

Primljen / Received: 10.11.2022.

Ispravljen / Corrected: 9.3.2023.

Prihvaćen / Accepted: 16.3.2023.

Dostupno online / Available online: 10.5.2023.

Skupljanje morta s dodatkom pepela drvine biomase i recikliranih polimernih vlakana iz otpadnih guma

Autori:



Dr.sc. **Martina Grubor**, mag.ing.aedif.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
martina.grubor@grad.unizg.hr



Dr.sc. **Ivana Carević**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
ivana.carevic@grad.unizg.hr



Izv.prof.dr.sc. **Marijana Serdar**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
marijana.serdar@grad.unizg.hr



Prof.dr.sc. **Nina Štirmer**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
nina.stirmer@grad.unizg.hr
Autor za korespondenciju

Izvorni znanstveni rad

Martina Grubor, Ivana Carević, Marijana Serdar, Nina Štirmer

Skupljanje morta s dodatkom pepela drvine biomase i recikliranih polimernih vlakana iz otpadnih guma

U ovom istraživanju istražen je mogući sinergijski učinak upotrebe pepela drvine biomase (PDB) i recikliranih polimernih vlakana iz otpadnih guma (RTPF) na dugotrajno autogeno skupljanje i skupljanje uslijed sušenja, te je određena struktura pora uzorka morta s dodatkom PDB-a i RTPF-a. Rezultati pokazuju da primjena PDB-a i RTPF-a u mortovima utječe na strukturu pora, a time i na rezultate autogenog skupljanja. Kada se koriste PDB i RTPF, autogeno se skupljanje smanjuje, što nije slučaj za skupljanje uslijed sušenja. Najveće smanjenje autogenog skupljanja postignuto je dodatkom PDB-a i RTPF-a: autogeno skupljanje smanjeno je za 62 % nakon 90 dana u usporedbi s referentnom mješavinom.

Ključne riječi:

pepeo drvine biomase, reciklirana polimerna vlakna iz otpadnih guma, skupljanje uslijed sušenja, autogeno skupljanje, raspodjela veličine pora

Original research paper

Martina Grubor, Ivana Carević, Marijana Serdar, Nina Štirmer

Shrinkage of mortar with the addition of wood biomass ash and recycled tyre polymer fibres

In this paper, the possible synergistic effects of fly wood biomass ash (WBA) and recycled tyre polymer fibres (RTPF) on long-term autogenous shrinkage and drying shrinkage in mortar were investigated, and the pore structures of mortar specimens with WBA and RTPF were determined. The results showed that the use of RTPF and WBA has an effect on the pore structure of mortars and thus on the results of autogenous shrinkage. When WBA and RTPF were used, the autogenous shrinkage tended to decrease; however, this was not the case for the drying shrinkage. The greatest reduction in autogenous shrinkage was achieved by the addition of WBA and RTPF; autogenous shrinkage was reduced by 62 % after 90 days compared with the reference mixture.

Key words:

wood biomass ash, recycled tyre polymer fibres, drying shrinkage, autogenous shrinkage, pore size distribution

1. Uvod

Kod cementnih kompozita, kao posljedica izlaganja određenoj temperaturi i vlazi, obično dolazi do skupljanja uslijed sušenja, uzrokovanog povlačenjem vode iz porozne strukture betona isparavanjem i difuzijom [1]. Nedostatak vode za hidrataciju uzrokuje isušivanje cementnog kompozita, što također dovodi do autogenog skupljanja. Drugim riječima, autogena deformacija je ukupna makroskopska promjena volumena zatvorenog, izotermnog cementnog kompozitnog sustava [2, 3]. Volumenska deformacija uzrokovana skupljanjem cementnih kompozita jedan je od glavnih razloga za nastanak pukotina. Pukotine u cementnim kompozitima mogu se povećati tijekom uporabe i povećati opasnost od prodora agresivnih tvari iz okoliša u mikrostrukturu kompozita. Volumenske deformacije ovise o sastavu cementnih kompozita, temperaturi i vlažnosti okoline, dimenzijama konstrukcijskog elementa itd. [1, 2]. Osim toga, prilagodbe u sastavu betona i korištenje raznih kemijskih i mineralnih dodataka te vlakana mogu utjecati na smanjenje skupljanja cementnih kompozita, kako autogenog skupljanja tako i skupljanja uslijed sušenja [1, 4-7].

Brojna istraživanja u području betona pokazala su da mnogi industrijski otpadi poboljšavaju određena svojstva betona, ovisno o namjeni za koju su razvijeni, čineći ga iznimno vrijednom sirovinom čijom se uporabom smanjuju štetni utjecaji na okoliš. Otpadni materijali koji imaju veliki potencijal za upotrebu u betonu uključuju pepeo drvene biomase (pepeo nastao tijekom izgaranja drvene biomase u industrijskom procesu) te reciklirana polimerna vlakna iz otpadnih guma (nusproizvod reciklaže otpadnih guma). Pepeo drvene biomase (PDB), nastao izgaranjem drvene biomase, složena je mješavina anorganskih i organskih materijala, čiji volumen, svojstva i kvaliteta, ovisno o različitim parametrima, variraju više od letećeg pepela od ugljena [8]. PDB se sastoji od vrlo malih čestica koje se jednostavno prenose zrakom, što može uzrokovati respiratorne zdravstvene smetnje stanovništva koje živi blizu odlagališta [9]. Nadalje, ako je privremeno odlaganje PDB neprikladno, PDB može uzrokovati onečišćenje podzemnih voda [10]. S druge strane, istraživanja su pokazala da se PDB zbog svojih svojstava i kemijskog sastava može ponovno koristiti u industriji betona kao zamjena za dio cementa ili agregata [10-12]. Djelomičnom zamjenom cementa s PDB-om smanjuje se skupljanje uslijed sušenja [13-15]. U prethodnim istraživanjima zaključeno je da se manje vrijednosti skupljanja uslijed sušenja mogu objasniti činjenicom da PDB djeluje kao punilo, a ne kao vezivo. U istraživanju [16], 20 % PDB s dna peći smanjilo je skupljanje uslijed sušenja do 11,9 % u usporedbi s referentnom mješavinom morta, te je utvrđeno da niže temperature hidratacije dovode do manjih vrijednosti skupljanja, kao i kasnija pucolonska reakcija korištenog materijala. S druge strane, istraživanje [17] pokazalo je da korištenje 17,5 % letećeg PDB-a kao zamjene za cement nije utjecalo na skupljanje, dok su veći udjeli PDB-a rezultirali većim skupljanjem uslijed sušenja u usporedbi s referentnom mješavinom. To se objašnjava činjenicom da

su dimenzijske promjene uglavnom uzrokovane poroznošću materijala te bi dodatna prethodna obrada PDB-a (osobito dodatna termička obrada i uklonjanje laganih čestica) mogla pozitivno utjecati na skupljanje uslijed sušenja. Zbog visokog udjela slobodnog CaO i MgO u PDB-u i na osnovi rezultata ispitivanja postojanosti volumena, u istraživanju [18] sugerira se da bi se autogeno skupljanje moglo ublažiti korištenjem PDB-a kao ekspanzivnog dodatka.

Reciklirana polimerna vlakna iz otpadnih guma (engl. *recycled tire polymer fibres* - RTPF), koja su nusproizvod reciklaže otpadnih guma, visokovrijedni je materijal koji se danas koristi kao gorivo pri proizvodnji cementa. Međutim, većina RTPF-a još se uvijek odlaže isključivo na odlagalištima. Zbog svoje male volumenske mase i mogućnosti laganog raznošenja vlakana vjetrom, kao i visoke zapaljivosti, RTPF predstavljaju veliki problem za odlaganje, a procjenjuje se da u EU godišnje nastane oko 250 000 tona ovog otpadnog materijala [19]. Dosadašnja istraživanja RTPF-a pokazala su da dodavanje ove vrste vlakana betonskoj mješavini ne utječe na obradivost betona, a osigurava smanjenje ranih deformacija i ograničenog skupljanja s neznatnim utjecajem na tlačnu čvrstoću [19-24]. Osim toga, RTPF sprječava eksplozivno odlamanje betona tijekom izlaganja betona visokom temperaturi sa zanemarivim utjecajem na mehanička svojstva i trajnost betona [25-27]. Također, dodatak RTPF-a poboljšava ponašanje betona u agresivnom okolišu [19, 21] te mehanička svojstva pri visokoj brzini deformacija i cikličnog opterećenja [28, 29].

U ovom radu provedeno je istraživanje skupljanja i strukture pora morta s pepelom drvene biomase i recikliranim polimernim vlaknima iz otpadnih guma. Glavni ciljevi tog istraživanja su:

- utvrditi sinergijski učinak i utjecaj letećeg PDB-a i RTPF-a na dugotrajno autogeno skupljanje i skupljanje uslijed sušenja morta
- odrediti strukturu pora uzoraka morta s letećim PDB-om i RTPF-om. Osim toga, istražena su svojstva mortova u svježem stanju te mehanička svojstva.

