

**UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS
FAKULTETI I INXHINIERISË MEKANIKE
DEPARTAMENTI I PRODHIM - MENAXHIMIT**

DISERTACION

Paraqitur nga:

M.Sc. Ing. IRIDA MARKJA

Për marrjen e gradës shkencore
DOKTOR

**Tema: ‘Karakterizimi mikrostrukturor i materialeve me
bazë çimento, me anë të përdorimit të metodave
komplementare’**

Udhëheqës Shkencor:

Prof. Dr. Ylli SHEHU

Prof. Dr.-Ing Thomas BIER

Tiranë 2016



REPUBLIKA E SHQIPERISE
UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS
FAKULTETI I INXHINIERISË MEKANIKE

DISERTACION

Paraqitur nga:

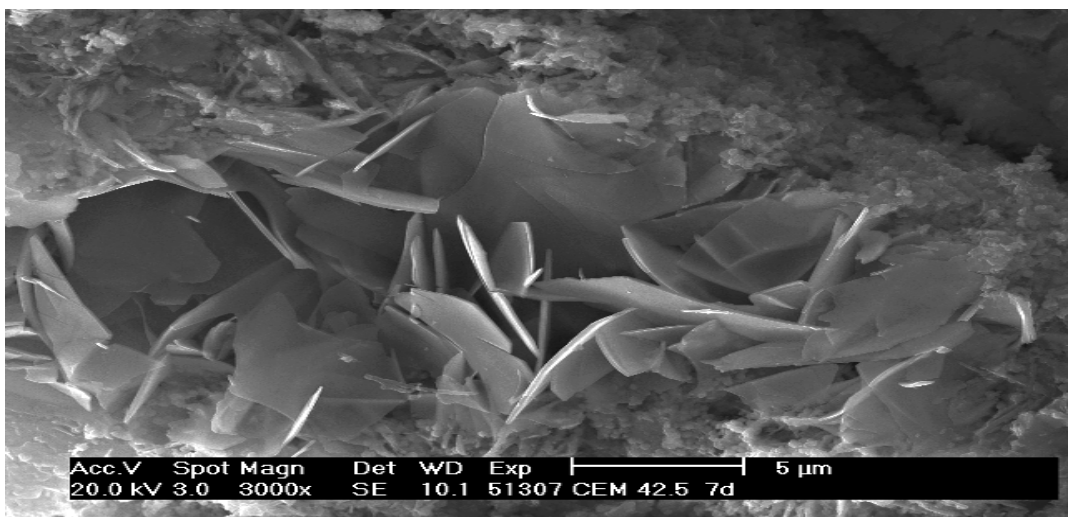
M.Sc. Ing. IRIDA MARKJA

Për marrjen e gradës shkencore
DOKTOR

**Tema: ‘Karakterizimi mikrostrukturor i materialeve me
bazë çimento, me anë të përdorimit të metodave
komplementare’**

Mbrohet më datë ____/____/ 2016, para Komisionit të përbërë nga:

- | | |
|----------------------------|----------------|
| 1. Akademik Jorgaq KACANI | Kryetar |
| 2. Prof.Dr. Vladimir NIKA | Anëtar/Oponent |
| 3. Prof.Dr.Vladimir KASEMI | Anëtar |
| 4. Prof.AS.Dervish ELEZI | Anëtar |
| 5. Prof.Dr.Nexhmedin LOHJA | Anëtar/Oponent |



Përmbatja

LISTA E SHKURTIMEVE	4
LISTA E FIGURAVE DHE TABELAVE.....	5
FALENDERIME.....	10
ABSTRAKT	11
KAPITULLI I.....	12
HYRJE PËR MATERIALET ME BAZË ÇIMENTOJE	12
1. Objektivi i këtij studimi.....	12
1.1 Koncepte të përgjithshme.....	15
1.2 Standartet për klasifikimin e çimentove.....	16
1.3 Hidratimi dhe produktet e reaksionit të çimentos.....	18
1.3.1 Produktet e hidratimit.....	22
1.3.2 Hidratimi dhe zhvillimi i mikrostrukturës.....	29
1.3.3 Koha e ngurtësimit së çimentos.....	33
1.3.4 Përcaktimi i kohës fillestare dhe asaj përfundimtare të ngurtësimit.....	34
1.4 Kinetika e hidratimit të çimentos	35
1.4.1 Faktorët të cilët ndikojnë në kinetikën e procesit të hidratimit	35
1.5 Porositeti dhe Metodat për karakterizimin e strukturës.....	35
KAPITULLI II	37
MATERIALET DHE METODAT KARAKTERIZUESE	38
2. Materialet	38
2.1 Përbërja kimike e çimentos	39
2.1.1 Çimento e zakonshme Portland, CEM I 42.5 R	40

2.1.2 Çimentot kalcium aluminate, Fondu [®] , Secar51 [®] , Secar 71 [®]	40
2.1.2.1 Çimentot kalcium aluminate Secar 71 [®]	42
2.1.2.2 Çimentot kalcium aluminate Secar51 [®]	43
2.1.2.3 Çimentot kalcium aluminate, Fondu [®]	44
2.1.3 Çimentot sulfoaluminate , CSA Calumex	45
2.1.4 Çimenot me përmbajtjeje skorjeje, CEM III B 32.5N.....	46
2.2 Metodat Karakterizuese.....	47
2.2.1 Qëndrueshmëria në përkulje dhe në shtypje.....	47
2.2.2 Porozimetria me ndërfutjen e mërkurit(MIP).....	47
2.2.3 Studimi me anë të difraksionit me rreze - X me kënd të vogël (SAXS)	50
2.2.4 Difraktometria me rreze X (metoda me transmetim)	51
2.2.4.1 Kushtet e punës XRD – metoda me transmetim	52
2.2.5 Mikroskopia elektronike me skanim (SEM)	52
2.2.6 Metoda termike, TA (TG - DSC)	53
2.2.7 Metoda me absorbim (DVS)	55
KAPITULLI III	57
PJESA EKSPERIMENTALE	57
3.1 Të përgjithshme.....	57
3.2 Pjesa eksperimentale	58
3.3 Përgatitja e materialeve	59
3.3.1 Ndalimi i procesit të hidratimit	60
3.4 Vlerësimi i kohës së ngurtësimit.....	60
3.5 Përgatitja e kampioneve për ekzaminimin e metodave të përdorura.....	61
3.5.1 Përgatitja e kampioneve për ekzaminimin me MIP	63
3.5.2 Difraktometria me rreze -X (XRD) - Metoda me trasmetim.....	64
3.5.3 Studimi me anë të difraksionit me rreze - X me kënd të vogël (SAXS)	65
3.5.4 Mikroskopia elektronike me skanim (SEM),	65
3.5.5 Metoda termike (TG).....	65
3.5.6 Metoda me absorbim (DVS)	66
KAPITULLI IV	67
REZULTATE DHE PËRFUNDIME	67
4.1 Rezultatet.....	67
4.1.1 Vlerësimi i qëndrueshmërisë në shtypje dhe përkulje	67

4.1.2 Rezultatet e marra nga MIP	70
4.1.3 Rezultatet e marra nga – SAXS.....	77
4.1.4 Rezultatet e marra nga – XRD	82
4.1.5 Rezultatet e marra nga – DVS	88
4.1.6 Rezultatet e marra nga – TG.....	94
4.2 Përfundime	97
BIBLIOGRAFIA.....	102
ANEKS	108

LISTA E SHKURTIMEVE

OPC - *Ordinary Portland Cement* - Çimento Portland

CAC – *Calcium Aluminate Cement* – Çimento Kalcium Aluminate

CEM I - *Cement I* - Çimento Tipi I^{re}

CEM II - *Cement II*- Çimento Tipi II^{te}

CH - *Calcium Hydroxide* -Hidroksid Kalciumi

CSH – *Calcium Silicate Hydrate*

CAH - *Calcium Aluminate Hydrate*

C₂S - *Dicalcium Silicate* - Dikalcium Silikat

C₃S - *Tricalcium Silicate* - Trikalcium Silikat

C₄AF - *Tetra- Calcium Silicate* - Tetrakalcium Silikat

C₃A – *Tricalcium Aluminate* – Trikalcium Aluminat

Af_t – Al₂O₃ – Fe₂O₃ – tri

Af_m – Al₂O₃ – Fe₂O₃ – mono

Ett. – Ettringite 6CaO·Al₂O₃·3SO₃32H₂O

MIP – Mercury Intrusion Porosimetry - Porozimetria me ndërfitjen e mërkurit

SAXS – Small Angle X-ray Scattering - Difraksionit me rreze - X me kënd të vogël

SEM – Scanning Electron Microscope - Mikroskopia Elektronike Sekondare

w/c - *Water cement ratio* - Raporti ujë/çimento (u/ç)

ASTMC150 - *American Society for Testing and Materials* - Shoqata Amerikane e Materialeve dhe e Provave

LISTA E FIGURAVE DHE TABELAVE

FIGURAT

Figura 1: Paraqitje skematike e rezultateve nga aplikimi i metodave MIP–SEM–XRD–TG

Figura 1.1: Kategoritë e porozitetit në mikro – mezo –makro njësi

Figura 2: Skematizimi i përbërjes së çimentove : Sistemi $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Figura 3: Ilustrim - Zhvillimi i miko-strukturës

Figura 2: Paraqitje skematike e çlirimit të nxehtësisë çimentos dhe ujit (a) Shkalla e nxehtësisë dhe (b) shkalla e hidratimit të materialeve me bazë çimentoje

Figura 2.1: Skematizim i reaksioneve sipas fazave të hidratimit

Figura 3: Produktet e hidratimit

Figura 4: Sistemi $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Figura 5: Skematizim i strukturës C-S-H

Figura 5.1: Struktura atomike e C-S-H tobermorite dhe e C-S-H jenite

Figura 6: Paraqitja skematike e reaksioneve të cilat zhvillohen gjatë formimit të çimentos Portland

Figura 7: Skematizim i thjeshtë i produkteve dhe reaksionit të hidratimit të brumit të çimentos

Figura 8: Diagrama paraqet formimin e fazave të hidratuara dhe zhvillimin mikrostrukturor të materialeve me bazë çimento

Figura 9: Paraqitja skematike e zhvillimeve të hershme mikrostrukture

Figura 10: Vlerësimi i nxehtësisë gjatë hidratimit të çimentos

Figura 11: Kompania Lafarge – Leipzig, Gjermani

Figura 12: Difraktograma për sistemin OPC 42.5 R

Figura 13: Mikrostrukturë e çimentos Portland dhe të dhëna për qëndrueshmërinë në shtypje e çimentos Portland – OPC

Figura 14: Fazat Kristaline, sistemi $\text{CaO - Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Figura 15: Pamje nga mikroskopi SEM - Secar 71[®] (1000x, S71-7d), përmasa e poreve në MIP, isoterma DVS

Figura 16: Pamje nga mikroskopi SEM - Secar 51[®] (1000x, S51- 1d), përmasa e poreve në MIP, isoterma DVS

Figura 17: Pamje nga mikroskopi SEM - *Fondu*[®] (1000x, Fondu-7d), përmasa e poreve në në MIP, izotermat DVS

Figura 18: a,c – Fazat prezente në material, të përcaktuar me anë të metodës Rietveld
b,d - Pamje nga mikroskopi SEM - *CSA-Calumex* (1000x,5000x CSA-7d)

Figura 19: a,c Pamje nga mikroskopi SEM – Cem III Blast (1000x,5000x CIIIB - 7d)
b Fazat prezente në material, të përcaktuar me anë të metodës Rietveld

Figura 20: Aparatura Tony Technik – për matjen e qëndrueshmërisë së materialeve

Figura 21: Rezultat i marrë nga MIP për çimenton OPC 42.5R e pregatitur me u/ç – 0.4 – 0.5

Figura 22: Porozimetri Porotec i përdorur për analizimin e kampionëve

Figura 23: Skematizim i metodës SAXS

Figura 24: Difraktometri X'PERT Pro MPD PW 3040/60

Figura 25: Mikroskopi elektronik me skanim - Philips XL 30 ESEM FEG

Figura 26: Paisja Netzsch STA 409 PC/PG për matjet e analizës termike TG

Figura 25: Paisja e metodës me absorbim, DVS

Figura 27: Paraqitje grafike e isotermave, të marra nga përpunimi i të dhënave të marra nga paisja, DVS

Figura 28: Mikseri i përdorur dhe pregatitja e kampionëve

Figura 29: Pamje e pajisjeve të Vicatronic i automatizuar

Figura 30: Fotografi gjatë realizimit të provave – Vicati manual (a) dhe Vicati i automatizuar

Figura 31: Hapat që ndiqen për pregatitjen e kampionit për karakterizimin mikrostrukturor: mbajtja nën ujë – procesi i tharjes - bluarja – imtësimi i materialit pas ngurtësimit

Figura 32: Foto të përgatitjes së kampionëve për matje me MIP

Figura 33: Aparatura e Porositetit “Porotec” – 240 dhe 440 kPa

Figura 34: Foto të përgatitjes së kampionëve për matje me XRD

Figura 35: Të dhënat e porositeti MIP, për sistement OPC, S51, CSA-Calumex, CIIIB dhe mikrografi të marra nga SEM

Figura 36: Krahasimi i porositeti MIP, për sistement OPC, S51, CSA-Calumex, CIIIB

Figura 37: Krahasimi i sistemeve të hidratuara për grupin e parë dhe të dytë

Figura 38: Krahasimi i qëndrueshmërisë së materialeve dhe porozitetit të vlerësuar

Figura 39: Krahasimi krahasim i porositeti për të tre grupet e eksperimenteve të gjashtë sistemet e hidratuara të marra në studim

Figura 40: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin OPC për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

Figura 41: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CAC - Fondu për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

Figura 42: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CSA Calumex për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

Figura 43: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CBF – Cem III Blast 32.5N për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

Figura 44: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CAC – Secar 51 për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

Figura 45: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CAC – Secar 71 për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

Figura 46: Difraktograma e Cem I 42,5 R 01 (7d) dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Figura 47: Difraktograma e Secar 51 01 (7d) dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Figura 48: Difraktograma e Secar 71 01 (7d) dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Figura 49: Difraktograma e Secar 51 01 (7d) dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Figura 50: Difraktograma e CSA Calumex 01 (7d), dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Figura 51: Difraktograma e Cem III B 32.5 N, dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Figura 52: Grafikët teorikë krahasues për rezultatet e metodës me absorbim

Figura 53: Izotermat e përfituara për sistement në studim pas 1 dite hidratim

Figura 54: Krahasimi izotermave për pesë sistemet e hidratuara (1d)

Figura 55: Krahasimi izotermave për pesë sistemet e hidratuara (7d)

Figura 56: Krahasimi izotermave për pesë sistemet e hidratuara (7d)

Figura 57: Krahasimi izotermave për sistemet e hidratuara (28d)

Figura 58: Sistemi OPC për të treja raportet

Figura 59: Sistemi CAC – S51 për të treja raportet

Figura 60: Sistemi CSA Calumex për të treja raportet

Figura 61: Sistemi CBF – Cem III B 32.5 për të treja raportet

Figura 62: Mikrografitë e CEM 42.5 N 1d OPC dhe SECAR 51 1d CAC

Figura 63: Shpërndarja kumulative e poreve për çimento të ndryshme dhe për kohë hidratimit të ndryshme.

Figura 64: Shpërndarja kumulative e poreve për katër sisteme: OPC – CAC S.51 – CSA - CBF dhe për kohën e hidratimit të njëjtë (7d) për tre raporte miksimi të ndryshme

Figura 65: Zhvillimi i poreve (SEM - MIP) për OPC u/ç - 7d

TABELAT

Tabela 1: Informacion lidhur me përmasat e poreve të metodave të aplikuara

Tabela 2: Përbërja e komponimeve, imtësia, dhe qëndrueshmëria në shtypje

Tabela 3: Shkurtime për oksidet dhe komponimet e klinkerit të çimentos

Tabela 4: Komponimet kryesore në klinker dhe karakteristikat e tyre në çimentot e Hidratuara

Tabela 5: Klasifikimi dhe përmasat e poreve sipas literatures

Tabela 6: Përbërja kimike e çimentove të përdorura në studim, të përcaktuar me anë të metodës Rietveld për sistemet e hidratuara e marra në studim

Tabela 7: Përbërja kimike e çimentove kalcium aluminate

Tabela 8: Përbërja kimike (%) CAC Secar 71[®]

Tabela 9: Secar[®] 51 Përbërja kimike (%) a,b,c

Tabela 10: Fondu[®] Përbërja kimike (%) a,b,c

Tabela 11: Përbërja kimike (%) CSA Calumex

Tabela 12: Cem III B 32.5N përbërja kimike (%) a,b,c

Tabela 13: Skema e matjeve ekperimentale të kryera

Tabela 14: Sasia e ujit e nevojshme për secilin tip çimentoje

Tabela 15: Tabelat përmbledhëse e ekpserimenteve

Tabela 16: Matjet e realizuar për qëndrueshmërinë në shtypje dhe përkulje

Tabela 17: Të dhënat krahasuese të përmbledhura të llogaritura nëpërmjet softit për përpunimin e analizave të MIP

Tabela 18: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për OPC

Tabela 19: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për CAC - Fondu

Tabela 20: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për CSA Calumex

Tabela 21: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për CSA Calumex

Tabela 22: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për CAC – Secar 51

Tabela 23: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për CAC – Secar 71

Tabela 24: DVS për kohë kurimi 1 ditë (u/ç)

Tabela 25: DVS për kohë kurimi 7 ditë (u/ç)

Tabela 26: DVS për kohë kurimi 28 ditë (u/ç)

GRAFIKËT

Grafik 1: Paraqitja e të dhënave me anë të analizës termike

Grafik 2: Të dhënat për qëndrueshmërinë e materialeve (në përkulje) për grupin e parë (u/ç) të dytë (0.4) dhe të tretë të eksperimenteve (0.5)

Grafik 3: Të dhënat për qëndrueshmërinë e materialeve (në shtypje) për grupin e parë (u/ç) të dytë (0.4) dhe të tretë të eksperimenteve (0.5)

FALENDERIME

Shpreh një falenderim të veçantë për udhëheqësit e mi shkencorë për këtë punim Prof. Dr. Thomas BIER (TUF) dhe Prof. Dr. Ylli SHEHU (UPT), për ndihmën që më kanë dhënë gjatë këtyre vite studimi.

Shpreh mirënjohje për Prof. Dr. Thomas BIER për kohën dhe diskutimin e rezultateve për gjatë gjithë kohës dhe periudhave të qëndrimit në TUFreiberg.

Një falenderim i veçantë për bordin drejtues të këtij projekti “Rrjetit Shkenca dhe Teknologjia e Materialeve”, të financuar nga DAAD – (Deutscher Akademischer Austausch Dienst)”, bord i cili ka punuar për të mbajtur një bashkëpunim të vazhdueshëm ndërmjet Universitetit Politeknik të Tiranës dhe në Universitetin Teknik të Freiberg,ut në Gjermani. Do doja të falenderoja shumë Prof. Heinrisch Oettel, Prof.Dr. Thomas Bier, Akademik Jorgaq Kaçani, Prof.Peter Hübner, Prof.Dervish Elezi.

Gjithashtu edhe profesorët e mi për mbështetjen në veçanti Prof. Dr. Vladimir Nika, Prof.Dr.Dervish Elezi, Prof.As.Dr. Emil Lamani, Dr. BVSh. Agron Dhima, Prof. Dr. Vladimir Kasemi, Prof. Dr. Nexhmedin Lohja, Prof. Dr.Genti Guxho, Akademik Jorgaq Kaçani, Prof. Andonaq Londo, për të gjithë mbështetjen dhe përkrahjen që më kanë dhënë ndër vite.

Do doja të falenderoja të gjithë grupin e punës në TU Freiberg në veçanti Dipl.-Ing. Franziska Krause, Mirco Wahab, Dipl.-Ing. Sandra Waida, Dipl.-Ing. Alexander Friedrich, Jacqueline Hönhe, Dr.-Ing.Gert Schmidt, Carolin Ludwig, për bashkëpunimin dhe ndihmën që më kanë dhënë gjatë periudhës së qëndrimit në TU Freiberg këtyre viteve.

Dhe së fundmi një falenderim për familjet e mia të cilat më kanë mbështetur me shumë dashuri dhe ndihmë të pakursyer.

ABSTRACT

Cement-based materials have complex multi-component, multiscale structures that first form through chemical reaction and then continue to change with time. As with most classes of materials, the porosity of cement paste strongly influences its properties, including strength, shrinkage, creep, permeability and diffusion. Pores in cement paste range in size from nanometers to millimeters. Pore structure is a very important micro structural characteristic in a porous solid, because it influences the physical and mechanical properties, and controls the durability of the material. [1] Cement based materials, such as cement paste, mortar and concrete, are porous materials. The properties of porous materials are strongly affected by the characteristics of their pore system, such as porosity, pore size distribution, connectivity, etc.

The aim of this thesis is to investigate the porosity of cementitious material and the way to measure it experimentally. Porosity is related to the strength of the material and underpins most degradation phenomena that lead to the deterioration of structures.

Sample were analyzed by the following techniques:

- Mercury Intrusion Porosimetry (MIP)
- Scanning Electron Microscopy (SEM)
- X-Ray Diffraction (XRD)
- Small Angle X-ray Scattering (SAXS)
- Thermal Analysis(TG)
- Dynamic Vapour Sorption (DVS)

KAPITULLI I

HYRJE PËR MATERIALET ME BAZË ÇIMENTOJE

1. Objektivi i këtij studimi

Çimentot e përforcuara janë materiale poroze ku struktura e tyre zhvillohet gjatë procesit të hidratimit në funksion të raportit të ujit të përdorur (u/ç), reaksionet kimike të lidhjes, kohës, temperaturës dhe presionit. Materialet me bazë çimentoje kanë një strukturë komplekse e cila formohet nga reaksionet kimike dhe më pas ajo ndryshon me kohën. Në sisteme të ndryshme të lidhjeve reaksionet kimike janë ato të cilat influencojnë në porozitetin e strukturës. Sistemet e ndryshme kimike sic janë hidratet e silikatit të kalciumit (C-S-H), hidratet aluminate të kalciumit (CAH) dhe ettringite – janë investiguar për të parë zhvillimin e porozitetit në strukturë. Materialet e marra në studim janë:

1. Çimento e zakonshme portland (OPC) - *CEM I 42,5 R*
2. Çimentot kalcium aluminate (CAC) - *Secar 51, Fondu, Secar 71*
3. Çimenot me përmbajtjeje skorjeje (BFC) - *CEM III B 32.5 N*
4. Çimentot sulfoaluminate (CSA) - *Calumex CSA*

Ku zhvillimi mikrostrukturor i këtyre materialeve si struktura poroze dhe poroziteti janë investiguar/studiuar nëpërmjet komplimit të gjashtë metodave. Metodën karakterizuese të materialeve me bazë çimentoje të cilat janë përdorur në këtë studim janë: difraktometria me rreze X- metoda me transmetim (XRD), studimi me anë të difraksionit me rreze - X me kënd të vogël (SAXS), me anë të porozimetrisë me ndërfaqjen e mërkurit (MIP), me anë të studimit visual të mikrografive të marra nëpërmjet mikroskopisë elektronike sekondare (SEM), me anë të metodës termike (TG), dhe me anë të metodës me absorbim (DVS).

Poroziteti është një karakteristikë shumë e rëndësishme mikrostrukture e strukturave të ngurta, pasi ndikon në vetitë fizike dhe mekanike si dhe kontrollon vetitë e materialeve. Vetitë e materialeve poroze varen nga karakteristikat e poreve të sistemit siç janë poroziteti, shpërndarja e poreve etj.

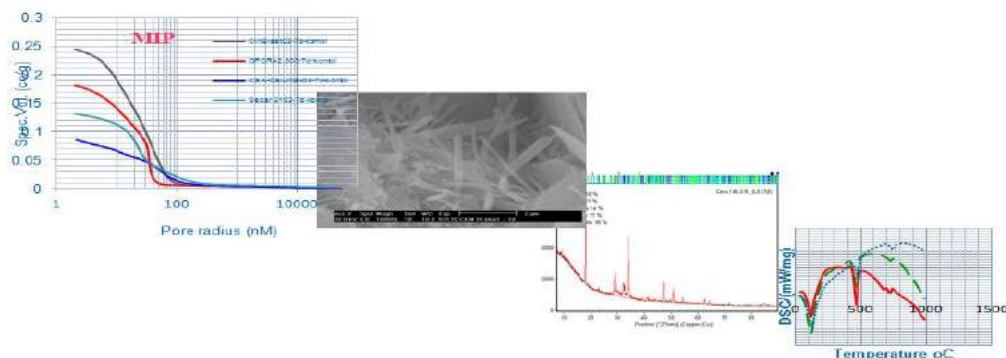


Figura 1: Paraqitje skematike e rezultateve nga aplikimi i metodave
MIP – SEM – XRD - TG

Për materialet me bazë çimento mikrostruktura zhvillohet gjatë procesit të hidratimit duke formuar një strukturë në formë xheli për të formuar hidratet. Ndaj morfologjia e hidrateve të secilit sistem së bashku me sasinë e ujit të përdorur influencon në strukturën poroze.

Në këtë punim synohet të jepet një informacion lidhur me zhvillimin-investigimin mikrostruktural të materialeve me bazë çimento, duke i studiuar këto materiale me disa metoda të cilat plotësojnë të dhënat/informacionet e njëra – tjetrës .

Poroziteti i materialeve me bazë çimento me bazë përcaktohet në literaturë në shumë mënyra dhe metoda të ndryshme dhe në përgjithësi studiuesit nuk pajtohen në lidhje me ndarjen në kategori të kësaj vetie. Tre kategoritë më të pranura janë "boshllëqet ajrore", "poroziteti kapilar" dhe "poroziteti xhel", ku në literatura të ndryshme përfaqësohen si mikro – mezo – makro njësi. Një sërë faktorësh mund të influencojnë në matjen/studimin e porozitetit dhe çdo metodë karakterizuese ka kufizimet e veta.



Figura 1.1: Kategoritë e porozitetit në mikro – mezo –makro njësi

Për më tepër çdo metodë e përcaktimit të porozitetit kërkon një metodë specifike të tharjes së kampionëve përpara matjeve përkatëse duke pasur kështu një ndikim permanent në mikrostrukturë duke krijuar vështirësi në vlerësimin e saktë, real të porozitetit të këtyre materialeve.

Diskutimi gjithmonë ka qendruar lidhur me përmasat e porozitetit (si referencë shërben tabela 1), ky diskutim vjen për shkak të strukturës së brendshme shumë komplekse të këtyre materialeve si dhe rezultatet e shumta të marra nga metoda të ndryshme karakterizuese.

Përmasat	1nm	10nm	100nm	10μm	100μm	1 mm
Metoda						
MIP	←	←	←	←	←	→
SAXS	←	←	→			
SEM			←	←	←	→
DVS	←	→				

Tabela 1: Informacion lidhur me përmasat e poreve të metodave të aplikuara [1, 2, 13, 20]

Asnjë metodë investiguese aktualisht nuk mbulon të gjitha përmasat e poreve ekzistuese në materialet me bazë çimentoje dhe të dhënat për zona të njëjta nga e njëjta metodë shpesh nuk janë të përafërta. Ndaj dhe ky studim si ndër të paktët në Shqipëri paraqet një grup rezultatesh të marra në funksion të zhvillimit mikrostrukturor të këtyre materialeve.

Përpunimi i rezultateve është bërë duke përdorur softwar-ët: *Pascal* për përpunimin e të dhënave të marra nga MIP, *Easy Saxes* për përpunimin e të dhënave të marra nga SAXS dhe *X'Pert High Score* për përpunimin e të dhënave të marra nga XRD.

1.1 Koncepte të përgjithshme

Çimentoja përkufizohet si një lidhës hidraulik, organik dhe jo metalik. Është një material i bluar imtësisht, i cili pasi përziehet me ujin ngurtësohet si pasojë e reaksioneve kimike që krijohen ndërmjet materialit dhe ujit dhe që pas ngurtësimit është në gjendje të ruaj qëndrueshmërinë dhe nëse bashkëvepron me ujin [1]. Fusha më e madhe e aplikimit është ajo e prodhimit të llaçeve apo betonit. Diferenca ndërmjet llaçit dhe betonit qëndron kryesisht në përmasat e grimcave të agregatëve shtesë , të cilat në formimin e llaçit kanë një vlerë maksimale rreth 4 mm ndërsa për betonin përdoren agregate të mëdha përgjithësisht me përmasa rreth 32 mm. [4]

Ngurtësimi ndodh fillimisht për shkak të formimit të silikateve të kalciumit të hidratuara. Pra çimentoja është e përbërë nga ato substanca apo përzierje, të cilat përmes një reaksioni me ujin e miksimit janë në gjendje të formojnë, mjaftueshëm shpejt, silikate të kalciumit të hidratuara për të siguruar fortësi dhe qëndrueshmëri. Megjithatë edhe komponime të tjera si aluminatet e kalciumit mund të marrin pjesë në reaksionin e ngurtësimit. Në të kundërt nga çimentot silikate, ato me përmbajtje të lartë të aluminës janë të përbëra nga aluminatet e kalciumit dhe ngurtësimi i tyre ndodh për shkak të formimit të aluminateve të kalciumit të hidratuara.

Çimentoja e prodhuar në gjysmën e parë të shekullit të nëntëmbëdhjetë nuk ka të njëjtën përbërje të çimentos Portland moderne për shkak se temperaturat e arritura gjatë prodhimit të saj nuk ishin mjaftueshëm të larta sa të lejonin formimin e silikateve të trikalciumit. I vetmi silikat i pranishëm ishte ai më pak reaktiv, silikati i dykalciumit. Inovacioni më i rëndësishëm për prodhimin e çimentos ishte furra rrotulluese, e cila lejon prodhimin e një produkti më homogjen dhe arritjen e temperaturave mjaftueshëm të larta për formimin e silikateve të trikalciumit. Zhvillimi industrial dhe studimet e mëtejshme ndryshuan gjithashtu përbërjet kimike dhe minerare fillestare. Hapa përpara janë bërë vitet në vazhdim duke përmirësuar kështu efikasitetin energjitike, kontrollin e cilësisë gjatë prodhimit si dhe reduktimin e impaktit mjedisor [3].

