

Primljen / Received: 4.3.2016.

Ispravljen / Corrected: 28.6.2017.

Prihvaćen / Accepted: 15.3.2018.

Dostupno online / Available online: 10.5.2019.

Određivanje svojstava cementnog morta s dodatkom kolničkog asfalta koristeći DTA/TG i FTIR analizu

Autori:



Izv.prof.dr.sc. **Özlem Çelik Sola**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Istanbulu, Turska
Građevinski fakultet
celik@istanbul.edu.tr



Doc.dr.sc. **Cemil Ozyazgan**, dipl.ing.građ.
Affairs - Sveučilište u Istanbulu, Turska
Odjel za građevinarstvo
cemil.ozyazgan@kirklareli.edu.tr

Znanstveni rad - Prethodno priopćenje

Ozlem Celik Sola, Cemil Ozyazgan

Određivanje svojstava cementnog morta s dodatkom kolničkog asfalta koristeći DTA/TG i FTIR analizu

Reciklirani asfaltni kolnik (RAP) koristi se u istraživanju kao reciklirani materijal za proizvodnju cementnog kompozita. Za proizvodnju uzoraka u cement je dodano 5 %, 10 % i 15 % RAP-a. TG/DTA analiza, izvedena nakon određivanja savojne čvrstoće, pokazala je da se minimalan gubitak mase uzorka javio u uzorcima s 5 % RAP-a pri kontroliranim uvjetima. Najveći gubitak mase iznosio je 11,8 %, a druga najviša vrijednost iznosila je 8,2 % za uzorke koji imaju 15 % aditiva C i koji su se njegovali pomoću otopine $MgSO_4$.

Ključne riječi:

reciklirani asfalt (RAP), DTA/TG, FTIR, čvrstoća

Research paper

Ozlem Celik Sola, Cemil Ozyazgan

Analyses of cement mortars containing reclaimed asphalt pavement by using DTA/TG and FTIR

The reclaimed asphalt pavement (RAP) is used in the study as a recycled material for the production of cement composite. 5 %, 10 % and 15 % of RAP was added to the cement to produce samples. TG/DTA analyses, performed after flexural analyses, revealed that the minimum mass loss occurred in the samples with 5 % RAP additive at stable conditions. The highest mass loss was 11.8 %, and the second highest value amounted to 8.2 % for samples with 15 % of C additive cured in $MgSO_4$ environment.

Key words:

reclaimed asphalt (RAP), DTA/TG, FTIR, strength

Forschungsbericht

Ozlem Celik Sola, Cemil Ozyazgan

Bestimmung der Eigenschaften von Zementmörtel mit Zusatz von Fahrbahnasphalt mittels der DTA/TG und FTIR Analyse

Der recycelte Fahrbahnasphalt (RAP) wird bei der Untersuchung als recyceltes Material für die Produktion von Zementverbund verwendet. Für die Produktion von Zementproben wurden 5 %, 10 % und 15 % RAP hinzugefügt. Die TG/DTA Analyse, ausgeführt nach der Bestimmung der Biegefestigkeit durchgeführt wurde, zeigte an, dass unter kontrollierten Bedingungen ein minimaler Masseverlust bei den Proben mit 5 % RAP auftrat. Der größte Masseverlust betrug 11,8 %, und der zweithöchste Wert betrug 8,2 % bei den Proben, welche den Zusatz C in Höhe von 15 % hatten, und die mithilfe der Lösung $MgSO_4$ gepflegt wurden.

Schlüsselwörter:

recycelter Asphalt (RAP), DTA/TG, FTIR, Beständigkeit

1. Uvod

Mnoge zemlje u svijetu koriste reciklirani asfaltni kolnik (eng. *Reclaimed Asphalt Pavement* - RAP) kao reciklirani materijal u izgradnji cesta. U Europi, asfaltna mješavine, koje sadrže manje od 20 % recikliranog materijala, mogu biti označene kao "nezagađene". Asfalt je najrecikliraniji materijal u SAD-u, sa stopom ponovne uporabe od 99 %. Međutim, u prosjeku se samo 10 - 20 % RAP-a koristi u projektiranju sastava betona/morta [1]. To pokazuje da se količina RAP-a u mješavinama može značajno povećati ako se poboljša veza između RAP-a i novog materijala u koji se on ugrađuje [2].

Tijekom hidratacije običnog betona s portland cementom (OPC), spojevi prisutni u cementu, kao što su C_3S i C_2S , reagiraju s vodom kako bi se formirali kalcij-silikatnihidrati (C-S-H) i kalcijev hidroksid, $Ca(OH)_2$. Termogravimetrijska analiza (TG/DTA) mogla bi se koristiti za određivanje stupnja reakcije pucolana i hidratacije cementne paste [3] te za procjenu količine $Ca(OH)_2$ i kalcijevog hidrata [4-7]. DTA krivulja predstavlja oštru endotermnu reakciju koja se događa pri temperaturama od 450 i 520 °C zbog raspadanja $Ca(OH)_2$ tijekom hidratacije. Hussain i sur. [8] proveli su TG/DTA analizu na cementnim pastama s dodatkom letećeg pepela, nakon hidratacije, tijekom 180 dana i zaključili da je količina $Ca(OH)_2$ smanjena za 53 % u odnosu na cementnu pastu s portland cementom. Feldman i sur. [9] proveli su TG/DTA analizu na mješavini letećeg pepela i portland cementa i ispitali učinak vodocementnog omjera (v/c) i vremena hidratacije na promjenu količine $Ca(OH)_2$. Istraživanje je pokazalo da se koncentracija $Ca(OH)_2$ smanjuje s vodocementnim omjerom i s vremenom hidratacije za cementne paste s dodacima kao što je leteći pepeo, a porast $Ca(OH)_2$ zabilježen je u cementnim pastama s portland cementom. Primjenom molibdatne metode, Hubbert i sur. utvrdili su da je C-S-H faza implicitno vezana uz vrijeme hidratacije za izračun nereaktivnog SiO_2 u hidratiziranom cementnom prahu [10]. Istraživanje je pokazalo da u miješanim cementnim pastama može biti nereaktivnog SiO_2 od 6 do 9 %, dok je vrijednost portland cementa 15 %. Prema tome, niži nereaktivni SiO_2 upućuje na veće formiranje C-S-H u cementnoj matrici.

Karakteristično svojstvo poroznih materijala, uključujući kompozitne cementne matrice, jest sposobnost upijanja i prijenosa vlage u tekućim i plinovitim fazama. Kapilarnost (kapilarno upijanje) je mjerenje brzine kojom porozna kruta tvar upija vodu. Na brzinu upijanja utječe količina, veličina i povezanost pora. U literaturi se kapilarnost također naziva sorpcija ili rastuća vlaga.

Posljednja dva desetljeća provedeno je nekoliko istraživanja kako bi se procijenio učinak RAP-a na svojstva vrućeg miješanog asfalta (eng. *Hot mix asphalt* - HMA) u izgradnji cestovnih kolnika [11-17]. Prethodne studije uglavnom su se usmjerile na karakterizaciju asfaltnih mješavina koje sadrže RAP. Međutim, nijedna od tih studija nije pokušala pratiti učinak RAP-a kao aditiva za tehnologiju izrade betona. U ovom radu RAP podrazumijeva uklonjene i/ili ponovno obrađene kolničke materijale koji sadrže asfalt. Ti materijali nastaju prilikom uklanjanja asfaltnih kolnika radi rekonstrukcije, obnove ili za pristup ukopanoj komunalnoj

infrastrukturi. Za smanjenje količine kapilarne vode [18] korišten je usitnjeni i prosijani RAP koji se sastoji od visokokvalitetnih, dobro razvrstanih agregata premazanih bitumenom. Osim ispitivanja kapilarnosti za određivanje sastava i gubitaka mase uzoraka, primjenjen su infracrvena spektroskopska analiza s Fourierovom transformacijom (FTIR) i termogravimetrijska analiza (TG/DTA).