2. Materijali i metode

2.1. Materijali

U ovom istraživanju korišten je cement CEM I 42,5 R, koji se sastoji od 95 % do 100 % portlandcementnog klinkera i 0 – 5 % nusproizvoda. Karakterizira ga vrlo visoka rana čvrstoća, brzo vrijeme vezivanja te razvoj visoke topline hidratacije. Za proizvodnju mortova korišteni su standardizirani kvarcni pijesak i pitka voda. Voda je skladištena u plastičnim posudama u laboratorijskim uvjetima kako bi se osigurala konstantna temperatura od 20 ± 2 °C. Osim toga, korištena su reciklirana polimerna vlakna iz otpadnih guma, koja su obično jako onečišćena ostatkom gume tijekom mehaničkog recikliranja otpadnih guma. Zbog toga su RTPF pročišćena pomoću inovativnog uređaja za čišćenje vlakana [19]. Svojstva pročišćenih RTPF-a navedena su u tablici 1.

Tablica 1. Svojstva RTPF-a [20]

Duljina [mm]	Promjer [μm]	Gustoća [g/cm^3]	Kemijski sastav
9,5 ± 4,6	vrsta 1	30,1 ± 2,0	Približno 60 % PET (poliester polietilen tereftalata), 25 % PA 66 (poliamid 66) i 15 % PBT (poli butilen tereftalata)
	vrsta 2	20,2 ± 1,7	
	vrsta 3	12,4 ± 1,8	
		1,32	

Tablica 2. Mješavine morta

Naziv mješavine	Opis mješavine/količina dodatka	
	Leteći pepeo drvene biomase	Reciklirana polimerna vlakna iz otpadnih guma
M1	--	-
M2	-	2 kg/m ³
M3	15 % PDB-a kao zamjena cementa	-
M4	15 % PDB-a kao zamjena cementa	2 kg/m ³

U ovom istraživanju korišten je leteći PDB prikupljen iz energane koja ima tehnologiju izgaranja na rešetki. PDB se dobiva spaljivanjem bukve, hrasta, jele i smreke na prosječnoj temperaturi od 700 do 950 °C. Prilikom izgaranja drvene biomase energana koristi čistu drvenu sječku s nečistoćama (zemljom i kamenjem) te ostatke od pridobivanja drva - zelenu sječku (drvenu sječku od svježe oblovine i ostatke od proreda, uključujući granjevinu i vrhove).

2.2. Metode karakterizacije PDB-a

Termogravimetrijsko (TG) ispitivanje uzoraka PDB-a provedeno je pomoću uređaja LECO TGA 701 upotrebom keramičke posude napunjene s približno 1 g uzorka u prahu. Temperaturni interval mjerenja bio je od 35 do 950 °C uz brzinu zagrijavanja od 20 °C/min te uz korištenje inertnog plina (dušik, protok: 30 mL/min) kako bi se spriječila oksidacija tijekom mjerenja. Prije mjerenja uzorci su sušeni 15 minuta na 35 °C kako bi izgubili zaostalu vlagu.

Raspodjela veličine čestica ispitana je laserskom difrakcijom pomoću uređaja SALD 3101 (Shimadzu), s uzorcima raspršenim u struji zraka pod tlakom od 0,4 MPa. Za izračunavanje veličine čestica na temelju difrakcijskog kuta primijenjena je Fraunhoferova teorija.

Morfologija uzoraka PDB-a promatrana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) pomoću uređaja SEM FE MIRA II LMU. Prije snimanja, uzorci su poprskani slojem zlata/paladija (Au/Pd) u argonskoj (Ar) plazmi.

Kemijski sastav PDB-a ispitan je prema postupku propisanom u HRN EN ISO 16948:2015. Vrijednosti pH određene su prema HRN EN ISO 10523:2012, a gubitak žarenjem (LOI) ocijenjen je prema ASTM D 7348-21. Gustoća PDB-a ispitana je metodom Le Chatelierove tikvice prema ASTM C-188.

2.3. Projektiranje sastava i ispitne metode

Uzorci su izrađeni s cementom CEM I 42,5 R, pitkom vodom i standardnim pijeskom prema normi HRN EN 196-1:2016

[30]. Sastav morta određen je u skladu s normom HRN EN 196-1:2016 [30], prema kojoj maseni odnos komponenti CEN standardnog pijeska, cementa i vode iznosi 3:1:0,5, s vodocementnim omjerom 0,5. Tablica 2. prikazuje različite ispitne mješavine te uključuje opis svake pojedine mješavine.

Uzorci morta pripremljeni su prema postupku danom u [30]. Pripremljeni mort ugrađen je u čelične kalupe dimenzija 40 × 40 × 160 mm³. Svojstva u svježem stanju određena su neposredno nakon pripreme mješavina. Nakon vađenja iz kalupa, uzorci su čuvani u vlažnoj komori na 20 ± 2 °C i RH ≥ 95 %, do ispitivanja tlačne čvrstoće i čvrstoće na savijanje. Pri provođenju ispitivanja skupljanja uslijed sušenja uzorci su čuvani u drugačijim uvjetima. Tablica 3. prikazuje program ispitivanja morta s pripadajućim normama za ispitivanje te broj ispitnih uzoraka za svako svojstvo po mješavini ili starosti. Sva ispitivanja svojstava morta u svježem i očvrnulom stanju provedena su prema normama, osim ispitivanja dugotrajnih volumenskih deformacija te raspodjele veličine pora koja su opisana u nastavku.

Tablica 3. Metode ispitivanja

Metoda ispitivanja	Norma	Broj uzoraka (po mješavini / po starosti)
Gustoća	HRN EN 1015-6:2000/A1:2008	-
Temperatura	U.M.1.032:1981	-
Udio pora	HRN EN 1015-7:2000	-
Konzistencija pomoću stolića za potresanje	HRN EN 1015-3:2000/A1:2005/A2:2008	-
Tlačna čvrstoća i čvrstoća na savijanje	HRN EN 196-1:2016	3
Skupljanje uslijed sušenja	HRN EN 12617-4:2003	3
Autogeno skupljanje	-	3
Raspodjela veličine pora	Živin porozimetar	1

2.3.1. Skupljanje uslijed sušenja

Ispitivanje skupljanja uslijed sušenja provedeno je na tri uzorka (oblika prizme) dimenzija $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$. Uzorci su čuvani pri temperaturi $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ i relativnoj vlažnosti $60 \pm 10 \%$. Mjerenje promjene duljine provodilo se nakon 1, 3, 7, 14, 28, 42, 56, 90, i 365 dana pomoću Graff-Kaufmannovog uređaja s točnošću od $1 \text{ }\mu\text{m}$.

2.3.2. Autogeno skupljanje

Ispitivanje autogenih deformacija provedeno je na prizmama dimenzija $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ prema [31]. Prije ugradnje morta, kalupi su obloženi polietilenskom folijom (područje spajanja stranica folije i područje spajanja mjernog repera i bočnih stranica obloženih folijom zabrtvljeno je silikonom), slika 1.a. Nakon ugradnje morta, uzorci su dobro zalijepljeni kako bi se u potpunosti spriječilo isušivanje i evaporacija vlage iz ispitnog uzorka.

U kalupe je najprije ugrađen beton do polovice visine kalupa, zatim je uzorak vibriran na vibrostolu, pa je slijedila ugradnja betona do vrha kalupa te ponovno vibriranje. Uzorci su nakon toga dobro zabrtvljeni kako bi se eliminirala mogućnost gubitka vlažnosti što je postignuto oblaganjem plastičnom folijom te njezino brtvljenje s nanošenjem dva sloja trake. Nakon 24 sata uzorci su izvađeni iz kalupa i odmah zamotani u dva sloja aluminijske folije koja se pokazala vrlo učinkovitom za sprječavanje gubitka vlažnosti [31]. Pripremljeni uzorci prikazani su na slici 1.b i 1.c. Nakon što su uzorci obloženi aluminijskom folijom, napravljeno je početno mjerenje promjene duljine i mase. Uzorci su poslije toga stavljani u plastičnu vrećicu te čuvani u vlažnoj komori na temperaturi $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ i relativnoj vlažnosti 95% . Mjerenje promjene duljine i mase provodilo se nakon 1, 3, 7, 14, 28, 56 i 90 dana. Provedba mjerenja prikazana je na slici 1.c. Pripremljena su po tri uzorka za svaku mješavinu.

2.3.3. Živina porozimetrija na uzorcima morta

Mjerenja su provedena na porozimetru Micromeritics AutoPore IV 9500, uzimajući u obzir Washburnovu jednadžbu i uz



Slika 1. Ispitivanje autogenih deformacija: a) pripremljeni kalupi; b) uzorci obloženi aluminijskom folijom; c) mjerni reperi

pretpostavku kontaktnog kuta od 130° i površinsku napetost od $0,485 \text{ N/m}$. Sva su mjerenja pomoću živinog porozimetra provedena unutar raspona tlaka do 414 MPa s intervalom ravnoteže od 10 s .