1.2 Standartet për klasifikimin e çimentove

Të gjitha shtetet kanë standardizime të brendshme përse i përket klasifikimit të çimentove, i konsideruar ky si material bazë apo përbërës për prodhimin e llaçeve dhe betonit. Ndryshimet në zhvillimin industrial dhe ekonomik, në magazinimin e lëndëve të para dhe në kushtet mjedisore ka çuar në zhvillimin e materialeve të ndërtimit të ndryshme dhe gjithashtu në zhvillimin e teknikave të prodhimit dhe të ndërtimit të ndryshme në shtete të tjerë. Gjithashtu këto ndryshime rrënjësore kanë bërë të mundur zhvillimin dhe prodhimin e disa llojeve të çimentove. Gjenden substanca të ndryshme në standardet ndërkombëtare të çimentove të cilat kanë ndikime të rëndësishme mbi karakteristikat dhe vetitë si jetëgjatësia e betonit të prodhuar nga ai lloj llaçi [3]. Në Europë, puna për të plotësuar bazat teknike të nevojshme për standardizimin e çimentove ka filluar që në vitin 1975. Vëmendja më e madhe ju dha fillimisht metodave të testimit dhe standardizimit të cilat u përmbledhën në standardin EN 196. Ndërsa një përmbledhje e llojeve të çimentove, përbërjeve të tyre dhe klasave të fortësisë së tyre jepet nga standardi EN 197-1:2000. [1,20,4]

Çimentoja e tipit Portland klasifikohet në pesë klasa të renditura si më poshtë:

✓ CEM I	Çimento Portland Normale
✓ CEM II	Çimento Portland - Kompozite
✓ CEM III	Çimento me përmbajtje Skorje
✓ CEM IV	Çimento Pocolana
✓ CEM V	Çimento Kompozite

Sipas standartit ASTM C-150 “Shoqata Amerikane e Materialeve dhe Provave” përshkruan pesë tipet kryesore të Çimentove Portland. Të cilat janë:

Tipi I – Çimento normale;

Tipi II – Çimento me qëndrueshmëri të fituar nga sulfatet ose nga nxehtësia e hidratimit;

Tipi III – Çimento me përdorim në rastet kur kërkohet qëndrueshmëri e lartë; përqindja maksimale e C_3A është 15%;

Tipi IV – Çimento me përdorim në rastet kur kërkohet nxehtësi e ulët e hidratimit; meqënëse C_3S dhe C_3A prodhojnë nxehtësi të lartë ndërsa C_2S prodhon më pak nxehtësi;

Tipi V – Çimento me rezistencë ndaj pranisë së sulfateve;

Përbërja e përgjithshme e këtyre çimentove, imtësia e kokrrizave dhe karakteristikat e qëndrueshmërisë për këto çimento paraqiten në tabelën e mëposhtme (tabela 2): [9]

Tabela 2: Përbërja e komponimeve, imtësia, dhe qëndrueshmëria në shtypje									
ASTM TIPI	ASTM Përcaktimi	Përbërja				Imtësia	Qëndrueshmëria në shtypje % e Tipit I*		
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF		1d	2d	28d
I	Çimento normale;	50	24	11	8	1800	100	100	100
II	Çimento me qëndrueshmëri të fituar nga sulfatet ose nga nxehtësia e hidratimit	42	33	5	13	1800	75	85	90
III	Çimento me qëndrueshmëri të lartë	60	13	9	8	2600	190	120	110
IV	Çimento me përdorim në rastet kur kërkohet nxehtësi e ulët e hidratimit	26	50	5	12	1900	55	55	75
V	Çimento me rezistencë ndaj sulfateve	40	40	4	9	1900	65	75	85

Çimento të tjera të rëndësishme janë ato të tipit CAC – çimento kalcium aluminate. CAC ashtu si edhe çimentoja Portland përmban okside të kalciumit, të silicit, të aluminit dhe të hekurit. Por, përbërja e tyre është goxha e ndryshme. Për shkak të kërkesës për çimento me veti refraktare, CAC prodhohen me një përmbajtje të oksidit të aluminit të lartë që mund të shkojë nga 40 deri në 80%. Kjo është edhe arsyeja e rritjes së kostos së këtij produkti. Një skematizim i ndryshimit të përbërjes së këtyre dy llojeve të çimentove paraqitet në diagramën ternare të mëposhtëm [10,11,12].

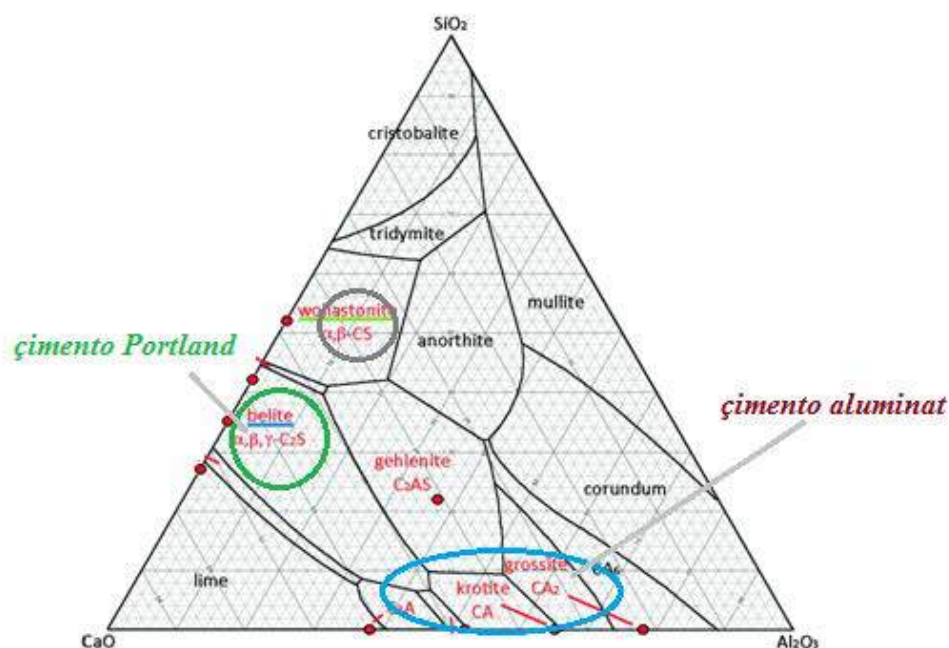


Figura 2: Skematizimi i përbërjes së çimentove: Sistemi $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

1.3 Hidratimi dhe produktet e reaksionit të çimentos

Ngurtësimi i çimentos bazohet në formimin e komponimeve të cilat përmbajnë ujë dhe prodhohen gjatë reaksioneve ndërmjet përbërësve të çimentos dhe ujit të miksimit. Ky reaksion është i njohur me emrin hidratim dhe produktet e reaksionit njihen si faza të hidratuara. Etapat e zhvillimit të strukturës janë të përshkruara skematikisht në figurën 3. Në fazën e parë përzierja është plastike dhe kokrrizat e çimentos sapo kanë hyrë në kontakt me ujin e miksimit. Sapo fillon formimi i skeletit të strukturës së ngurtë që

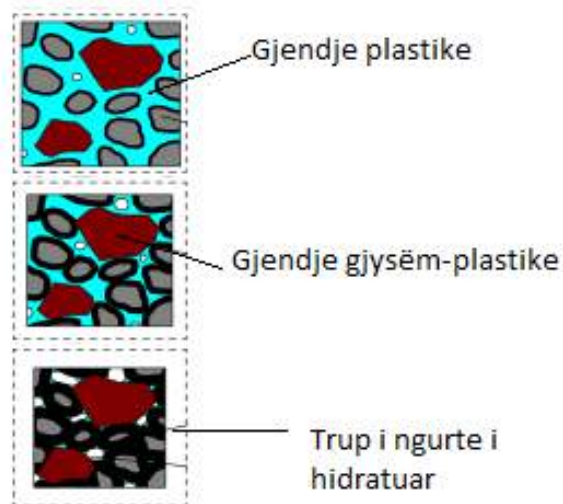


Figura 3: Ilustrim i zhvillimi të mikrostrukturës [4, 13]

më tej do të formohet. Në fazën e dytë gjendja e sistemit është gjysëmplastike. Faza përfundimtare është ajo ku janë zhvilluar produktet e hidratuara dhe sistemi ka marrë një trajtë të ngurtë por gjithashtu të karakterizuar nga prania e poreve dhe boshllëqeve.

Proçesi i hidratimit fillon menjëherë pasi çimento ndërvepron me ujin. Ky proçes është një proçes kompleks i mbivendosjes së reaksioneve kimike me, sulfatet e kalciumit dhe ujin, proçes i cili çon në ngurtësimin dhe fortësimin e këtyre materialeve. Reaksioni i hidratimit të çimentos në vetvete është një reaksion ekzotermik.

Gjendja plastike është një gjendje që lejon që materiali të jetë i punueshëm; gjendja gjysëmplastike është një gjendje tranzicioni i ngurtësimit ku fillon formimi i një mikrostrukture vetëmbajtëse dhe gjendja e ngurtë e hidratuar është stadi final i ngurtësimit ku fortësia e materialit fillon dhe rritet për arsye të vazhdimin të procesit të hidratimit.

Proçesi i hidratimit ndahet në pesë faza (stade), shiko Figura 2 . [20]

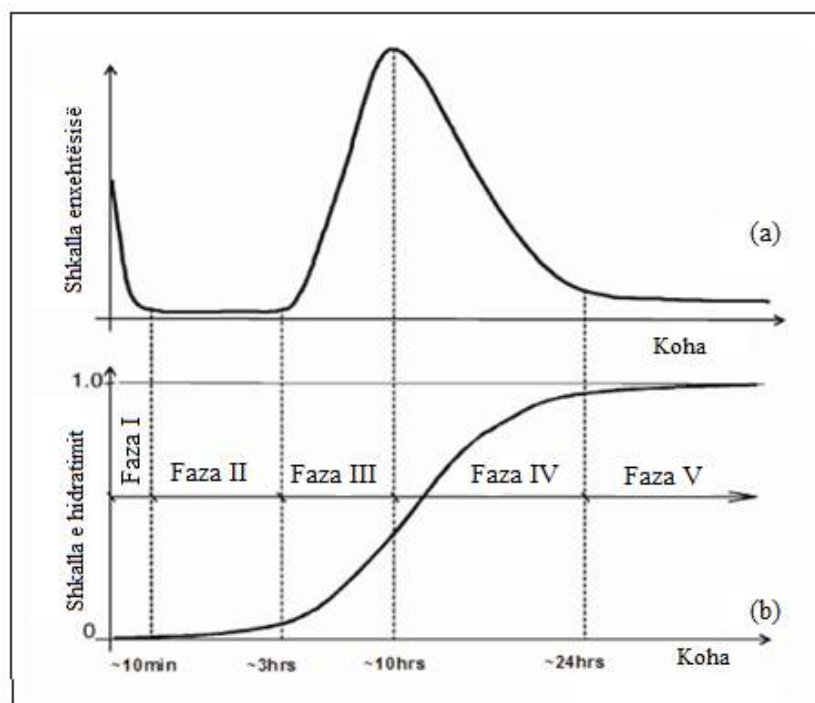


Figura 2: Paraqitje skematike e çlirimit të nxehtësisë çimentos dhe ujit
(a) Shkalla e nxehtësisë dhe
(b) (b) shkalla e hidratimit të materialeve me bazë çimentoje [1, 4, 13]

I. Faza I (~10 min) – Periudha fillestare.

Sapo grimcat e pahidratuara bien në kontakt me ujin, fillojnë reaksionet kimike, të cilat çojnë në tretësirë të kalciomit dhe joneve hidroksil, reaksione të cilat çojnë në rritje të temperaturës. Reaksioni kryesor i kësaj periudhe është reaksion ekzotermik e C_3A me gipsin. Tretësira e formuar rritet në PH deri në një pikë kur arrihet ngopja e plotë.

Sulfatet alkaline treten brënda disa sekondave gjatë lidhjes së çimentos me ujë ndërsa sulfatete kalciomit arrijnë ngopjen brenda disa minutave. Aluminatet dhe sulfatet e tretura bashkëveprojnë për të formuar ettringite ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$) që precipitojnë në sipërfaqen e grimcave të çimentos. Aliti tretet lehtësisht dhe në sipërfaqen e tij formohet xheli hidrat i silikatit të kalciomit (C-S-H). Këto produkte hidratimi ndalojnë reaksionet e mëtejshërne dhe nisin një stad “i ngadalhtë”. Ky stad karakterizohet me çlirim nxehtësie. Në tretësirë shkalla e tretjes së sulfateve në lidhje me aluminatet është e rrezikshme në parandalimin e ngurtësimit të shpejtë të brumit të çimentos. Një ç’rregullim i sulfateve të tretura çon në precipitimin e gipsit ose ettringitit në tretësirën poroze duke shkaktuar ngrirje artificiale.

II. Faza II (~ 4h) - Periudha pasive (dormante)

Kjo periudhë karakterizohet nga reaksioni i ngadalhtë dhe i qëndrueshëm në të cilin shkalla e hidratimit dhe mikrostruktura nuk paraqesin ndryshimet përkatëse. Ngurtësimi i brumit të çimentos krijohet në fund të kësaj faze.

Kjo fazë mbaron 1 deri në 3 orë ndërsa hidratimi i gjithë fazave të klinkerit avancon shumë më ngadalë. Në fazat fillestare në tretësirën Ca arrin mbingopje në lidhje me $Ca(OH)_2$ dhe fillon formimi e zhvillimi i C-S-H dhe $Ca(OH)_2$. Në këtë fazë të zhvillimit të strukturës, rreth grimcave të klinkerit zhvillohen skelete të holla të C-S-H dhe disa ettringite në formë shkopinjsh. Zvogëlimi i mëtejshëm i përqendrimit të Ca në tretësirë dhe këputja e cipës shkrehëse përtërin tretjen e shpejtë të alitit dhe çlirimit të nxehtësisë. Depozitimi i vazhdueshëm i C-S-H, $Ca(OH)_2$ dhe i produkteve të tjera të hidratuara shkakton ura ndërmjet grimcave dhe ul porozitetin e brumit. Kjo sinjalizon fillimin e ngrirjes. Për ekzistencën e periudhës dormante (të fjetur) ka shumë teori të shkruara të cilat pohojnë që shkalla e shpejtësisë gjatë këtij stadi është e ngadalhtë. Ngadalshmëria e procesit të hidratimit

shpjegohet si: formimi i një shtrese të hidratuar të ngjeshur/e papërshkueshme (C-S-H) mbi sipërfaqen e pjesëzave / grimcave C_3S parandalon shpërbërjen e mëtejshme të C_3S ; shtresa e hidratuar ka një raport më të ulët C/S në krahasim me fazën C_3S ; faza e lëngshme është e mbingopur me CH dhe si rezultat i CH fillon presipitimi dhe kjo ndalon shpërbërjen e mëtejshme të C_3S . [10, 11, 12]

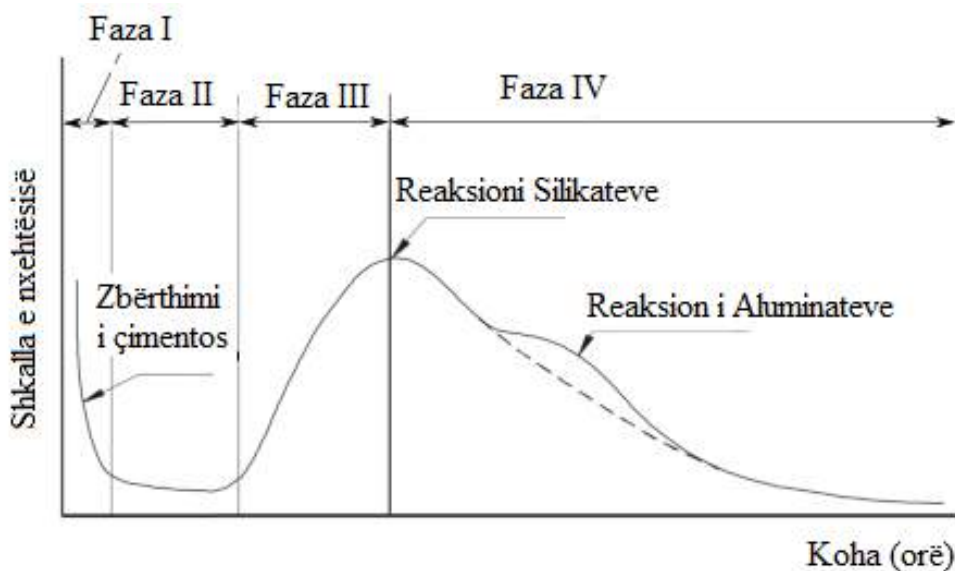


Figura 2.1: Skematizim i reaksioneve sipas fazave të hidratimit [1, 4, 13]

III. Faza III (~ 12h) - Periudha e përsheptimit

Kjo faze nis me ngrirjen fillestare dhe vazhdon me hidratimin e shpejtë të alitit në C-S-H dhe $Ca(OH)_2$. Këto reaksione shoqërohen me shumë çlirim nxehtësie që arrijnë pikun afërsisht 12 orë në hidratim. C_3S dhe C_3A përsheptohen në një nivel të lartë të aktiviteti dhe arrihet reaksion maksimal. C-S-H i jashtëm fillon të formohet nga reaksioni i C_3S me ujin duke sjellë rritjen e fortësisë së pastës. C_2S fillon të reagojë në normë më të ulët krahasuar me C_3S dhe C_3A . Vëllimi i poreve fillon të pakësohet me rritjen e reagimeve dhe uljen e raportit u/ç. Pasi arrihet një vlerë kritike e kalciumit dhe joneve të hidroksilit, ndodh një kristalizim i shpejtë i CH (hidroksidit të kalciumit) dhe C-S-H (hidratit të silikatit të kalciumit) i pasuar nga një reaksion i shpejtë. Mbështetur në sasinë relative të gipsit dhe aluminateve, formimi i monosulfoaluminatit mund të përfundojë para ose pas pikut të hidratimit.

IV. Faza IV (~ 24h) - Zvogëlimi i shpejtësisë së reaksionit

Shkalla e reaksionit zvogëlohet dhe reagimi kontrollohet nga përhapja/difuzioni i silicës nëpërmjet shtresave të produkteve ekzistuese. C-S-H e brendshme fillon të formohet në brëndësi të strukturës nga hidratimi i vazhdueshëm i C_3S . Ndodh reaksioni sekondar C_3A dhe prodhohen shufra të gjata AFt. Kjo zgjat shumë ditë dhe karakterizohet nga një rritje e vogël nxehtësie dhe pakësohet shkalla e përgjithshme e bashkëveprimit aq sa formacionet bëhen të lodhura dhe shpërhapja ngadalësohet me ulje poroziteti. Beliti bëhet faza primare e hidratuar. Mendohet që C-S-H kalon polikondesimin e zinxhirave katërkëndor të SiO_4 duke rritur fortësinë në mënyrë progresive. [1, 4, 10, 12, 13]

V. Faza V - Faza finale

Kjo është periudhë e reaksionit të qëndrueshëm dhe produktet që formohen janë në varësi të procesit të difuzionit. Nga një deri në tre ditë, C_3A reagon me AFt duke formuar pllaka gjashtëkëndore (heksagonale) AFm. Përafërsisht pas shtatë ditësh, faza C-S-H gjendet e formuar. Në mënyrë rëndore ajo redukton porozitetin e matricës së çimentos. Hidratimi vazhdon ngadalë. Disa nga materialet johidratues të mbetura kundërveprojnë për të formuar C-H-S të brendshme shtesë.

1.3.1 Produktet e hidratimit

Referuar standartit amerikan ASTM C-150 çimentot portland përcaktohen si çimento hidraulike e prodhuar nga grimcimi i përbërjes së klinkerit kryesisht silikatet e kalciumit, të cilat përmbajnë një ose më shumë forma të sulfatëve si shtesë. Të cilat janë të ngurtësueshme në ujë, ngurtësim i cili kalon në disa stade (sipas stadeve të procesit të hidratimit). Në tabelën e mëposhtme (tabela 3) jepen shkurtimet për oksidet dhe komponimet e klinkerit. [11] Klinker i çimentos Portland përbëhet kryesisht nga katër faza kristaline si: trikalcium silikate C_3S me përbërje $(3CaO \cdot SiO_2)$, dikalcium silikate C_2S me përbërje $(2CaO \cdot SiO_2)$, trikalcium aluminate C_3A me përbërje $(3CaO \cdot Al_2O_3)$ dhe faza ferrite C_4AF me përbërje $(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$. [1,20]

Okside	Shkurtime	Komponime	Shkurtime
CaO	C	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
SiO ₂	S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Al ₂ O ₃	A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Fe ₂ O ₃	F	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
MgO	M	$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$	$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$
SO ₃	S	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
H ₂ O	H	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CS_2H_2

Tabela 3: Shkurtime për oksidet dhe komponimet e klinkerit të çimentos[1, 4, 13]

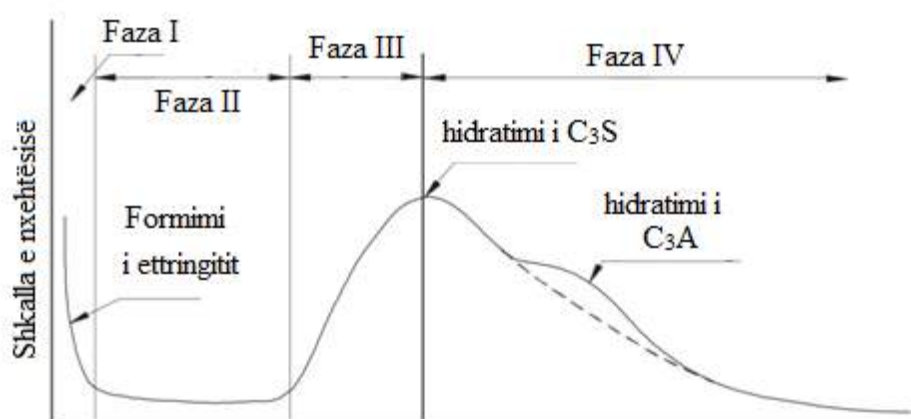


Figura 3: Produktet e hidratimit

Faza trikalcium aluminate, vepron shumë shpejt me ujin, por vetitë e tij hidraulike nuk janë shumë të mira, dhe gjatë ditëve të para të kohës së hidratimit dhe forcimit, C_3A çliron një sasi të madhe nxehtësie. Trikalcium aluminati, së bashku me silikatet, rrit fortësinë e materialeve me bazë çimentoje.

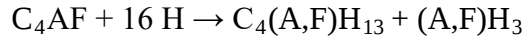
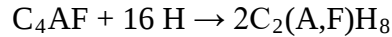
Faza e trikalcium silikatit me përmbajtje të Mg dhe Al quhet alite. Alite është një ndër përbërësit kryesor për të gjitha çimentot Portland, e cila përbën 50–70 % të përbërjes. [10,11]



ose



Faza ferrite përbën 8–13% të përbërjes së çimentove Portland. Përbërja kimike fazës ferrite C_4AF , është ndërmjet fazës C_2F dhe $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$. [11]



Në përbërjen e klinkerit këto nuk ekzistojnë në formë të pastër. Përbërja e klinkerave të çimentos Portland dhe e çimentos zakonisht jepet me shkronja të vetme për të shkurtuar formulat siç pasqyrohen më poshtë:

C = CaO
\$ = SO_3

S = SiO_2
K = K_2O

A = Al_2O_3
N = Na_2O

F = Fe_2O_3
H = H_2O

M = MgO
C = CO_2

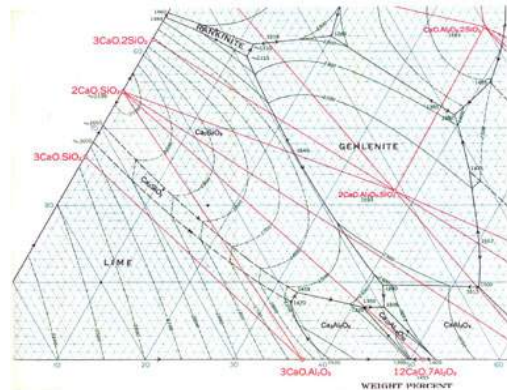
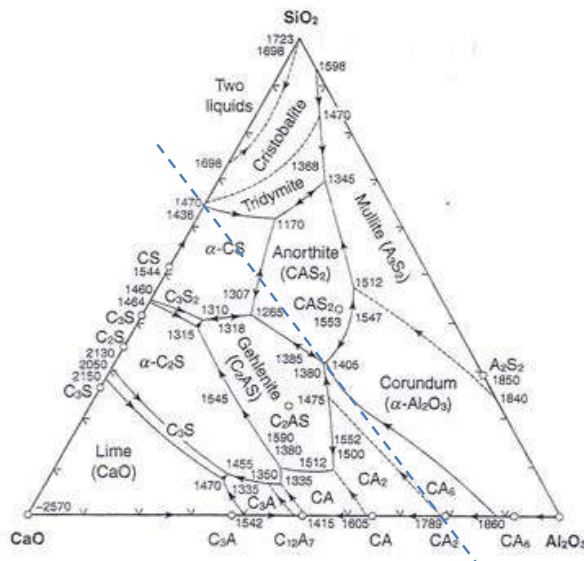


Figura 4: Sistemi $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

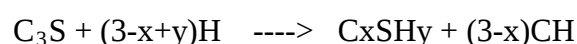
Faza reagon/bashkëvepron relativisht shpejt me ujin, dhe në çimentot Portland normale është një ndër përbërësit kryesor për qëndrueshmërinë e çimentos, kryesisht mbi 28 ditë vjetërim. Në përbërjen e klinkerit gjenden struktura monokline ose trigonale ndërsa $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ i sinterizuar ka strukturë trikline. [10]

Faza $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ gjendet në formën β , të emërtuar belite dhe përmban si element shtesë Al, Mg dhe pak K_2O . Nga katër format e C_2S , α , α' , β dhe γ vetëm forma β gjendet në përbërjen e klinkerit, me celulë elementare monokline. Faza Belite përbën 15–30% të masës së klinkerit të çimentove Portland. Kjo fazë reagon shumë ngadalë me ujin ndaj dhe kontribuon në qëndrueshmërinë e çimentos gjatë 28 ditëve të para të procesit të hidratimit. [10] Faza aluminate përbën 5–10 % të masës së klinkerit të çimentove Portland. Është $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (trikalcium aluminate) me përbërje të modifikuar nga prania e joneve të huaja veçanërisht Si^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ dhe K^+ . Reagon/bashkëvepron shpejt me ujin duke shkaktuar ngurtësim të shpejtë dhe për këtë arsye përdoret shtimi i gipsit. Informacioni për katër fazat kryesore të çimentos Portland jepet më poshtë në tabelën 4. [12, 13]

Emërtimi i shkurtuar	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Emërtimi teknik	Alite	Belite	Faza Aluminate	Faza Ferrite
Sasia në çimento (%)	40- 80	0-30	3-15	4-15
Reaktiviteti	I lartë	I ulët	I lartë	I ulët
Papastërtitë e mundshme	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O ,	Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO	MgO , SiO_2 , TiO_2
Nxehtësia e hidratimit(J/g)	450-500	250	1340	420
Kontributi në qëndrueshmërinë e materialeve me bazë çimentoje	I lartë në fazat e para	I lartë në fazat e fundit	I lartë në fazat më fillestare	Shumë i ulët

Tabela 4: Komponimet kryesore në klinker dhe karakteristikat e tyre në çimentot e hidratuara [1, 4]

Përbërësi kryesor i çimentos Portland, Alite (C_3S) dhe belite (C_2S), reagojnë me ujin duke formuar silikat kalcium hidrati (C-S-H) dhe hidroksid kalciumi (CH). Reaksioni i fazës Alite është si më poshtë :



Ku x është raporti C/S, y është raporti H/S. Autorë të ndryshëm e përcaktojnë në intervale të ndryshme raportin C/S ku varion midis 0.8 dhe 2.

C-S-H (kalcium silikat hidrat) ka një strukturë të ç'rregullt shtresash: krijohen shtresat individuale të oksidit të kalciumit (CaO), të cilave u bashkangjiten silikati tetraedrik (SiO_4) dhe grupi hidroksil (OH), si dhe hapësira ndërshtresore mbushet me jone të kalciumit dhe molekulave të ujit, shih figurën 5. C-S-H është një produkt gjysmë-amorf; për shkak të strukturës së dobët kristaline, karakterizimi i strukturës së saj të nivelit meso është mjaft e vështirë . [10] Sipas literaturës faza C-S-H ndahet në dy forma : *tobermorite dhe jennite*. Modelet mikrostrukture janë aplikuar për të përshkruar mikrostrukturën e C-S-H. Megjithatë, struktura C-S-H për shkak të përbërjes komplekse (kjo nisur nga studimi i literaturave të ndryshme) është ende një çështje në studim. [20]

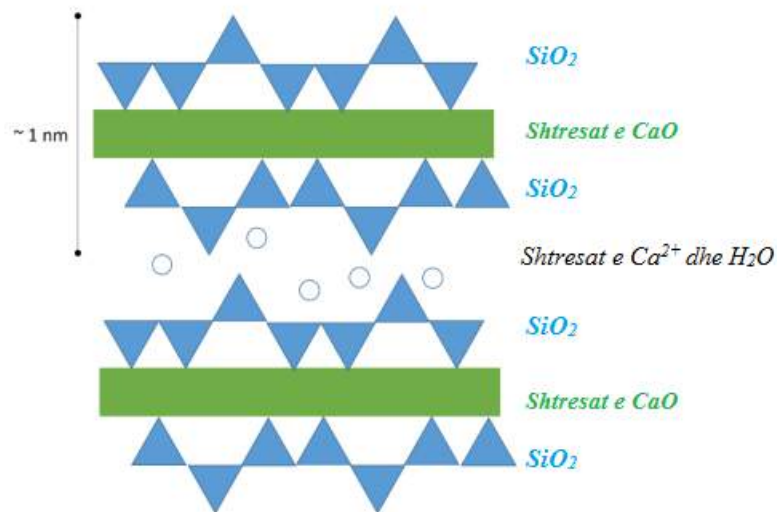


Figura 5: Skematizim i strukturës C-S-H [16]

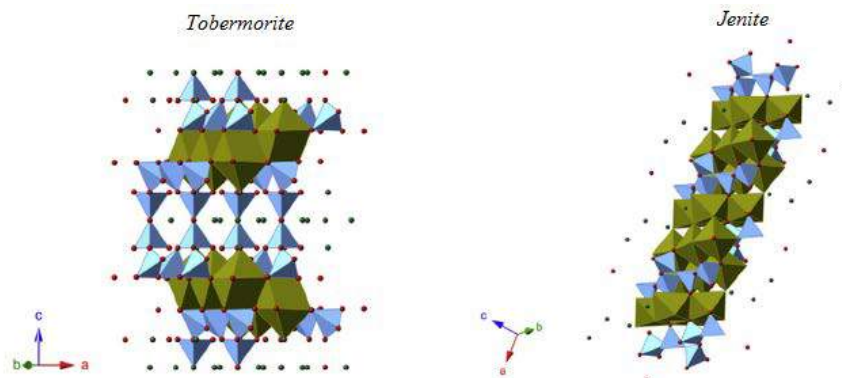


Figura 5.1: Struktura atomike e C-S-H tobermorite dhe e C-S-H jenite [20]

Kalciumi hidroksid (CH, portlandit) është një ndër produktet kryesore të materialeve me bazë çimento të hidratuar, normalisht formohet si një pllakë kristali hexagonal. CH zë rreth 15% të brumit të çimentove.