2. Eksperimentalni postupak

2.1. Materijali korišteni u ovom istraživanju

U ovom istraživanju korišten je portland cement (PC) CEM II/AL-LL 42,5 N koji je u skladu s normom ASTM C 150. RAP mješavinu isporučila je tvrtka Isfalt. Za proizvodnju cementnog kompozita, RAP mješavina se filtrira kroz sita s različitim promjerom otvora: 0,425 - 2 mm (grupa A), 0,18 - 0,425 mm (grupa B) i 0,075 - 0,18 mm (grupa C). Za pripremu cementnih mješavina upotrijebljen je standardni Rilem pijesak zapremne težine 1,352 kg/m³ i relativne gustoće (specifične gravitacije) od 2,563.

2.2. Priprema mješavine i ispitne metode

Omjer pijesak/cement/voda od 3/1/0,5 korišten je za sve mješavine cementa. Prema tom omjeru, za mješavinu se koristilo 1350 g standardnog Rilem pijeska, 450 g cementa-RAP-a i 225 g vode. Prema ovom postupku miješanja, dio mase cementa je zamijenjen s 5 %, 10 % i 15 % RAP-a kako bi se postigla optimalna zamjenska vrijednost u mješavinama pomoću uzoraka veličine 4 x 4 x 16 cm.

Za utvrđivanje gustoće cementnih mješavina korišten je piknometar (AccuPyc 1330 model). Prema toj metodi ispitivanja, gustoća krute tvari dobiva se istiskivanjem plina koji prolazi kroz kruti uzorak. Plin korišten u ovom istraživanju je helij. Blaineova metoda za određivanje specifične površine praškastih materijala temeljena je na metodi propusnosti zraka, a provedena je u skladu s normom ASTM C204-11. Prije Blaineovog ispitivanja trebalo je izmjeriti specifičnu težinu uzoraka. Zabilježeno je vrijeme potrebno za prolaz određene količine zraka kroz zbijeni uzorak, nakon čega su izmjerene dimenzije uzorka. Naposljetku, iz izmjerene površine uzorka se određuje Blaineova specifična površina. Fizikalna svojstva uzoraka, uključujući rasprostranjenost uzorka i Blaineove veličine prikazane su u tablici 1. Sve analize DTA-TG za ovo istraživanje provedene su uređajem Seiko Ekstar 6000 TG / DTA 6300. U pokusima je kao atmosferski plin korišten zrak (protok zraka: 100 ml/min). Uzorak od 20 mg zagrijavan je od 25 do 1000 °C, a za svaki uzorak je korištena brzina zagrijavanja bila 10 °C/min. Sve FTIR analize su izvedene pomoću modela Spectrum One, infracrvenog spektroskopa za analizu s Fourierovom transformacijom (model: *Perkin Elmer Precisely*). FTIR spektri mjerenja proizvoda hidratacije izmjereni su u području od 4000 do 400 cm⁻¹ koristeći KBr pelete promjera 13 mm i težine 200 mg, KBr: 1,99 u (% od težine).

Tablica 1. Kemijska i fizikalna svojstva cementnih mješavina korištenih u ispitivanju

| Kemijska analiza | | | | | | | | | | |
|--|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Sastojci | Cement [%] | %5A | %5B | %5C | %10A | %10B | %10C | %15A | %15B | %15C |
| SiO ₂ | 17,53 | 16,8 | 17,16 | 17,19 | 16,56 | 17,38 | 17,02 | 16,12 | 16,72 | 16,84 |
| Al ₂ O ₃ | 4,73 | 4,53 | 4,55 | 4,58 | 4,42 | 4,55 | 4,52 | 4,31 | 4,4 | 4,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,08 | 1,99 | 2,04 | 2,04 | 1,96 | 1,99 | 2,02 | 1,92 | 1,97 | 1,97 |
| CaO | 61,87 | 60,84 | 60,99 | 60,87 | 60,26 | 59,15 | 59,83 | 59,61 | 58,94 | 58,53 |
| MgO | 1,16 | 1,35 | 1,24 | 1,25 | 1,32 | 1,37 | 1,35 | 1,38 | 1,42 | 1,46 |
| SO ₃ | 3,42 | 3,07 | 3,12 | 3,3 | 2,77 | 2,49 | 2,79 | 2,21 | 2,48 | 2,85 |
| K ₂ O | 0,75 | 0,74 | 0,75 | 0,76 | 0,76 | 0,77 | 0,77 | 0,75 | 0,77 | 0,78 |
| Na ₂ O | 0,35 | 0,33 | 0,39 | 0,32 | 0,31 | 0,33 | 0,32 | 0,38 | 0,39 | 0,40 |
| LOI | 8,38 | 10,44 | 9,83 | 9,8 | 11,42 | 11,43 | 11,24 | 13,18 | 12,78 | 12,67 |
| Fizikalna svojstva | | | | | | | | | | |
| Gustoća [g/cm ³] | 3,02 | 2,99 | 2,95 | 3,16 | 2,96 | 2,96 | 2,96 | 2,93 | 2,93 | 2,93 |
| Rasprostranjenost [mm] | 139 | 130 | 131 | 134 | 133 | 132 | 132 | 129 | 128 | 128 |
| Blaineova specifična površina [cm ² /g] | 4435 | | | | | | | | | |

Analize DTA-TG i FTIR provedene su na uzorcima svih mješavina veličine 4 x 4 x 16 cm nakon što su bili izloženi njegovanju od 28, 56 i 98 dana. Uzorci koji su dodatno izloženi 98-dnevnom standardnom njegovanju u vodi označeni su kao X-serija. Otopina koja je sadržavala 13 % MgSO₄ od mase uzorka, služila je za provođenje ispitivanja smrzavanja i odmrzavanja koje je provedeno prema normi ASTM C-666. Kako bi se odredila otpornost cementnih mješavina na cikluse smrzavanja i odmrzavanja nakon 98-dnevnog njegovanja i držanja u otopini tjedan dana, uzorci su se dodatno tjedan dana sušili u peći na temperaturi od 105 °C. Taj je postupak predstavljao jednu iteraciju, a svaka od četiri cementne mješavine je prošla četiri iteracije. Ova metoda je označena kao Y-serija. Ispitivanje sušenjem i vlaženjem također je provedeno za sve cementne mješavine. U okviru ovog ispitivanja, cementne mješavine su se njegovale u spremniku vode tjedan dana, a onda su izvađene iz spremnika i sušene u klimatiziranoj komori tjedan dana. Taj je postupak također predstavljao jednu iteraciju, a svaka od četiri mješavine je prošla četiri iteracije. Ova metoda je označena kao Z-serija.