Prije mjerenja, uzorci su izrezani na manje komade. Kako bi se zaustavila hidratacija, uklonjena je slobodna voda uranjanjem zdrobljenog uzorka u izopropanol 24 sata. Višak izopropanola uklonjen je vakuumskom filtracijom i ispran dietil eterom kako bi se skratilo vrijeme isparavanja otapala. Prije analize uzorci su sušeni dva dana u pećnici na $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Ispitan je jedan uzorak iz svake mješavine te iz svakog uvjeta njege (relativna vlažnost $60 \pm 10 \%$ i temperatura $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ za skupljanje uslijed sušenja te relativna vlažnost veća od $99,9 \%$ i temperatura $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ za autogeno skupljanje). Rezultati ispitivanja živinim porozimetrom za uzorke za skupljanje uslijed sušenja imaju oznaku Mi-S, dok za uzorke za autogeno skupljanje imaju oznaku Mi-A.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Karakterizacija materijala

Kemijska i fizikalna svojstva PDB-a i cementa prikazana su u tablici 4. Na osnovi kemijskih i fizikalnih svojstava PDB-a i kriterija danih u normi HRN EN 450-1:2013 [32] može se uočiti veći udio alkalija, posebno veći udio kalijevog oksida koji je sastavni dio drvene biomase [33]. Postotak MgO je $6,17 \%$, što prelazi granične kriterije navede u normi ($< 4 \%$ mase). Slobodni CaO nije mjeren, ali se ovisno o starenju PDB-a mogu očekivati veće vrijednosti [34]. Veće količine slobodnog CaO i slobodnog MgO nisu poželjne, jer mogu dovesti do širenja, pucanja i gubitka čvrstoće hidratiziranog materijala [18]. U usporedbi s kriterijima za leteći pepeo od ugljena [32], PDB ima veći udio CaO i manji udio pucolanskih oksida (SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3), što upućuje na manju pucolansku aktivnost i izraženu hidrauličku aktivnost [35, 36]. PDB kao mineralni dodatak za cementne kompozite zadovoljava kriterije navedene u HRN EN 450-1 za sulfate ($\leq 3 \%$ mase), fosfate ($\leq 5 \%$ mase) i gubitak žarenjem (LOI) za razred A ($\leq 5 \%$ mase). Čestice cementa imaju finiju raspodjelu od uzorka PDB-a (slika 2.b).

U ovom istraživanju je za pripremu mješavina korišten odležan PDB, koji je bio pohranjen u zatvorenoj plastičnoj vreći šest mjeseci od dana njegovog prikupljanja u energani. Istraživanje starenja i promjena svojstava PDB-a u zatvorenom okolišu detaljno je provedeno u [37]. Zbog velikog udjela slobodnog CaO u uzorcima PDB-a, očekuje se proces karbonatizacije, što znači da slobodni CaO može spontano hidratizirati i karbonatizirati u vlažnim uvjetima, čime se smanjuje udio slobodnog CaO [38, 39]. Ovaj je proces pozitivan u primjeni PDB-a, jer udio slobodnog CaO može utjecati na

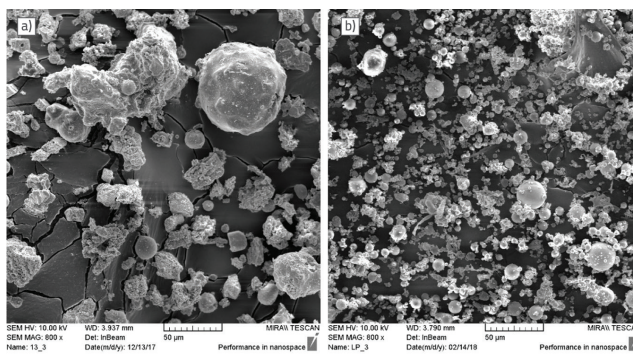
stabilnost volumena i svojstva trajnosti kada se PDB koristi u cementnim kompozitima [18, 40].

Tablica 4. Kemijska i fizikalna svojstva PDB-a i cementa

Komponenta	CEM I 42,5 R	Pepeo drvene biomase (PDB)	Kriteriji prema HRN EN 450-1, % mase
P ₂ O ₅	0,217	1,97	≤ 5
Na ₂ O	0,846	0,57	/
K ₂ O	1,25	8,10	/
CaO	59,8	57,93	/
MgO	2,01	6,17	< 4
Al ₂ O ₃	4,94	3,14	/
TiO ₂	0,231	0,13	/
Fe ₂ O ₃	3,15	2,1	/
SiO ₂	21,88	18,19	/
Pucolanski oksidi	29,97	23,43	≥ 70
Na ₂ O _{eq}	1,67	5,90	≤ 5
SO ₃	3,33	1,7	≤ 3
LOI (950 °C)	3,6	3,0	≤ 5 za razred A
pH	-	13,15	/
d ₅₀ , μm	1,0	18,6	/

Autor [38] ispitivao je utjecaj svježeg i odležanog PDB-a na volumensku stabilnost svojstava cementa kada je PDB korišten kao zamjena za cement. PDB prikupljen izravno iz energana i odmah korišten kao 10 i 15 % zamjene za cement u cementnim mješavinama nije zadovoljio zahtjeve norme HRN EN 450-1, jer je sadržavao veliki udio slobodnog CaO (39,96 %). Međutim, nakon stabilizacije PDB-a, svi ispitani cementni kompoziti zadovoljili su kriterij za postojanost volumena, s maksimalnim udjelom

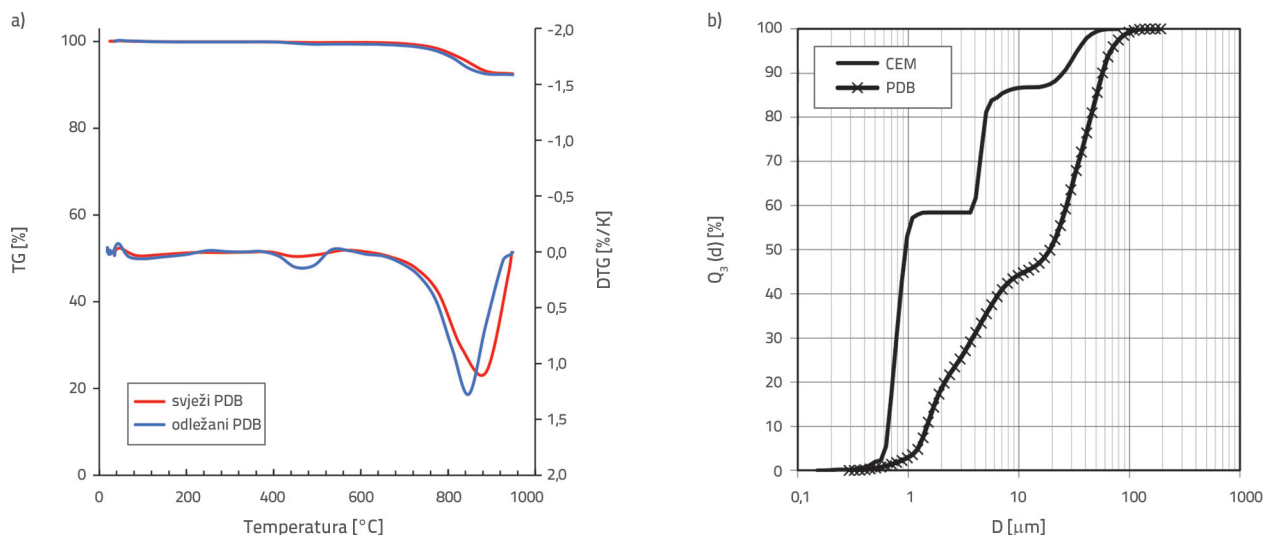
slobodnog CaO u stabiliziranim uzorcima PDB-a od 20,49 mas. %. Kako bi se odredila fazna transformacija prikupljenog (svježeg) i odležanog (kada se koristio) PDB-a, provedeno je mjerenje termogravimetrijom (TG) (slika 2.a). Izražene su dvije faze: gubitak težine oko 400 °C i gubitak težine iznad 600 °C. Značajno smanjenje gubitka mase iznad 600 °C pripisuje se velikom udjelu CaCO₃, a gubitak mase u rasponu od približno 400 do 500 °C pripisuje se razgradnji portlandita, Ca(OH)₂ na CaO i H₂O [41]. U odležanom PDB-u vidljiv je veći udio portlandita, što sugerira da se slobodno vapno stabilizira tijekom vremena [37]. SEM analiza PDB-a prikazuje uglavnom nepravilnu strukturu, nehomogenu površinu čestica i različito oblikovane čestice u usporedbi s letećim pepelom od ugljena (slika 3.). Ovo zapažanje u skladu je i s prethodnim istraživanjima [12, 42].



Slika 3. Mikrografi: a) PDB-a; b) letećeg pepela od ugljena (povećanje SEM_MAG = 800x)

3.2. Svojstva u svježem stanju

Rezultati ispitivanja svojstava morta u svježem stanju (udio pora, gustoća, temperatura, konzistencija) prikazani su u tablici 5. Utjecaj PDB-a i RTPF-a na konzistenciju (pomoću stolića za potresanje) prikazan je na slici 4.