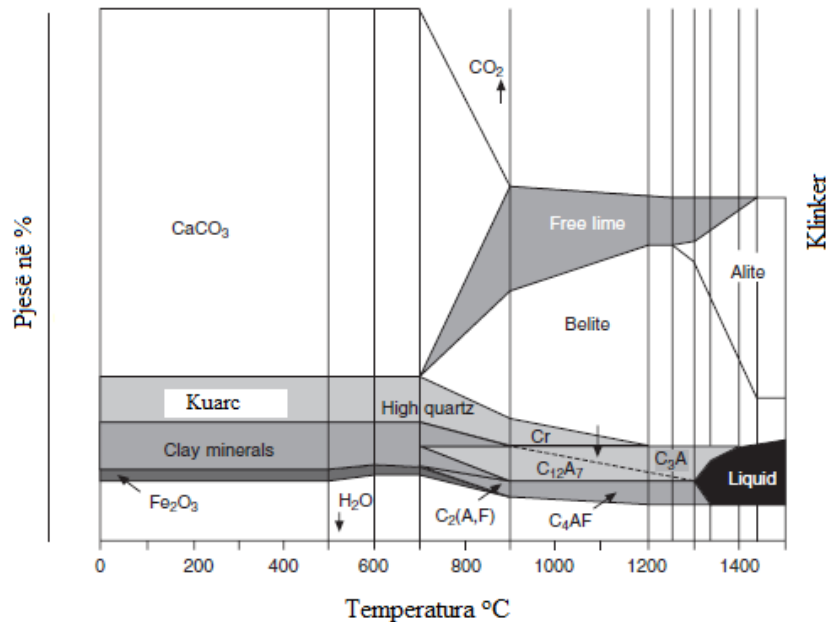
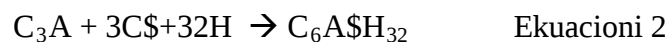


Figura 6: Paraqitja skematike e reaksioneve të cilat zhvillohen gjatë formimit të çimentos Portland [4]

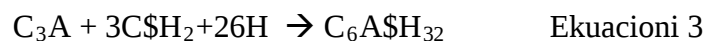
Fazat aluminate janë gjithashtu prezente në një material me bazë çimentoje të hidratuar. Alumina (Al_2O_3) ndodh më shpesh në C_3A dhe C_4AF . C_3A luan një rol të rëndësishëm në hidratimin e hershëm të pastave të çimentos. C_4AF reagon shumë më ngadalë. Alumina në produktet e hidrimit shfaqet në dy forma:

- AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$)
- dhe Aft ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$)

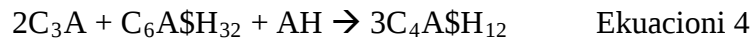
Faza Aft njihet si ettringit (ettringite), formohet nga reaksioni i C_3A me sulfatin nga gipsi, shiko ekuacionin 2 dhe ekuacionin 3 [10]



ose



Kur sulfati konsumohet plotësisht, ettringiti reagon me C_3A për të formuar monosulfatin, shiko ekuacionin 4.



Stektiometria e reaksionit hidratimit të çimentos nuk njihet saktësisht, sasia e ujit të lidhur në C-H-S varion nga kombinimi i temperaturës dhe ujit nga aluminatet ndryshon në kohë për shkak të përmbatjes/përbërjes së sulfateve dhe karbonateve. [4, 10]

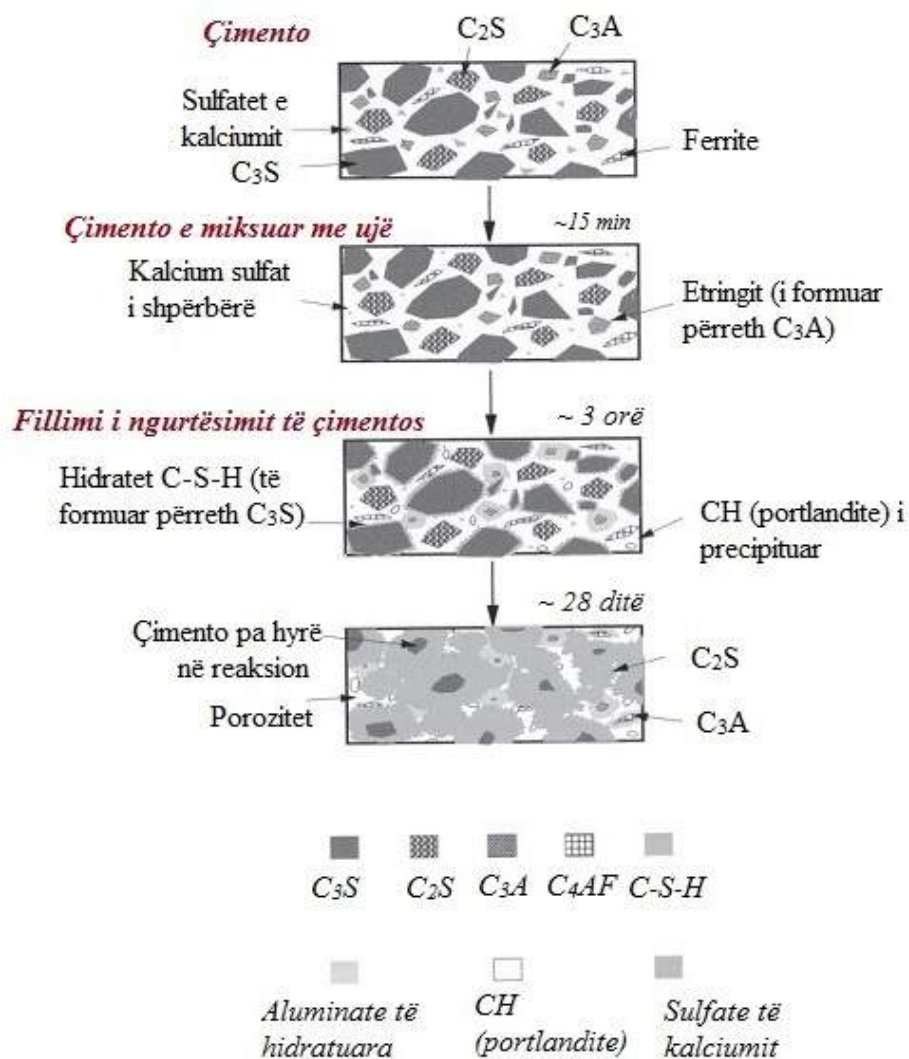


Figura 7. Skematizim i thjeshtë i produkteve dhe reaksionit të hidratimit të brumit të çimentos [1,3, 4]

Hidratimi i përbërsave të ndryshëm në materialet me çimento si C_3A , C_4AF janë procese dinamike, të cilat ndikohen nga sasia e joneve Ca^{2+} dhe OH^- që ndodhen në tretësirën hidratuese. Duhet vënë në dukje se prezenca e alkaleve në çimenton portland gjithashtu ndikon hidratimin e fazave të veçanta.

Në përgjithësi, shkalla e hidratimit në ditët e para të çimentos dhe më konkretisht e komponentëve të veçantë të saj ecën sipas këtij rregulli: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$, ky rregull varet nga përmasa e kristaleve, difekteve, përmasës së kokrrizave, shpërndarjes së madhësisë së kokrrizave, prezanca e shtesave, temperatura etj.

Në çimentot Portland të hidratuara dhe të maturuara, produktet (Figura 7) që formohen janë xhel i C-S-H, $Ca(OH)_2$, hidosulfataluminati (i njohur sipas emrit të mineralit etringit, të njohur ndryshe si fazat (AFt), monosulfatet (AFm), dhe me shumë mundësi do të kemi formimin e fazave amorfe të pasura me jone Al^{3+} dhe SO_4^{2-} . [4]

1.3.2 Hidratimi dhe zhvillimi i mikrostrukturës

Një kusht i rëndësishëm për ngurtësimin e çimentos është reaksioni kimik ndërmjet përbërsave dhe ujit. Reaksionet ndërmjet aluminatit të trikalciumit dhe sulfatëve të kalciumit janë përgjegjëse për ngurtësimin, ndërsa fortësimi është i drejtuar nga reaksioni i hidratimit të silikateve të kalciumit. Uji ka përgjegjësinë të japë brumit të çimentos - plasticitetin e nevojshëm për aplikimin e përzierjes. Një sasi uji që i përket raportit ujë/çimento nga 0.2 deri në 0.4 është i nevojshëm për të plotësuar reaksionet e hidratimit por zakonisht është e nevojshme një sasi uji më e madhe për të arritur një punueshmëri të pranueshme. Uji i tepërt është arsyeja e formimit të hapsirave boshe ose të ashtuquajturave pore kapilare, të cilat reduktojnë qëndrueshmërinë e materialit dhe rrisin përshkueshmërinë e brumit të çimentos së ngurtësuar, llaçit apo betonit ndaj depërtimit të lëngjeve apo gazeve. Nevoja e ujit që kanë llaçet dhe betonet është e vlerësuar kryesisht nga natyra dhe madhësia e kokrrizave të agregateve. Megjithatë çimentoja, e nënkuptuar

këtu si klinkeri, dhe komponentët e saj të tjerë kryesor kanë një ndikim të rëndësishëm.

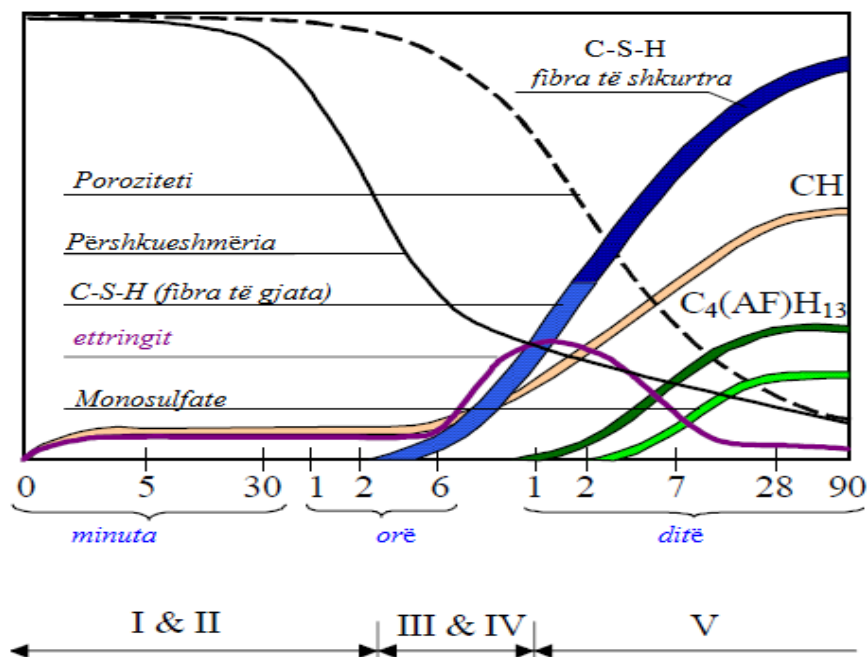


Figura 8: Diagrama paraqet formimin e fazave të hidratuara dhe zhvillimin mikrostrukturor të materialeve me bazë çimento [10,11,13]

Nevoja e ujit është e vlerësuar si sasia e ujit e cila është e nevojshme për të marrë një pastë çimento me konsistencë të vlerësuar sipas një standardi. Përgjithësisht kjo vlerë përputhet me vlerën e raportit ujë/çimento nga 0.22 deri në 0.35. Pjesa më e madhe e ujit të miksimit shërben për të veshur kokrrizat e çimentos me një film uji duke i dhënë kështu këtyre mundësinë për të lëvizur lirisht. Megjithatë ky film uji mund të formohet vetëm kur të gjitha boshllëqet brënda kokrrizave dhe në mikrostrukturën ndërkokrrizore janë të mbushura.

Shkalla e hidratimit i referohet sasisë relative të çimentos aktive (çimentos së lirë dhe të gatshme për të hyrë në reaksione) krahasuar me sasinë totale të çimentos. Për të arritur hidratim të plotë në një sistem të mbyllur brum çimentoje, uji dhe hapsirat e nevojshme korrespondojnë me një raport ç/u prej 0.42 por megjithatë ky raport mund të variojë nga 0.36 në 0.48, në varësi të tipit të çimentos . Për një raport ç/u më të vogël, hidratimi i mëtejshëm do të jetë i pamundur si pasoj e ujit të pamjaftueshëm dhe çimentoja do të mbetet e pahidratuar p.sh. për një raport u/ç prej vetëm 0.20 vetëm 45% e çimentos do të hidratohet

plotësisht. Megjithatë, në qoftë se lejohet që uji të penetrojë në një sistem të hapur të brumit të ngurtësuar të çimentos, raporti u/ç për një hidratim të plotë reduktohet në afërsisht 0.36.

Me vazhdimin e hidratimit, poret kapilare boshatisen gradualisht dhe mbushen progresivisht nga produktet e hidratimit të brumit të çimentos. Me zvogëlimin e poreve apo me uljen e numrit të tyre, vëllimi total i poreve (poroziteti) do të zvogëlohet. Ky fenomen çon në uljen e përshkrueshmërisë, rritjen e qëndrueshmërisë dhe jetëgjatësisë së brumit të çimentos [11,13]. Poret në brum kanë përmasa në intervalin nm- μ m, ku më të voglat janë përcaktuar si pore xheli dhe më të mëdhatë si pore kapilare të cilat shpesh herë janë të shoqëruara me xhepa ajri [13].

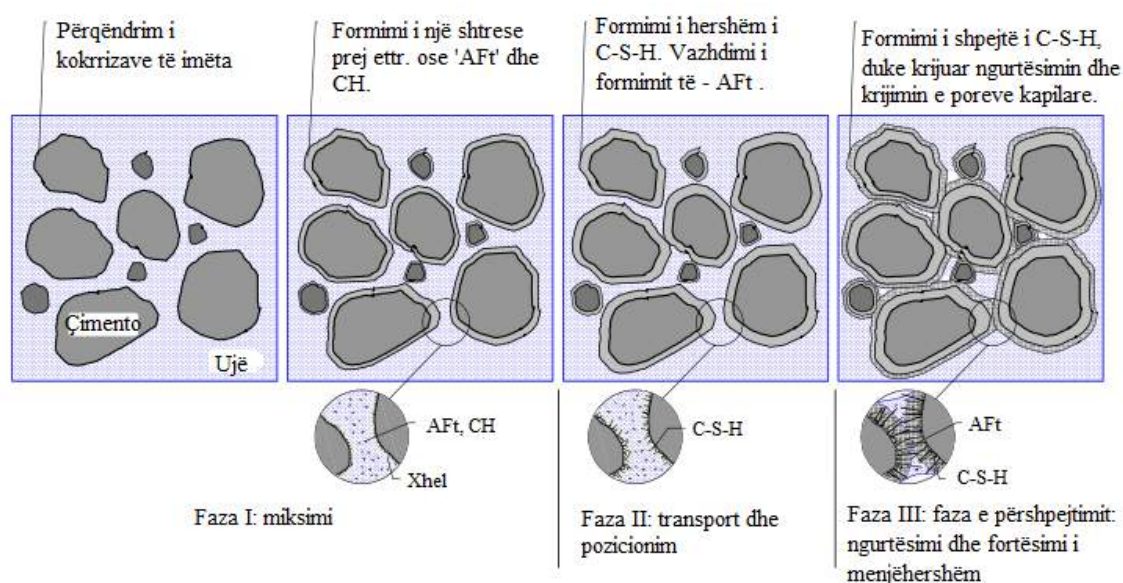


Figura 9: Paraqitja skematike e zhvillimeve të hershme mikrostrukurore [4, 13]

Megjithatë, nuk është vetëm raporti u/ç që influencon hidratimin, por gjithashtu një numër i madh parametrash si:

- përbërja dhe imtësia e çimentos (përbërësit kryesor të klinkerit);
- shtimi i materialeve suplementare;
- shtesat (superplastifikuesit, përsheptuesit, ngadalësuesit);
- dhe temperatura.

Në figurën e mëposhtme Figura 10 paraqitet vlerësimi i nxehtësisë gjatë procesit të hidratimit të çimentos. Për çimenton e zakonshme portland paraqiten tri pike karakteristike.

Piku fillestar i nxehtësisë i korresponon vlerës më të lartë në momentin e parë kur çimento bie në kontakt me ujin. Hidratimi i C_3S dhe C_3A gjithashtu kontribon në këtë zonë të parë. [10]

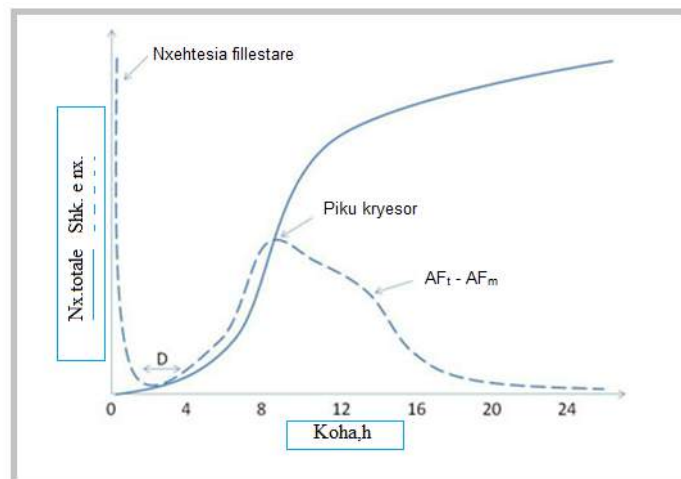


Figura 10: Vlerësimi i nxehtësisë gjatë hidratimit të çimentos

Piku fillestar shoqërohet me një ngadalsim të shpejtësisë së nxehtësisë. Shpejtësia nuk bëhet zero ose negative por reaksioni zhvillohet me ngadalë. Kjo quhet zona ‘dormant’ ose periudha e induskionit.

Në këtë zonë krijohet dhe piku më i rëndësishëm i procesit të hidratimit të çimentove, pasi ndodh edhe zbërthimi i shpejtë i C_3S për të formuar CSH dhe CH, si dhe formimi i ettingitit (AF_t) nga C_3A . [10]

Ngadalësimi i procesit të hidratimit nga piku kryesor bën që shpejtësia e nxehtësisë të ulet. Piku më i gjerë lidhet me konvertimin e ettringitit në monosulfate (AF_m). Në varësi të llojit të kalorimetrit mund të detektohet gjithashtu edhe një ekstra pikë endotermik. [6,8]

Është e vështirë të fitosh një marrëdhënie korrekte ndërmjet vlerësimit të shpejtësisë së nxehtësisë dhe temperatures, vetëm në rastet kur sistemi është i izoluar mirë.

Proçesi i ngurtësimit merret si rezultat i ndryshimit, nga një sunsension i përqëndruar prej grimcash të veçuara me sjellje viskoelastike, i aftë për të përballuar forcat e ushtruara. Ngurtësimi është efekti kryesor i hidratimi i C_3S dhe ndodh kur periudha e tranzicionit mbyllet me një hidratim të shpejtë të C_3S , e cila çon në një rritje të temperaturës së betonit.

Faza C-S-H përbën 50-60% të vëllimit të trupave të ngurtë në çimentot portland dhe është ndër fazat më të rëndësishme për përcaktimin e vetive të çimentove pastë. Fakti pse C-S-H shkruhet me vizë në mes tregon që C-S-H nuk është mirëpërcaktuar si komponim; raporti C/S varion nga 1.5 në 2. Në literaturë shpesh herë emërtohet C-S-H xhel. Struktura e brendshme e C-S-H gjithashtu mbetet e pazbërthyer. Më parë është supozuar që struktura e C-S-H është e ngjashme me mineralin tobermorite; kjo është arsyeja pse shesh herë C-S-H emërtohet tobermorite me strukturë xhel. Megjithatë struktura e saktë e CSH nuk njihet, janë propozuar modele të shumta të cilat shpjegojnë vetitë e materialeve.

Faza kalcium hidroksid. Kristalet e CH përbëjnë 20-25% të vëllimit të çimentove pastë të hidratuara. Ndryshe nga CSH, kalcium hidroksid është një komponim me stekiometri të caktuar $Ca(OH)_2$. Në përgjithësi CH krijon kristale të mëdha në formë gjashtë këndore dhe në krahasim me C-S-H ka ndikim më të vogël në qëndrueshmërinë e materialit. [\[9,10,11\]](#)

1.3.3 Koha e ngurtësimit së çimentos

Koha e ngurtësimit e pastës të brumit të çimentos mundet të përkufizohet si koha gjatë së cilës një brum çimentoje vepron në rezistencë ndaj penetrimit të një pajisje të standardizuar. Fortësimi i brumit të çimentos është një pasojë e reaksioneve kimike mes përbërësve të çimentos dhe ujit të miksimit, e cila fillon menjëherë pas përzierjes. Fillimisht ajo është shumë e ulët por vazhdon të rritet me kohën. Kur fortësia e pastës së çimentos së prodhuar me një konsistencë të parapërcaktuar arrin një nivel të caktuar, fenomeni merr emrin stadi fillestar. Më pas vazhdon ngurtësimi i pastës së çimentos e njohur si ngurtësim, dhe më tej ngurtësimi vazhdon duke kaluar në fazën e fortësimit të lëndës.

Fortësimi dhe ngurtësimi shkaktohen nga formimi i një mikrostrukture të produkteve të hidratimit me fleksibilitet të ndryshëm, të cilat mbushin hapsirat e ndërmjetme të

mbushura nga uji mes kokrrizave të ngurta të pastës së çimentos, llaçit apo betonit. Sjellja me kohën e fortësimit dhe ngurtësimit varet nga shtrirja e madhe në vlerë e hapsirave intersticiale dhe gjithashtu nga raporti ujë/çimento. Nëse ky raport është shumë i lartë, të njëjta reaksione hidratimi do të marrin pjesë me të njëjtat produkte hidratimi, por do të formohet një pastë me vëllim më të madh në vend të një mikrostrukture të ngurtë kohezive dhe pas tharjes kjo do të shndërrohet në një pudër të pangjitur mirë. Ka një ndryshim të madh në karakteristikat e pastës së prodhuar nga klinkeri i grirë, me apo pa shtesa të sulfatëve të kalciumit. Brumi i çimentos pa sulfatë përgjithësisht ka kohën e ngurtësimit fillestar maksimumi pas 10 minuta. Nga ana tjetër brumi i çimentos, i prodhuar po nga i njëjti klinker por me përmbajtje sulfatesh, fillon ngurtësimin vetëm pas 2 ose 3 orëve. Nuk ka ndryshime në hidratimin fillestar të C_3A dhe C_3S të pastave të prodhuara me apo pa sulfatë, prandaj veprimi i sulfatëve si vonues të ngurtësimit nuk mund të bazohet në pengimin e reaksionit kimik mes C_3A dhe ujit të përzierjes. Ndryshime në mikrostrukturë, të shkaktuara nga produktet fillestare të hidratimit në hapsirat e mbushura me ujë brenda kokrrizave të çimentos, janë i vetmi shkak i mundshëm. Koha e ngurtësimit është një funksion i mineralogjisë së klinkerit, kimisë dhe imtësisë së tij. Sa më e imët të jetë çimentoja aq më e lartë do jetë sipërfaqja e kontaktit ndërmjet grimcave të çimentos dhe ujit dhe si pasojë do të rritet reaktiviteti i çimentos dhe do shkurtohet koha e ngurtësimit.

1.3.4 Përcaktimi i kohës fillestare dhe asaj përfundimtare të ngurtësimit

Kohët e ngurtësimit konsiderohen si vlerësimi i etapave përfundimtare të materialit me bazë çimentoze në gjendje të lëngët dhe të ngurtë. Ngurtësimi fillestar përfshin proceset e transportit të masës, kompaktësimit dhe procesit përfundimtar të kalimit nga gjendja e lëngët në atë kur fillon formimi i skeletit të strukturës së ngurtë. Nga ana tjetër ngurtësimi përfundimtar ka të bëjë me zhvillimin e fortësisë së betonit. Koha e ngurtësimit fillestar, si përkufizim, është periudha ndërmjet momentit kur uji sapo shtohet në çimento dhe momentit në të cilin një gjilpërë me seksion rrethor prej 1 mm nuk penetron në pastën e çimentos. Në fakt, koha e ngurtësimit fillestar përcaktohet momenti kur gjilpëra arrin nga 5 mm në 7 mm nga fundi i stampës ku është i vendosur materiali.

Nga ana tjetër, koha e ngurtësimit përfundimtar përkufizohet në periudhën ndërmjet momentit kur uji shtohet në çimento dhe momentit në të cilin një gjilpërë me seksion rrethor prej 1 mm lë vetëm një gjurmë mbi material. [9,10,11]

1.4 Kinetika e hidratimit të çimentos

Zhvillimi i hidratimit të çimentos varet nga: shkalla e shpërbërjes së fazave prezente (në stadin fillestar) dhe në fazat e mëvonshme shkalla e rritjes së kristaleve të hidrateve; shkalla e difuzimit të ujit si dhe shpërndarja e joneve nëpërmjet materialit të hidratuar tashmë të formuar;

1.4.1 Faktorët të cilët ndikojnë në kinetikën e procesit të hidratimit

- a. Përbërja e fazave të çimentove;
- b. Sasia dhe forma e gipsit në çimento;
- c. Imtësia e çimentos: sa më e lartë imtësia, aq më e lartë shkalla e reaksionit për shkak të sipërfaqes së madhe;
- d. Raporti ujë/çimento (u/ç);
- e. Kushtet e hidratimit; lagështia mund të ketë një efekt të rëndësishëm në procesin e hidratimit;
- f. Temperatura e hidratimit;
- g. Prania e shtesave kimike psh. kontrolluesit, plastifikuesit etj.

1.5 Poroziteti dhe Metodat për karakterizimin e strukturës

Të gjitha vetitë inxhinierike të çimentos dhe të betonit lidhen ngushtë me porozitetin, dhe karakterizimi i sistemeve porozë më së shumti përcaktohen nga strukturat kryesore porozë, (çimentot e përforcuara).

Poroziteti është një karakteristikë shumë e rëndësishme mikrostrukture e strukturave të ngurta, pasi ndikon në vetitë fizike dhe mekanike si dhe kontrollon vetitë e materialeve.

Vetitë e materialeve poroze varen nga karakteristikat e poreve të sistemit siç janë poroziteti, shpërndarja e poreve etj. Për materialet me bazë çimento mikrostruktura zhvillohet gjatë procesit të hidratimit duke krijuar/formuar një strukturë në formë xheli për të formuar hidratet. Ndaj morfologjia e hidrateve të secilit sistem së bashku me sasinë e ujit të përdorur influencon në strukturën poroze.

Megjithatë karakterizimi i porozitetit të çimentove të përforcuara është e vështirë. Për shkak të një intervali të madh të përmasave të poreve (nga disa nanometër në të dhjetat e mikrometrit), asnjë teknikë e vetme nuk mund të karakterizojë të gjithë komponentët e një sistemi poroz. [8, 14]

Në literatura të ndryshme nomenklatura e përmasave të poreve është e ndryshme si dhe terminologjia e përdorur për emërtimin si dhe klasifikimin e poreve me përmasa të ndryshme (si psh. nano-pore; mezo-pore; mikro-pore;). Unioni ndërkombëtar i Kimisë së Aplikuar, IUPAC ka rekomanduar klasifikimin e mëposhtëm të poreve referuar përmasave të tyre:

- i. Mikroporet: përmasat e poreve janë nën 2nm
- ii. Mezoporet: përmasat e poreve janë ndërmjet 2 nm dhe 50 nm
- iii. Makropores: përmasat e poreve janë më të mëdha se 50 nm

Ekzistojnë tre parametra shumë të rëndësishëm të cilët kanë interes në sistemin poroz: poroziteti total, shpërndarja e poreve dhe sipërfaqja specifike e poreve. Teknikat eksperimentale për të karakterizuar sistemin poroz mund të ndahen në dy kategori: kategoria e parë e cila përfshin depërtimin e një fluidi në sistemin poroz (MIP) dhe kategoria e dytë me anë të rrezeve X për të studiuar materialin (siç është metoda SAXS). Kategoria e dytë ka një avantazh më të madh pasi në këtë rast brumi i çimentos nuk ka nevojë të thahet. Megjithatë këto paisje moderne kërkojnë paisje të specializuara, dhe të dhënat e marra prej tyre janë të vështira për t'u interpretuar. [1, 14]

Hapësira ndërfaqësore në C-S-H, poret e xhelit dhe mikroporet mund të përkufizohen si: "poroziteti i brëndshëm i xhelit pjesë e C-S-H" . Diametri i madhësisë së poreve të xhelit është rreth 0.002 deri në 0.004 μm . Autorë të ndryshëm sygjerojnë nisur nga metoda e përdorur interval të ndryshme nga 0.0005 deri në 0,0025 μm . [1, 14]

Poret e xhelit CSH kontribuojnë deri në rreth 26% në 28% të porozitetit të brumit të çimentos dhe sipas studimeve ka pak ose aspak ndikim në fortësinë dhe përshkueshmërisë.

Sipas literaturës poret me rreze më të vogël se $0.010\ \mu\text{m}$ kanë një të ndikim të papërfillshëm në fortësinë e brumit të çimentos Megjithatë, gama e poreve të xhelit mund të ndikojë tkurrjen e çimentos.

Poret kapilare, makroporet ose mezoporet mund të përkufizohen si hapësirat që sjanë zënë nga çimentoja ose produktet e hidratimit . Termi "poret kapilare" përdoret këtu për të përcaktuar këtë lloj poresh. “Kapilar” vjen nga latinishtja dhe do të thotë flokë, ky term përdoret për poret që janë aq të vogla sa vetëm një fije floku mund të hyjë në to.

Sipas literaturës poret kapilare klasifikohen në:

- i. pore kapilare të mëdha (0.050 deri në $10\mu\text{m}$),
- ii. pore kapilare të mesme (0.010 deri në $0.050\mu\text{m}$),
- iii. dhe pore kapilare të vogla ($0,0025$ deri në $0.010\mu\text{m}$).

Sipas tyre poret kapilare janë ato ku mund të ndodhë efekti kapilar. Poret kapilare varen nga ndarja fillestare e grimcave të çimentos, gjë që kontrollohet nga raporti u/ç.

Boshllëqet e ajrit në përgjithësi janë sferike dhe zakonisht janë boshllëqe ajri të ndara në ndërfaqe (50 deri në $200\mu\text{m}$) dhe hapsira (përafërsisht $3\ \text{mm}$). Boshllëqet e ajrit formohen gjatë procesit të përzierjes dhe derdhjes të çimentos.

Tipi i poreve	Përshkrimi	Përmasat
Poroziteti Kapilar	Të mëdha	10 mikron – 50nm
	Mesatare	50 – 10 nm
Poret ‘Xhel’	Të vogla	10 – 2.5 nm
	Mikroporet	2.5 – 0.5 nm
Hapsirat e ndërmjetme	Strukture	< 0.5 nm

Tabela 5: Klasifikimi dhe përmasat e poreve sipas literatures [1]

KAPITULLI II

MATERIALET DHE METODAT KARAKTERIZUESE

2. Materialet

Materialet e përdorura në këtë studim janë mundësuar nga kompania Lafarge.