Ispitivanje kapilarnog upijanja provedeno je radi promatranja sposobnosti upijanja vode uzoraka s porama. Uzorci su najprije sušeni u pećnici na 105 °C 24 sata. Kako bi se utvrdile promjene mase uzorka, donja strana svakog uzorka uronjena je u vodu do dubine od 0,5 cm. Količine upijene vode izračunane su za svaki vremenski interval (2, 4, 8, 30, 60, 120, 240 i 1440 minuta). Promjene mase uzorka suhih i vlažnih uzoraka cementnih mješavina (X, Y i Z serija) određene su za svaki ciklus kapilarnog upijanja. Promjene mase uzorka provedene su pomoću izraza (1):

$$W_0 = (W_t - W_0) / W_0 \cdot 100 \quad (1)$$

gdje je:

W_0 - promjena mase uzorka (g)

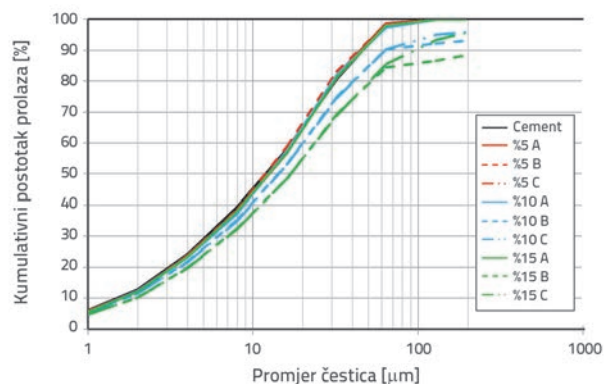
W_t - masa uzorka u vremenu t

W_0 - početna masa uzorka.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Fizikalna svojstva

Dodavanje RAP-a utječe na gustoću cementne mješavine. U tablici 1. prikazana je gustoća mješavine koja sadrži različite postotke RAP-a za različitu veličinu čestica. Gustoća mješavine se smanjuje s povećanjem postotka RAP-a. To se može pripisati maloj jediničnoj težini RAP-a koja proizlazi iz male gustoće RAP mješavina. Blaineova specifična površina cementa koja iznosi 4435 cm²/g prikazana je u tablici 1.

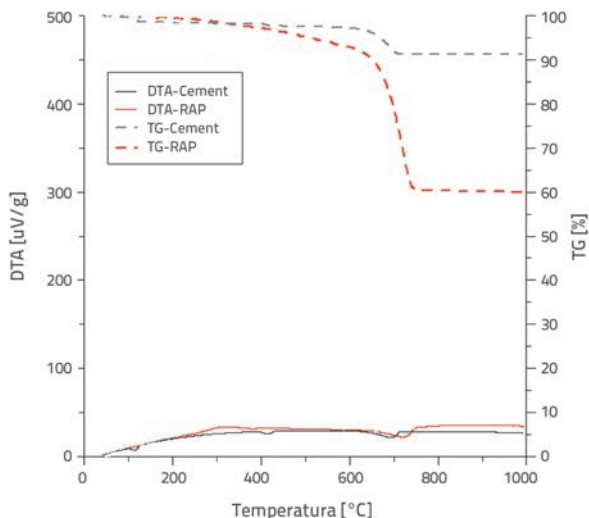

Slika 1. Raspodjela veličine čestica cementnih mješavina korištenih u ispitivanju

Na slici 1. prikazana je distribucija veličine čestica cementnih mješavina. Prema slici 1., cement korišten u ispitivanju je sitniji nego u ostalim kompozitima. Svojstva finoće smjese variraju od A

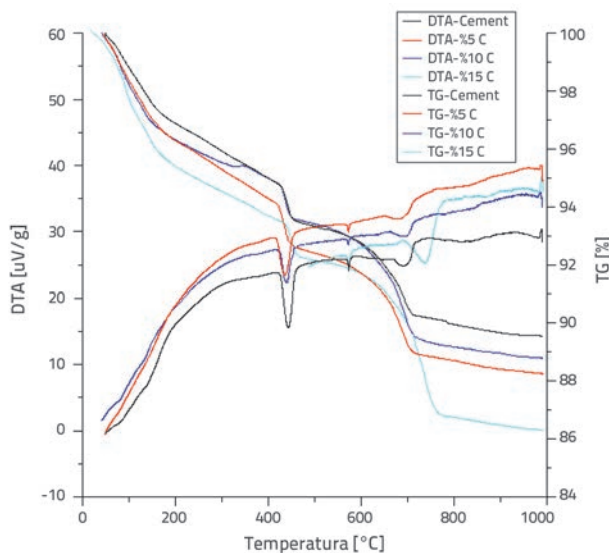
(veličina sita 0,425 - 2 mm) do C (veličina sita 0,075 - 0,180 mm). Slika 1. također prikazuje da povećanje količine RAP-a općenito smanjuje finoću mješavine. Budući da je cement bio finiji od RAP-a korištenog u ispitivanju, dodavanje RAP-a u mješavine promijenilo je finoću kompozita.

3.2. DTA-TG analiza

Rezultati analize DTA-TG za cement i RAP prikazani su na slikama 2. do 7.



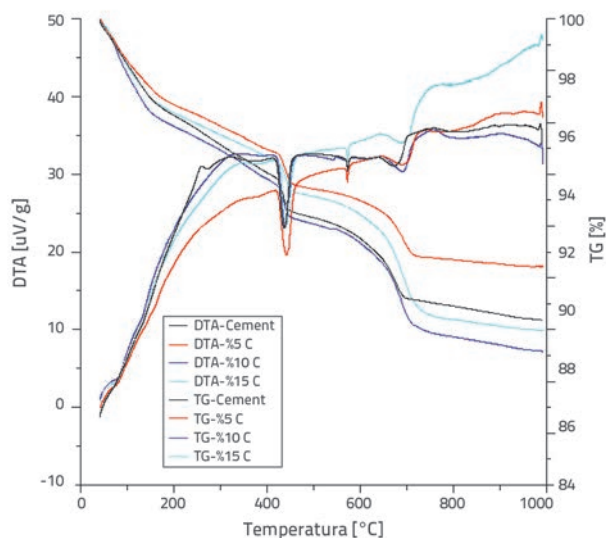
Slika 2. Rezultati DTA-TG za sirovine



Slika 3. Rezultati DTA-TG za 28-dnevno vrijeme njegovanja

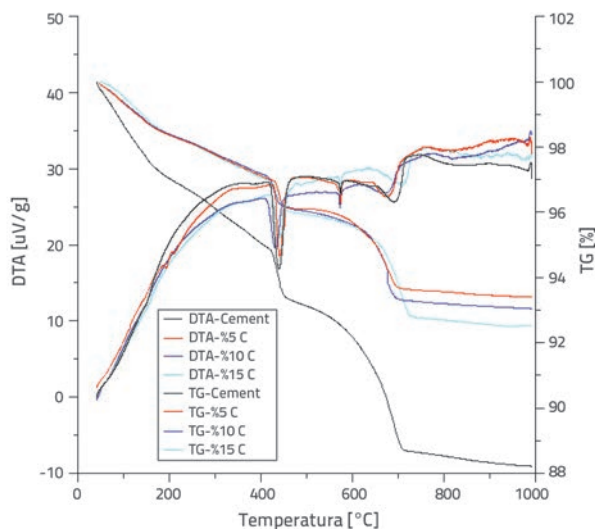
Kao što je prikazano na slici 3., vršne vrijednosti hidratacije silikat-kalcij-hidrata (CSH) zabilježeni su između 100 i 200 °C. Prvi endotermni vrh, zabilježen na 110 °C, nastao je oslobađanjem slobodne vode cementnog entringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), što se preklapa s endotermnim učinkom manje količine CSH [19, 20]. Na istoj temperaturi C_3S

i C_2S također su uzrokovali gubitak mase uzoraka [20]. Kao rezultat evaluacije ostalih vrhova dobivenih iz DTA-TG analiza, te kao dodatak njihovih endotermnih svojstava, zabilježen je vrh na 140 °C, oštar vrh u temperaturnom intervalu 420-470 °C i manji vrh na 575 °C, što podrazumijeva prisutnost cementnog entringita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i C-S-H. Isto tako, vrh s malom izbočinom u temperaturnom intervalu od 680-720 °C upućuje na prisutnost kalcita [21-23].