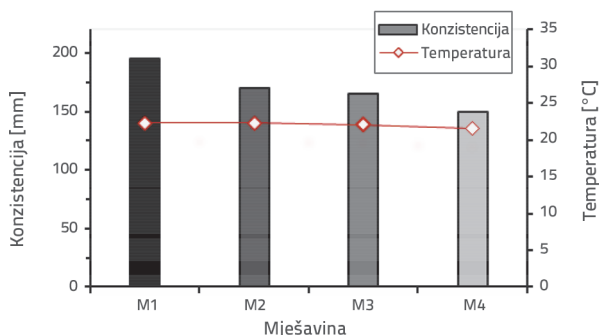


Slika 2. a) Rezultati ispitivanja TG-om svježeg i odležanog uzorka PDB-a; b) Laserska difrakcija korištenih materijala

Tablica 5. Rezultati ispitivanja morta u svježem stanju

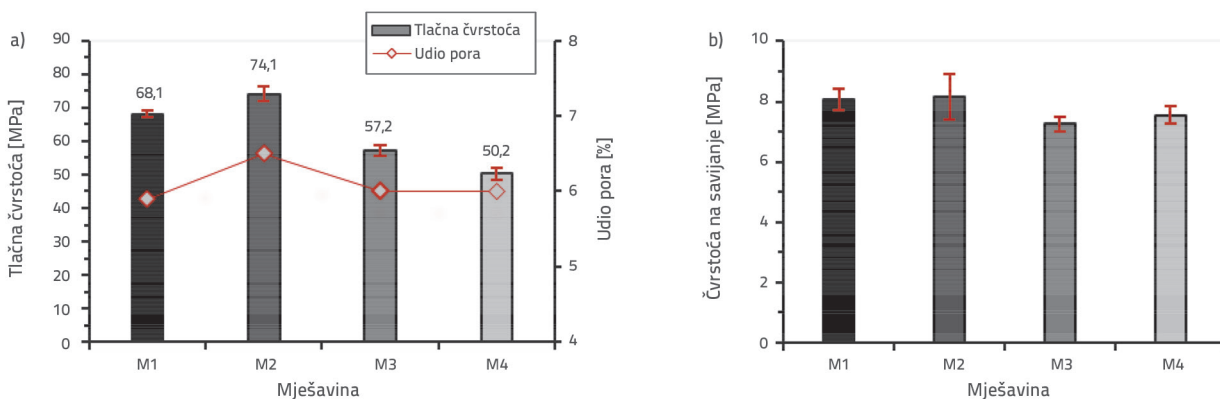
Mješavina \ Svojstva	M1	M2	M3	M4
Gustoća [kg/m ³]	2205	2183	2174	2167
Temperatura [°C]	22,3	22,3	22,0	21,5
Udio zraka [%]	5,9	6,5	6,0	6,0
Konzistencija [mm]	195	170	165	150

Vrijednosti konzistencije rasprostranjem za sve ispitne mješavine bile su u rasponu od 150 do 195 mm. Dobiveni rezultati upućuju na to da zamjena cementa PDB-om te dodatak RTPF-a utječe na smanjenje obradivosti. Zamjena cementa PDB-om utjecala je na smanjenje obradivosti za 18 % u odnosu na referentnu mješavinu M1, dok je dodatkom 2 kg/m³ RTPF-a obradivost smanjena za 15 %. Značajno smanjenje obradivosti uočeno je kod mješavine M4 (mješavina s PDB-om i RTPF-om), gdje je obradivost smanjena za 30 % u odnosu na mješavinu M1. Temperature mješavina morta kretale su se od 21,5 °C (za M4) do 22,3 °C (za M1 i M2).



Slika 4. Rezultati ispitivanja konzistencije i temperature

Gustoće mješavina morta iznosile su od 2,17 kg/dm³ (za M4) do 2,21 kg/dm³ (za referentnu mješavinu bez PDB-a i RTPF-a). Razlike u gustoći između mješavina bile su do 2 %, što upućuje na to da PDB-a i RTPF nemaju značajniji utjecaj na gustoću morta. Rezultati ispitivanja udjela zraka pokazali su da mješavina s 2 kg/m³ RTPF-a ima veći udio zraka (6,5 %) u usporedbi s



Slika 5. Prosječni rezultati ispitivanja čvrstoće u starosti od 28 dana: a) tlačna čvrstoća; b) čvrstoća na savijanje

referentnom mješavinom M1 (5,9 %). Stoga dodavanje RTPF-a dovodi do povećanja udjela zraka u mortu za 10 %. Zamjena cementa s 15 % PDB-a imala je manji utjecaj na udio zraka (do 1 %). U usporedbi s referentnom mješavinom, kombinacija RTPF-a i PDB-a u mješavini M4 nije utjecala na udio zraka (do 1 %). Dobiveni rezultati upućuju na to da kombinacija PDB-a i RTPF-a doprinosi smanjenju utjecaja RTPF-a na povećanje udjela zraka. Na osnovi rezultata ispitivanja konzistencije morta može se zaključiti da dodavanjem PDB-a i RTPF-a dolazi do smanjenja konzistencije od 15 % (M2) do 30 % (M4) u odnosu na referentnu mješavinu. Dobiveni rezultati u skladu su s prethodnim istraživanjima o upotrebi PDB-a u cementnim kompozitima [17, 18, 34, 43-45]. Nepravilne i porozne čestice PDB-a sklone su upijanju vode što može negativno utjecati na obradivost kompozita [34, 46, 47]. U istraživanju [34], statistička analiza pokazala je utjecaj udjela alkalija na potrebu za vodom: što je veći udio alkalija, očekuje se veća potreba za vodom. PDB korišten u ovom istraživanju ima veći udio alkalija od cementa (5,90 % u odnosu na 1,67 %).

3.3. Mehanička svojstva

Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće u starosti od 28 dana s pripadajućim apsolutnim devijacijama prikazani su na slici 5a). Tlačne čvrstoće bile su u rasponu od 50,2 MPa (za M4) do 74,1 MPa (za M2). U usporedbi s referentnom mješavinom bez vlakana i PDB-a, dodatak 2 kg/m³ RTPF-a uzrokovao je blago povećanje tlačne čvrstoće (povećanje manje od 8 %), dok je zamjena cementa s 15 % PDB-a utjecala na smanjenje tlačne čvrstoće za 19 %. Tlačna čvrstoća mješavine M4 s 15 % PDB-a i 2 kg/m³ RTPF-a manja je za 30 % (50,2 MPa) u usporedbi s referentnom mješavinom.

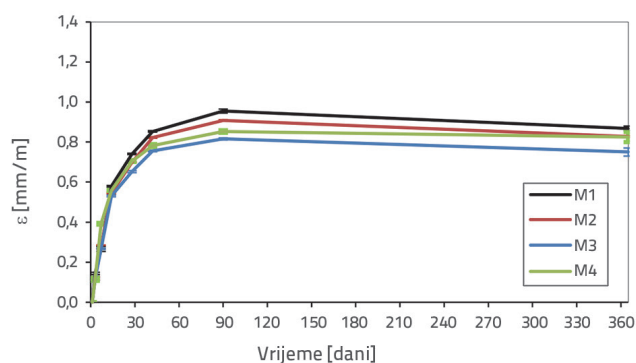
Rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje u starosti od 28 dana s pripadajućim apsolutnim devijacijama prikazani su na slici 5.b). Čvrstoća na savijanje bila je u rasponu od 7,25 MPa (za M3) do 8,17 MPa (za M2). U odnosu na referentnu mješavinu bez vlakana i PDB-a, dodatak RTPF-a nije značajno utjecao na vrijednosti čvrstoće na savijanje (povećanje samo za 1 %), dok je zamjena cementa s 15 % PDB-a smanjila vrijednosti čvrstoće na savijanje za 11 %. Mješavina M4, s 15 % PDB-a i 2 kg/m³ RTPF-a,

imala je smanjenje čvrstoće na savijanje od 8 % u odnosu na referentnu mješavinu. Za ispitane mješavine može se uočiti da zamjena cementa s 15 % PDB-a smanjuje čvrstoću na savijanje za oko 10 % u starosti od 28 dana.

Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava (tlačna čvrstoća i čvrstoća na savijanje) pokazuju da zamjena cementa s 15 % PDB-a smanjuje vrijednosti čvrstoća nakon 28 dana. Isti trend uočen je za mješavine u kojima su korišteni RTPF i PDB.

3.4. Dimenzijska stabilnost

Skupljanje uslijed sušenja može odražavati dimenzijsku stabilnost cementnih kompozita u okolišu u kojem se isušuje. Slika 6. prikazuje utjecaj PDB-a i RTPF-a na skupljanje uslijed sušenja do 365 dana.



Slika 6. Sušenje uslijed skupljanja mortova različite starosti do 365 dana

Ukupno skupljanje uslijed sušenja nakon 90 dana za ispitne mješavine prema padajućim vrijednostima (slika 6.) je: M1 (0,95553 mm/m ± 0,0098) > M2 (0,908 mm/m ± 0,0039) > M4 (0,883 mm/m ± 0,0063) > M3 (0,816 mm/m ± 0,0053). Nadalje, ukupno skupljanje uslijed sušenja nakon 365 dana za ispitne mješavine prema padajućim vrijednostima je: M1 (0,8683 mm/m ± 0,0117) > M2 (0,8273 mm/m ± 0,0042) > M4 (0,8250 mm/m ± 0,0248) > M3 (0,7504 mm/m ± 0,0198).