- I. Çimento e zakonshme Portland, Cem I 42.5 R
- II. Çimentot kalcium aluminate, Fondu, Secar 51, Secar 71
- III. Çimentot sulfoaluminate , CSA Calumex
- IV. Çimenot me përmbajtjeje skorjeje, Cem III B 32.5N



Figura11: Kompania Lafarge – Leipzig, Gjermani

2.1.1 Çimento e zakonshme Portland, Cem I 42.5 R

Çimentoja Portland CEM I 42.5R Lafarge, është një ndër çimentot më të përshtatshme, për të gjitha llojet e përdorimeve. Fazat kryesore në çimenton Portland janë trikalcium silicate ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), dikalcium silicate ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), trikalcium aluminate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) dhe faza ferrite me përbërje $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Gjendet silikati i trikalciumit Ca_3SiO_5 (trikalcium silicate) i modifikuar në përbërjen e të cilit gjenden edhe jonet Mg^{2+} , Al^{3+} dhe Fe^{3+} . [10,11]

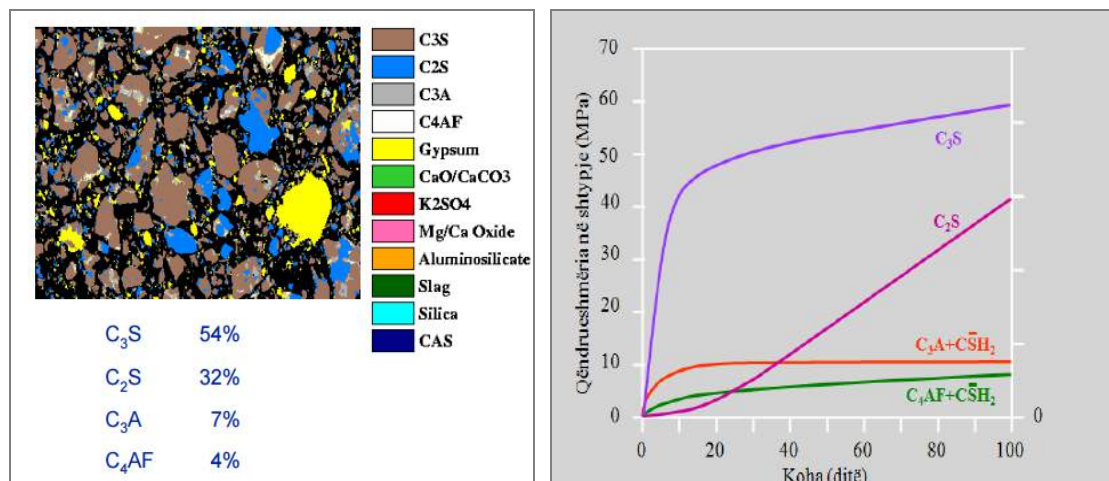


Figura 13: Mikrostrukturë e çimentos Portland dhe të dhëna për qëndrueshmërinë në shtypje e çimentos Portland - OPC

2.1.2 Çimentot kalcium aluminate, Fondu[®], Secar51[®], Secar 71[®]

Çimentot kalcium aluminate (CAC): Secar 71[®], Secar51[®], Fondu[®] - ka bërë të mundur zgjidhjen e shumë çështjeve teknike për një gamë të gjerë aplikimesh në fushën e ndëritmit. Përformaca e këtyre çimentove lidhet ngushtë me përforcimin e shpejtë të tyre dhe qëndrueshmërinë e lart ndaj mjediseve kimike. Megjithatë prodhimi i çimentove CAC është i vogël duke i krahasuar me çimentot Portland. [22]

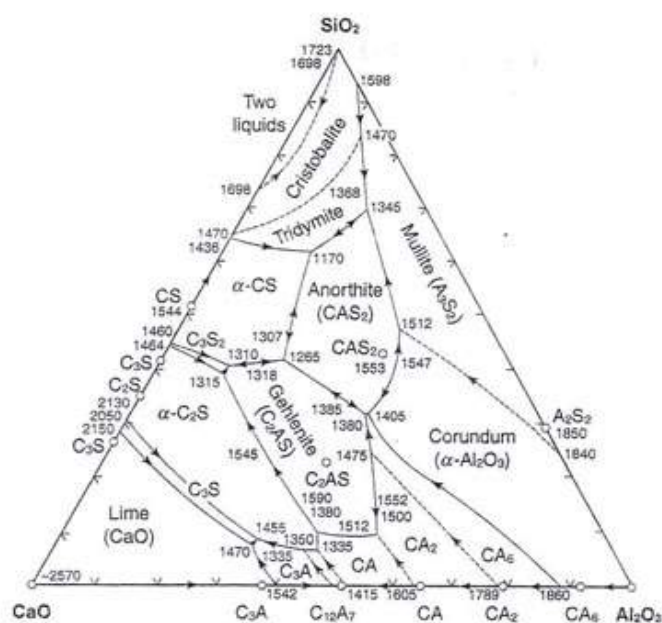
Bazuar në përbërjen kimike të çimentove kalcium aluminate, ato mund të klasifikohen në katër grupe të mëdha me cilësi të ndryshme [Ref. Pollman fq 6]

	Al ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	SiO ₂ [%]
Al ₂ O ₃ I	> 80%	< 20 %	< 0.2	< 0.2
Al ₂ O ₃ II	65 – 75 %	25 - 35	< 0.5	< 0.5
Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ I	48 – 60 %	36 - 42	1 - 3	3 - 8
Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ II	36 – 42 %	36 - 42	12 - 20	4 - 8

Tabela 7: Përbërja kimike e çimentove kalcium aluminate

Diferenca në përbërjen kimike bën të mundur që këto çimento të kenë një përdorim të gjerë, si për aplikime refraktare ashtu edhe në aplikimet për materialet e ndërtimit. Për shkak të variateteve të përbërjes kimike të këtyre çimentove si dhe të kushteve të ndryshme të prodhimit, raportohen faza të ndryshme të CAC.

Fazat tipike prezente (Figura 14) të çimentove kalcium aluminate bazuar në komponentët kryesorë mund të merren nga Sistemi CaO-Al₂O₃, duke përfshirë SiO₂, Fe₂O₃ dhe MgO.



Fazat kristaline

S – kristobalite
CS – pseudovolastonite
C₃S₂ – rankinite
C – CaO
A – Al₂O₃
A₃S₂ – mullite
CAS – anortite
C₂AS – gehlenite

Figura 14. Fazat Kristaline, sistemi CaO – Al₂O₃ – SiO₂

2.1.2.1 Çimentot kalcium aluminate Secar 71[®]

Në tabelën 6 jepet informacion lidhur me materialin CAC:S71, që është marrë në të dhënat e prodhimit (figura 15).

Secar [®] 71 Përbërja kimike (%)			
Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
≥ 68.5	≤ 31.0	≤ 0.8	≤ 0.4

Tab.8 a

Secar [®] 71	
Imtësia (Blaine*):	3700 – 4500 cm ² /g (ASTM C204)
Rrjedhshmëria 30 min:	≥ 60% (ASTM C1437)
Ngurtësimi Fillestar:	≥ 175 min
Ngurtësimi Përfundimtar	≤ 290 min
Diametri i gjilpërës (Vicat) është 1.16 mm, kampioni vendoset në ujë gjatë matjes	
Qëndrueshmëria në shtypje (ASTM C349)	
6h ≥ 8.6 MPa	
24h ≥ 31.7 MPa	

Tab.8 b

Përbërja mineralogjike

Faza kryesore: Calcium Aluminate CA

FAza dytësore: CA₂

Tab.8 c

Tabela 8: Përbërja kimike (%) CAC Secar 71[®]

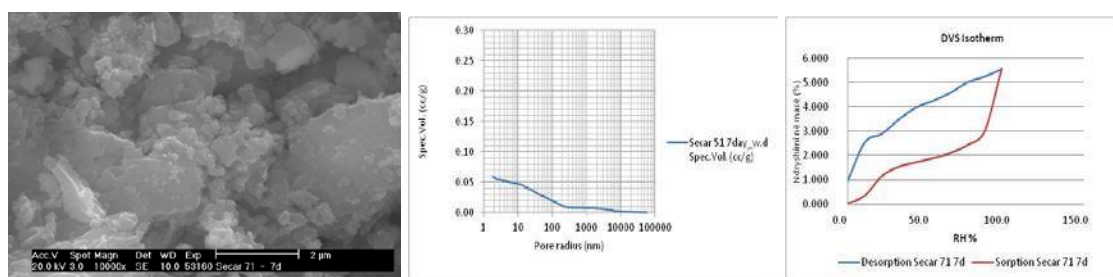


Figura 15: Pamje nga mikroskopi SEM - Secar 71[®] (1000x, S71-7d),
përmasa e poreve në nm MIP, izotermat DVS.

* Parametri më i saktë për përshkrimin e imtësisë së çimentos është sipërfaqja specifike, duke qenë se ajo përbëhet nga pjesësat më të imta të sistemit. Metoda më e përdorshme për karakterizimin e sipërfaqes së çimentos është metoda Blaine – referuar standartit amerikan ASTM. Resultatet/vlerat e matura emërtohen imtësia Blaine, ku njësia matëse e së cilës është m^2/kg (cm^2/g).

2.1.2.2 Çimentot kalcium aluminate Secar51[®]

Në tabelën 7 jepet informacion lidhur me materialin CAC:S51, që është marrë në të dhënat e prodhimit (figura 16).

Secar [®] 51 Përbërja kimike (%)			
Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
≥ 50.0	≤ 40.0	6.0	3.0

Tab.9 a

Secar [®] 51	
Imtësia (Blaine):	3700 – 4400 cm ² /g (ASTM C204)
Rrjedhshmëria pas 30 min:	≥ 40% (ASTM C1437)
Ngurtësimi fillestar	≥ 160 min
Ngurtësimi përfundimtar	≤ 330 min
Diametri i gjilpërës (Vicat) është 1.16 mm, kampioni vendoset në ujë gjatë matjes	
Qëndrueshmëria në shtypje (ASTM C349)	
6h ≥ 5.0 MPa	
24h ≥ 65.0 MPa	

Tab.9 b

Përbërja mineralogjike
Faza kryesore: Calcium Aluminate CA
Faza dytësore: C ₂ AS

Tab.9 c

Tabela 9: Përbërja kimike (%) CAC Secar 51[®]

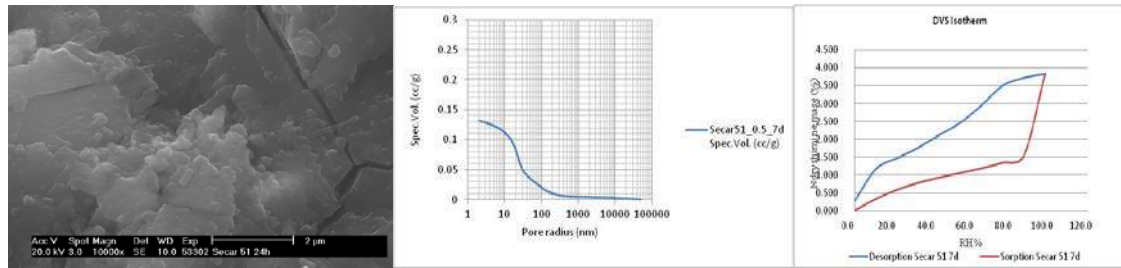


Figura 16 : Pamje nga mikroskopi SEM - Secar 51[®] (1000x, S51- 1d)
përmasa e poreve në nm MIP, izotermat DVS.

2.1.2.3 Çimentot kalcium aluminate, Fondu[®]

Në tabelën 8 jepet informacion lidhur me materialin CAC:S51, që është marrë në të dhënat e prodhimit (figura 17).

Fondu [®] Përbërja kimike (% by XRF)			
Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
≥ 37.0	39.8	6.0	18.5

Tab. 10a

Fondu [®]	
Imtësia (Blaine):	3600 – 4400 cm ² /g (ASTM C204)
Rrjedhshmëria pas 30 min:	≥ 30% (ASTM C1437)
Ngurtësimi fillestar	≥ 120 min
Ngurtësimi përfundimtar	≤ 240 min
Diametri i gjilpërës (Vicat) është 1.16 mm, kampioni vendoset në ujë gjatë matjes	
Qëndrueshmëria në shtypje (ASTM C349)	
6h ≥ 20.0 MPa	
24h ≥ 33.8 MPa	

Tab. 10b

Përbërja mineralogjike
Faza kryesore: Calcium Aluminate CA
FAza dytësore: C ₁₂ A ₇ , C ₂ S, Ferrite, C ₄ AF

Tab. 10c

Tabela 10: Përbërja kimike (%) CAC Fondu[®]

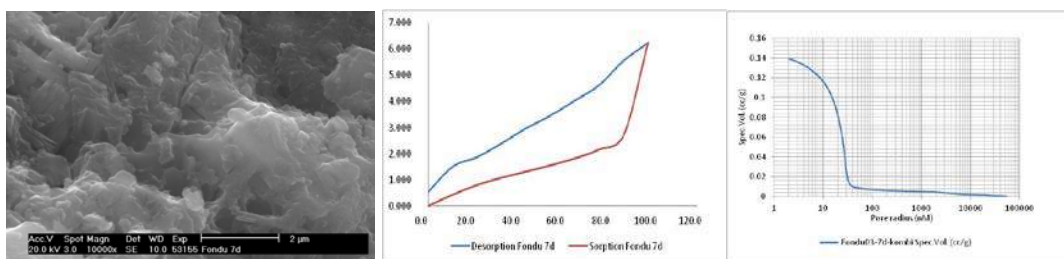


Figura 17: Pamje nga mikroskopi SEM - *Fondu*[®] (1000x, Fondu-7d)

përmasa e poreve në nm MIP, izotermat DVS

2.1.3 Çimentot sulfoaluminate , CSA Calumex

CSA Calumex Përbërja kimike (%)			
Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
≥ 45.0	≤ 36.0	6.0	1.4

Tab.11 a

Përbërja mineralogjike
Ye'elinite C ₄ A ₃ S
Gehlenite C ₂ AS
Larnite C ₂ S
Tricalcium aluminate C ₃ A
Brownmillerite C ₄ AF

Tab.11 c

Tabela 11: Përbërja kimike (%) CSA Calumex

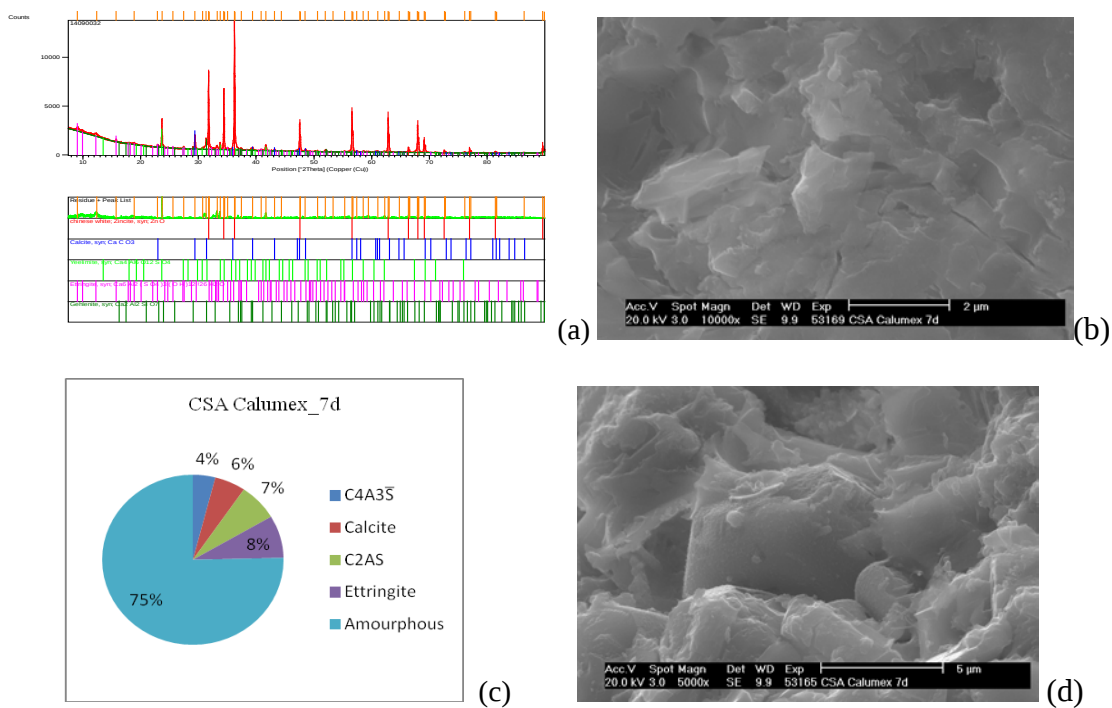


Figura 18: a,c – Fazat prezente në material, të përcaktuar me anë të metodës Rietveld
b,d - Pamje nga mikroskopi SEM - CSA-Calumex (1000x,5000x CSA-7d)

2.1.4 Çimenot me përmbajtjeje skorjeje, Cem III B 32.5N

Të dhënat	Njësia	SRPC : 2001	Sipas EN 197 – 1:2011	Vlera mesatare
Raporti u/ç	%	N/A	N/A	29.5 – 30.5
Koha e ngurtwsimit	Min	50	60	250 – 300
Që mdrueshmëria në përkulje(7d)	MPa	14	16	16.0 – 19.0
Që mdrueshmë ria në shtypje (7d)	MPa	31	32.5 52.5	36.0 – 3*9.0
Shpejësia e hidratitmit	J/g	250	270	170 - 195

Tab. 12 a

Cem III B 32.5N Përbërja kimike (%)		
Çimento Portland	Grinded slag	Gips dhe minerale mbushëse
20 – 30 %	70 – 80 %	0 – 5%

Tab. 12 b

Tabela 12: Cem III B 32.5N përbërja kimike (%) a,b,c

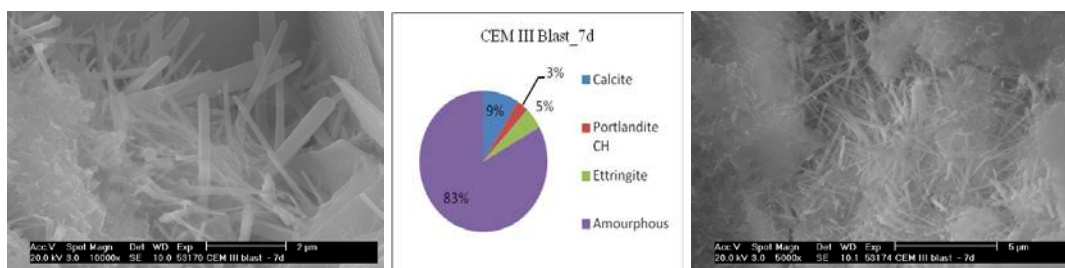


Figura 19: a,c Pamje nga mikroskopi SEM – Cem III Blast (1000x,5000x CIIIB - 7d)
b Fazat prezente në material, të përcaktuar me anë të metodës Rietveld

2.2 Metodat Karakterizuese

2.2.1 Qëndrueshmëria në përkulje dhe në shtypje

Vetitë teknologjike të matura për sistemet e çimentove në studim janë qëndrueshmëria në përkulje dhe qëndrueshmëria në shtypje – sipas standratit Gjerman 196-1.

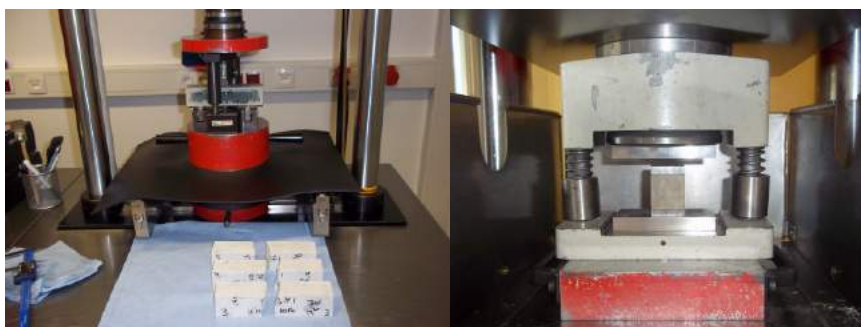


Figura 20 : Apratura Tony Teknik – për matjen e qëndrueshmërisë së materialeve

2.2.2 Porozimetria me ndërfutjen e mërkurit

Porozimetria me ndërfutjen e mërkurit MIP (figura 7), është një teknikë e përdorur gjerësisht për të analizuar strukturën poroze të çimentos dhe të betonit. Karakterizimi i strukturës poroze të çimentos nëpërmjet porozimetrisë me ndërfutje të mërkurit jep një informacion

shumë të rëndësishëm për të kuptuar mbi vetitë mekanike dhe vetitë e transportit të çimentos.

Informacioni që merret për porozitetin karakterizohet nga porozimetria totale; sipërfaqja poroze dhe diametri mesatar i poreve të cilat përcaktohen / llogariten nga testimi i sasië së mërkurit të ndërfutur në pore.

Me anë të metodës MIP poroziteti përcaktohet si rezultat i ndërfutjes së mërkurit nën ndikimin e presionit të jashtëm në sistemin poroz. Më pas sasia e mërkurit të ndërfutur ndërtohet si funksion i presionit të jashtëm ose sipas ekuacionit Washburn – që jep rrezen ekuivalente të pores dhe si rezultat merret një imazh i shpërndarjes së porozitetit si për shembull shpërndarja totale e porozitetit në varësi të përmasave të pores.

Për matjet e MIP të bëra në këtë studim, është përdorur porosimetri “Porotec” me dy paisje ku aplikohen dy presione me vlera të ndryshme. Fillimisht aplikohet një presion i ulët mërkuri deri në 240 KPa për të futur mërkurin në kampion, për të matur makroporozitetin. Më pas aplikohet një presion më i lartë se i pari 440 MPa për të matur mikro dhe nano porozitetin. Për interpretimin e të dhënave të marra nga MIP të vëllimit të poreve për kundrejt përmasave të poreve, është përdorur Ekuacioni Washburn, ku tensioni sipërfaqësor i mërkurit është $\gamma_{Hg} = 0.48 \text{ N/m}$ dhe këndi i kontaktit është $\theta = 40^\circ$.

Të gjithë kampionët e analizuar janë copëtuar në përmasa kubike përrreth 3mm. Dhe rreth 1.5 gr nga këto pjesë është përdorur. Në figurën 21 paraqitet një matje e realizuar për OPC 42,5 R, u/ç = 0.32 pas 7d . [\[10,11\]](#)

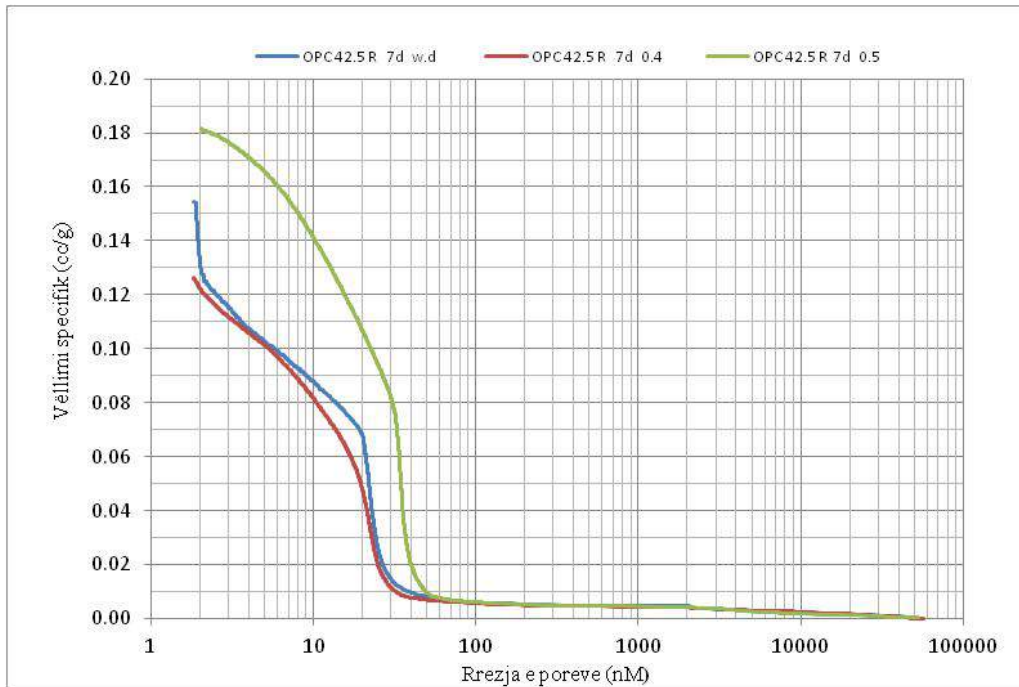


Figura 21: Rezultat i marrë nga MIP për çimenton OPC 42.5R e pregatitur me u/ç – 0.4 – 0.5



Figura 22: Porozimetri Porotec i përdorur për analizimin e kampionëve

Analiza me anë të kësaj metode realizohet në një dhomë pa vakum në të cilën shtohet mërkuri dhe më pas aplikohet një presion i jashtëm në mërkur – për të bërë të mundur ndërfitjen e tij në hapsirat poroze. Si rezultat i rritjes së presionit të jashtëm, mërkuri ndërfitet më shumë në brendësi të poreve të çimentos të forcuar.

Rezultatet të cilat janë marrë nga MIP janë: vëllimi specifik (cc.g) kundrejt rrezes të poreve (nm); sipërfaqja specike (m^2/g) kundrejt rrezes të poreve (nm); [specific volume (cc.g) vs pore radius (nm); spec.surface (m^2/g) vs pore radius (nm)].

2.2.3 Studimi me anë të difraksionit me rreze - X me kënd të vogël (SAXS)

Shpërhapja me kënd të vogël e rrezeve përdoret për të studiuar strukturat në intervalin 10-1000Å. SAXS është një ndër metodat më të rëndësishme për karakterizimin e strukturave mikro. Për çimentot dhe materialet poroze, profili i shpërndarjes cili merret nga fluksi i rrezeve X në funksion të vektorit të shpërndarjes në mikrostrukturat poroze. Ndryshimet në strukturën e brendshme të çimentove pastë të sistemit OPC gjatë procesit të hidratimit studiohen nëpërmjet SAXS.it. Ku diferenca ndërmjet kurbave të shpërndarjes demonstron nga pjerrësia e grafikeve në shkallë logaritmike. Eksperimentet janë realizuar nëpërmjet PANalitical MPD me metodën e transmisionit.

Parametrat e SAXS përcaktohen nga analizimi i profileve të kurbave të marra si rezultat i përpunimit nga softi SAXS - SAXS. [1, 10,11]

Për qëllime analitike, këndi i shpërndarjes, ϕ , normalisht zëvendësohet me vektorin e shpërndarjes q , si më poshtë:

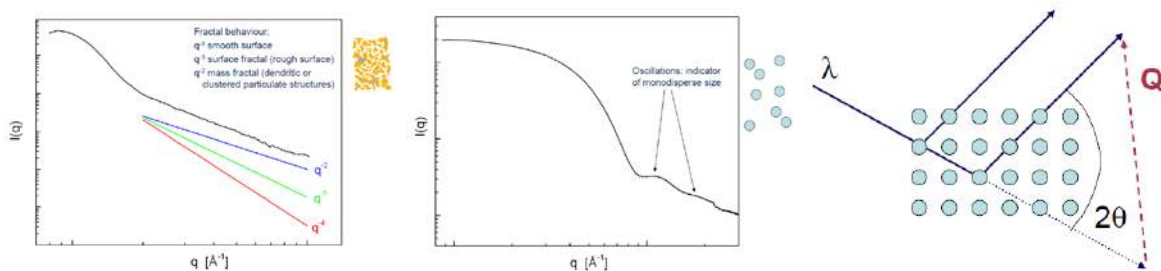


Figura 23: Skematizim i metodës SAXS

për XRD: $\Theta \sim 10^\circ$, $d \sim \text{\AA}$ (at.) ; për SAXS: $\Theta \sim 0.1^\circ$, $d \sim \text{\AA}$ (nm)

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\phi/2)$$

Q – është vektori i shpërndarjes;

λ – është gjatësia e valës së rrezeve X;

ϕ – është këndi i shpërndarjes

2.2.4 Difraktometria me rreze X (metoda me transmetim)

Difraktometria me rrezatimi X e pluhurave është një ndër metodat më të përdorshme për përcaktimin e vetive fizike dhe kimike të materialit. Aplikimi i kësaj metode përfshin realizimin e analizës sasiore dhe fazore të përcaktimit, identifikimit të fazave të pranishme në një kampionaturë, analizë të strukturës kristaline. Difraksioni i rrezatimit -X nga pluhurat është një nga fushat më të rëndësishme në kristalografi duke qenë burim i gjerë i mbledhjesh së të dhënave për strukturat kristaline.[41] Për identifikimin strukturor me anë të kësaj metode, materiali vendoset në difraktometër dhe fillimisht regjistrohet tabloja e difraksionit të tij dhe më pas përgatitet një listë e vlerave të distancave ndërplanare d_{hkl} (të përcaktuar nga Ligji i Bragg-ut) dhe më pas përgatitet lista e të dhënave të këtyre distancave planare dhe të intensiteteve relative të vijave të difraksionit. Të dhënat e marra krahasohen me tablotë e standarteve të difraksionit për përbërje të ndryshme që jepen në bazën e të dhënave Poëder Diffraction File – PDF, skeda të cilat rinovohen çdo vit nga Qendra ndërkombëtare e të dhënave të difraksionit (ICDD – International Centre for Diffraction Data). [1,10,11]

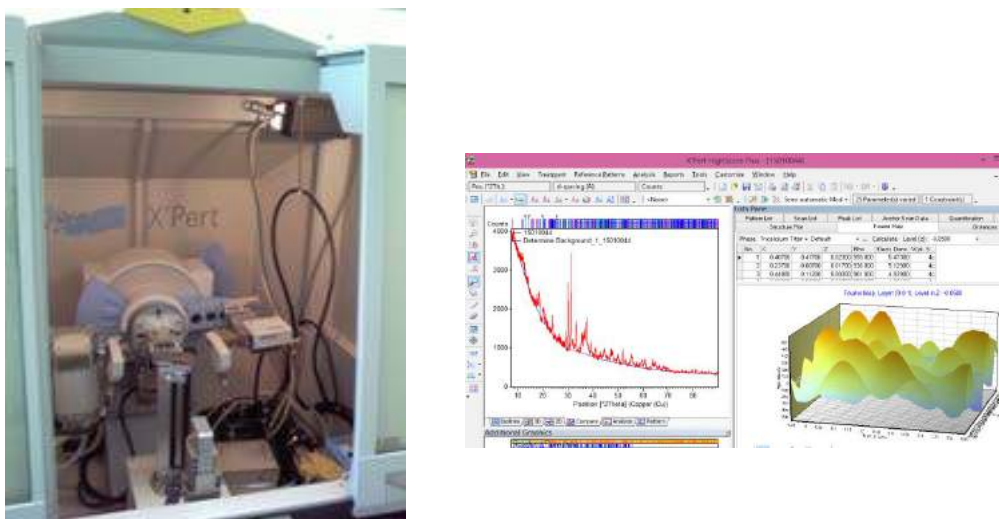


Figura 24: DifraktometriX'PERT Pro MPD PW 3040/60

Analizat me anë të difraktometrisë janë realizuar nëpërmjet paisjes X'PERT Pro MPD PW 3040/60 difraktometer (PANalytical Co.). Difraktogramat janë analizuar nëpërmjet softit X'Pert High Score. Analiza sasiore dhe cilësore është përcatur nëpërmjet metodës Rietveld (me ndihmën e softit), ku të dhënat për strukturën kristalore janë të përfshira në soft.

Studimi i brumit të çimentos si dhe i produkteve të hidratimit me anë të difraksionit me rreze X, është i ndërlikuar dhe produktet hidratimit të cilat identifikohen më shpesh me anë të difraksionit me rreze X janë CSH, CH dhe faza ettringit. [1, 10,11]

2.2.4.1 Kushtet e punës XRD – metoda me transmetim

Diapazoni i këndeve të difraksionit të përdorur është 2θ për këndë 7.5° - 90° me hap këndëor 0.013° , dhe koha për çdo hap është 30s, duke përdorur rrezatimet e bakrit Cu-K α me gjatësi vale 1.54077 Å, fuqia e tubit (tensioni dhe rryma e tubit) janë përkatësisht 40kV / 40 mA.

2.2.5 Mikroskopia elektronike me skanim (SEM)

SEM është një ndër teknikat më të rëndësishme e cila përdoret për identifikimin dhe vlerësim sasior të materialeve me bazë cementoje. Me anë të SEM mund t'ë përshkruhet zhvillimi mikrostrukturor, analizimi i fazaveprezente (me anë të analizës EDS, Spektroskopia me rreze me dispersion energjitik – X). Me anë të mikroskopisë elektronike me skanim – skanohet një tufë elektronesh e fokusuara përgjatë kampionit dhe mat disa sinjale të shumta të cilat rezultojnë ngë bashkëveprimi i tufës së elektroneve me kampionin. Marrja e imazhit me anë të elektroneve dytësore shërben për ekzaminimin e mikrostrukturës fillestare. Shkallët e zmadhimit të përdorura në studim janë :5000x, 3000x,1000x, dhe 300 x.