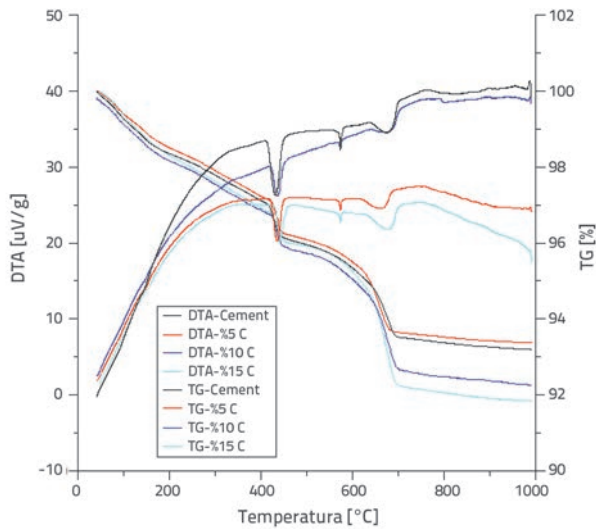


Slika 4. DTA-TG za 56-dnevno vrijeme njegovanja

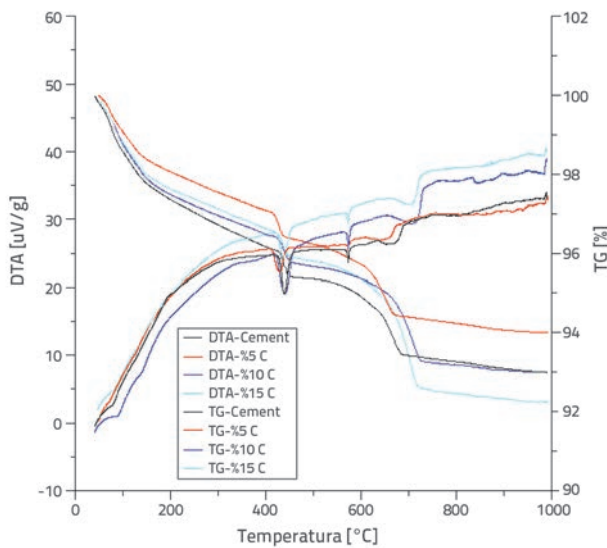
Količina proizvoda hidratacije, poput CH, smanjuje se s povećanjem količine RAP-a. Ta se situacija može objasniti učinkom razrjeđivanja i potrošnjom CH preko pucolanske reakcije. Nisu zabilježene značajne promjene u hidrataciji CH između 56. i 28. dana njegovanja. Međutim, u svim je uzorcima zabilježeno smanjenje hidratacije CH za X-seriju. Značajnije smanjenje zabilježeno je kod uzoraka serije Y i Z (slike 5., 6. i 7.).



Slika 5. DTA-TG za 98-dnevno vrijeme njegovanja (X-serija)



Slika 6. DTA-TG DTA-TG za 98-dnevno vrijeme njegovanja (Y-serija)



Slika 7. DTA-TG za 98-dnevno vrijeme njegovanja (Z-serija)

TG analizama utvrđeno je da se gubitak mase povećao s povećanjem količine RAP-a, u svim slučajevima osim u slučaju 28-dnevnog njegovanja. Ovo otkriće može se pripisati povećanju postotka LOI (najmanja koncentracija kisika) s povećanjem količine otpada. Najveći gubitak mase od 11,8 % izračunan je za kontrolni uzorak iz serije X, što se može pripisati činjenici da taj kontrolni uzorak ima najveću količinu CaCO_3 u usporedbi s ostalim uzorcima. Gubitci mase od 5 %, 10 % i 15 %-C serije iznosili su 6,6 %, 7 % i 7,5 %. Nakon analize rezultata gubitaka mase serije Y, utvrđeno je da je najmanji gubitak mase u kontrolnom uzorku i 5 % u C-uzorcima, čiji su omjeri mješavine bili vrlo blizu (6,8 %, 6,7 %). Drugi najniži gubitak mase od 7,7 % i 8,2 % pronađen je u 10 %- i 15 %C uzorcima. Gubitak mase u skupini Z iznosio je 6 % za 5 postotnu zamjenu RAP-om; 7 % za kontrolni uzorak i 10 postotnu zamjenu RAP-om, i 7,8 % za 15 postotnu zamjenu RAP-om. Prema tim rezultatima, najveći

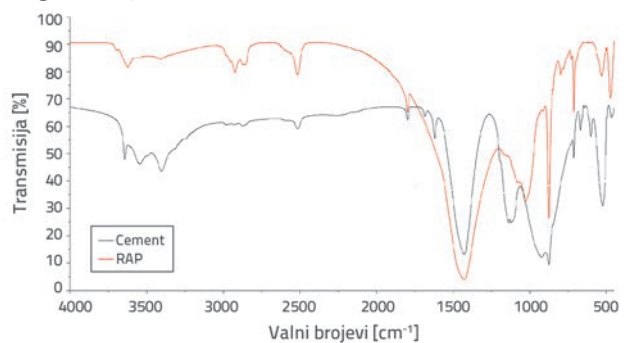
gubitci mase utvrđeni su u grupi Y, osim u slučaju kontrolnog uzorka. To bi se moglo objasniti štetnim djelovanjem kiselosti okoline. Kontrolni uzorak u skupini X imao je najveći gubitak mase od svih skupina, tj. 11,8 %.

3.3. FTIR analiza

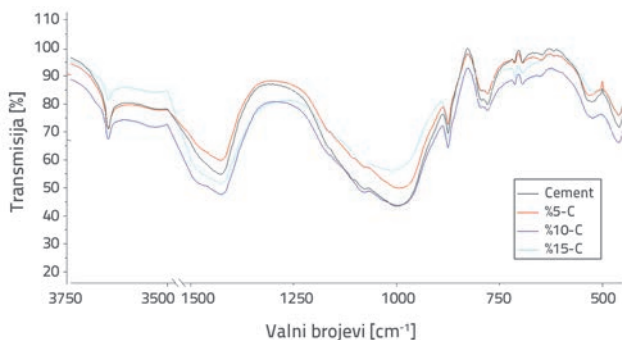
Provedene su FTIR analize kako bi se definirale funkcionalne skupine hidratacijskih produkata. Među tim skupinama ispitivana su područja CSH veza koje imaju izravan utjecaj na tlačnu čvrstoću, a dobiveni rezultati ovim analizama korelirani su s rezultatima dobivenim ispitivanjem savojne čvrstoće. Molekularne vibracije hidratacijskih produkata utvrđene su u rasponu valnih brojeva od 600-4000 cm^{-1} pomoću FTIR spektroskopije. Rezultati FTIR analize pokazuju maksimum na 449, 517, 656, 897, 1080, 1140, 1418, 1615, 3399 i 3615 cm^{-1} . Al-O veze imale su simetrični maksimum na 449, 517 i 1080 cm^{-1} , dok su Si-O veze pokazale simetrične maksimume na od 897 cm^{-1} . SO_4 veze formirane od vapnenca u cementu također su uočene kod 656, 1140 i 1615 cm^{-1} . $(\text{CO}_3)^{-2}$ na 1418 cm^{-1} [24]. Kada su FTIR vrhovi istraženi na razini mješavine, karakteristični pojasevi etringita zabilježen su kod 1100 i 610 cm^{-1} [25]. Karakteristični pojasi kalcita su zabilježene kod vrijednosti 2514, 1798, 1421, 874 i 713 cm^{-1} , dok su maksimumi kvarca zabilježeni u područjima kod 619, 646, 693 cm^{-1} . FTIR i rezultati hidratacije uzoraka, s područjima i intenzitetima vrhova, prikazani su na slikama 8., 9. i 10. Vrhovi od 3640 cm^{-1} bili su povezani s gubitkom vode CSH gela [26].