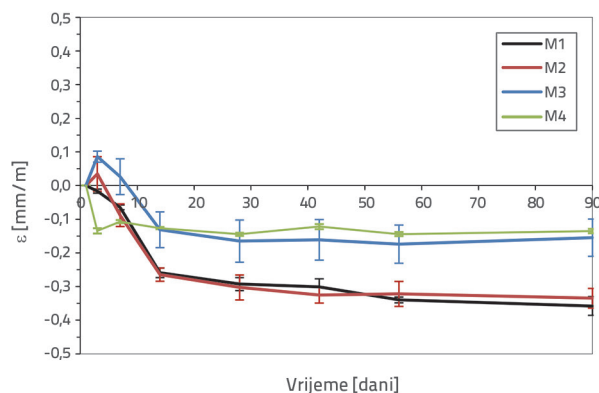
Na osnovi prikazanih rezultata u tablici 6. može se primijetiti da djelomična zamjena cementa s PDB-om i korištenje RTPF-a doprinosi prosječnom smanjenju ukupne deformacije za 5 % (M2), 17 % (M3) i 12 % (M4) u usporedbi s referentom mješavinom morta nakon 90 dana. Nakon 365 dana uočena je razlika u ponašanju mješavine M4. Doprinos smanjenju ukupne deformacije manji je u odnosu na referentnu mješavinu nakon 90 dana, smanjenje iznosi 5 %, dok ostale mješavine pokazuju slično ponašanje kao nakon 90 dana. Najveći doprinos smanjenju skupljanja uslijed sušenja u starosti od 365 dana imaju uzorci u kojima je 15 % cementa zamijenjeno s PDB-om, odnosno smanjenje skupljanja iznosilo je 14 %, što je gotovo jednako postotku zamjene cementa s PDB-om. Isti trend zapažaju i autori [19], gdje trend smanjenja skupljanja uslijed sušenja korelira s udjelom slobodnog CaO: što je veći udio slobodnog

CaO, to je očekivano smanjenje skupljanja uslijed sušenja veće. U usporedbi s referentnom mješavinom, u mješavinama s 2 kg/m³ RTPF-a primijećeno je smanjenje skupljanja uslijed sušenja od 5 %. U prethodnim istraživanjima, Chen i dr. [48] primijetili su da povećanje količine RTPF u mješavinama morta utječe na poboljšanje ponašanja cementnog kompozita pri skupljanju, najveće poboljšanje iznosilo je 22,43 % (za mješavinu koja sadrži 2 % RTPF po volumenu) u usporedbi s mješavinom bez dodatka RTPF-a. Serdar i dr. [22] uočili su drugačiji trend, naime dodatak RTPF-a u različitim količinama imalo je mali ili nikakav utjecaj na skupljanje betona uslijed sušenja. Smanjenje vrijednosti skupljanja uslijed sušenja uzoraka M3, u kojima je korišteno 15 % PDB-a, odgovara smanjenju udjela cementa. Osim toga, u mješavinama u kojima su RTPF i PDB korišteni pojedinačno (M2 i M3), dolazi do smanjenja vrijednosti skupljanja. Međutim, nije primijećena sinergija kada se koriste zajedno u mješavini M4: razlika između referentne mješavine i mješavine M4 ista je kao kada su korištena samo vlakna. Stoga se može zaključiti da dodatak PDB-a nema utjecaja na skupljanje uslijed sušenja.

Tablica 6. Promjene skupljanja uslijed sušenja u usporedbi s referentnom mješavinom

Starost	M2	M3	M4
90 dana	-4,9 %	-14,6 %	-10,7 %
365 dana	-4,7 %	-13,6 %	-5,0 %

Rezultati ispitivanja dugotrajnog autogenog skupljanja prikazani su na slici 7., a relativno smanjenje (pozitivne vrijednosti) odnosno povećanje (negativne vrijednosti) za uzorke M2, M3 i M4 u odnosu na referentnu mješavinu prikazano je u tablici 7.



Slika 7. Autogeno skupljanje morta pri različitim starostima do starosti 90 dana

Promatrajući dobivene rezultate, može se uočiti da su najveće vrijednosti autogenog skupljanja bile kod mješavine M1, a najmanje kod mješavine s 15 % PDB-a i 2 kg/m² RTPF-a. Apsolutne vrijednosti autogenog skupljanja nakon 90 dana mjerena iznosile su: M1 (0,3577 mm/m ± 0,0276) > M2 (0,3346 mm/m ± 0,0291) > M3 (0,1549 mm/m ± 0,0554) > M4 (0,1353 mm/m ± 0,0123). Autogeno skupljanje nakon 90

dana za mješavine M2, M3 i M4 bilo je 6,4 %, 56,7 % i 62,2 % manje u usporedbi s referentnom mješavinom (tablica 7). Smanjenje autogenog skupljanja osobito je izraženo kod mješavina u kojima je 15 % cementa zamijenjeno PDB-om. Uspoređujući pojedinačne vrijednosti autogenog skupljanja za mješavine s PDB-om i RTPF-om (M2 i M3), do starosti 7 dana uočava se pojava bubrenja (slika 7. i tablica 7.) koja nestaje s povećanjem vremena hidratacije. Poznato je da je jedno od mogućih rješenja za kontrolu nastanka pukotina uslijed autogenog skupljanja uporaba materijala koji pokazuju početno bubrenje. Najčešća metoda proizvodnje ekspanzijskog cementa je kroz stvaranje etringita, gdje se ekspanzija događa porastom preferencijalno orijentiranih kristala etringita. Druge mogućnosti uključuju hidrataciju slobodnog vapna (CaO) ili periklasa (MgO) [49]. Detaljna karakterizacija PDB-a otkrila je velike udjele slobodnog MgO i slobodnog CaO [13, 18], koji se mogu koristiti za smanjenje autogenog skupljanja. Prema dostupnoj literaturi, proizvodnja CH faze [50] i stvaranje etringita [51] u ranoj starosti utječe na smanjenje autogenog skupljanja. Vrijednosti autogenih deformacija (bubrenje) u ranoj starosti za mješavine s PDB-om mogu se objasniti stvaranjem portlandita. Maksimalni udio Ca(OH)_2 tijekom hidratacije PDB-a postignut je nakon tri dana [18], što je u korelaciji s dobivenim rezultatima autogenih deformacija. Kako hidratacija napreduje, udio portlandita se smanjuje, što upućuje na pucolansku reakciju. Proučavajući pucolansku reakciju uzoraka s PDB-om, istraživanje [36] pokazalo je da sam PDB reagira sa slobodnim vapnom koje troši vodu u portlanditu, a zatim portlandit reagira s dostupnim pucolanskim oksidima. Velike vrijednosti omjera $\text{SO}_3/\text{K}_2\text{O}$ i velika vrijednost slobodnog vapna dovode do smanjenja početnog skupljanja ili povećanja početnog bubrenja [52]. Analiza rezultata ispitivanja nakon 90 dana mjerenja autogenih deformacija pokazuje da dodatak RTPF-a blago pozitivno utječe na smanjenje dugotrajnih autogenih deformacija. Na osnovi dosadašnjih istraživanja [19-23] može se zaključiti da se najveći doprinos RTPF-a smanjenju autogenog skupljanja zasigurno uočava u prva 24 sata nakon pripreme mješavine. Utjecaj RTPF-a na autogene deformacije u ranoj starosti može se objasniti činjenicom da je modul elastičnosti vlakana veći u odnosu na modul elastičnosti cementnih kompozita u ranoj starosti, stoga prisutnost RTPF ima pozitivan učinak na raspodjelu naprezanja i kapacitet deformacije, smanjujući mogućnost nastanka pukotina pod vlačnim naprezanjima koja nastaju skupljanjem. Osim toga, manja vrijednost autogenog skupljanja u mješavinama s RTPF-om može se objasniti dodatnom količinom vode koja je dostupna na površini vlakana, što može imati ključnu ulogu u smanjenju samoisušivanja cementnih kompozita, a time i utjecati na smanjenje autogenog skupljanja [19, 53]. S obzirom na navedene činjenice iz dostupnih istraživanja o pozitivnom učinku dodatka RTPF-a na smanjenje autogenih deformacija u ranoj starosti te na rezultate dobivene ovim istraživanjem, kako dodatak PDB-a značajno pridonosi smanjenju dugotrajnih autogenih deformacija, navedena kombinacija dodataka

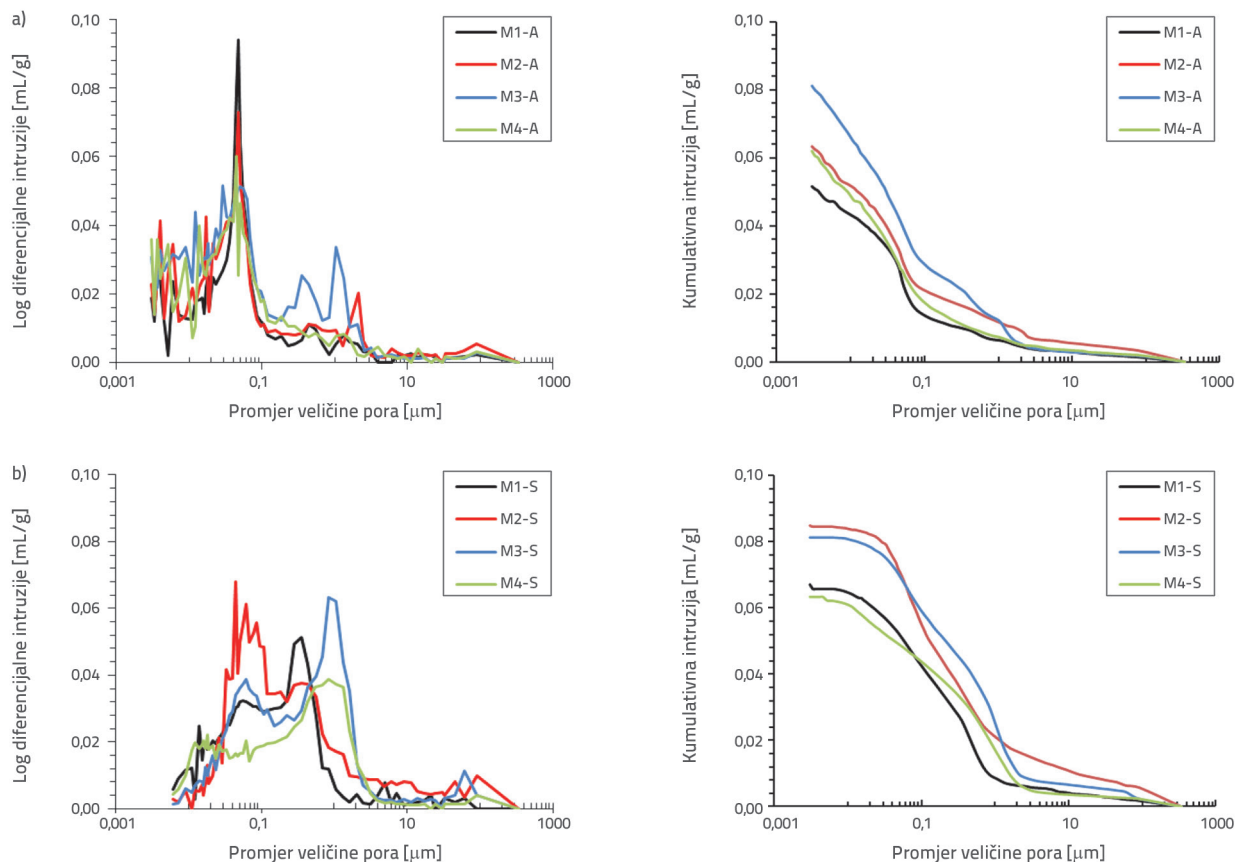
ima obećavajući sinergijski učinak na smanjenje autogenih deformacija u cementima kompozitima.