Figura 25: Mikrokopi elektronik me skanim - Philips XL 30 ESEM FEG

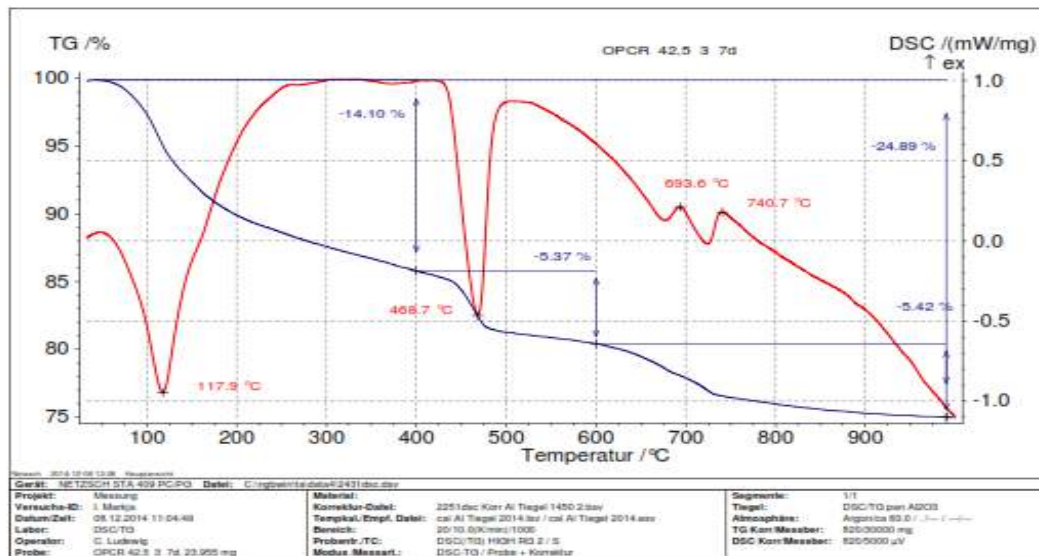
2.2.6 Metoda termike, TA (TG - DSC)

Matjet e analizave termike janë realizuar me anë të paisjes Netzsch STA 409 PC/PG ku matjet janë bërë me atmosferë Argoni –Ag.



Figura 26: Paisja Netzsch STA 409 PC/PG për matjet e analizës termike TG

Përgjithësisht me termin Analizë Termike përcaktohet, totali i teknikave me të cilat matim veti fizike në varësi të temperaturës ose kohës, ku kampioni i nënshtohet një programi të paracaktuar, kontrolli të temperaturës së saj [41, 43]. Produktet e hidratimit janë përcaktuar/vlerësuar nga humbja e masës e matur nëpërmjet kurbave termike ndërmjet pikut fillestar dhe atij përfundimtar të temperaturës.



Grafik1: Paraqitja e të dhënave me anë të analizës termike

Nga këto matje sigurojmë të dhëna sasiore dhe cilësore mbi ndryshimet e vetive fizike apo edhe kimike të cilat varen nga proceset endo ose ekzotermike.

Faktorët kryesorë që ndikojnë në analizën termike janë:

- ✓ Masa e kampionit
- ✓ Mjedi neutral ose oksidues
- ✓ Shpejtësia e ngrohjes

TG: Analiza termike është një analizë teknike e cila bazohet në matjen e peshës së kampionit – të vendosur në një mjedis që ngrohet / ftohet me shpejtësi konstante, në funksion të temperaturës ose të kohës.

Kurba e TG: regjistron peshën e kampionit në funksion të temperaturës ose kohës ku përftohet një kurbë me shkallëzime – mbi të cilën mund të vlerësohet lehtë nga pikëpamja

sasiore, ndryshimi i peshës së kampionit nëpërmjet diferencës së nivelit të shkallëzimeve në kurbë.

DSC : bazohet në matjen, në funksion të temperaturës ose të kohës të energjisë së nevojshme për të mbajtur zero diferencën e temperaturës ndërmjet lëndës në shqyrtim dhe asaj të referimit kur dy kampionët i nënshtrohen një regjimi identik temperature në një mjedis që ngrohet dhe ftohet me shpejtësi të kontrolluar.

Kurba e DSC regjistron shpejtësinë me të cilën nxehtësia thithet nga lënda në shqyrtim kundrejt shpejtësisë me të cilën thithet nga lënda e referimit në funksion të temperaturës. Si material reference është përdorur alumina pudër. [20,11,1]

2.2.7 Metoda me absorbim (DVS)

Metoda me absorbim (DVS), është një ndër metodat më efektive për të përcaktuar lagështirën në materialet e ndërtimit duke përcaktuar përthithjen dhe jopërthithjen e ujit në funksion të temperaturës dhe lagështirës RH. [1]



Figura 25: Paisja e metodës me absorbim, DVS

Isotermat e përthithjes dhe thithjes së cimentove të përforcuara janë realizuar nëpërmjet metodës me absorbim, DVS. Për tre kohët e hidratimit të marra në studim për 24h, 7d dhe 28d, kampionët e përforcuar thyhen, imptësohen dhe një masë prej 30 mg vendoset në

dhomën e paisjes DVS. Për marrjen e isothermave aplikohen disa hapa të lagështirës deri në 100 RH %.

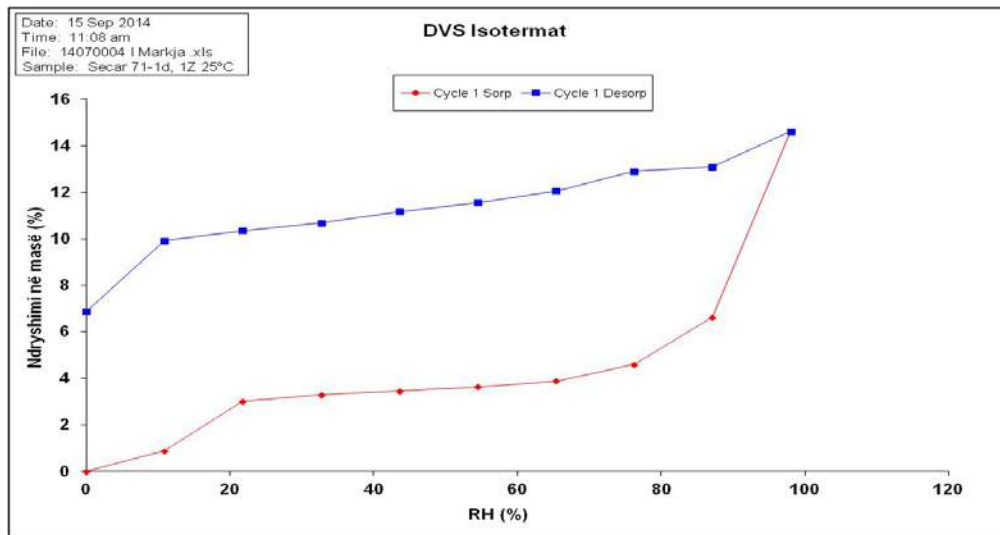


Figura 27: Paraqitje grafike e isothermave, të marra nga përpunimi i të dhënave të marra nga paisja, DVS

KAPITULLI III

PJESA EKSPERIMENTALE

3.1 Të përgjithshme

Në këtë kapitull përshkruhet përgatitja e kampionëve dhe metodat analitike të përdorura në studim. Matjet janë realizuar në laboratoriet e Universitetit Teknik në Freiberg. Më poshtë paraqitet e përmbledhur skema (tabela 11) e eksperimenteve të realizuar, për karakterizimin mikrostrukturor të materialeve në studim, të analizuar me anë të gjashtë metodave.

	Matjet eksperimentale – Grupi I (u/ç)																		
		MIP			DVS			TG			XRD			SAXS			SEM		
		1d	7d	28d	1d	7d	28d	1d	7d	28d	1d	7d	28d	1d	7d	28d	1d	7d	28d
Materialet	CEM I 42.5 R	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Secar 51	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Fondu	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Secar 71	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	BFS	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	CSA Calum	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Tab. 13.a																			

Tab. 13.a

Matjet eksperimentale – Grupi II (0.4)							
		MIP	DVS	TG	XRD	SAXS	SEM
		7d	7d	7d	7d	1d, 7d, 28d	7d
Materialet	CEM I 42.5 R	x	x	x	x	x,x,x	x
	Secar 51	x	x	x	x	x,x,x	x
	Fondu	x	x	x	x	x,x,x	x
	Secar 71	x	x	x	x	x,x,x	x
	BFS	x	x	x	x	x,x,x	x
						x,x,x	
	CSA Calum	x	x	x	x	x,x,x	x

Tab.13.b

Matjet eksperimentale – Grupi III (0.5)							
		MIP	DVS	TG	XRD	SAXS	SEM
		7d	7d	7d	7d	1d, 7d, 28d	7d
Materialet	CEM I 42.5 R	x	x	x	x	x,x,x	x
	Secar 51	x	x	x	x	x,x,x	x
	Fondu	x	x	x	x	x,x,x	x
	Secar 71	x	x	x	x	x,x,x	x
	BFS	x	x	x	x	x,x,x	x
						x,x,x	
	CSA Calum	x	x	x	x	x,x,x	x

Tab.13.c

Tabela 13 a-b-c: Të dhënat për eksperimentet e kryera

3.2 Pjesa eksperimentale

Eksperimentet janë realizuar në tre grupe për të karakterizuar vetitë teknologjike po ashtu edhe mikrostrukturën për materialet e përzgjedhura me bazë çimentoje. Sistemet e çimentove të marra në studim janë : Çimentot Portland (OPC), Çimentot Kalcium Aluminate (CAC), Çimentot Calumex, Çimentot me përqindje skorjeje (të përshkruara në paragrafin 2.1 dhe 2.2). Grupi i parë i eksperimenteve është realizuar me raportin e ujit të përcaktuar nga vikati manual për çdo material – ku në tabelën e mëposhtme paraqitet sasia e ujit e nevojshme për secilin tip çimentoje të marrë në studim.

Sistemi	Sasia e ujit të nevojshëm u/ç
Cem I 42.5 R	0.33
Secar 71	0.32
Secar 51	0.25
Fondu	0.288
CSA Calumex	0.266
CEM III Blast	0.34

Tabela 14 : Sasia e ujit e nevojshme për secilin tip çimentoje

Grupi i dytë i eksperimenteve : është realizuar për 6 sistemet Cem I 42.5 R, Fondu, Secar 51, Secar 71, CSA Calumex, Cem III Blast me raportin e ujit 40%.

Grupi i tretë i eksperimenteve : është realizuar për 6 sistemet Cem I 42.5 R, Fondu, Secar 51, Secar 71, CSA Calumex, Cem III Blast me raportin e ujit 50%

Sistemi	Raporti ujë/çimento		
	Grupi i parë	Grupi i dytë	Grupi i tretë
	<i>u/ç</i>	<i>0.4</i>	<i>0.5</i>
Cem I 42.5 R	0.33	0.4	0.5
Secar 71	0.32	0.4	0.5
Secar 51	0.25	0.4	0.5
Fondu	0.29	0.4	0.5
CSA CALumex	0.27	0.4	0.5
CEM III Blast 32.5 N	0.34	0.4	0.5

Tabela 15: Tabelat përmbledhëse e ekspserimenteve

3.3 Pregatitja e materialeve

Miksimet jane realizuar me mikserin Toni Teknik (figura e mëposhtme) sipas standartit gjerman DIN EN 196.1, në stadin e të parë ku materiali (çimento dhe ujë) miksohet për 90 sekonda më pas bëhet homogjenizimi i materialit me dorë për 30 sekonda dhe më pas miksohet përsëri për 90 sekonda; pasi miksohet materiali derdhet në formën prizmatike me tri ndarje.



Figura 28: Mikseri i përdorur dhe pregatitja e kampionëve

3.3.1 Ndalimi i procesit të hidratimit

Një ndër vështirësitë kryesore të studimit mikrostrukturor të çimentove të hidratuara është ndalimi i procesit kimik të hidratimit pa ndryshuar apo modifikuar natyrën e brumit të çimentos dhe natyrën e produkteve të hidratimit. Në rastin e studimit tonë pas ngurtësimit dhe anazlimit të qëndrueshmërsë materialet i vendosim në acetone për 24 orë për të ndaluar procesin e hidratimit.

3.4 Vlerësimi i kohës së ngurtësimit

Për provën e ngurtësimit dhe identifikimin e ngurtësimit fillestar dhe atij përfundimtar është përdorur pajisja "Vicatron", e cila përmbush kërkesat e standardit EN 196-3:2005 të metodave të testimit të çimentos.

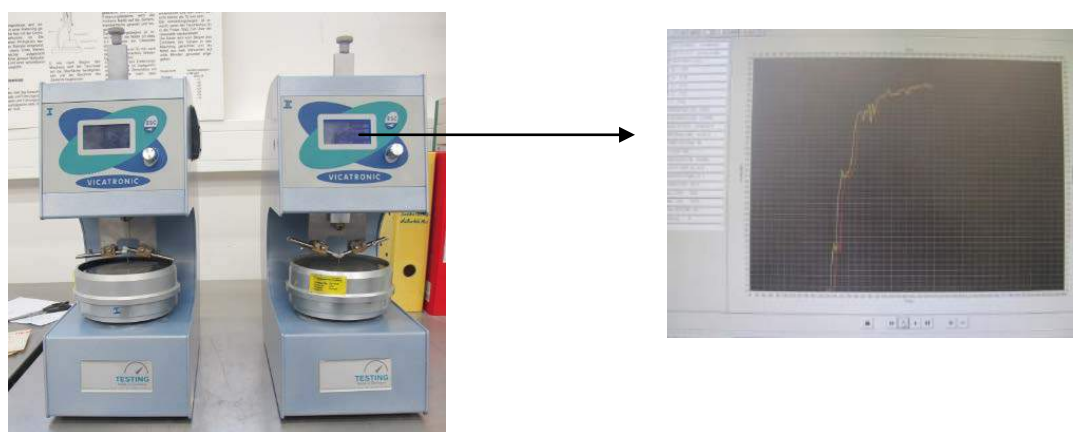


Figura 29: Pajisjet Vicatron i automatizuar

Në mënyrë tërësisht të automatizuar kjo pajisje është në gjendje të jap rezultate të kënaqshme dhe të sakta mbi kohën e ngurtësimit si dhe kohën e ngurtësimit fillestar dhe atij përfundimtar. Para fillimit të matjeve kryhet kalibrimi i gjilpërës depërtuese dhe për çdo test vendosen parametrat përkatëse. Gjatë këtyre matjeve janë ndryshuar për secilin sistem të shqyrtuar vetëm koha fillestare e fillimit të penetrimit dhe koha midis një penetrimi dhe atij pasardhës, ndërsa janë lënë të pandryshuar parametrat e tjerë, si për shembull, për secilën matje numri i penetrimeve është 86.



Figura 30: Fotografi gjatë realizimit të provave – Vicati manual dhe Vicati i automatizuar

Pajisja është e përbërë nga një gjilpërë, në anët e të cilës në formë V-je ndodhen dy mekanizma, që mbajnë dy kunjat, me ekstremitet prej pambuku, të cilat pastrojnë gjilpërën nga materiali i freskët që ngjitet mbi të pas çdo penetrimi. Pajisja gjithashtu ka një pjatë lëvizëse që mundëson spostimin e kampionit dhe penetrimin e saktë sipas standardit dhe një pajisje mbajtëse me bazë rrethore prej qelqi. Mbi të vendoset një fletë e hollë plastike dhe më pas cilindri prej gome i cili mbushet me materialin e freskët. Cilindri prej gome fillimisht duhet të lyhet me agjent lubrifikues, si vaj, për ta bërë më të lehtë heqjen e materialit pasi ka ngurtësuar. Gjithashtu buzët, që do të puthiten mbi fletën e hollë plastike të vendosur mbi qelq, lyhen me vazelinë duke mos lejuar rrjedhjen e çimentos jashtë cilindrit.[43,1,12,13]

3.5 Përgatitja e kampionëve për ekzaminimin e metodave të përdorura

Në fillim përgatiten materialet me raportet e caktuara për seclin sistem, ato i lëmë 24 h të qëndrojnë në mbajtësen prizmatike dhe më pas i vendosim në ujë për 7 ditë dhe 28 ditë. Ndërsa kampionaturën për 24 h nuk e vendosim në ujë por i nënshtrohet menjëherë analizës së qëndrueshmërisë në përkulje dhe shtypje. Pasi analizojmë qëndrueshmërinë në përkulje për të gjitha sistemet, marrim një pjesë të kampionit pa i'u përcaktuar qëndrueshmëria në shtypje dhe kjo pjesë e kampionit i nënshtrohet një sërë matjesh me anë të metodave analitike të përdorura në këtë punim ku secila nga metodat ka përgatitje specifike referuar standartit.

	Materialet			Matjet
	1d / 7d / 28d			
Qëndrueshmeria në Shtypje	x	x	x	120 matje
Qëndrueshmeria në Perkulje	x	x	x	240 matje

Tabela 16: Matjet e realizuar për qëndrueshmërinë në shtypje dhe përkulje

Kampionin e marrë e ndajmë në disa pjesëza nga 1 – 3 cm dhe e vendosim në acetone për 24 orë për të ndaluar procesin e hidratimit (referuar paragrafit 3.3.1 sipas protokollit të punës në laborator). Pasi kemi ndaluar procesin e hidratimit e vendosim kampionin në furrë për të realizuar tharjen në 50 °C dhe pas 24 orësh kampionët janë analizuar me metodat e MIP,XRD,SAXS,TG,DVS (Figura 31).



Figura 31: Hapat që ndiqen për pregatitjen e kampionit për karakterizimin mikrostrukturor: mbajtja nën ujë – procesi i tharjes - bluarja – imtësimi i materialit pas ngurtësimit

Pasi i vendosim në furrë për 24 h për matjet e SAXS dhe TG kampioni bluhet imët fillimisht me çekiç më pas me anë të paisjes së bluarjes së paraqitur në figurë. Ndërsa për matjejt MIP, XRD,DVS kampioni lihet në përmasa 2mm-1cm, nuk imtësohet.

3.5.1 Pregatitja e kampionëve për ekzaminimin me MIP

Për analizimin e kampionëve me anë të MIP (paisja PASCAL 240/440) kampionët pasi i'u është përcaktuar qëndrueshmëria në përkulje janë thyer në copëza me përmasa 2 – 4 cm duke marrë copëza nga pjesë të brendshme të kampionit për të mos pasur ndikim në rezultat nga pa-pastërtitë e sipërfaqes. (figura 32).



Figura 32: Foto të përgatitjes së kampionëve për matje me MIP

Të gjithë kampionët e analizuar janë copëtuar në përmasa kubike përrreth 3mm. Dhe rreth 1.5 gr nga këto pjesë është përdorur . Më pas 1 – 2 pjesë vendosen në mbajtësen e kampionit të aparaturës së MIP (figura 31) dhe pjesa tjetër e mbajtësesë mbushet me mërkur.

Në fillim kampioni futet paisjen e presionit të ulët ($p = 240 \text{ kPa}$) ku presioni krijohet nga ajri pas kësaj diferenca në grykë e krijuar nga sasia e mërkurit të ndërfutur në kampion mbushet me vaj në mënyrë që shtresa e hollë e vajit të ndihmojë largimin e bulëzave të ajrit që mund të kenë mbetur ende në mbajtësen e kampionit. [20,11,1,40]



Figura 33: Aparatura e Porosimetrit “Porotec”– 240 dhe 440 kPa

Më pas i njëjti kampion pasi nxirret nga paisja me presion të ulët, futet në paisjen me presion të lartë të MIP ($p = 440$). Presioni i lartë në paisjen e dytë gjenerohet me anë të vajit. Dhe në fund mërren rezultatet nga kombinimi i dy presioneve nga paisjet.

3.5.2 Difraktometria me rreze -X (XRD) - Metoda me trasmetim

Analiza e kampionëve me anë të difraktometrisë me rreze X është bërë me metodën me trasmetim. Për analizimin e kampionëve të marrë në studim me anë të XRD metoda me trasmetim kampionët janë thyer në copëza me përmasa 2 – 4 cm duke marrë pjesë të brendshme të kampionit për të mos pasur ndikim në rezultat nga pastërtitë e sipërfaqes. Më pas copëzat e marra i nënshtrohen një thyerje me çekiç dhe më pas bluhën imët me anë të mullirit (figura 34).



Figura 34: Foto të përgatitjes së kampionëve për matje me XRD

Materiali i imët në formë pluhuri i përftuar shpërndahet në mënyrë homogjene ndërmjet dy fletëve të holla plastike ngjyrë të verdhë – *Kapton foil* (më të holla se $3\mu\text{m}$), letër e cila nuk ndikon në matje. Fleta e parë plastike kapton ku vendoset material i bluar (i imët) fiksohet

me një unazë metalike dhe mbi të vendoset fleta tjetër plastike dhe fiksohet me anë të unazës. Për matjet me transmetim çdo mostër e shkrirëvendoset midis dy fletave Kapton. Letra e verdhë Kapton nuk ndikon në matje. Fleta plastike ku vendoset mostra fiksohet me një unazë metalike. Mbi mostër vendoset një fletë tjetër plastike dhe pastaj mostra fiksohet me një unazë tjetër plastike me diametër më të madh se unaza e parë. [20,11,1,40]

3.5.3 Studimi me anë të difraksionit me rreze - X me kënd të vogël (SAXS)

Për përgatitje e kampionëve për studimin me anë të metodës SAXS – ndiqet e njëjta procedurë siç është cituar në pikën 3.5.2

3.5.4 Mikroskopia elektronike me skanim (SEM)

Kampionët janë studiuar me anë të mikroskopi elektronik me skanim FEI/Philips XL 30 ESEM FEG (SEM). Madhësia e kampionëve varion nga 0.5mm – 2cm, përpara se të futen në dhomën e vakumit çimentot e përforcuara vishen me një shtresë të një material i cili përcjell elektricitetin. Mikroskopi elektronik me skanim (SEM) përdor një tuf të përqëndruar të elektroneve të energjisë së lartë (10-20 kV) për të gjeneruar një shumëllojshmëri sinjalesh në sipërfaqen e kampioneve të ngurta.

3.5.5 Metoda termike (TG)

Kampionët janë studiuar me anë të paisjes Netzsch STA 409 PC/PG, matjet janë realizuar me atmosferë Argoni –Ag. Ata janë përgatitur si mënyra e cituar në pikën 3.5.1

Produktet e hidratimit janë vlerësuar nga humbja e masës e matur nëpërmjet kurbave termike ndërmjet pikut fillestar dhe atij përfundimtar të temperaturës.

3.5.6 Metoda me absorbim (DVS)

Isotermat e përthithjes dhe thithjes së cimentove të përforcuara janë realizuar nëpërmjet metodës me absorbim, DVS. Për tre kohët e hidratimit të marra në studim për 24h, 7d dhe 28d, kampionët e përforcuar thyhen, imptësohen dhe një masë prej 30 mg vendoset në dhomën e paisjes DVS. Për marrjen e isothermave aplikohen disa të dhëna për lagështirën deri në 100 RH %.

KAPITULLI IV

REZULTATE DHE PËRFUNDIME

4.1 Rezultatet

Rezultatet e marra gjatë këtij kërkimi shkencor janë të mëdha në numër për shkak të studimit të disa metodave paralel , të cilat plotësojnë njëra tjetrën në informacionin që ato japin për studimin e materialeve me bazë çimentoje.

Programet e përdorura në këtë studim për përpunimin e rezultateve janë disa, të cilat renditen më poshtë:

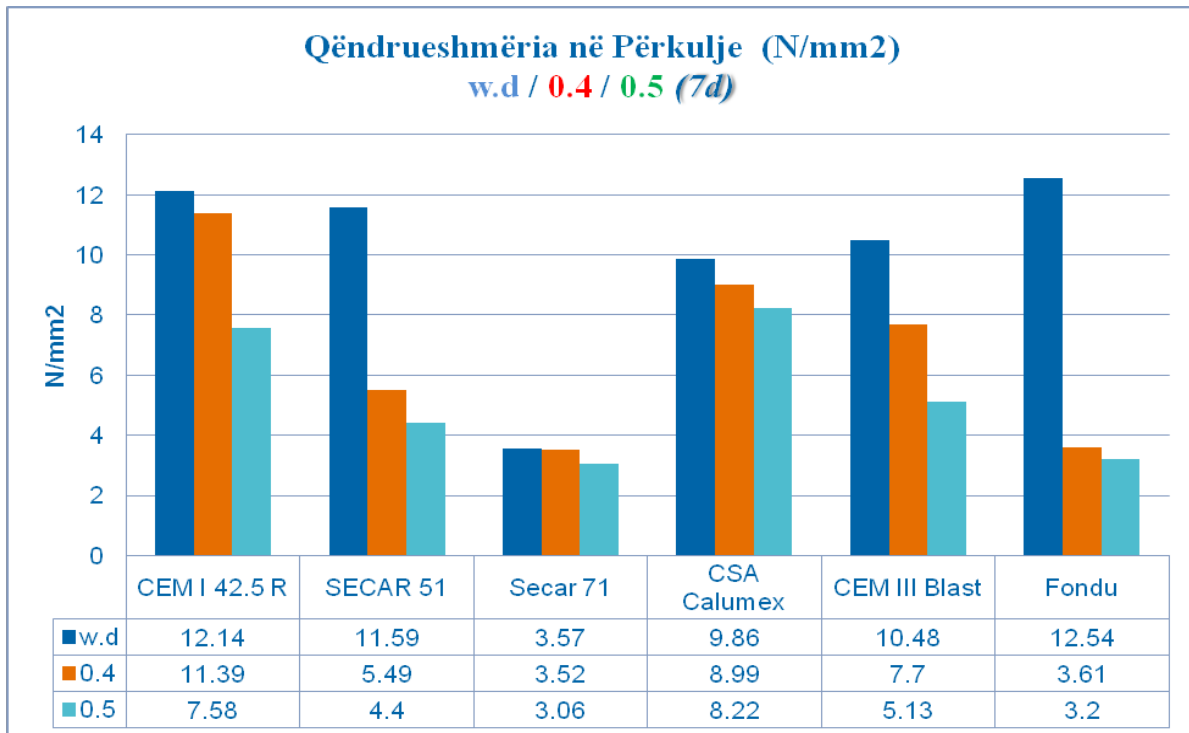
- 1) Pascal – për përpunimi e rezultateve të (MIP)
- 2) Easy Saxs – për përpunimi e rezultateve te (SAXS)
- 3) X’Pert High Score Plus Software – për përpunimi e rezultateve te (XRD)

Të gjitha vetitë inxhinierike të çimentos dhe të betonit lidhen ngushtë me porositetin dhe karakterizimin e sistemi poroz. Megjithatë karakterizimi i poroziteti të çimentove të përforcuara është i vështirë, për shkak të një intervali të gjërë të madhësisë së përmasës së poreve (nga disa nm – deri në 1µm). Një teknikë e vetme nuk mund të karakterizojë në mënyrë të saktë të gjithë komponentët e një sistemi poroz.

4.1.1 Vlerësimi i qëndrueshmërisë në shtypje dhe përkulje

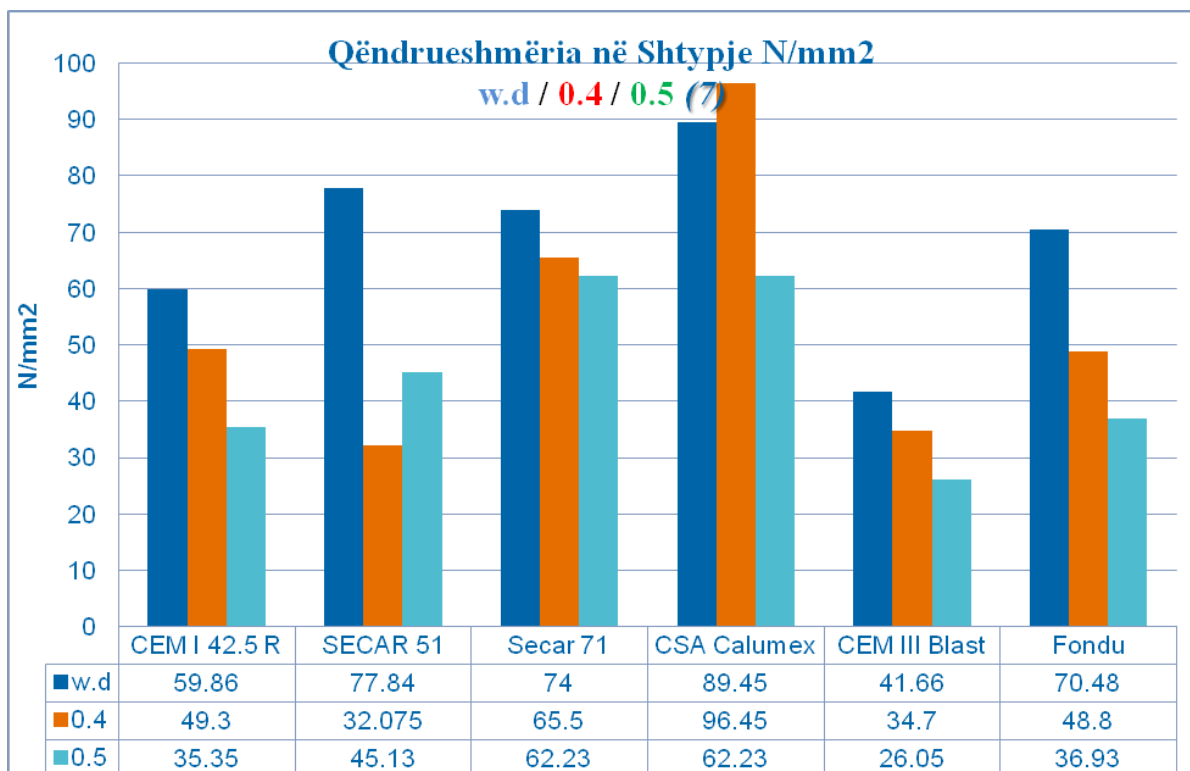
Në grafikët e mëposhtëm paraqiten të dhënat e për qëndrueshmërinë në përkulje dhe në shtypje pas 24h, 7 ditësh dhe 28 ditësh për tipet e çimentove CEM I 42.5R, Secar 51, Secar71, CSA Calumex, Fondu dhe CEM III Blast , për tri grupet e eksperimenteve për grupin e parë ku kapmionët jan pregatitur me sasinë e ujit të nevojshëm përcaktuar sipas vikatit manual, për grupin e dytë me sasinë e ujit në raportin 40% dhe për grupin e tretë me sasinë e ujit në raportin 50%. [\[49\]](#)

Rezultatet e marra nga makineria Toni Technic – paraqiten në grafikët e paraqitur. Matjet e qëndrueshmërisë janë bërë për tri prizma / kampionë për secilin tip çimentoje sipas standartit gjerman DIN EN 196 – 1 (2005), ku përmasat e kampionëve janë 40x40x160 mm.



