- [93] J. H. Sharp, C. D. Lawrence, R. Yang, Calcium Sulfoaluminate Cements, Low Energy Cements, Special Cements or What?, *Adv. Cem. Res.* 11 [1] (1999) 3-13.
- [94] I. P. Parkin, R. G. Palgrave, Self-Cleaning Coatings, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1689-1695.

Bibliografija

Objave v povezavi z delom

Članki v revijah

J. Luzar, A. Padovnik, P. Štukovnik, M. Marinšek, Z. Jagličić, V. Bokan-Bosiljkov, J. Dolinšek, NMR spectroscopy-supported design and properties of air lime-white cement injection grouts for strengthening of historical masonry buildings, *Construction & Building Materials*, 250 (2020) 118937.

S. Vrtnik, S. Guo, S. Sheikh, A. Jelen, P. Koželj, J. Luzar, A. Kocjan, Z. Jagličić, A. Meden, H. Guim, H. J. Kim, J. Dolinšek, Magnetism of CoCrFeNiZr_x eutectic high-entropy alloys, *Intermetallics* **93**, 122-133 (2018).

Prispevek na konferenci

J. Luzar, J. Dolinšek, NMR relaxometry study of cement injection pastes with additives, Ampere NMR School, Zakopane, Poljska, 2018.

J. Luzar, J. Dolinšek, Jedrska magnetna resonanca in strjevanje malt, Posvet in delavnica: Stavbna dediščina in problematika utrjevanja elementov historičnih stavb, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, 2019.

Biografija

Avtor je bil rojen 28. septembra 1987 v Novem mestu. Osnovno šolo Frana Metelka Škocjan je v letih od 1994 do 2002 obiskoval v Škocjanu na Dolenjskem. Po končani osnovni šoli se je vpisal na Srednjo elektro šolo in tehniško gimnazijo v Novem mestu, kjer je leta 2006 s splošno maturo končal program tehniške gimnazije, smer računalništvo. Po končani srednji šoli se je vpisal na Fakulteto za matematiko in fiziko na Univerzi v Ljubljani. Študij je na smeri Fizikalna merilna tehnika uspešno zaključil leta 2013 z diplomskim delom z naslovom Določanje poroznosti betona z metodo jedrske magnetne resonance. Magistrski študij II. bolonjske stopnje je leta 2014 nadaljeval na Mednarodni podiplomski šoli Jožefa Stefana, smer nanoznanosti in nanotehnologije, in se leta 2016 vpisal na doktorski študij senzorskih tehnologij tretje bolonjske stopnje. Oktobra 2012 se je zaposlil na Institutu »Jožef Stefan«, kjer je zaposlen še danes.