Tablica 7. Relativne vrijednosti autogenog skupljanja u usporedbi s referentnom mješavinom

		Autogeno skupljanje		
Dani	Mješavine	M2	M3	M4
3		+307 %	+615,0 %	-708,0 %
7		-36,3 %	+140,6 %	-65,4 %
90		+6,4 %	+56,7 %	+62,2 %

3.5. Struktura pora

Raspodjela pora mjerena je u starosti od 365 dana pomoću metode živinog porozimetra, a kumulativna raspodjela veličine pora i diferencijalna raspodjela veličine pora prikazane su na slici 8. Diferencijalna raspodjela veličina pora (slika 8.a) uzoraka Mi-A pokazuje da se jasno ističe uzorak M3-A, gdje je veći udio pora iznad 0,1 μm , što nije primijećeno kod ostalih uzoraka. Isti trend je uočen i kod uzorka M3-S. Diferencijalna raspodjela veličine pora šira je kod uzoraka Mi-S u usporedbi s uzorcima Mi-A. Navedeni trend također se može uočiti i iz kumulativne raspodjele veličine pora (slika 8.), gdje su uzorci njegovani pri relativnoj vlažnosti $60 \pm 10 \%$ i temperaturi $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (Mi-S) mnogo grublji od uzoraka njegovanih na relativnoj vlažnosti većoj od 99,9 % i temperaturi $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (Mi-A). To se može objasniti smanjenom hidratacijom zbog nedostatka vode pri relativnoj vlažnosti od 60 % [54]. Utjecaj dodatka RTPF i PDB-a na strukturu pora vidljiv je u različitoj raspodjeli veličine pora uzoraka Mi-S: s dodatkom vlakana (M2-S), udio pora manjih od 0,1 μm je veći, dok je suprotno zabilježeno s dodatkom PDB-a (M3-S). Na osnovi provedenog mjerenja živinim porozimetrom analizirano je nekoliko karakteristika veličine pora kao što su kritični ulazni radijus pora, srednji promjer pora, prosječni promjer pora te poroznost (tablica 8.). Kritični radijus je točka infleksije na krivulji intruzivnog volumena u odnosu na veličinu pora, tj. polumjer pore koji odgovara vršnoj vrijednosti u krivulji dV/dD [41]. Srednji promjer pore (volumen ili površina) kao vrijednost medijana definira se kao vrijednost na kojoj polovina populacije boravi iznad ove točke, dok je prosječni promjer pora ili srednji promjer pora određen omjerom ukupnog volumena pora i površine pora [55]. Rezultati poroznosti za uzorke njegovane pri različitim uvjetima prikazani su na slici 9 i pokazuju znatno veće vrijednosti za uzorke Mi-S. Pojedinačne vrijednosti kritičnog ulaznog radijusa pora za Mi-A manje su od Mi-S bez obzira na uvjete njege, osim za uzorke M2. Sve vrijednosti srednjeg promjera pora i prosječnog promjera pora manje su za uzorke Mi-A. Može se zaključiti da dodatak PDB-a utječe na mikrostrukturu cementnih kompozita. Autori [16] istraživali su utjecaj PDB-a kao zamjene za cement na strukturu pora mortova i ustanovili promjenu u strukturi pora: nakon 28 dana,



Slika 8. Diferencijalna raspodjela veličine pora (lijevo) i kumulativna raspodjela veličine pora (desno) za: a) uzorke mortova njegovanih pri relativnoj vlažnosti većoj od 99,9% i temperaturi 20 ± 2 °C i b) uzorke mortova njegovane pri relativnoj vlažnosti 60 ± 10 % i temperaturi 21 ± 2 °C

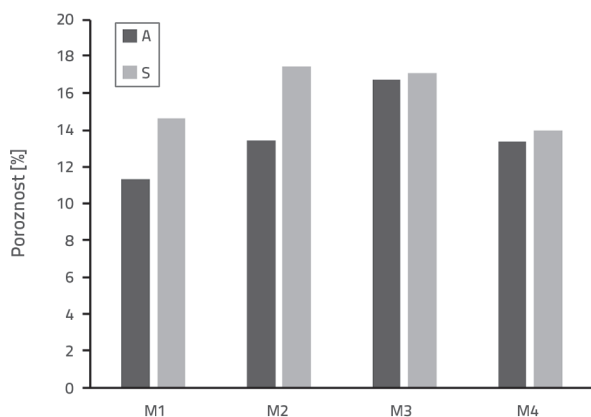
Tablica 8. Karakterizacija veličine pora mjerena pomoću MIP-a

Oznaka uzorka [μm]	Kritični ulazni radijus pora [μm]	Srednji promjer pora (volumen) [μm]	Srednji promjer pora (površina) [μm]	Prosječni promjer pora [μm]	Poroznost [%]
M1-A	0,0474	0,0475	0,0066	0,0196	11,3361
M2-A	0,0474	0,0473	0,0061	0,0186	13,4669
M3-A	0,0290	0,0489	0,0066	0,0190	16,7449
M4-A	0,0447	0,0397	0,0056	0,0164	13,3432
M1-S	0,4332	0,1994	0,0136	0,0491	14,5890
M2-S	0,0447	0,2118	0,0384	0,0853	17,4389
M3-S	0,8359	0,4559	0,0360	0,1051	17,0786
M4-S	0,8315	0,3737	0,0137	0,0545	14,0046

uzorci s PDB-om pokazali su povećanje ukupne poroznosti u usporedbi s referentnom mješavinom (1,6 % do 9,0 % za 10 %, i 5,3 % do 9,4 % za 20 % zamjene cementa s PDB-om). Slični rezultati uočeni su između M1-A i M3-A ili M1-S i M3-S: za 15 % zamjene cementa s PDB-om, poroznost se povećala za 47,7 % za M3-A i 17,1 % za M3-S.

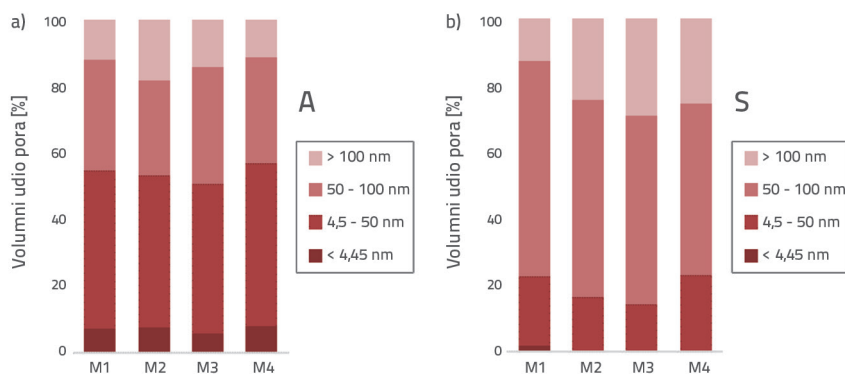
U skladu s [56], autori [55] podijelili su izmjerenu distribuciju pora u četiri raspona veličina: gel mikropore (< 4,5 nm), mezopore (4,5 - 50 nm), srednje kapilarne pore (50 - 100 nm) i velike kapilarne pore (> 100 nm) kako bi se dobio bolji uvid u raspodjelu veličine pora kao funkciju uvjeta njege. Navedena metoda primijenjena je u ovom istraživanju te su rezultati prikazani na slici 10. Omjeri

pora navedeni prema promjeru dobiveni su iz omjera volumena žive u intervalu veličine pora prema ukupnom volumenu žive unutar uzorka. Na osnovi dobivenih rezultata može se primijetiti da uvjeti njege imaju značajan utjecaj na distribuciju pora: udio gela i mezopora veći je za Mi-A uzorke (54,6 % za M1-A, 53,1 % za M2-A, 50,8 % za M3-A, i 56,9 % za M4-A) u usporedbi s uzorcima njegovanima pri relativnoj vlažnosti 60 % (22,8 % za M1-S, 16,5 % za M2-S, 14,4 % za M3-S i 22,9 % za M4-S). Promjena u mikrostrukтури jasno se vidi u promjeni mezopora (4,5–50 nm) u Mi-A uzorcima: s dodatkom PDB-a, mezopore se smanjuju za 5 %, u uzorku s RTPF-om za 3,6 %, dok se za uzorak M4, kada se dodaju PDB i RTPF, mezopore povećavaju za 3,7 % u odnosu na referentnu mješavinu. Kod uzoraka Mi-S vidljive su mikrostrukturne promjene u vidu smanjenja srednjih kapilarnih pora (50–100 nm) i povećanja velikih kapilarnih pora (> 100 nm) u uzorcima M2-S, M3-S i M4-S.