Grafik 2: Të dhënat për qëndrueshmërinë e materialeve (në përkulje) për grupin e parë (u/ç) të dytë (0.4) dhe të tretë të eksperimenteve (0.5)

Qëndrueshmëria në përkulje është vlerësuar për këto materiale pa ndikimin e shtesave të tjera në brumin e çimentos. Nga krahasimi i rezultateve vihet re që me shtimin e sasisë së ujit qëndrueshmëria e materialeve të çimentove të përforcuara bie dhe konkretisht sistemi CAC shfaq qëndrueshmëri më të ulët në përkulje ku materiali Secar 71 ka vlerat përkatësisht 3.57 për raportin e parë, 3.52 për raportin e dytë dhe 3.06 për raportin e tretë; materiali Secar 51 dhe Fondu kanë një diferencë të madhe ndërmjet raportit të parë u/ç ku materiali është më i qëndrueshëm me vlera përkatësisht 11.59N/mm² dhe 12.54N/mm² dhe në dy raportet e tjera ka një ulje të ndjeshme të qëndrueshmërisë deri në vlerën 3.2 N/mm². Ndërsa çimento Portland OPC shfaq qëndrueshmëri më të lartë dhe jo me shumë diferencë nga ndryshimi i raportit të ujit. Ndërsa për sistemin CSA materiali thuhet se ka vlera të përafërta sipas testit të realizuar dhe ka një përfundim të ngjashëm me sistemin CBF.



Grafik 3: Të dhënat për qëndrueshmërinë e materialeve (në shtypje) për grupin e parë (u/ç) të dytë (0.4) dhe të tretë të eksperimenteve (0.5)

Në grafikun 3 paraqiten të dhënat për qëndrueshmërinë e materialeve (në shtypje) për grupin e parë (u/ç) të dytë (0.4) dhe të tretë të eksperimenteve (0.5) ku vihet re që qëndrueshmërinë më të lartë e ka sistemi CSA për të trija raportet e përdorura në këtë studim përkatësisht me vlerën 89.95 N/mm².

Rezultatet janë të pritshme nisur nga studimi i literaturës si dhe përbërja kimike e tyre, ajo që duhet të vihet re nga grafikët që në rastin e sistemit CAC Secar 51 ka një ndryshim ku vlera rritet nga grupi i dytë me raportin 0.4 (65.5 N/mm²) me vlerën e raportit 0.5 (62.23 N/mm²), ku duhet të ishte më e ulët nisur nga një sasi më e lartë uji.

4.1.2 Rezultatet e marra nga MIP

Shpërndarjet e madhësisë së porozitetit e matur nga MIP janë përshkruar si shpërndarjet kumulative në figurën 35 (vëllimi specifik në funksion të përmasave të poreve). Me rritjen e kohës së hidratimit rezultatet e marra tregojnë se për të dy çimentot zvogëlohet kufiri i rrezeve dhe vëllimi i poreve.

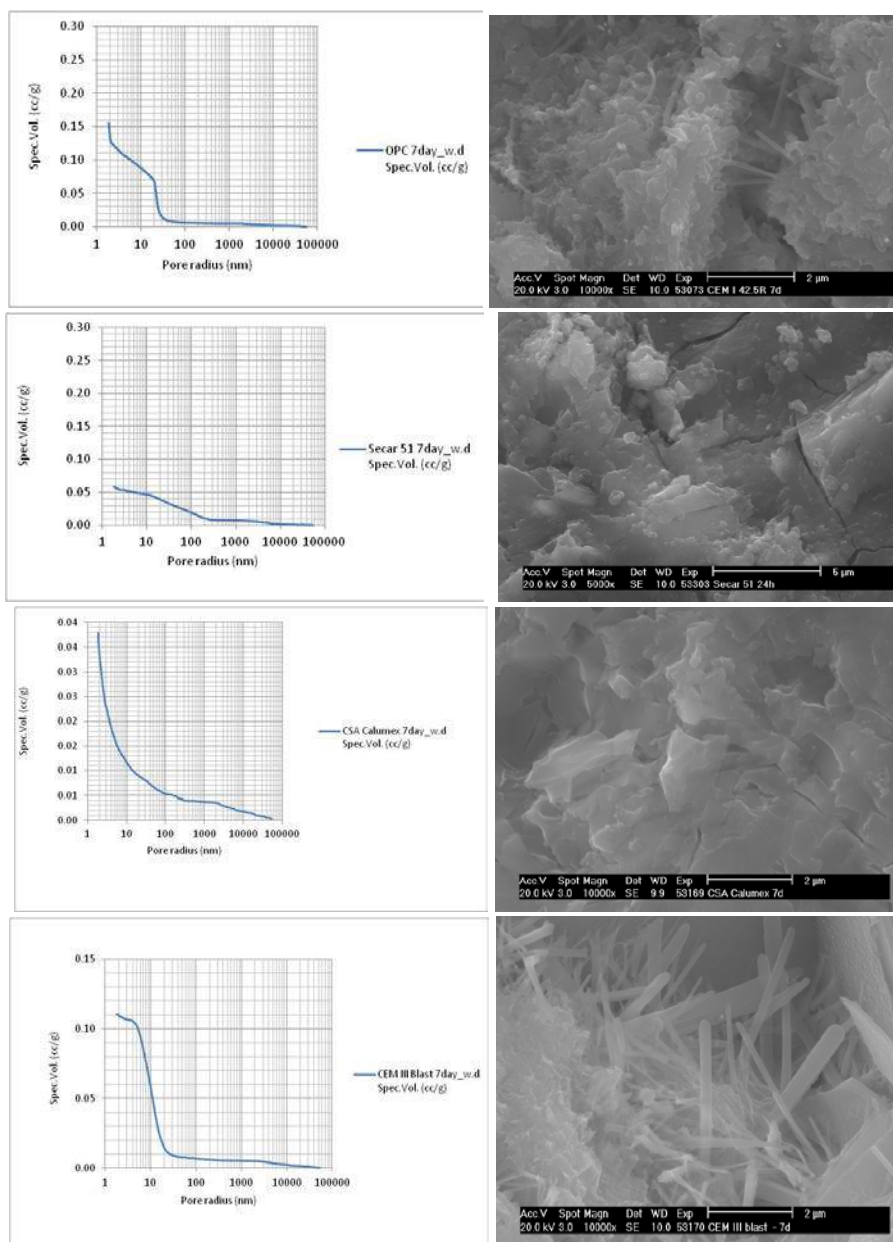


Figura 35: Të dhënat e përmasave të poreve (MIP), për sistemet OPC, S51, CSA Calumex, CIIIB32.5 N për grupin e parë të eksperimenteve dhe mikrografi të marra nga (SEM)

Në figurën 35 paraqiten grafikët e ndërtuar në funksion të sipërfaqes specifike dhe përmasave të poreve, për sistement OPC, S51, CSACalumex, CIIIB për grupin e parë të eksperimenteve (u/ç) dhe përbëri tyre jepen mikrografi të marra nga (SEM) ku paraqitet zhvillimi mikrostrukturor i tyre.

Çimento OPC – Cem II 42,5 R pas 7 ditëve hidratim mikrostruktura karakterizohet nga një rrezeve përreth 20 nm dhe vëllimi i poreve 0.05 cc/g. Çimento Secar 51 karakterizohet nga një rrezeve përreth 10 nm për vëllimin e poreve 0.05 cc/g.

Çimento CSA Calumex karakterizohet nga një rrezeve përreth 2 nm për vëllimin e poreve 0.04 cc/g, ku në krahasim me sistemin OPC dhe CAC,S51 ka strukturë më të imët.

Çimento CemIIIB 32.5N karakterizohet nga një rrezeve përreth 10 nm për vëllimin e poreve 0.05 cc/g, CIIIB nisur nga rezultatet paraqet një sistem më të imët se sistemi OPC. [17,18,49]

Në figurën 36 dhe 37 paraqiten të dhëna krahasuese për grupin e parë dhe të tretë të eksperimenteve përkatësisht OPC, S51, CSACalumex, CIIIB 32.5N. Në figurën 36 këto rezultate paraqiten më vetë si grafik ndërsa në figurën 37 ato janë dhënë në një grafik të vetëm për të bërë krahasimin e këtyre materialeve. [17,18,49]

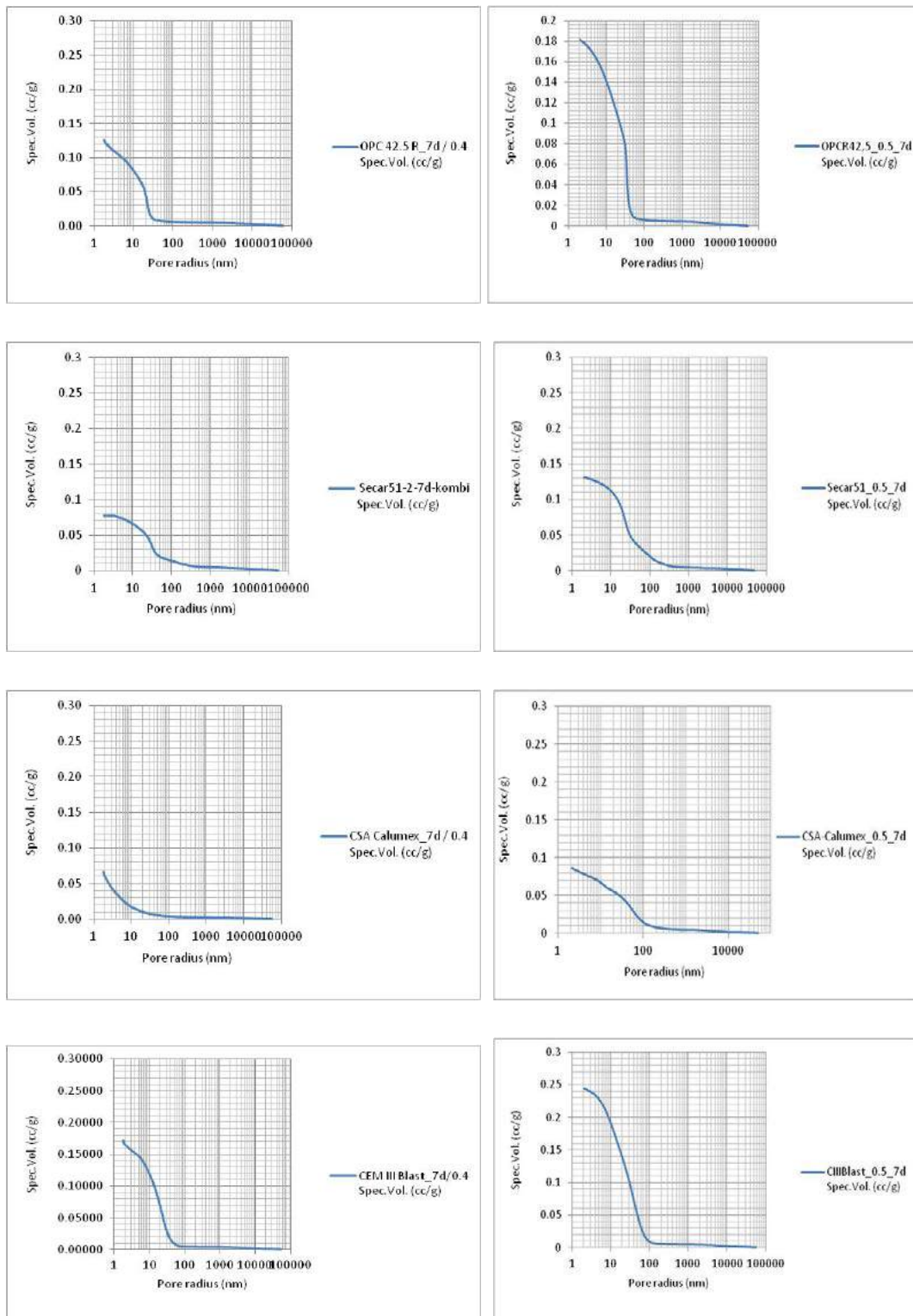


Figura 36: Krahasimi i porozitetit MIP, për sistement OPC, S51, CSACalumex, CIIIB 32.5N

Sipas grafikëve për grupin e parë (për raportin u/ç) në sistemin e hidratuar OPC vëllimi specific është 0.154 cc/g dhe përmasat e rrezeve janë 1.836nm; në sistemin e hidratuar CBF vëllimi

specific është 0.1102 cc/g dhe përmasat e rrezeve janë 1.852 nm; në sistemin e hidratuar CAC-S51 vëllimi specific është 0.058 cc/g dhe përmasat e rrezeve janë 1.866 nm; dhe në sistemin e hidratuar CSA vëllimi specific është 0.037 cc/g dhe përmasat e rrezeve janë 1.836 nm;

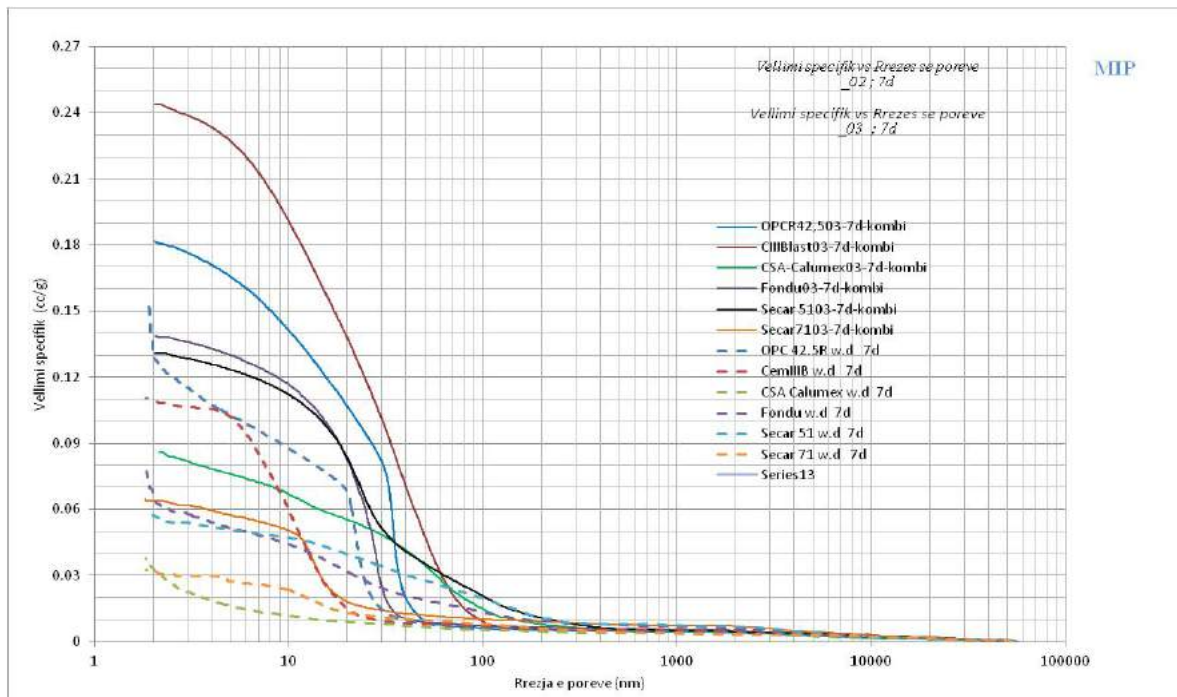


Figura 37: Krahësimi i sistemeve të hidratuara për grupin e parë dhe të dytë

Ndërsa po ashtu referuar të dhënave të grafikut të mësipërme (figura 37) për grupin e dytë (për raportin 0.4) në sistemin e hidratuar OPC vëllimi specific është 0.1816 cc/g dhe përmasat e rrezeve janë 2.04 nm; në sistemin e hidratuar CBF vëllimi specific është 0.2437 cc/g dhe përmasat e rrezeve janë 2.046 nm; në sistemin e hidratuar CAC-S51 vëllimi specific është 0.058 cc/g dhe përmasat e rrezeve janë 1.866 nm; dhe në sistemin e hidratuar CSA vëllimi specific është 0.037 cc/g dhe përmasat e rrezeve janë 1.836 nm.

Në figurën 38 paraqitet në mënyrë grafike një krahasimi i qëndrueshmërisë së materialeve dhe porozitetit të vlerësuar. Janë analizuar të dhënat për sistemet e hidratuara për 7ditë OPC R, Secar 51, Cem III Blast 42,5N dhe CSA Calumex. [17,18,49]

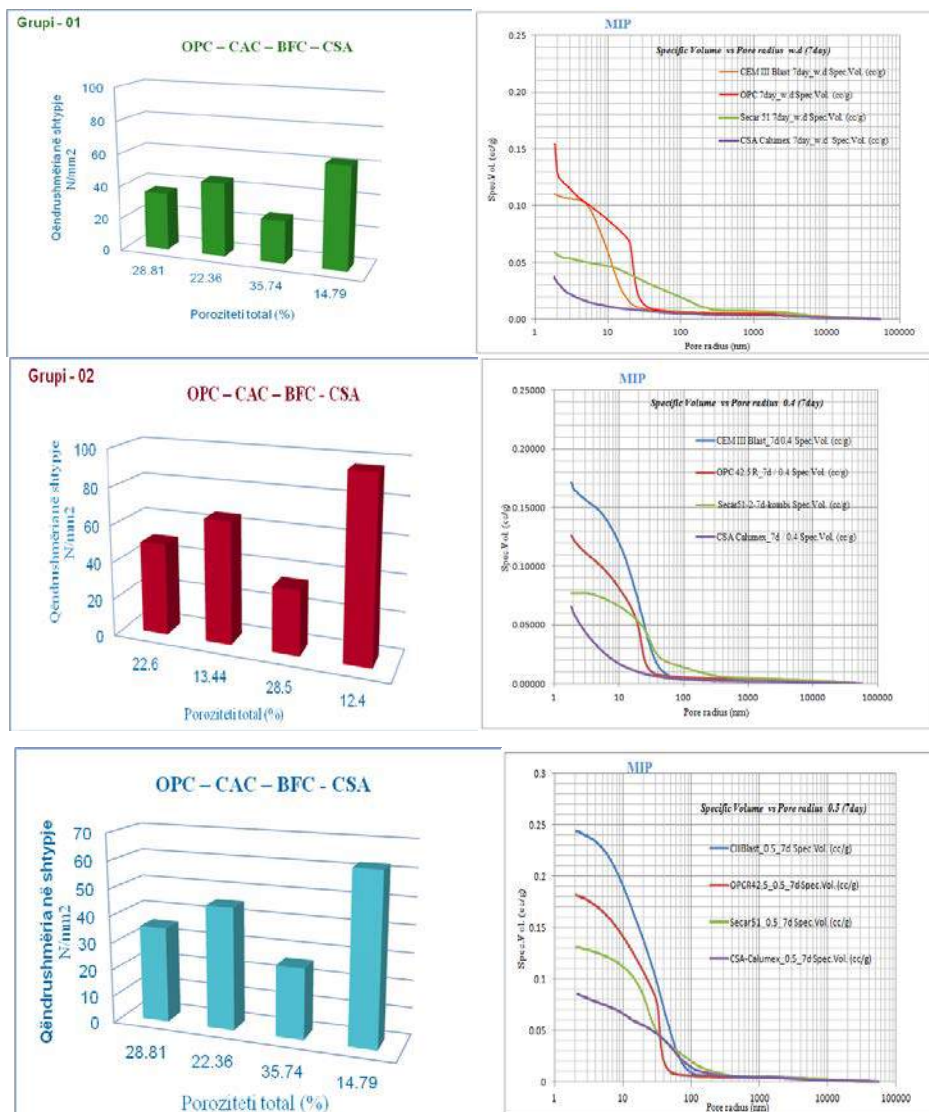


Figura 38: Krahasimi i qëndrueshmërisë së materialeve dhe porozitetit total të vlerësuar me anë të MIP

Në tabelën e mëposhtme paraqiten të dhënat krahasuese të përmbledhura të llogaritura nëpërmjet softit për përpunimin e analizave të mip, për porozitetin e përgjithshëm (%), përmasën mesatare të poreve (nm), vëllimin total cumulative (cc/g) dhe sipërfaqen specifike totale (m²/g) për materialet e grupit të dytë (02 – 40%) dhe grupit të tretë (03 – 50%).

	Porozitetin e përgjithshëm (%)	Përmasa mesatare e poreve (nm)	Vëllimin total cumulative (cc/g)	Sipërfaqen specifike totale (m ² /g)
Secar71 02 7d	13.44	2.035	0.0674	22.12
Secar71 03 7d	12.35	12.96	0.0648	12.145
Fondu 02 7d	22.03	16.09	0.1186	16.642
Fondu 03 7d	25.68	26.29	0.1388	19.244
Secar 51 02-7d	15.59	29.49	0.0775	8.182
Secar 51 03-7d	22.36	25.46	0.131	15.773
OPCR 42,5 02 7d	22.62	19.81	0.1262	31.97
OPCR 42,5 03 7d	28.81	31.71	0.1816	27.698
CSACalu 02-7d	12.41	2.03	0.0658	32.021
CSA Calu 03-7d	14.79	14.79	0.0859	12.557
CemIII Blast02-7d	28.5	24.23	0.1719	37.432
CemIII Blast03-7d	35.74	39.63	0.2437	34.434

Tabela 17: Të dhënat krahasuese të përmbledhura të llogaritura nga rezultatet e MIP

Tabela e mësipërme paraqitet në ankesin e këtij punimi në formë grafike – duke dhënë një tablo më të qartë krahasimi ndërmjet sistemeve të hidratuara (për kohën kurimi 7 ditë).

Në figurën 39 paraqitet varësia grafike vëllimit specifik kundrejt përmasave të poreve për të gjitha sistemet e hidratuara të marrë në studim, për kohë kurimi 7ditë. [17,18,49]

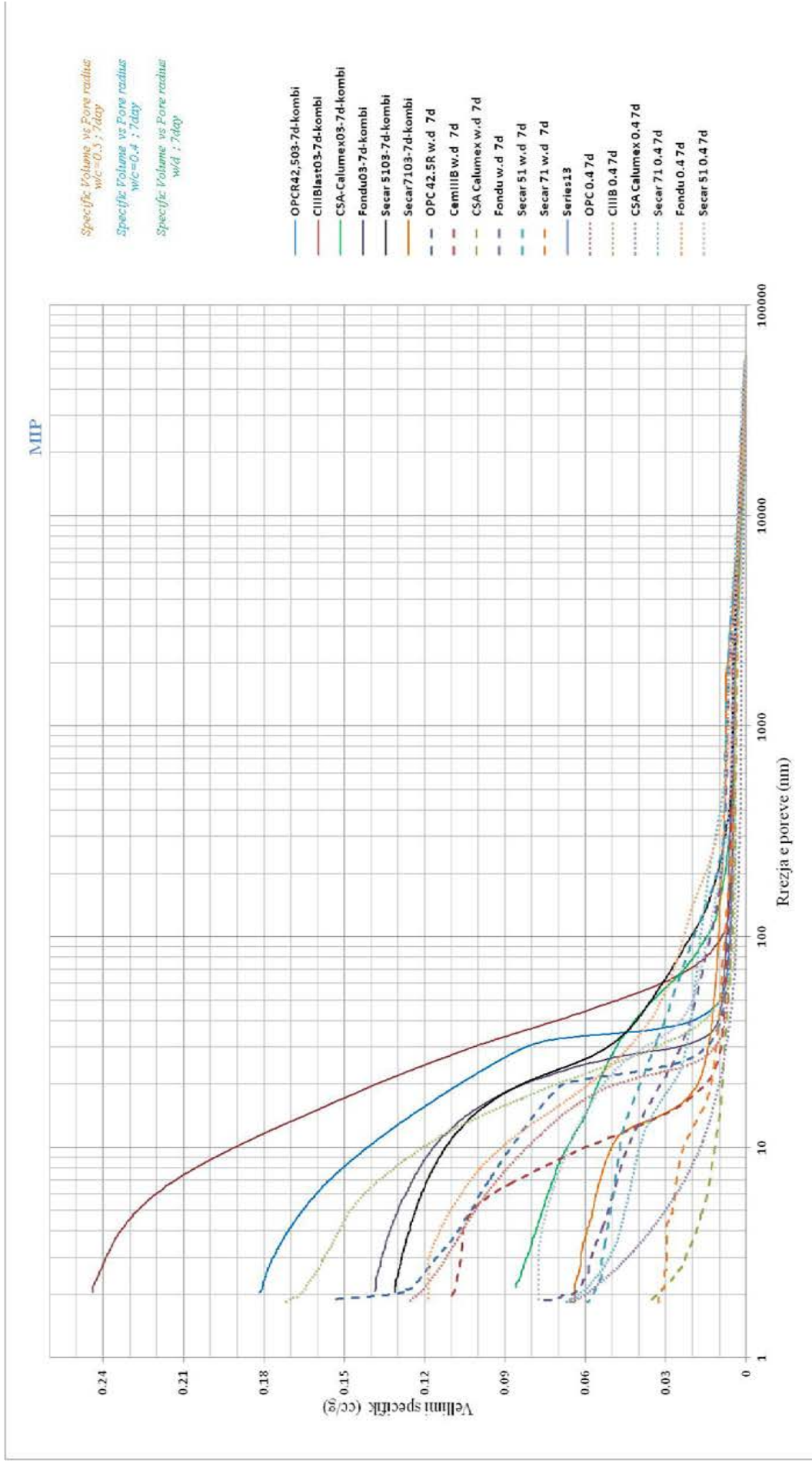


Figura 39: Krahاسimi krahasim i poroziteti për të tre grupet e eksperimenteve të gjashtë sistemet e hidratuara të marra në studim

4.1.3 Rezultatet e marra nga – SAXS

Rezultatet e SAXS.it janë paraqitur si marrëdhënie e intensitetit (I) me vektorin e shpërndarjes (q); varësitë janë ndërtuar **log.Intesitet** vs. **log.q** dhe **log.Intesitet** vs. **q** për gjashtë tipet e çimentove për kohë hidratimi të njëjtë 7ditë, për të treja grupet e ekperimenteve, figura 40-45. Kurbat e shpërndarjes tregojnë një zhvillim me kohën duke treguar ndryshimet në mikrostrukturë. Në mënyrë që të përcaktohen ndryshimet e diametrit mesatar të poreve gjithashtu edhe vlerat specifike të vëllimit sipërfaqësor paraqiten në tabelat e mëposhtme , të cilat janë llogaritur me anë të softit EasySAXS. Shpërndarja e poreve tregohet sipas rendit deri në 150 nm. Përmasat e poreve të cilat studiohen me anë të kësaj metode janë përafërsisht 2 deri në 100 nm, një tregues i cili tregon që ky mikroporozitet nuk mund të investigohet nëpërmjet MIP ose SEM. [17,18,49]

a) Çimento e zakonshme Portland, Cem I 42.5 R

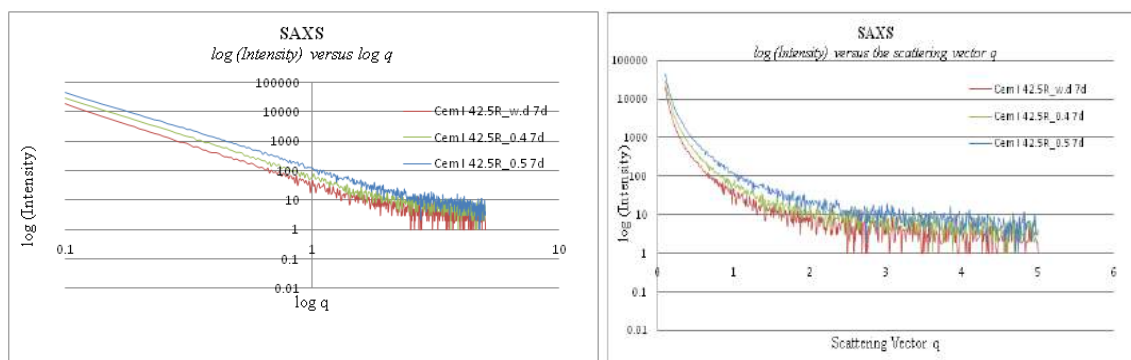


Figura 40: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin OPC për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

	CEM I 42,5 N _ u/ç (7d)	CEM I 42,5 N _ 0.4(7d)	CEM I 42,5 N _ 0.5 (7d)
Rrezja/ Tipi i shpërndarjes	52 Å / Tipi 1-2	65 Å / Tipi 1-2	52 Å / Tipi 1-2
S/V	0.0126 Å ⁻¹	0.0194 Å ⁻¹	0.0253 Å ⁻¹

Tabela 18: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për OPC

b) Çimentot kalcium aluminate, Fondu®

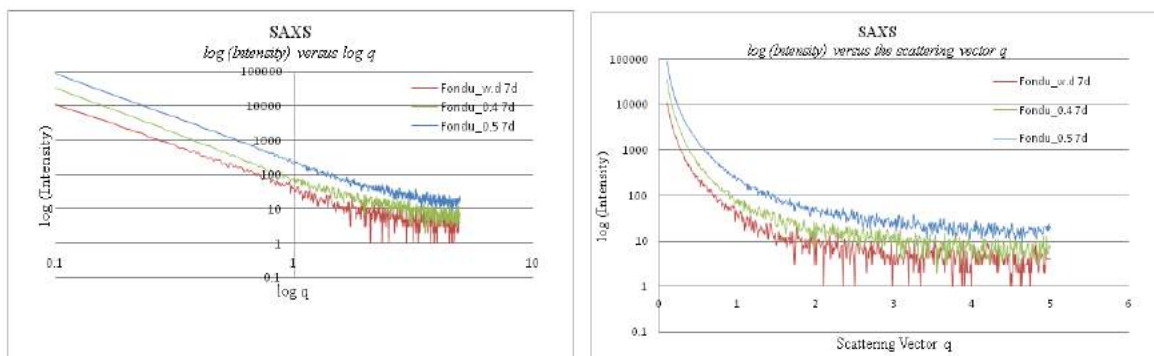


Figura 41: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CAC - Fondu për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

	Fondu _ u/ç (7d)	Fondu _ 0.4(7d)	Fondu _ 0.5 (7d)
Rrezja/ Tipi i shpërndarjes Radius/Scattering Type	39 Å / Tipi 1-2	13 Å / Tipi 1-2	13 Å / Tipi 1-2
Surface to volume ratio S/V	0.0249 Å ⁻¹	0.0231 Å ⁻¹	0.0266 Å ⁻¹

Tabela 19: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për CAC - Fondu

c) Çimentot sulfoaluminate , CSA Calumex

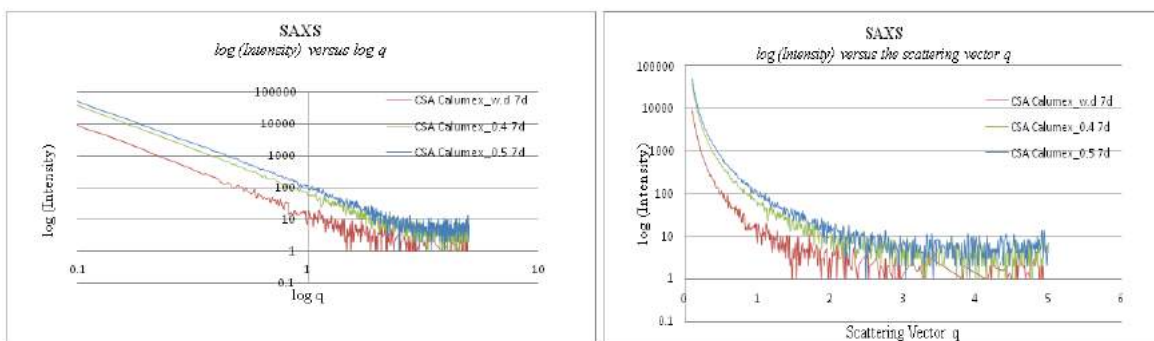


Figura 42: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CSA Calumex për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

	CSA Calumex _ u/ç (7d)	CSA Calumex _ 0.4(7d)	CSA Calumex _ 0.5 (7d)
Rrezja/ Tipi i shpërndarjes Radius/Scattering Type	312 Å / Tipi 1-2	104 Å / Tipi 1-2	65 Å / Tipi 1-2
Surface to volume ratio S/V	0.0091 Å ⁻¹	0.0136 Å ⁻¹	0.0183 Å ⁻¹