Maksimumi kod 1460-1420 cm^{-1} su rezultat CaCO_3 . Vrhovi vezani uz sulfate zapaženi su u rasponu od 1090 do 1150 cm^{-1} , dok su pikovi u rasponu od 800 do 1100 cm^{-1} bili kvarcni vrhovi (Si-O), što je također pridonijelo stvaranju Al-O veza. Vrhovi kod valnih brojeva od 868 i na 875 cm^{-1} upućuju na prisutnost C_2S i karbonata. Vrhovi koji se nalaze na 1044 cm^{-1} i 791 cm^{-1} pokazuju Si-O vibracije zbog istezanja Si-O-Si i Si-Al-Si. Vibracije zbog savijanja O-Si-O utvrđene su kod 463 cm^{-1} [27-29].

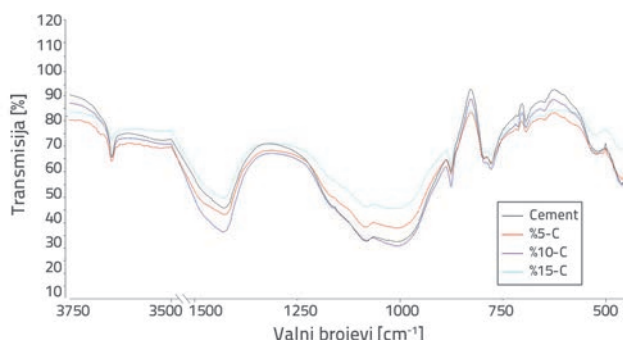
Maksimumi kod 462 cm^{-1} pokazatelji su vrhova silikatne strukture. Vrijeme njegovanja i količine aditiva u uzorcima uzrokovali su velike intenzitete vrhova i raspone vrhova. U nekim je uzorcima bilo moguće uspostaviti odnose između vrhova i vlačne čvrstoće uzorka, dok takvi odnosi nisu bili mogući u drugim slučajevima (slike 8., 9. i 10.).



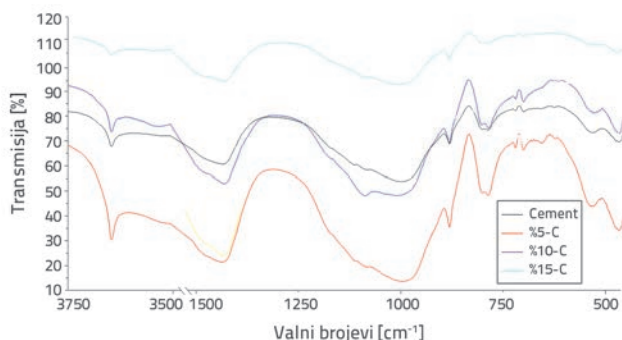
Slika 8. FTIR rezultati za cement i RAP



Slika 9. FTIR rezultati za 28-dnevno vrijeme njegovanja

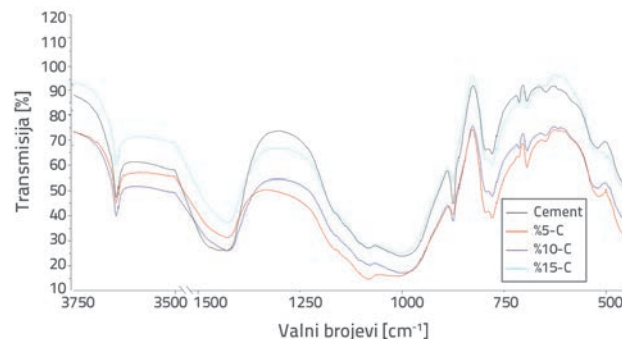


Slika 13. Rezultati za 98-dnevno vrijeme njegovanja (Z-serija)

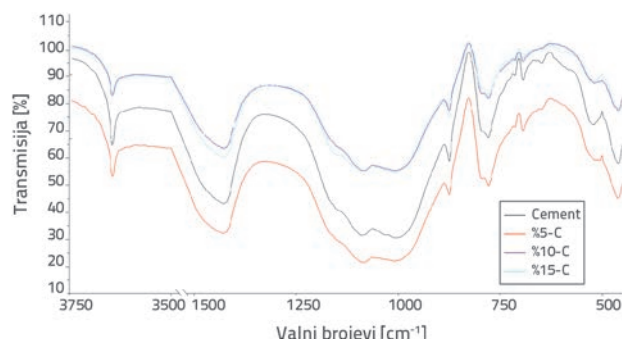


Slika 10. Rezultati za 56-dnevno vrijeme njegovanja

Značajna korelacija između intenziteta vrha i vlačne čvrstoće utvrđena je za uzorke s 98-dnevnim njegovanjem uzoraka (slike 11., 12. i 13.).



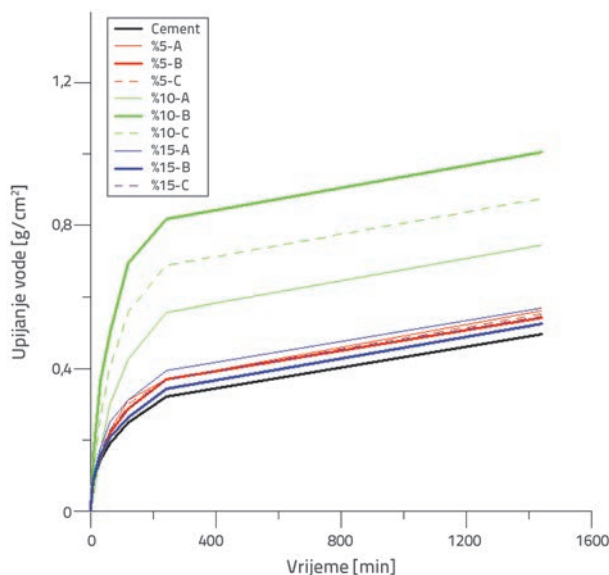
Slika 11. FTIR rezultati za 98-dnevno vrijeme njegovanja (X-serija)



Slika 12. FTIR rezultati za 98-dnevno vrijeme njegovanja (Y-serija)

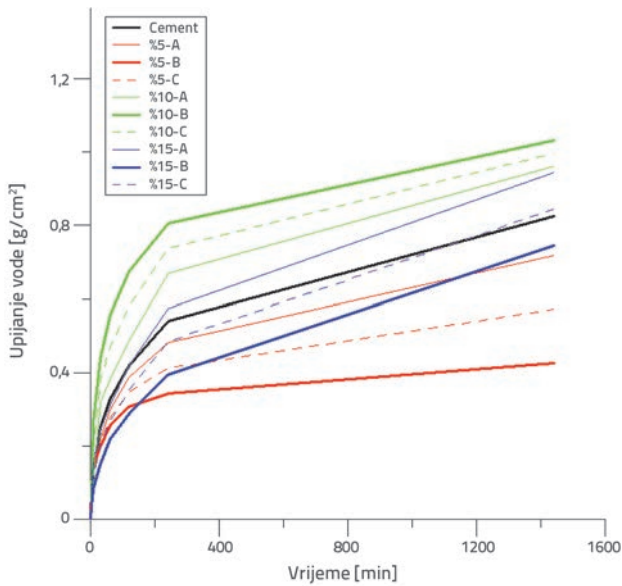
3.4. Rezultati ispitivanja kapilarnosti

Rezultati ispitivanja kapilarnosti dobiveni su za razdoblja njegovanja od 28, 56 i 98 dana (serije X-Y-Z) za mort proizveden s cementnim mješavinama. Rezultati ispitivanja kapilarnosti za uzorke nakon 28-dnevnog trajanja njegovanja prikazani su na slici 14.