Slika 9. Poroznost mortova njegovanih pri različitim uvjetima ispitana živim porozimetrom (S - uzorci mortova njegovani pri relativnoj vlažnosti 60 ± 10 % i temperaturi 21 ± 2 °C i A - mortovi njegovani pri relativnoj vlažnosti većoj od 99,9 % i temperaturi 20 ± 2 °C)

Struktura pora, koja uključuje poroznost cementnih kompozita, raspodjelu veličine pora i morfologiju pora, ima važnu ulogu u ponašanju cementnih kompozita pri autogenom



Slika 10. Raspodjela volumena pora mjerenih MIP-om te podjela prema [42]: a) uzorci mortova njegovani pri relativnoj vlažnosti većoj od 99,9 % i temperaturi 20 ± 2 °C i b) uzorci njegovani pri relativnoj vlažnosti 60 ± 10 % i temperaturi 21 ± 2 °C

skupljanju. Naprezanja uzrokovana skupljanjem dovode do različite zasićenosti vodom u porama različite veličine, a međusobna povezanost tih pora izravno utječe na migraciju vlage iz zasićenih u nezasićene pore, što u konačnici utječe na autogeno skupljanje [57]. Može se jasno primijetiti da primjena RTPF-a i PDB-a utječe na strukturu pora morta (slika 10.), a time i na rezultate autogenog skupljanja (slika 7.). Uz upotrebu PDB-a i RTPF-a, postoji tendencija smanjenja autogenog skupljanja. Autori [58] tvrde da je volumenski postotak pora od 5 do 50 nm jedan od glavnih čimbenika koji utječu na autogeno skupljanje: što je veći volumenski postotak, to je veće autogeno skupljanje. Ovi zaključci mogu se primijeniti i na ovo istraživanje: uz dodatak PDB-a i RTPF-a (M2 i M3), mezopore su manje nakon 365 dana, što se utječe na manje vrijednosti autogenog skupljanja u odnosu na referentnu mješavinu (M1). Sinergijski učinak dodatka PDB-a i RTPF-a za uzorak M4 nije vidljiv promatrajući strukturu pora: volumenski postotak mezopora je veći (3,7 %) u usporedbi s referentnim uzorkom unatoč smanjenim vrijednostima autogenog skupljanja navedene mješavine.

4. Zaključak

Glavni ciljevi ovog istraživanja bili su utvrditi sinergijski učinak te utjecaj letećeg pepela drvene biomase (PDB-a) i recikliranih polimernih vlakana iz otpadnih guma (RTPF-s) na dugoročno autogeno skupljanje morta i skupljanje uslijed sušenja, te odrediti strukturu pora uzoraka morta s letećim PDB-om i RTPF-om. Istraživanje je provedeno na mortovima s letećim PDB-om (zamjena 15 % mase cementa) i RTPF-om (dodatak od 2 kg/m³) i na referentnoj mješavini bez dodataka.

Najveći doprinos smanjenju skupljanja uslijed sušenja nakon 365 dana uočen je kod uzoraka u kojima je 15 % cementa zamijenjeno PDB-om, odnosno smanjenje skupljanja iznosilo je 14 %, što je gotovo jednako postotku zamjene cementa PDB-om. Dodavanje 2 kg/m³ RTPF-a utjecalo je na blago smanjenje skupljanja uslijed sušenja. Iz rezultata ovog istraživanja proizlazi da dodatak PDB-a i RTPF-a nema

sinergijski učinak na skupljanje morta uslijed sušenja, dok to nije slučaj kod dugotrajnog autogenog skupljanja. Najveće smanjenje autogenog skupljanja postignuto je dodatkom PDB-a i RTPF-a: autogeno skupljanje smanjeno je za 62 % nakon 90 dana u usporedbi s referentnom mješavinom. Rezultati pokazuju da dodatak PDB-a mortu znatno doprinosi smanjenju dugotrajnog autogenog skupljanja, što nije slučaj s dodatkom RTPF-a koji je imao mali učinak. Nadalje, može se jasno primijetiti da dodatak RTPF-a i PDB-a utječe na strukturu pora morta, a samim time i na rezultate autogenog

skupljanja. Dodatkom RTPF-a (M2) i PDB-a (M3), mezopore su manje nakon 365 dana, što utječe na manje vrijednosti autogenog skupljanja u odnosu na referentnu mješavinu, dok sinergijski učinak dodatka PDB-a i RTPF (M4) na volumenski udio mezopora nije vidljiv.

Rezultati ovoga rada pokazuju prilično ohrabrujuće rezultate sinergijskog učinka korištenja PDB-a i RTPF-a na smanjenje autogenog skupljanja. Unatoč tome, u budućim istraživanjima trebalo bi odrediti optimalnu količinu PDB-a i RTPF-a za najveće

smanjenje autogenog skupljanja uz postizanje zadovoljavajućih svojstava u svježem stanju te mehanička svojstva.

Zahvala

Ovo istraživanje provedeno je u sklopu istraživačkog projekta KK.01.2.1.01.0049 *Razvoj inovativnih građevnih kompozita primjenom biopepela*, koji je sufinanciran iz Europskog fonda za regionalni razvoj.

LITERATURA

- [1] Bjegović, D., Štirmer N.: Teorija i tehnologija betona, Sveučilište u Zagrebu Građevinski fakultet, Zagreb, 2015.
- [2] Šahinagić-Isović, M., Markovski, G., Čeček, M.: Deformations of concrete shrinkage - causes and types. *Građevinar*, 64 (2012) 9, 727-734, <https://doi.org/10.14256/JCE.719.2012>
- [3] Holt, E.E.: Early Age Autogenous Shrinkage of Concrete, Espoo 2001, Technical Research Centre of Finland, VTT Publications 446, 2001, <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2001/P446.pdf>
- [4] American Concrete Institute - ACI231-R, Report of Early-Age Cracking: Causes, Measurement, and Mitigation, 2010.
- [5] Swamy, R.N., Stavrides, H.: Influence of Fiber Reinforcement on Restrained Shrinkage and Cracking. *ACI Journal Proceedings*, 76 (1979) 3, pp. 443-460, 1979, <https://doi.org/10.14359/6954>
- [6] Saje, D., Bandelj, B., Šušteršič, J., Lopatič, J., Saje, F.: Autogenous and Drying Shrinkage of Fibre Reinforced High-Performance Concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 10 (2012) 2, pp. 59-73, <https://doi.org/10.3151/jact.10.59>
- [7] American Concrete Institute - ACI 544.5R-10, Report on the Physical Properties and Durability of Fiber-Reinforced Concrete, 2010.
- [8] Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G.: An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification, *Fuel*, 105 (2013), pp. 40-76, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>
- [9] Milovanović, B., Štirmer, N., Carević, I., Baričević, A.: Wood biomass ash as a raw material in concrete industry, *Građevinar*, 71 (2019) 6, pp. 505-514, <https://doi.org/10.14256/JCE.2546.2018>
- [10] Udoeyo, F.F., Inyang, H., Young, D.T., Oparadu, E.E.: Potential of wood waste ash as an additive in concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18 (2006), pp. 605-611, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2006\)18:4\(605\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:4(605))
- [11] Sigvardsen, N.M., Geiker, M.R., Ottosen, L.M.: Phase development and mechanical response of low-level cement replacements with wood ash and washed wood ash, *Construction and Building Materials*, 269 (2021) 1, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121234>
- [12] Carević, I., Serdar, M., Štirmer, N., Ukrainczyk, N.: Preliminary screening of wood biomass ashes for partial resources replacements in cementitious materials, *Journal of Cleaner Production*, 229 (2019), pp.1045-64, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.321>
- [13] Cheah, C.B., Ramli, M.: The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview, *Resources, Conservation and Recycling*, 55 (2011) 7, pp. 669-85, <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.02.002>
- [14] Chowdhury, S., Mishra, M., Suganya, O.: The incorporation of wood waste ash as a partial cement replacement material for making structural grade concrete: An overview, *Ain Shams Engineering Journal*, 6 (2015) 2, pp. 429-37, <http://dx.doi.org/10.1016/j.asej.2014.11.005>
- [15] Yang, Z., Huddleston, J., Brown, H.: Effects of Wood Ash on Properties of Concrete and Flowable Fill, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4 (2016), pp.101-114, 10.4236/msce.2016.47013
- [16] Medina, J.M., Sáez del Bosque, I.F., Frías, M., Sánchez de Rojas, M.I., Medina, C.: Durability of new blended cements addition with recycled biomass bottom ASH from electric power plants, *Construction and Building Material*, 225 (2019), pp. 429-440, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.176
- [17] Rosales, J., Cabrera, M., Beltrán, M.G., López, M., Agrela, F.: Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars, *Journal of Cleaner Production*, 154 (2017), pp. 424-435, doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.024
- [18] Ukrainczyk, N., Vrbos, N., Koenders, E.A.B.: Reuse of Woody Biomass Ash Waste in Cementitious Materials, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 30 (2016) 2, <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2015.2231>
- [19] Baričević, A., Jelčić Rukavina, M., Pezer, M., Štirmer, N.: Influence of recycled tire polymer fibers on concrete properties, *Cement and Concrete Composites*, 91 (2018), pp. 29-41, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.04.009>
- [20] Grubor, M., Štirmer, N., Jelčić Rukavina, M., Baričević, A.: Effect of recycled tire polymer fibers on autogenous deformation of self-compacting concrete, *RILEM Technical Letter*, 5 (2020), pp. 33-40, <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2020.115>
- [21] Baričević, A., Pezer, M., Jelčić Rukavina, M., Serdar, M., Štirmer, N.: Effect of polymer fibers recycled from waste tires on properties of wet-sprayed concrete, *Construction and Building Materials*, 176 (2018), pp.135-144. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.229>
- [22] Serdar, M., Baričević, A., Jelčić Rukavina, M., Pezer, M., Bjegović, D., Štirmer, N.: Shrinkage Behaviour of Fibre Reinforced Concrete with Recycled Tyre Polymer Fibres. *International Journal of Polymer Science*, 145918-1-145918-9 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/145918>
- [23] Grubor, M.: Volume Deformations of Cement Composites with Recycled Tyre Polymer Fibers, PhD thesis, University of Zagreb, Faculty of Civil Engineering, Zagreb, 2020.
- [24] Onuaguluchi, O., Banthia, N.: Durability performance of polymeric scrap tire fibers and its reinforced cement mortar, *Mater. Struct. Constr.* 50 (2017), <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1025-7>.
- [25] Figueiredo, F.P., Huang, S.S., Angelakopoulos, H., Pilakoutas, K., Burgess, I.: Effects of Recycled Steel and Polymer Fibres on Explosive Fire Spalling of Concrete, *Fire Technol*, 2019, <https://doi.org/10.1007/s10694-019-00817-9>.