Tabela 20: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për CSA Calumex

d) Çimenot me përmbajtjeje skorjeje, Cem III B 32.5N

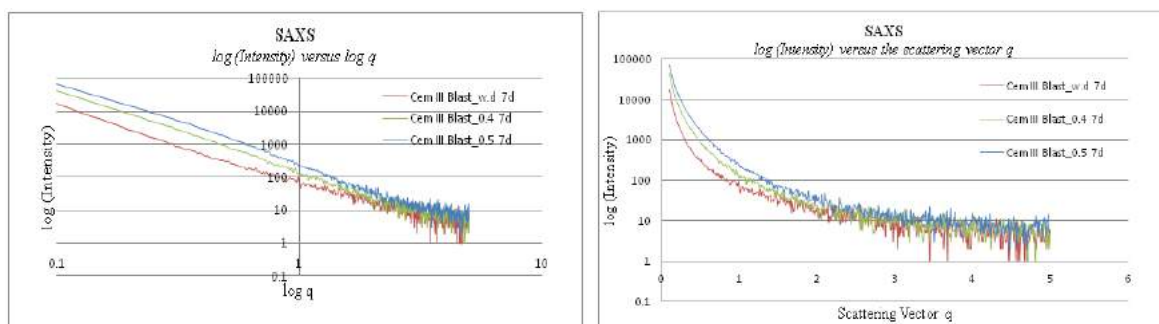


Figura 43: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CBF – Cem III Blast 32.5N për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

	CEM III Blast _ u/ç (7d)	CEM III Blast _ 0.4(7d)	CEM III Blast _ 0.5 (7d)
Rrezja/ Tipi i shpërndarjes Radius/Scattering Type	46.8 Å / Tipi 1-2	39 Å / Tipi 1-2	65 Å / Tipi 1-2
Surface to volume ratio S/V	0.0091 Å ⁻¹	0.0247 Å ⁻¹	0.0253 Å ⁻¹

Tabela 21: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për CSA Calumex

e) Çimentot kalcium aluminate, Secar51®,

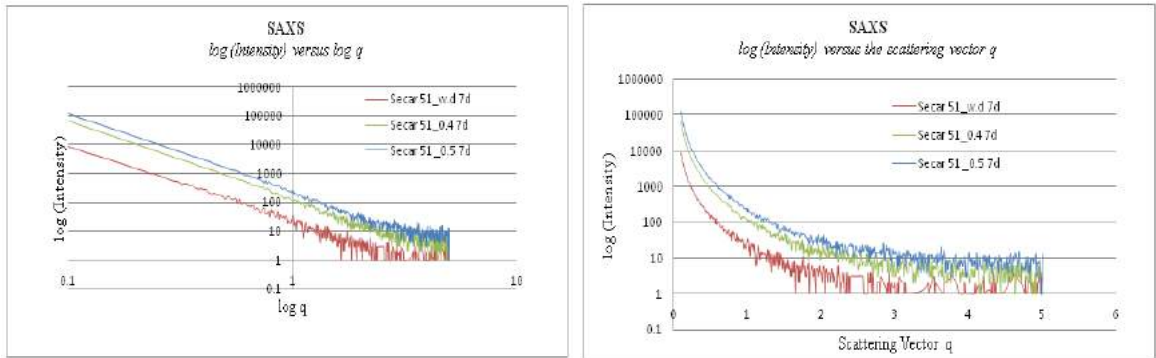


Figura 44: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CAC – Secar 51 për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

	Secar 51 _ u/ç (7d)	Secar 51 _ 0.4(7d)	Secar 51 _ 0.5 (7d)
Rrezja/ Tipi i shpërndarjes	455 Å / Tipi 1-2	65 Å / Tipi 1-2	65 Å / Tipi 1-2
Surface to volume ratio S/V	0.008 Å ⁻¹	0.0161 Å ⁻¹	0.0178 Å ⁻¹

Tabela 22: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për CAC – Secar 51

f) Çimentot kalcium aluminate, Secar 71®

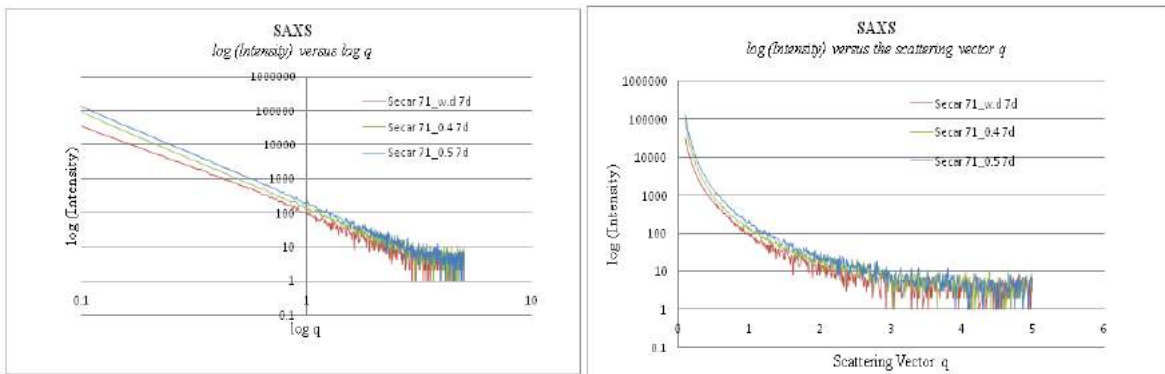


Figura 45: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CAC – Secar 71 për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

	Secar 71 _ u/ç (7d)	Secar 71 _ 0.4(7d)	Secar 71 _ 0.5 (7d)
Rrezja/ Tipi i shpërndarjes	455 Å / Tipi 1-2	338 Å / Tipi 1-2	117 Å / Tipi 1-2
Surface to volume ratio S/V	0.008 Å ⁻¹	0.0128 Å ⁻¹	0.0128 Å ⁻¹

Tabela 23: Rrezja maksimale dhe raporti S/V nga matjet e SAXS për CAC – Secar 71

4.1.4 Rezultatet e marra nga – XRD

Kampionët e marra në studim janë analizuar me difraktometrin me rreze X me anë të medoës me transmetim dhe për këto analiza më poshtë paraqiten difraktogramat e kampionëve si dhe përbërja kimike e përcaktuar me anë të metodës Rietveld me anë të softit X'pert High Score. Në grafikët e mëposhtëm paraqiten të dhënat për grupin e parë të eksperimenteve me raportin u/ç të përcaktuar: OPC R 01 (7d), Secar 51 01 (7d), Secar 71 01 (7d), Fondu 01 (7d), CSA Calumex 01 (7d), Cem III B 32.5 N.

Në grafikun e mëposhtëm paraqitet difraktograma dhe fazat e përcaktuara të shprehura në përqindje për OPC

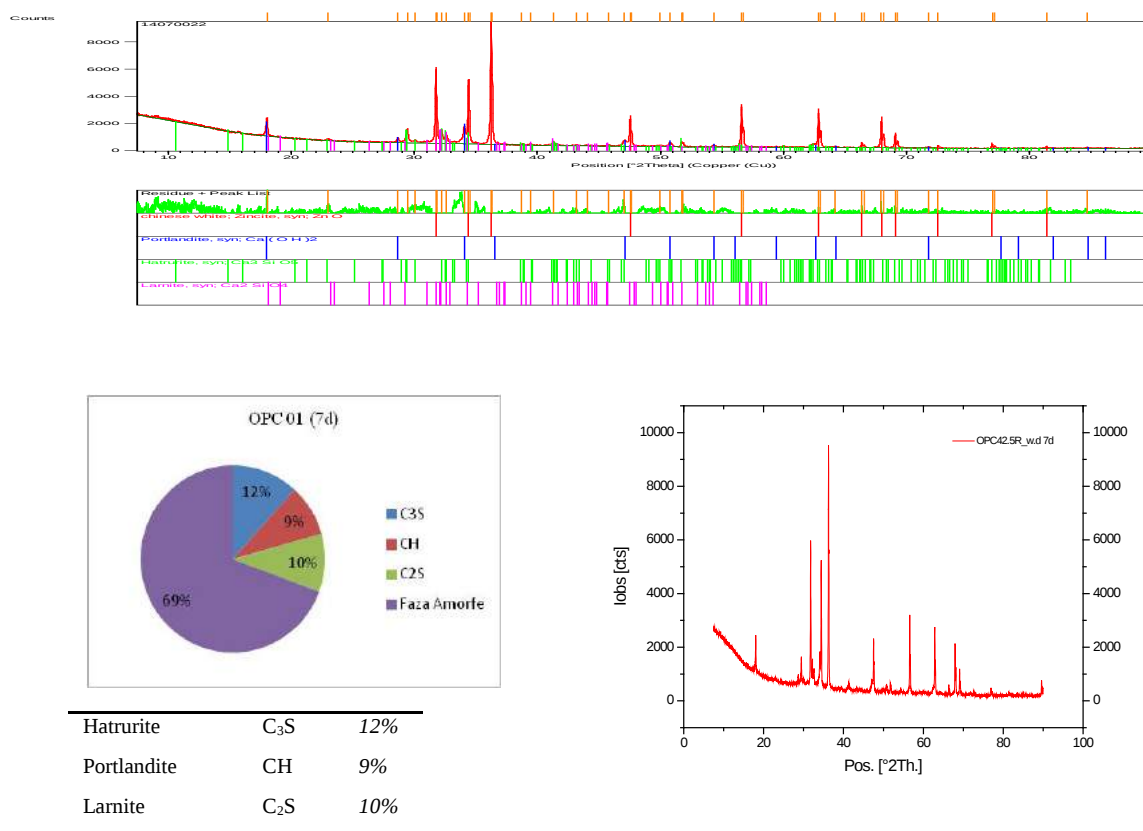
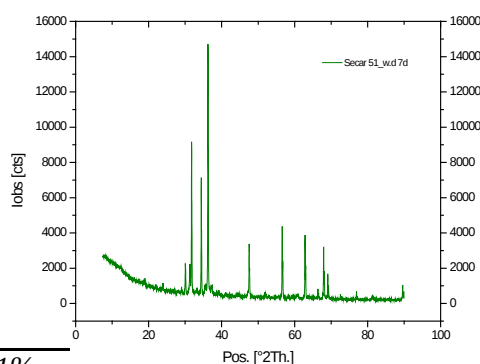
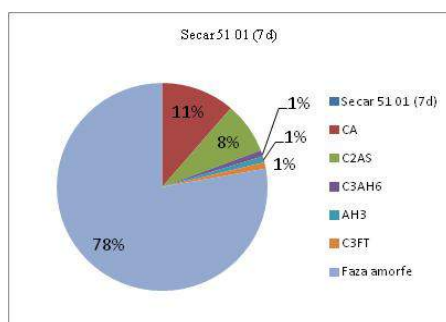
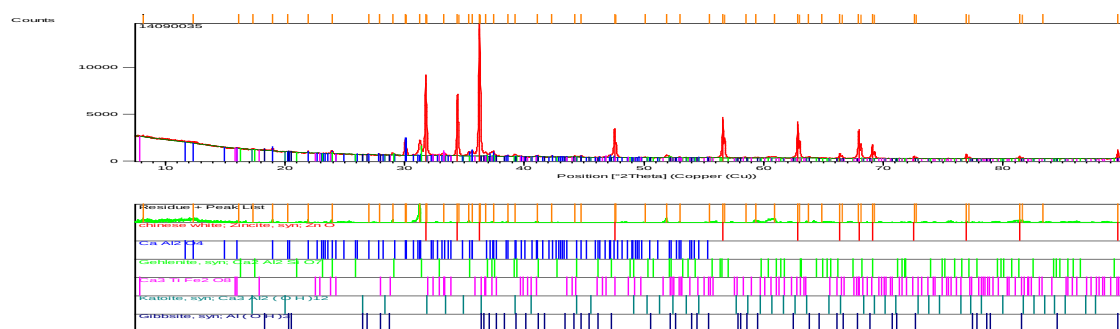


Figura 46: Difraktograma e Cem I 42,5 R 01 (7d) dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Fazat kryesore prezente në material janë Hatrurite , Portlandite, Larnite me përqindje kristaliteti rreth 31% të përcaktuar si më lartë (figura 46) për secilën fazë dhe faza amorge e përcaktuar rreth 69%.

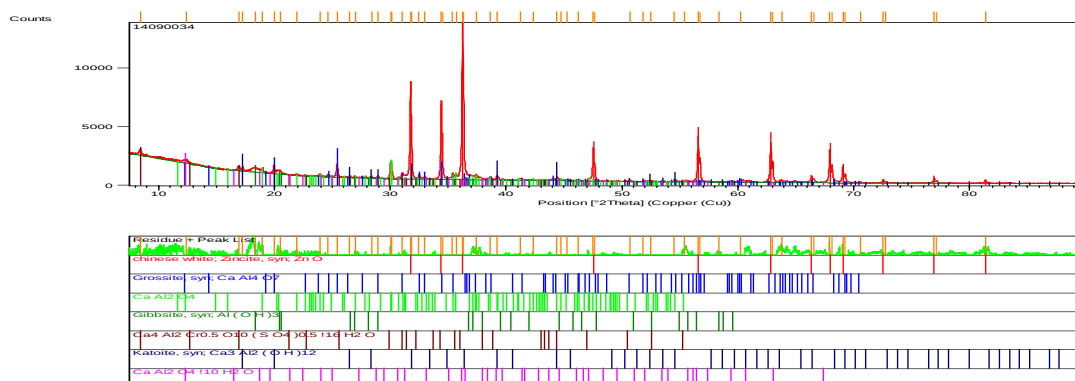
Në figurën 37 paraqitet difraktograma dhe fazat e përcaktuara të shprehura në përqindje për Secar 51 01 (7d), ku fazat prezente të përcaktuara janë Calcium Aluminum Oxide, Gehlenite, Calcium Aluminum Oxide Hydrate, Gibbsite, Calcium Titanium Iron Oxide me përqindje kristaliteti rreth 22% dhe pjesa tjetër është faza amorge e përcaktuar me 78%.



Calcium Aluminum Oxide	CA	11%
Gehlenite	C2AS	8 %
Calcium Aluminum Oxide Hydrate	C3AH6	1%
Gibbsite	AH3	1%
Calcium Titanium Iron Oxide	C3FT	1%

Figura 47: Difraktograma e Secar 51 01 (7d) dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

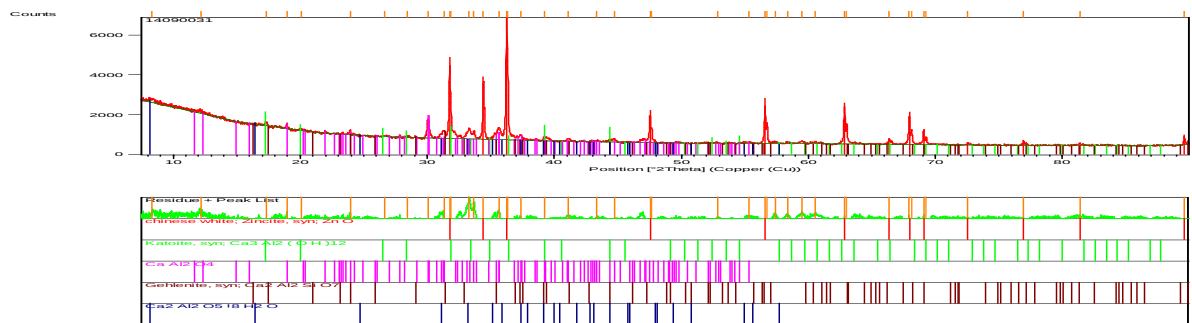
Më poshtë paraqiten të dhënat për materialin Secar 71 01 (7d),(figura 38) për këtë përbërje nuk paraqiten të dhëna strukturore për kampionin e analizuar . Fazat prezente në material janë: Calcium Aluminum Oxide, Gibbsite, Calcium Aluminum Oxide Sulfate Hydrate, Calcium Aluminum Oxide Hydrate, Calcium Aluminum Oxide Hydrate.



Calcium Aluminum Oxide	CA
Gibbsite	AH3
Calcium Aluminum Oxide Sulfate Hydrate	C4A $\bar{S}$ H16
Calcium Aluminum Oxide Hydrate	C3AH6
Calcium Aluminum Oxide Hydrate	CAH10

Figura 48 : Difraktograma e Secar 71 01 (7d) dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Në figurën 49 paraqiten të dhënat e marra për materialin Fondu 01 (7d), edhe për këtë përbërje nuk paraqiten të dhëna strukturore për kampionin e analizuar . Fazat prezente në material janë: Gehlenite, Calcium Aluminum Oxide Hydrate. [17,18]



Calcium Aluminum Oxide	CA
Gehlenite	C2AS
Calcium Aluminum Oxide Hydrate	C3AH6
Calcium Aluminum Oxide Hydrate	C2AH8

Figura 49 : Difraktograma e Secar 51 01 (7d) dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Më poshtë (figura 50) paraqiten të dhënat për materialin CSA Calumex 01 (7d), ku fazat e përcaktuara janë fazat Calcite, Gehlenite, Ettringite, të paqajitura në tabelën e mëposhtme, ku fazat kristaline përbëjnë 25% dhe pjesa tjetër është faza amorge e materialit rreth 75%.

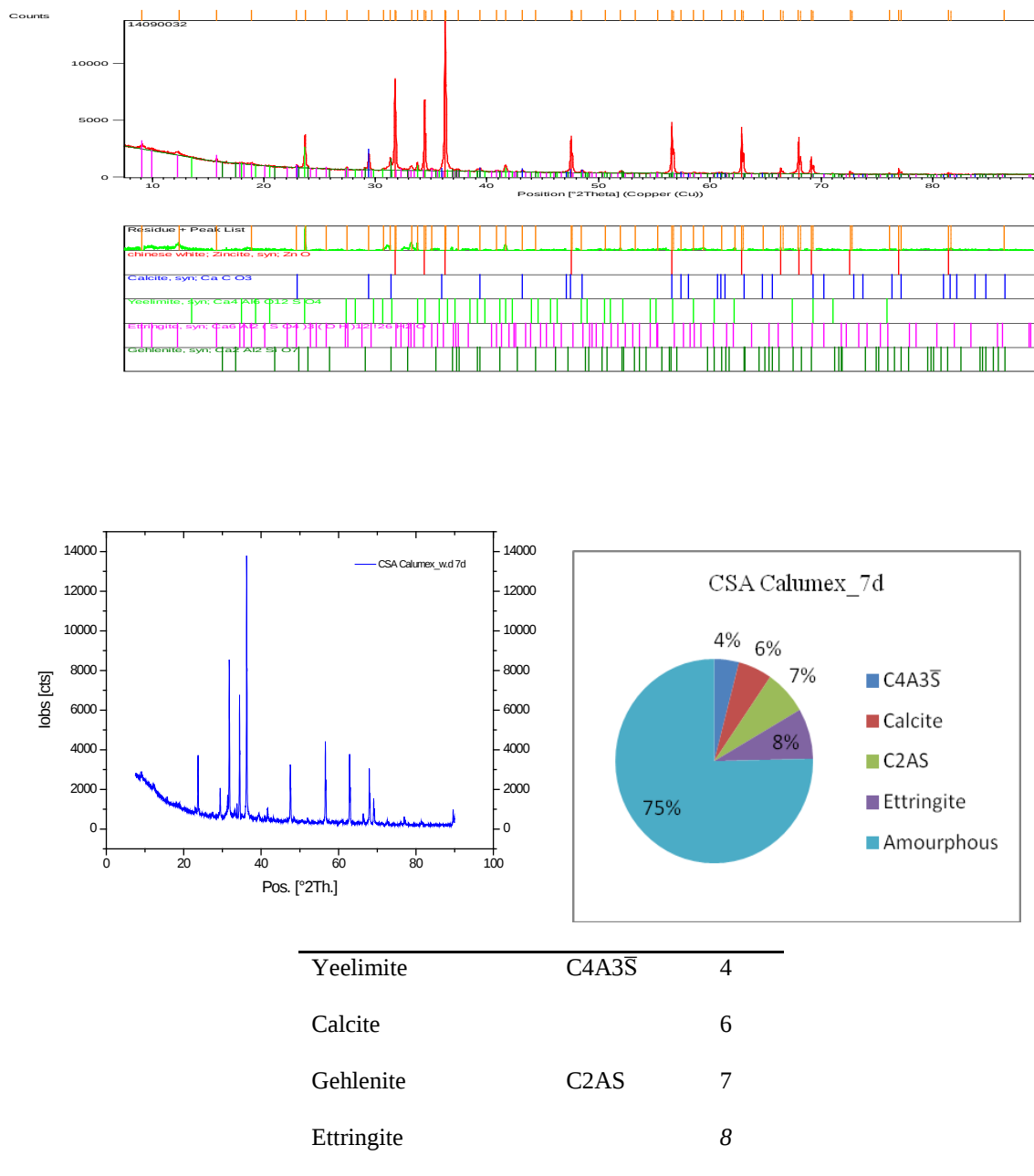


Figura 50: Difraktograma e CSA Calumex 01 (7d), dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Në figurën 51 paraqiten të dhënat e marra për materialin Cem III B 32.5 N faza kristalinë përbën 17% të materialit, përkatësisht fazat e përcaktuara janë Portlandite CH, Ettringite, dhe pjesë tjetër është faza amorge.

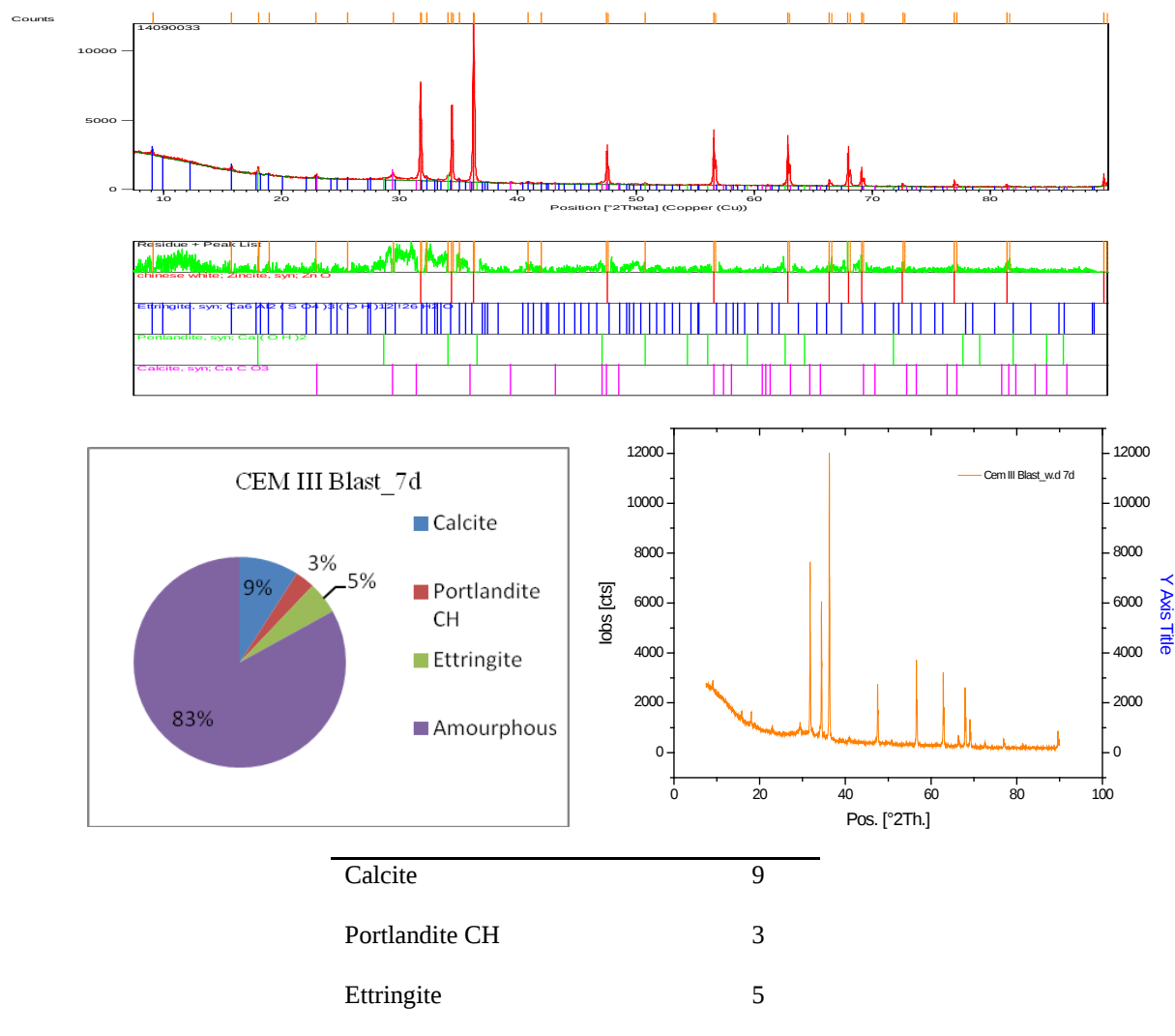


Figura 51: Difraktograma e Cem III B 32.5 N, dhe fazat prezente të përcaktuara me anë të metodës Rietveld

Studimi me anë të XRD ka ardhur në ndihmë për krahasimin dhe vlerësimin e të dhënave të materialeve me anë të metodës termike (TA). Si dhe për të kuptuar më mirë sjelljen e materialit gjatë provave nisur nga prania dhe studimi i fazave prezente.

E gjithë kampionatura e përdorur është analizuar me anë të XRD dhe rezultatet e tjera janë paraqitur në Aneks të këtij materiali.

4.1.5 Rezultatet e marra nga – DVS

Forma e izotermave – varet nga mikrostruktura, veçanërisht nga shpërndarja poreve (PSD). Krahasimi i rezultateve është bërë duke i'u referuar gjashtë grafikëve teorikë të mëposhtëm të cilat studion sjelljen e materialit në varësi të ndryshimit të presionit.

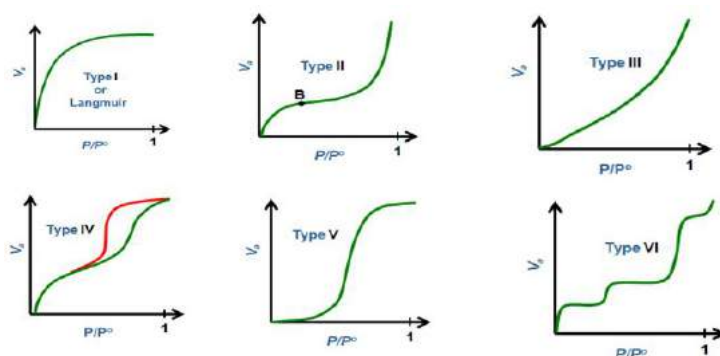


Figura 52: Grafikët teorikë krahasues për rezultatet e metodës me absorbim [1]

Në figurat e mëposhtme përkatësisht 53 - 54 paraqiten izotermat e përfituara për sistemet e hidratuara për 1 ditë - 7 ditë - 28 ditë; si dhe krahasimi izotermave për sistemet e hidratuara duke i paraqitur në një grafik si dhe informacioni më i plotë për të gjitha rezultatet në tabelat e mëposhtme për të trija kohët e hidratimit. [1]

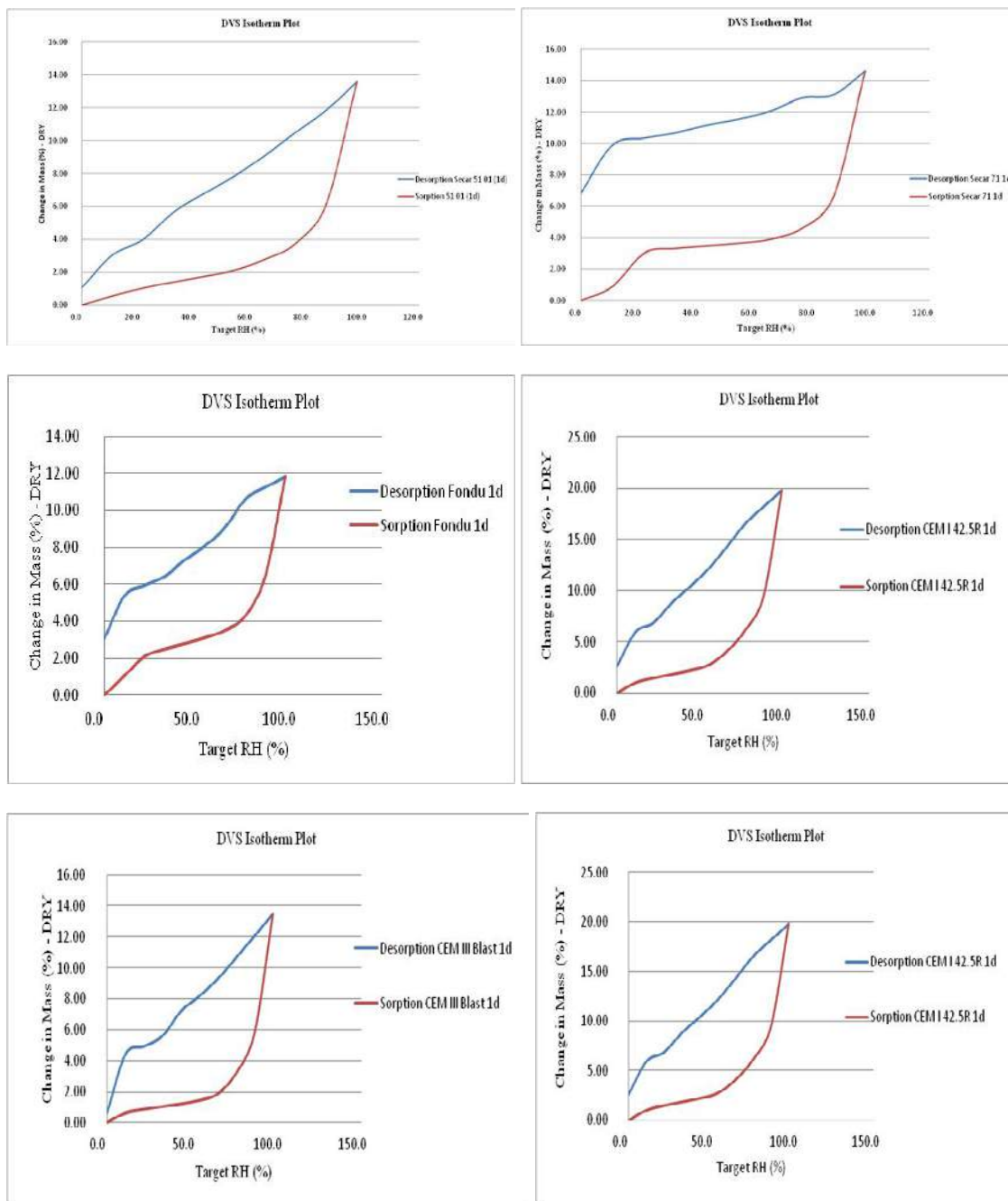


Figura 53: Izotermat e përfituara për sistement e hidratuara (periudha e kurimit 1 ditë)