Slika 14. Rezultati ispitivanja kapilarnosti za 28-dnevno njegovanje

Prema slici 14., rezultati ispitivanja kapilarnosti svih uzoraka (5 %-C, 10 %-C, 15 %-C) bili su veći od onih u skupini kontrolnih uzoraka. Za iste uzorke, uzorak mješavine 10 %-B pokazao je najveći udio upijanja vode. Budući da je ova serija imala višak vode, volumna koncentracija kapilarnih pora bila je veća. Rezultati mjerenja kapilarnosti za uzorke s 56-dnevnim vremenom njegovanja prikazani su na slici 15. Utvrđeno je da su rezultati ispitivanja kapilarnosti za uzorke s 10 % RAP-a veći od rezultata kontrolnih uzoraka. Međutim, rezultati testiranja kapilarnosti za uzorke s 5 % RAP-a bili su niži od rezultata kontrolnih uzoraka. Sve smjese pripremljene s uzorcima pri 56-dnevnom vremenu njegovanja dale su manji kapacitet upijanja vode nego oni s 28-dnevnim vremenom njegovanja uzoraka.



Slika 15. Rezultati ispitivanja kapilarnosti za 56-dnevno vrijeme njegovanja.

Rezultati ispitivanja kapilarnosti za 98-dnevne uzorke (X-serija) prikazani su na slici 16. Iz slike 16. se može vidjeti da je kapacitet upijanja vode svih uzoraka s udjelom 10 % i 15 % RAP-a veći u odnosu na kontrolni uzorak. Kapacitet upijanja vode u uzorcima s 5 % udjela RAP-a (osim 5 %-A) bio je ipak niži od onog u kontrolnom uzorku.

Sve cementne smjese pripremljene s 98-dnevnim uzorcima (X-serija) pokazale su manje kapacitete upijanja vode od onih proizvedenih s uzorcima od 28 i 56 dana.

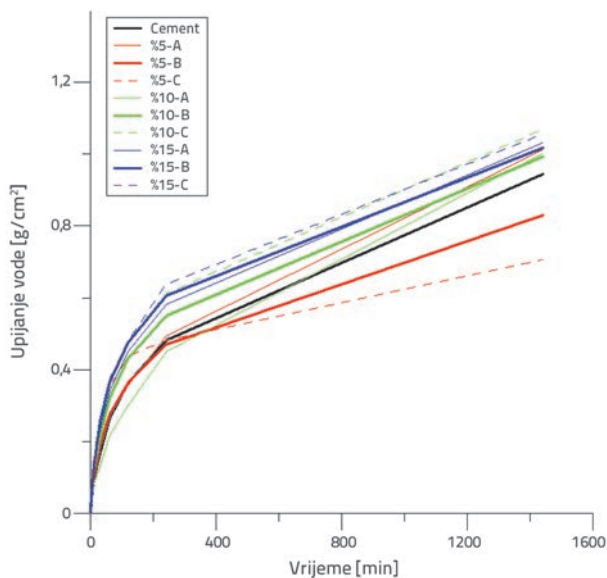
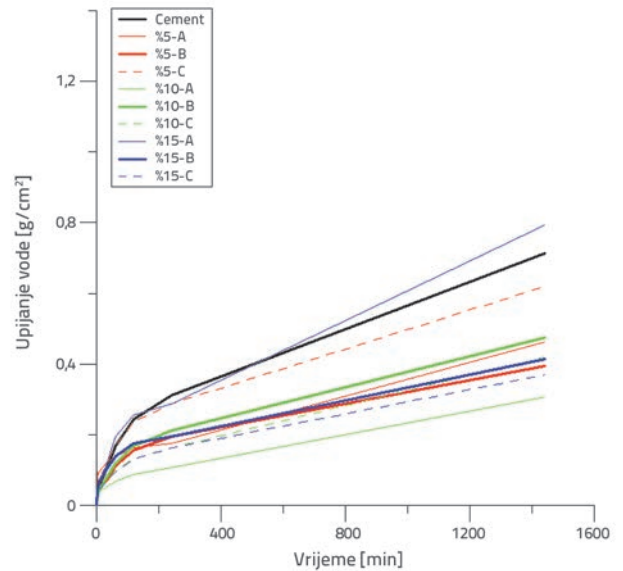


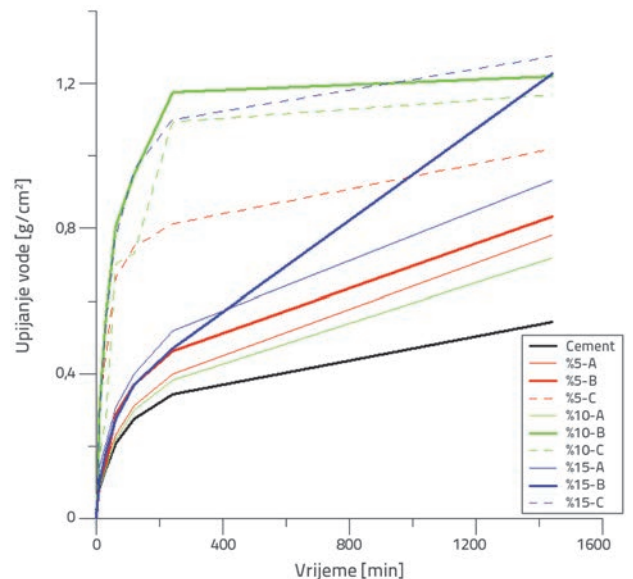
Figure 16. Rezultati ispitivanja kapilarnosti za 56-dnevno vrijeme njegovanja (X-serija)

Rezultati ispitivanja kapilarnosti za 98-dnevne uzorke (serije Y), koji su pripremljeni u otopini magnezijevog sulfata, prikazani su na slici 17. Rezultati pokazuju da su rezultati ispitivanja kapilarnosti svih uzoraka u seriji Y općenito niži od onih kontrolnog uzorka. Sve krivulje iz serije Y pokazale su značajnije promjene u usporedbi s drugim uzorcima.