- [26] Figueiredo, F.P., Huang, S.S., Angelakopoulos, H., Pilakoutas, K., Burgess, I.: Fire protection of concrete tunnel linings with waste tyre fibres, *Procedia Eng.*, 210 (2017), pp. 472–478, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.11.103>.
- [27] Jelčić Rukavina, M., Baričević, A., Serdar, M., Grubor, M.: Study on the post-fire properties of concrete with recycled tyre polymer fibres, *Cement and Concrete Composites*, 123 (2021) 104184, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104184>.
- [28] Chen, M., Zhong, H., Zhang, M.: Flexural fatigue behaviour of recycled tyre polymer fibre reinforced concrete, *Cement Concr. Compos.*, 105 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103441>
- [29] Chen, G.M., Lin, C.J., Yang, H., He, Y.H., Zhang, H.Z., Chen, J.F.: Fracture behaviour of steel fibre reinforced recycled aggregate concrete after exposure to elevated temperatures, *Construct. Build. Mater.*, 128 (2016) 272–286, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.072>.
- [30] The European Committee for Standardization: Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength (EN 196-1:2016), 2016
- [31] Gleize, P.J.P., Cyr, M., Escadeillas, G.: Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes, *Cement and Concrete Composites*, 29 (2007) 2, pp. 80–87, doi:10.1016/j.cemconcomp.2006.09.005
- [32] The European Committee for Standardization: Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specification and conformity criteria (EN 450-1:2013), 2013.
- [33] Shah Kalpit, V., Cieplik, M.K., Bertrand, C.I., van de Kamp, W.L., Vuthaluru, H.B.: Correlating the effects of ash elements and their association in the fuel matrix with the ash release during pulverized fuel combustion, *Fuel Process and Technologies*, 91 (2010) 5, pp. 531–545, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.12.016>
- [34] Carević, I., Baričević, A., Štirmer, N., Bajto Šantek, J.: Correlation between physical and chemical properties of wood biomass ash and cement composites performances, *Construction and Building Materials*, 256 (2020), 10.1016/j.conbuildmat.2020.119450
- [35] Berra, M., Mangialardi, T., Paolini, A.E.: Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials, *Construction and Building Materials*, 76 (2015), pp. 286–296, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052.
- [36] Kostanić Jurić, K., Carević, I., Serdar, M., Štirmer N.: Feasibility of using pozzolanicity tests to assess reactivity of wood biomass fly ashes, *Građevinar*, 72 (2020) 12, pp.1145–53, doi:<https://doi.org/10.14256/JCE.2950.2020>
- [37] Carević, I., Štirmer, N., Serdar, M., Ukrainczyk, N.: Effect of wood biomass ash storage on the properties of cement composites, *Materials (Basel)*, 14 (2021) 7, doi:10.3390/ma14071632
- [38] Korat, L.: Characterization of the cement composites with mineral additives, Thesis, Ljubljana, 2015.
- [39] Holmberg, S.L., Claesson, T.: Mineralogy of granulated wood ash from a heating plant in Kalmar, Sweden, *Environmental Geology*, 40 (2001), pp. 820–828, <https://doi.org/10.1007/s002540100261>
- [40] Ukrainczyk, N., Koenders, E.A.B., Štirmer, N.: Transformation of wood ash waste into construction materials, *Proceedings of the 1st International Conference on Construction Materials for Sustainable Future*, pp. 101–108, 2017.
- [41] Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B.: *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, 1st Edition, CRC Press, 2017.
- [42] Sigvardsen, N.M., Kirkelund, G.M., Jensen, P.E., Geiker, M.R., Ottosen, L.M.: Impact of production parameters on physiochemical characteristics of wood ash for possible utilisation in cement-based materials, *Resources, Conservation and Recycling*, 145 (2019), pp. 230–40, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.034>
- [43] Cheah, C.B., Ramli, M.: Mechanical strength, durability and drying shrinkage of structural mortar containing HCWA as partial replacement of cement, *Construction and Building Materials*, 30 (2012), pp. 320–332, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.009
- [44] Velay-Lizancos, M., Azenha, M., Martínez-Lage, I., Vázquez-Burgo, P.: Addition of biomass ash in concrete: Effects on E-Modulus, electrical conductivity at early ages and their correlation, *Construction and Building Materials*, 157 (2017), pp. 1126–1132. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.179>
- [45] Rajamma, R., Ball, R.J., Tarelho, L.A.C., Allen, G.C., Labrincha J.A., Ferreira V.M.: Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 2–3, pp. 1049–1160, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.109
- [46] Naik, T.R., Kraus, R.N., Kumar, R.: Wood ash: A New Source of Pozzolanic Material, Vol. 435, Report No. CBU-2001-10. 2001, https://www4.uwm.edu/cbu/Papers/2001_CBU_Reports/CBU_2001-11.pdf, 08.09.2018.
- [47] Wang, S., Miller, A., Liamazos, E., Fonseca, F., Baxter, L.: Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties, *Fuel*, 87 (2008) 3, pp. 365–371, doi:10.1016/j.fuel.2020.123996
- [48] Chen, M., Zhong, H., Chen, L., Zhang, Y., Zhang, M.: Engineering properties and sustainability assessment of recycled fibre reinforced rubberised cementitious composite, *Journal of Cleaner Production*, 278 (2021), pp. 123996, doi:10.1016/j.jclepro.2020.123996
- [49] Bentz, D.P., Jensen, O.M.: Mitigation strategies for autogenous shrinkage cracking, *Cement and Concrete Composites*, 26 (2004), pp. 677–85, doi:10.1016/S0958-9465(03)00045-3
- [50] Zhang, Y., Teramoto, A., Ohkubo, T.: Effect of addition rate of expansive additive on autogenous shrinkage and delayed expansion of ultra-high strength mortar, *Journal of Advance Concrete Technology*, 16 (2018), pp. 250–261, doi:10.3151/jact.16.250
- [51] Nocun-Wczelik, W., Bochenek, A., Nocun, W.: Calorimetry and other methods in the studies of expansive cement hydrating mixtures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109 (2012) 2, pp. 529–535, doi:10.1007/s10973-012-2379-2
- [52] Barcelo, L., Moranville, M., Clavaud, B.: Autogenous shrinkage of concrete: a balance between autogenous swelling and self-desiccation, *Cement and Concrete Research*, (2005), pp. 177–183, doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.050
- [53] Bentz, D.P.: A review of early-age properties of cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 2, pp. 196–204, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.005>
- [54] Kanna, V., Olson, R.A., Jennings, H.M.: Effect of shrinkage and moisture content on the physical characteristics of blended cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 10, pp. 1467–1477. <http://journal.unair.ac.id/download-fullpapers-ln522cc87c61full.pdf>
- [55] Zeng, Q., Li, K., Fen-Chong, T., Dangla, P.: Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 1, pp. 194–204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.012>
- [56] Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M.: *Concrete, Microstructure, Properties and Materials*, Third Edit. McGraw-Hill, 2006.
- [57] Wu, L., Farzadnia, N., Shi, C., Zhang, Z., Wang H., Autogenous shrinkage of high performance concrete: A review, *Constr Build Mater*, 149 (2017), pp. 62–75.
- [58] Li, Y., Bao, J., Guo, Y.: The relationship between autogenous shrinkage and pore structure of cement paste with mineral admixtures, *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 10, pp. 1855–1860. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.018>