Slika 17. Rezultati ispitivanja kapilarnosti za 98-dnevno vrijeme njegovanja (Y-serija)

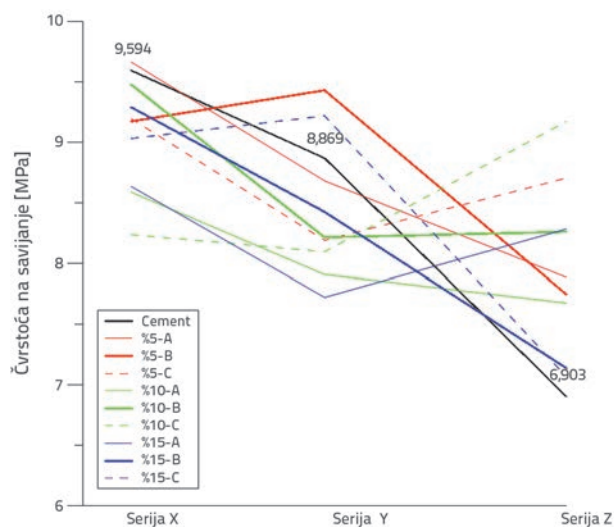
Rezultati ispitivanja kapilarnosti za 98-dnevne uzorke (Z-serija), koji su pripremljeni primjenom metode vlaženja-sušenja, prikazani su na slici 18. Prema rezultatima prikazanim na slici 18., rezultati ispitivanja kapilarnosti za sve uzorke u seriji Z bili su općenito veći od onih kontrolnog uzorka.



Slika 18. Rezultati ispitivanja kapilarnosti za 98-dnevno vrijeme njegovanja (Z-serija)

3.5. Savojna čvrstoća

Ispitivanja savojne čvrstoće provedena su na 98-dnevnim uzorcima (serije X-Y-Z) za mort proizveden s cementnim smjesama. Rezultati čvrstoće za uzorke koji pripadaju serijama X, Y i Z prikazani su na slici 19. Prema rezultatima prikazanim na slici, najniža vrijednost savojne čvrstoće dobivena je za kontrolni uzorak u seriji Z. Međutim, dvije vrijednosti su bile veće od onih u kontrolnom uzorku pod uvjetima Y. Dodavanje RAP-a utjecalo je na svojstva savojne čvrstoće mješavina u smislu izdržljivosti, posebno za Z-seriju.



Slika 19. Rezultati savojne čvrstoće za 98-dnevno vrijeme njegoavanja (X,Y,Z-serije)

3.6. Učinci na rezultate uvjeta njegoavanja X, Y i Z

DTA-TG rezultati pokazali su smanjenje CH hidratacije u svim uzorcima pod X uvjetima. Isti rastući trend zabilježen je pod uvjetima njegoavanja Y i Z, uz paralelno povećanje savojne čvrstoće. U uvjetima Z, vrijednosti savojne čvrstoće svih uzoraka bile su veće od onih kontrolnih uzoraka.

FTIR rezultati bili su paralelni s vrijednostima savojne čvrstoće serije X, Y i Z. S obzirom na kontrolni uzorak kao referentnu točku, najveća vrijednost dobivena je iz serije X, a najmanja iz Z serije, dok je medijan vrijednost dobiven u seriji Y. Isti trend zabilježen je i za savojnu čvrstoću.

Vrijednosti savojne čvrstoće kontrolnog uzorka smanjile su se u uvjetima za X, Y i Z. Zabilježeno je smanjenje maksimalnih rezultata kontrolnog uzorka pod sličnim uvjetima. Stoga se može vidjeti da su ti vrhovi izravno proporcionalni s vrijednostima čvrstoće. Iako je kontrolni uzorak imao vrh sličan onome za 10 %-C pod uvjetima X, nije se mogla utvrditi korelacija s rezultatima dobivenim ispitivanjem savojne čvrstoće za taj isti uzorak.

Prema prethodnom istraživanju, CSH gel, koji daje mehaničku čvrstoću, nađen je u obliku jenita i tobermorita na vršnim intervalima od 1064-1076 cm^{-1} , 904-908 cm^{-1} i 962-970 cm^{-1} [30]. Kontrolni uzorak s najvećom savojnom čvrstoćom pod uvjetima X omogućio je velik broj vršnih područja u tim intervalima. S druge strane, u uvjetima Y, vršna područja uzorka 5 %-C, koji je imao najveću savojnu čvrstoću, bila su najšira. Ispitivanjem istog parametra pod uvjetima Z, ustanovljeno je da je maksimum bio registriran u relativno većim područjima paralelno s uzorkom 10 %-C, koji je imao najveću savojnu čvrstoću.

Ispitivanja kapilarnosti u uvjetima njegoavanja X, Y i Z, 5 %-A i 5 %-B dodane cementne mješavine imale su niže vrijednosti u usporedbi s kontrolnim uzorkom pod uvjetima X njegoavanja, dok su najbolji rezultati dobiveni pod uvjetima Y. Razlog tome je što je mineralni aditiv zatvorio pore i spriječio prolazak sulfata. Najveći rezultati ispitivanja kapilarnosti dobiveni su pod uvjetima Z. Tijekom ciklusa vlaženja i sušenja, struktura se širi i skuplja kada se navlaži i osuši što, zauzvrat, uzrokuje naprezanje duž granica čestica.

4. Zaključak

Glavni rezultati dobiveni iz istraživanja mogu se sažeti kako slijedi:

- Dodavanje RAP-a u cementne mješavine ima utjecaj na gustoću; tj. gustoća cementnih mješavina smanjena je s povećanjem postotka RAP-a.
- Utvrđeno je da se hidratacija CSH i CH javlja u intervalima temperature od 110 °C, 575 °C i 420-470 °C.
- 28-dnevni DTA rezultati pokazali su da uzorci 5 %-C i 10 %-C imaju niži DTA-vršni rezultat (maksimum) od kontrolnog uzorka. Međutim, uzorak 5 %-C imao je veći DTA-vršni rezultat od kontrolnog uzorka. Svi rezultati pokazali su da RAP ima značajan učinak na DTA-TG rezultate u pogledu temperature.
- Nisu zabilježene značajne promjene u dehidraciji CH između 56. i 28. dana trajanja njegoavanja. S druge strane, smanjenje hidratacije CH za seriju X uočeno je kod svih uzoraka. To smanjenje je bilo značajnije u seriji Y i Z.
- Najveći gubitak mase, tj. 11,8 % prema TG rezultatima, dobiven je za kontrolni uzorak serije X. Od svih skupina X, Y i Z, najveći gubici mase utvrđeni su u grupi Y.
- Prema FTIR analizama, kvalitativno najveća područja dobivena su kod valnih brojeva od 1064-1076 cm^{-1} , 904-908 cm^{-1} te vršnih intervala 962-970 cm^{-1} CSH iz uzoraka s najvišim vrijednostima savojne čvrstoće, tj. za uzorak s dodatkom 5 % i 10 % RAP-a serije X, Y i Z.
- Rezultati ispitivanja kapilarnosti svih mortova, osim 15 %-A, bili su niži od onih dobivenih kontrolnim uzorkom serije Y nakon 98 dana. S obzirom na ove kvalitativne rezultate ispitivanja, može se zaključiti da je RAP pozitivno utjecao na kapilarnost.

- Smjese koje sadrže 5 %-B i 15 %-C mogu se koristiti pod Y uvjetima za vlačnu čvrstoću.
- Prema tome, preporučuje se da se sve cementne mješavine ispitivane u ovom istraživanju mogu primijeniti i na beton i da pružaju zadovoljavajuću savojnu čvrstoću jer pokazuju odličnu sposobnost za poboljšanje čvrstoće u usporedbi s rezultatima dobivenim u kontrolnom uzorku pod uvjetima Z.

Zahvale

Autori zahvaljuju tvornici asfalta u Istanbulu, voditelju proizvodnje Zaferu Sollu, za dobavu otpadnog materijala. Također, autori zahvaljuju osoblju Laboratorijskog postrojenja za proizvodnju cementa na pomoći u eksperimentalnom istraživanju. Ovaj rad podržao je Odjel za koordinaciju znanstvenih istraživanja Sveučilišta u Istanbulu, pod brojem projekta 7681.

LITERATURA

- [1] Zaumanis, M., Mallick, R.B.: Review of very high-content reclaimed asphalt use in plant produced pavements: state of the art, *Int. J. Pavement Eng.*, 34 (2014).
- [2] Rinaldini, E., Schuetz, P., Partl, M.N., Tebaldi, G., Poulikakos, D.: Investigating the blending of reclaimed asphalt with virgin materials using rheology, electron microscopy and computer tomography, *Composites: Part B.*, 67 (2014), pp. 579-587, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.07.025>
- [3] Slanika, T., Madej, T., Jakubekov, D.: DTA contribution to study of hydration fly ash-Portland cement pastes, *Thermochim. Acta*, 93 (1985), pp. 601, [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85151-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85151-0)
- [4] Monzo, J., Paya, J., Borrachero, M.V., Peris-Mora, E., Velazquez, S.: Fluid catalytic cracking residue (FC3R) as a new pozzolanic material: thermal analysis monitoring of FC3R/Portland cement reactions, in: *Proceedings of the Seventh CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Supplementary volume, pp. 241, 2001.
- [5] Sha, W., Pereira, G.B.: Differential scanning calorimetry study of normal Portland cement paste with 30 % fly ash replacement and of the separate fly ash and ground granulated blast furnace slag powders, in: *Proceedings of the Seventh CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI, Detroit, Supplementary volume, pp. 295, 2001.
- [6] Justnes, H., Ostnor, T.: Pozzolanic, amorphous silica produced from the mineral olivine, in: *Proceedings of the Seventh CANMET/ACI International ACI Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete-SP-199-44*, 2 (2001), pp. 769.
- [7] Bhatti, J.I., Dollimore, D., Gamlen, G.A., Mangabhai, R.J., Olmez, H.: Estimation of calcium hydroxide in OPC, *Thermochim. Acta*, pp. 106-115, 1986.
- [8] Hussain, S.E., Ahmad, S., Al-Gahtani, R.: Corrosion resistance performance of fly ash cement concrete, *ACI Mater. J.*, 91 (1994), pp. 66.
- [9] Feldman, R.F., Carette, G.G., Malhotra, V.M.: Mechanisms of hydration reactions in high volume fly ash pastes and mortars, *Cem. Concr. Com.*, 12 (1991), pp. 245, [https://doi.org/10.1016/0958-9465\(90\)90003-G](https://doi.org/10.1016/0958-9465(90)90003-G)
- [10] Hubbert, C., Wieker, W., Heidemann, D.: Investigations of hydration products in high-volume fly ash binders, in: *Proceedings of the Seventh CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete-SP-199-5*, vol. 1, ACI, Detroit, pp. 83, 2001.
- [11] Grzybowski, K.F.: Recycled asphalt roofing materials - A multifunctional low cost hot - mix asphalt pavement additive. Use of waste materials in hot-mix asphalt, *ASTM STP-1193*, 159 (1993), pp. 79.
- [12] Button, J.W., Williams, D., Scherocman, J.A.: Roofing shingles and toner in asphalt pavements. Texas Department of Transportation. Report No. FHWA/TX-96/ 1344-2F, 1995.
- [13] Foo, K., Hanson, D., Lynn, T.: Evaluation of roofing shingles in hot mix asphalt, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 11 (1999) 1, pp. 15-20.
- [14] Maupin, W.: Investigation of the use of tear-off shingles in asphalt concrete, Virginia Transportation Research Council. Report no. FHWA/VTRC 10-R23, 2010.
- [15] Johnson, E., Johnson, G., Dai, S., Linell, D., McGraw, J., Watson, M.: Incorporation of recycled asphalt shingles in hot mixed asphalt pavement mixtures, Minnesota Department of Transportation. Report no. MN/RC 2010-08, 2010.
- [16] Cascione, A.A., Williams, R.C., Buttler, W.G., Ahmed, S., Hill, B., Haugen, D.S.: Laboratory evaluation of field produced hot mix asphalt containing postconsumer recycled asphalt shingles and fractionated recycled asphalt pavement, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 80 (2011), pp. 377-418.
- [17] Goh, S.W., You, Z.: Evaluation of recycled asphalt shingles in hot mix asphalt, In: *Proceedings of the 1st congress of the transportation and development institute of ASCE*; 638 (2011), pp. 45, [https://doi.org/10.1061/41167\(398\)61](https://doi.org/10.1061/41167(398)61)
- [18] European Commission (DG ENV) Final Report Task 2 - Management of construction & demolition waste, Bio Intelligent Service, 2011.
- [19] Ramachandran, V.S., Paroli, R.M., Beaudoin J.J., Delgado, A.H.: *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, Building Materials Series, William Andrew Publishing, Norwich, New York, U.S.A, 2002.
- [20] Ubbriaco, P., Calabrese, D.: Solidification and stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste, *Thermochimica Acta*, 321 (1998), pp. 143-150, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00453-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00453-5)
- [21] Taylor, H.W.F.: *Cement Chemistry*, Second edition, Thomas Telford Services Ltd., 1997, <https://doi.org/10.1680/cc.25929>
- [22] Sha, W.: Differential scanning calorimetry study of the hydration products in Portland cement pastes with metakaolin replacement, *Proceedings of the International Conference on Advances in Building Technology*, vol 1, Hong Kong, China, pp. 881-888, 2002.

- [23] Gabrovšek, R., Vuk, T., Kaučič, V.: Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis, *Acta Chimica Slovenica*, 53 (2006), pp.159-165, 2006.
- [24] Dorum, A., Koçak, Y., Yılmaz, B., Uçar, A.: Yüksek fırın çürufunun çimento yüzey özelliklerine ve hidrasyona etkileri, *Dumlupınar Univ., Journal of Institute of App. Sci.*, 19 (2009).
- [25] Silva, F.G.S., Junior, R.A.F., da Silva, J.S., de Brito, C.M., Andrade, H.M.C., Alves, J.P.G.: Consumption of calcium hydroxide and formation of C-S-H in cement pastes, *J Therm Anal Calorim*, 116 (2014), pp. 287-293, <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3546-9>
- [26] Dweck, M., Melchert, M., Viana, F., Cartledge, P., Büchler, P.: Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortar, *J Therm Anal Calorim*, 113 (2013), pp. 1481-1490, <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3112-5>
- [27] Jahanshahi, R., Akhlaghinia, B.: Expanded perlite:an inexpensive natural efficient heterogeneous catalyst for the green and highly accelerated solvent-free synthesis of 5-substituted-1H-tetrazoles using [bmim]N₃ and nitriles, *RSC Advances*, <https://doi.org/10.1039/C5RA21481E>
- [28] Sodeyama, K., Sakka, Y., Kamino, Y.: Preparation of fine expanded perlite, *Journal of Material Science*, 34 (1999), pp. 2461-2468, <https://doi.org/10.1023/A:1004579120164>
- [29] Majouli, A., Alami Younssi, S., Tahiri, S., Albizane, A., Loukili, H., Belhaj, M.: Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite, *Desalination*, 277 (2011), pp. 61-66, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.003>
- [30] Saez del Bosque, I.F., Martinez-Ramirez, S., Blanco-Varela, M.T.: FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nanostructure of CSH gel formed by hydrating tricalcium silicate, *Construction and Building Materials*, 52 (2014), pp. 314-323, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.056>