DVS (des-sorp.) 1d_01						
RH (%)	Sorption			Tabela 24: DVS për kohë kurimi 1 ditë (u/ç)		
	Fondu 1d	Secar 71 1d	CSA-Calumex 1d	CEM III B 1d	Secar 51 1d	CEM I 42.5R 1d
0.0	0.00	0.00	0.007	0.00	0.01	0.00
10.9	1.04	0.88	0.501	0.62	0.56	1.02
21.8	2.09	3.01	0.817	0.84	1.04	1.50
32.7	2.49	3.30	1.093	1.02	1.41	1.86
43.6	2.78	3.46	1.355	1.19	1.76	2.23
54.4	3.10	3.62	1.725	1.42	2.13	2.75
65.3	3.51	3.89	2.157	1.85	2.79	4.08
76.2	4.28	4.59	2.553	3.18	3.78	6.16
87.1	6.45	6.62	3.148	5.78	6.16	9.43
98.0	11.84	14.61	5.159	13.51	13.61	19.80

RH (%)	Desorption					
	Fondu 1d	Secar 71 1d	CSA-Calumex 1d	CEM III B 1d	Secar 51 1d	CEM I 42.5R 1d
0.0	3.06	6.88	-0.001	0.65	1.05	2.61
10.9	5.37	9.91	2.207	4.45	3.04	5.94
21.8	5.93	10.34	2.772	4.95	3.99	6.88
32.7	6.43	10.67	3.200	5.62	5.65	8.84
43.6	7.32	11.16	3.813	7.22	6.79	10.43
54.4	8.08	11.55	4.091	8.19	7.86	12.15
65.3	9.08	12.06	4.382	9.30	9.12	14.30
76.2	10.61	12.89	4.799	10.68	10.53	16.54
87.1	11.26	13.09	4.983	12.08	11.88	18.21
98.0	11.84	14.61	5.159	13.51	13.61	19.80

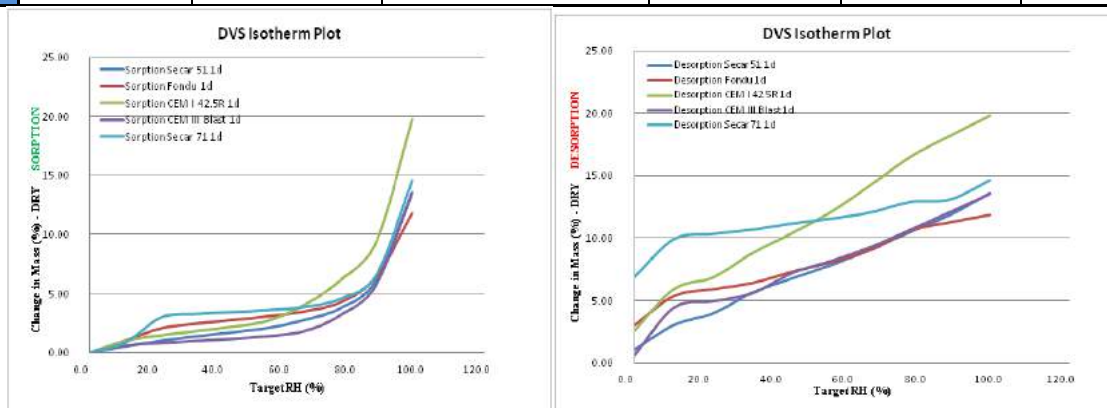


Figura 54: Krahاسimi isotermave për pesë sistemet e hidratuara (1d)

DVS (des-sorp.) 7d_01						
Target RH (%)	Sorption			Tabela 25: DVS për kohë kurimi 7 ditë (u/ç)		
	Fondu 7d	Secar 71 7d	CSA-Calumex 7d	CEM III B 7d	Secar 51 7d	CEM I 42.5R 7d
0.0	0.007	0.007	0.007	0.01	0.007	0.01
10.9	0.435	0.341	0.501	0.42	0.330	0.56
21.8	0.806	1.138	0.817	0.84	0.585	1.04
32.7	1.079	1.529	1.093	1.33	0.782	1.41
43.6	1.315	1.707	1.355	1.89	0.928	1.76
54.4	1.550	1.882	1.725	2.48	1.059	2.13
65.3	1.819	2.090	2.157	3.29	1.188	2.79
76.2	2.158	2.423	2.553	4.35	1.346	3.78
87.1	2.705	2.974	3.148	6.40	1.551	6.16
98.0	6.228	5.551	5.159	12.96	3.830	13.61

Target RH (%)	Desorption					
	Fondu 7d	Secar 71 7d	CSA-Calumex 7d	CEM III B 7d	Secar 51 7d	CEM I 42.5R 7d
0.0	0.537	0.968	-0.001	0.04	0.272	1.05
10.9	1.498	2.545	2.207	2.00	1.164	3.04
21.8	1.864	2.900	2.772	2.82	1.468	3.99
32.7	2.391	3.488	3.200	4.07	1.764	5.65
43.6	2.962	3.974	3.813	5.67	2.121	6.79
54.4	3.449	4.249	4.091	7.13	2.467	7.86
65.3	4.022	4.574	4.382	8.79	2.953	9.12
76.2	4.618	5.005	4.799	10.35	3.506	10.53
87.1	5.552	5.241	4.983	11.96	3.722	11.88
98.0	6.228	5.551	5.159	12.96	3.830	13.61

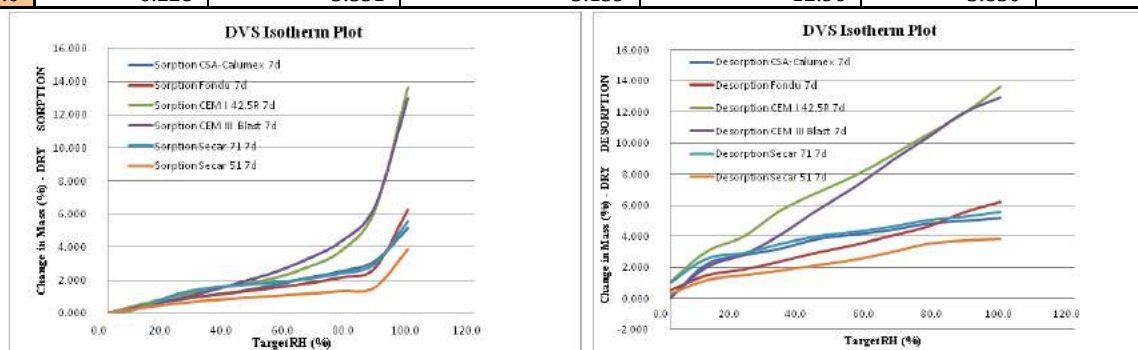


Figura 55: Krahاسimi isotermave për pesë sistemet e hidratuara (7d)

DVS (des-sorp.) 28d_01						
Target	Sorption			Tabela 26: DVS për kohë kurimi 28 ditë (u/ç)		
RH (%)	Fondu 28d	Secar 71 28d	CSA-Calumex 28d	CEM III B 28d	Secar 51 28d	CEM I 42.5R 28d
0.0	0.006	0.007	0.008	0.01	0.006	
10.9	0.494	0.288	0.409	0.84	0.391	
21.8	0.860	0.671	0.697	1.19	0.851	
32.7	1.120	0.982	0.954	1.46	1.149	
43.6	1.309	1.132	1.201	1.71	1.350	
54.4	1.485	1.261	1.509	1.98	1.564	
65.3	1.678	1.397	1.864	2.33	1.817	
76.2	1.955	1.568	2.216	2.92	2.155	
87.1	2.351	1.765	2.584	4.57	2.526	
98.0	4.807	2.904	3.820	12.18	5.270	

Target	Desorption					
RH (%)	Fondu 28d	Secar 71 28d	CSA-Calumex 28d	CEM III B 28d	Secar 51 28d	CEM I 42.5R 28d
0.0	0.249	-0.108	0.095	-0.04	0.834	
10.9	1.348	1.381	1.919	1.42	2.187	
21.8	1.697	1.670	2.364	1.86	2.552	
32.7	2.043	2.056	2.740	2.53	3.034	
43.6	2.508	2.344	3.090	3.58	3.453	
54.4	2.889	2.548	3.288	4.24	3.755	
65.3	3.323	2.738	3.485	5.11	4.070	
76.2	3.856	2.830	3.627	6.01	4.510	
87.1	4.300	2.908	3.754	8.17	4.786	
98.0	4.807	2.904	3.820	12.18	5.270	

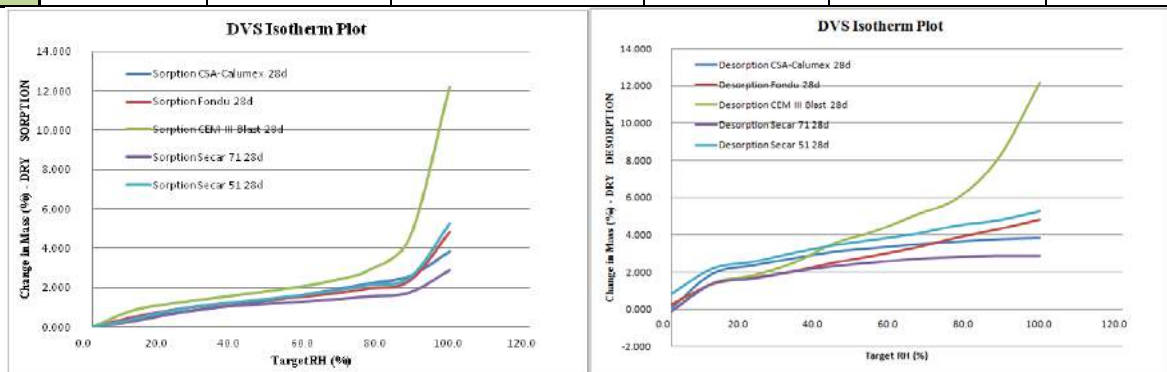


Figura 56: Krahاسimi isotermave për pesë sistemet e hidratuara (7d)

Duke i krahasuar grafikët e marra nga përpunimi i rezultateve Izotermat (sorption – desorption) për çimentot e hidratuara, ato përngjasojnë nga forma e lakores me tipin e dytë të lakores dhe tipin e katërt – për kohën e hidratimit 7d (figura 55). Por kategoria e tipit 4 është më e ngjashme me izotermat e marra nga matjet, ku referuar literaturës karakterizohet nga një sistem hidratimi me porozitet nga 2nm – 40 nm.

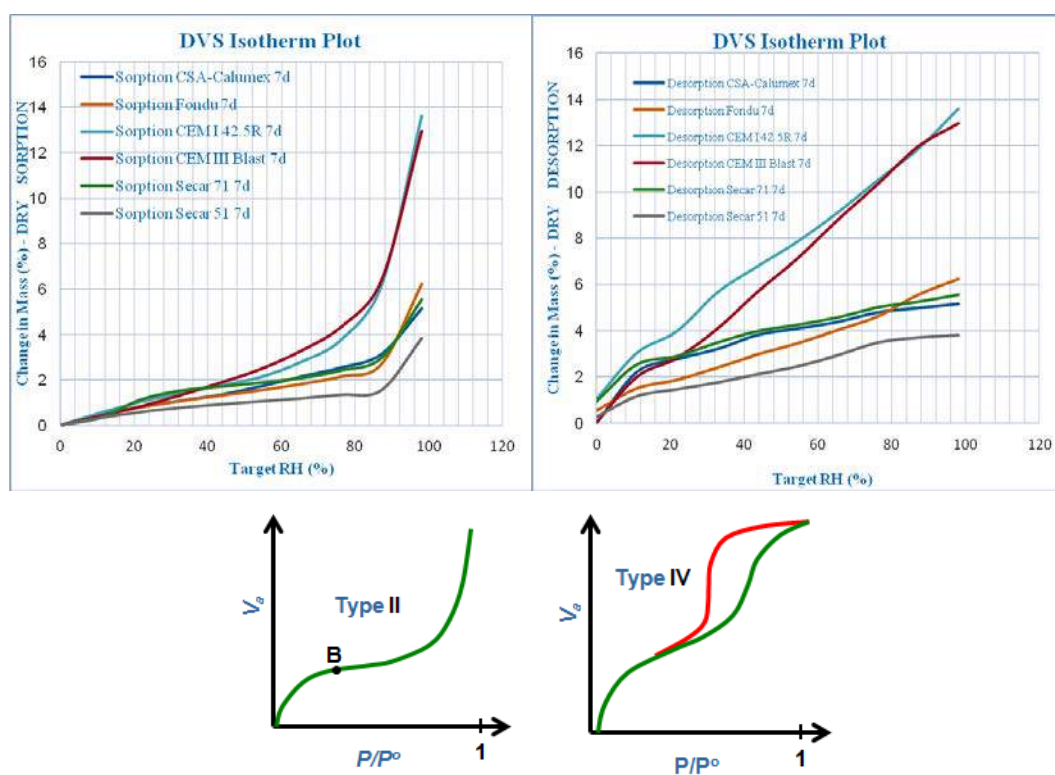


Figura 57: Krahasimi izotermave për sistemet e hidratuara (7d)

4.1.6 Rezultatet e marra nga – TG

Rezultatet e analizës termike janë paraqitur në grafikët e mëposhtëm. Në secilin prej grafikëve të mëposhtëm janë paraqitur kurbat TG/DSC për të tre raportet ujë/çimento. Produktet e hidratuara janë përcaktuar nga humbja në masë e matur nga kurbat e TG ndërmjet temperaturës fillestare dhe asaj përfundimtare që i korrespondon pikeve TG/DSC.

Për çdo kurbë mund të shihen dy pike endotermike mbi temperaturën 500 °C. Piku i parë identifikohet rreth temperaturës 100 – 120 °C dhe është prezent në çdo kampion të analizuar dhe mund të përfaqësohet nga CSH dhe/ose ettringite. [17,18]

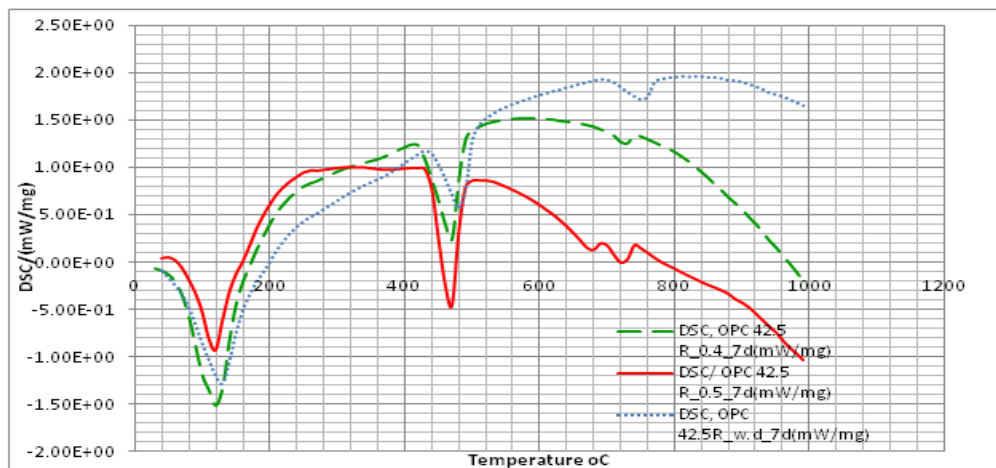


Figura 58 : Sistemi OPC për të treja raportet: u/ç – 0.4 – 0.5

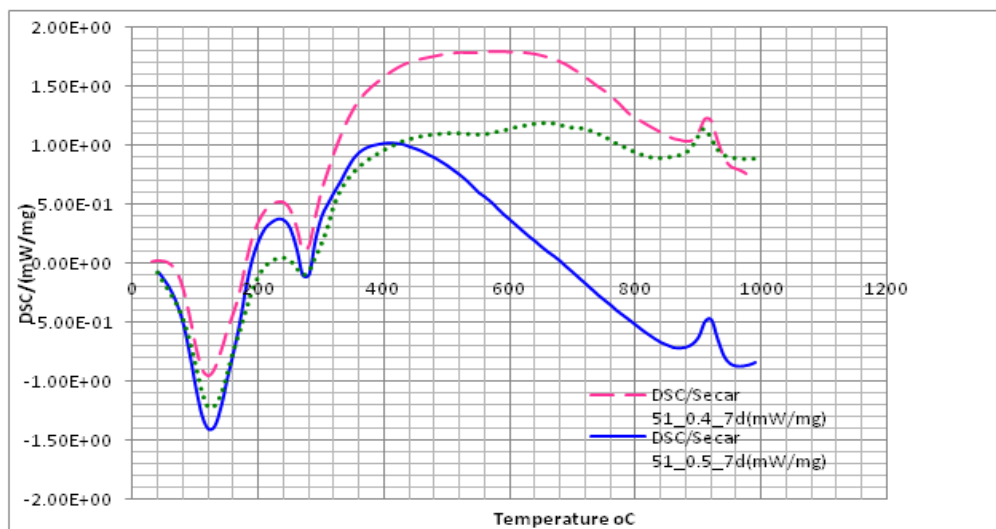


Figura 59 : Sistemi CAC – S51 për të treja raportet: u/ç – 0.4 – 0.5

Piku i dytë endotermik mund të vëzhghet/përcaktohet për sistemin OPC në temperaturën 450 °C ku përfaqësohet nga CH; piku në 300 °C për sistemin CAC mund të lidhet me fazën CAH dhe/ose AH3; për sistemin BFS në temperaturën 420 oC piku përfaqësohet nga faza CH dhe për sistemin CSA në temperaturën 280°C vihet re prania e $\text{Al}(\text{OH})_3$. [50]

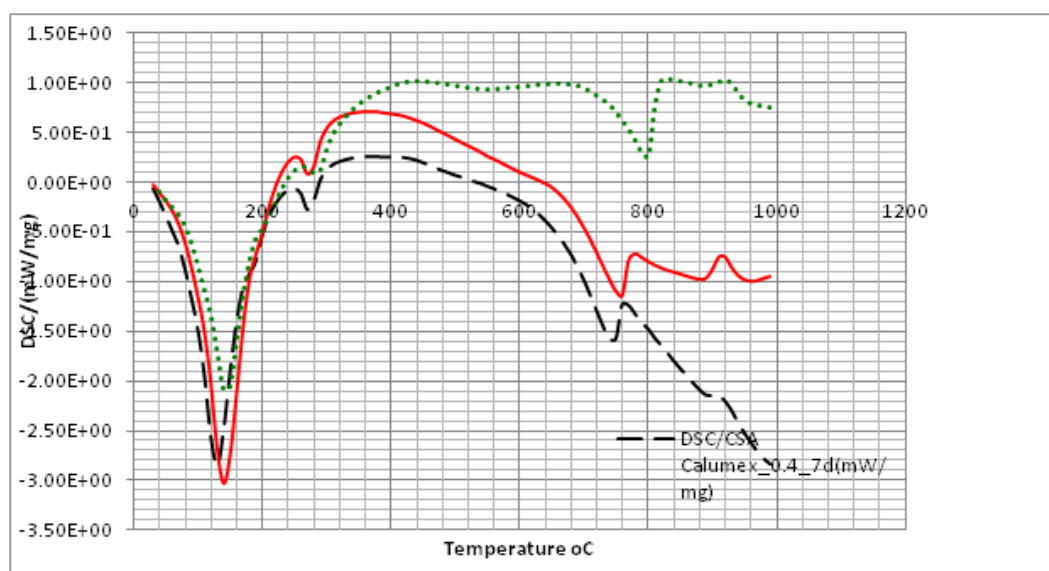


Figura 60 : Sistemi CSA Calumex për të treja raportet: u/ç – 0.4 – 0.5

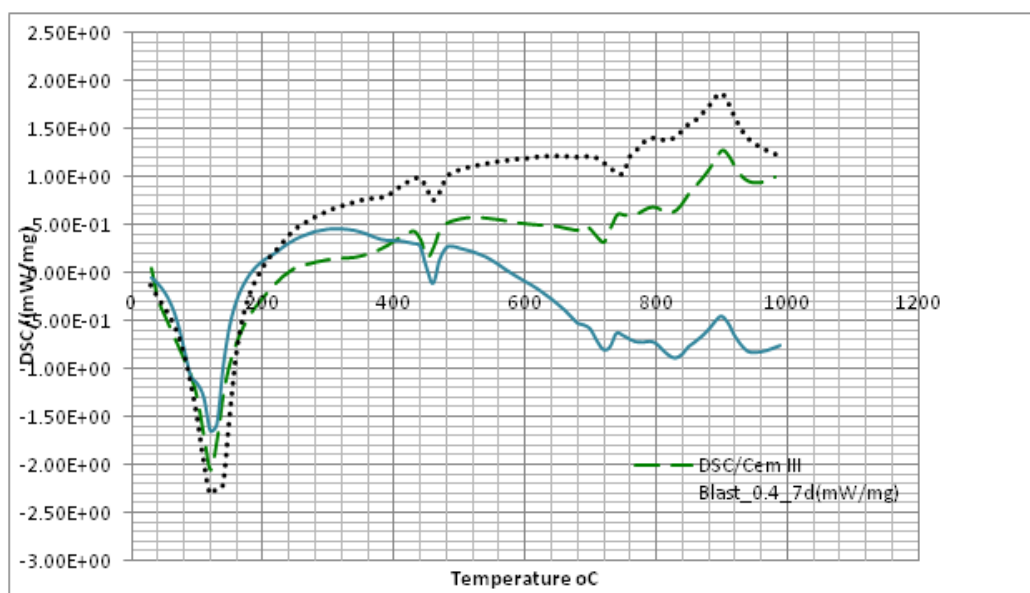


Figura 61 : Sistemi CBF – Cem III B 32.5 për të treja raportet: u/ç – 0.4 – 0.5

Në aneks të materialit paraqiten kurbat TG-DSC për çimentot e hidratuara CEM I 42.5R, CAC Secar 71, CAC Secar 51, Fondu, CEM III B 32.5N, CSA Calumex për grupin e parë të eksperimenteve(u/ç), dhe grupin e dytë (0.4%) dhe grupin e tretë (0.4%) për kohë kurimi 7ditë.

4.2 Përfundime

☞ Në këtë punim jepet një informacion i gjerë për porozitetin e dukshëm, shpërndarjen e poreve për gjashtë tipe çimentosh duke përdorur tre raporte për pregatitjen e kampionëve: grupi i parë me raportin u/ç (tabela 12) të përcaktuar me anë të aparatit Vicat.

☞ Rezultatet e paraqitura tregojnë diferencë në mikrostrukturat e çimentove të bazuar në hidratet të secilit grup në brumin e çimentove si funksion i metodës karakterizuese të aplikuar. Kjo bëhet e qartë nëpërmjet investigimit me anë të SEM ku hidratet nga CAC ose hidroksidi i kalciumit CH tregojnë qartë kristalet e formuara ndërsa prezenca e fazës C-S-H është shumë e vogël dhe nuk është e lehtë identifikimi i tyre nëpërmjet SEM (informacion i cili plotësohet me anë të metodës MIP). Në mes ndodhen kristalet ettringite të cilat mund të gjenden tek sistemi i çimentove OPC.

☞ Rezultatet nga SAXS (1-100nm) dhe MIP (1nm-1mm) tregojnë shpërndarjet sasiore të madhësisë së poreve apo madhësiave mesatare të poreve.

☞ Ndërfutja e mërkurit në çimento jep informacion mbi shpërndarjen e madhësisë së poreve nëpërmjet ndërfutjes së mërkurit dhe mbi vëllimin total të poreve kapilare.

☞ Rezultatet e marra me anë të difraksionit me rreze - X me kënd të vogël, SAXS plotëson rezultatet e marra nëpërmjet ndërfutjes së mërkurit MIP dhe jep të dhëna më të besueshme në mezo-poret (2 nm dhe 50 nm)

☞ Metoda e SAXS – përcakton në mënyrë të saktë shpërndarjen e porozitet në çimentot e përforcuara në intervalin 1 deri në 30 nm si dhe është një ndër metodat më të sakta për të përcaktuar strukturën CSH (2.5 – 0.5nm)

☞ Rezultatet e marra nga SAXS janë krahasuar/plotësuar gjatë kërkimit shkencor me rezultatet e mara nga MIP.

☞ SAXS është një ndër metodat e cila ka avantazh – për studimin e strukturave mikroporoze të brumit të çimentove në krahasim me metodat e tjera komplementare të përdorura në studim.

☞ Poroziteti i pritshëm, përmasa kritike e poreve, qëndrueshmëria e sistemit rriten me kohën e hidratimit.

☞ Studimi i mikrostrukturave (analiza e çimentove të përforcuara me SEM) jep informacion për porozitetin si dhe shpërndarjen e poreve/ zhvillimin e tyre – sic edhe janë matur nëpërmjet MIP.

☞ Mikrografitë për investigimin mikrostrukturor nëpërmjet SEM janë marrë me zmadhimet 5000x, 3000x, 1000x, and 300 x. Fotot janë marrë mbi kampion pas 24 h – 7d – 28ditwsh përforcim.

OPC : faza portlandite CH, ettringite dhe faza CSH,

CAC: nuk shfaqen shumë fazat e hidratuara (24h)

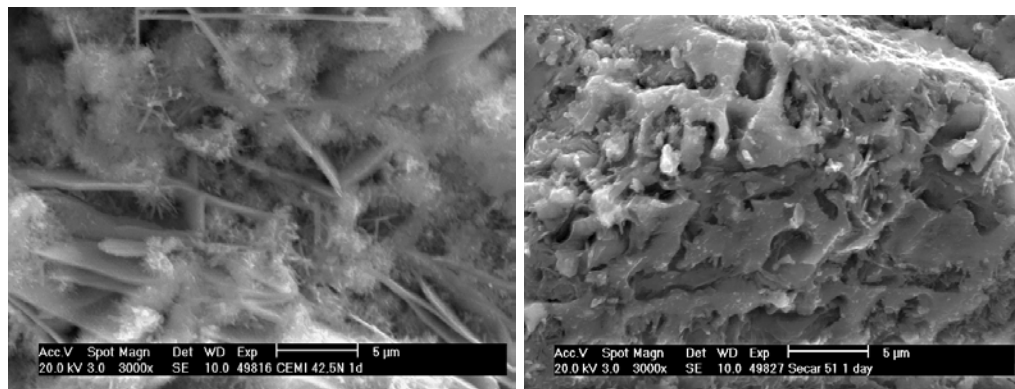


Figura 62: Mikrografitë e CEM 42.5 N 1d OPC dhe SECAR 51 1d CAC

☞ Analiza termike TG-DSC, paraqet piqet (fazat) për të gjitha sistemet në studim; Kjo analizë i vjen në ndihmë dhe plotëson të dhënat lidhur me temperaturën e krijimit të fazave – duke e krahasuar më pas me XRD (analiza - X’Pert High Score software)

☞ Poroziteti kapilar për çimentot e përforcuara normale është afërsisht 25 deri në 50% (ky interval sipas korrelacionit përkon me qëndrueshmërinë ndërmjet 7 deri në 60 MPa)

☞ Shpërndarjet e madhësisë së porozitetit e matur nga MIP janë përshkruar: si shpërndarjet kumulative të vëllimit specifik në funksion të rrezeve poroze dhe të sipërfaqes specifike në funksion të rrezeve (përmasave) të porove

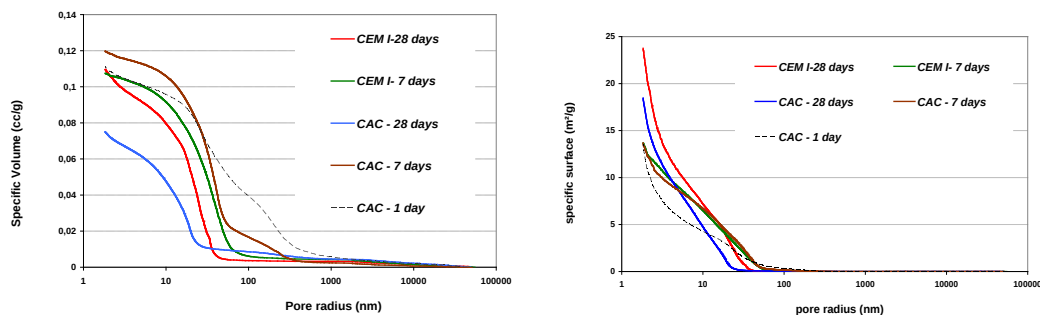


Figura 63: Shpërndarja kumulative e poreve për çimento të ndryshme dhe për kohë hidratimit të ndryshme. []

☞ Për sistemet OPC dhe CAC - poroziteti kapilar zvogëlohet me rritjen e hidratimit dhe pas 28 ditësh hidratim fillon të shfaqet grumbujt e poreve 2 deri në 5 nm, të cilat krijojnë mikro-pore.

☞ Nisur nga studimi i lakoreve të marra nga DVS për çimentot e hidratuara, format e lakoreve përngjasojnë me tipin 4 ku referuar literaturës sistemet karakterizohen nga një porozitet nga 2nm – 40 nm.

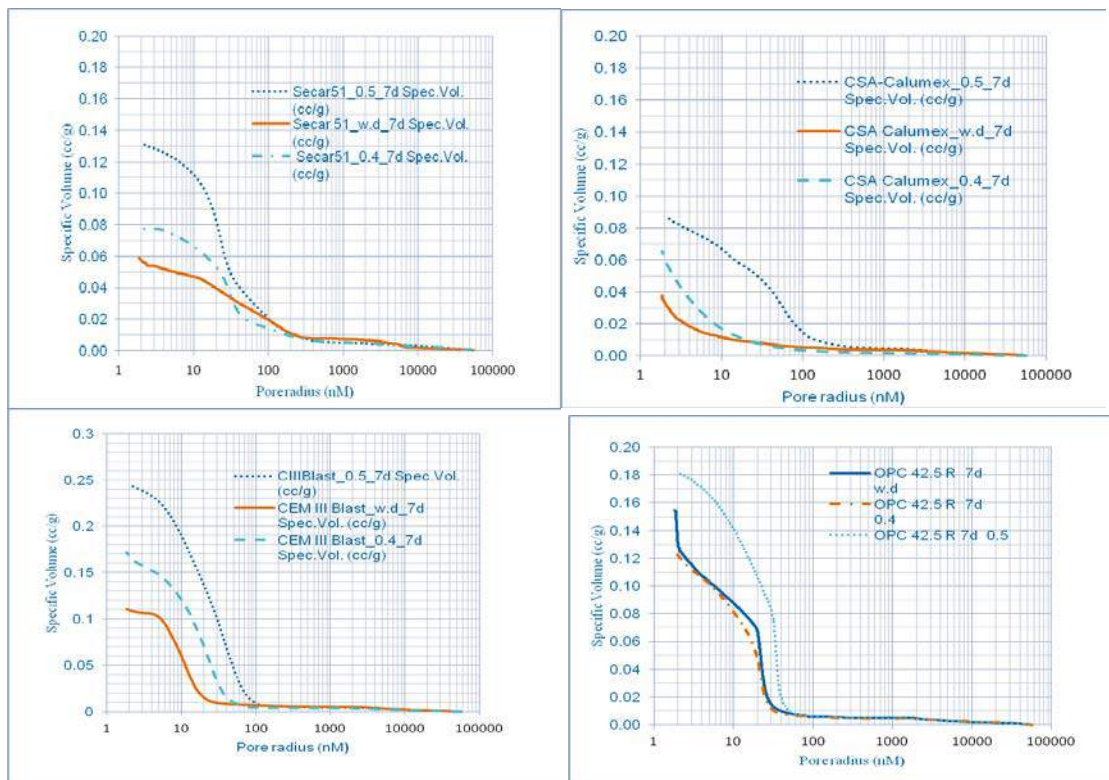


Figura 64: Shpërndarja kumulative e poreve për katër sisteme: OPC – CAC S.51 – CSA - CBF dhe për kohën e hidratimit të njëjtë (7d) për tre raporte miksimi të ndryshme

☞ Për sistemet OPC dhe CAC - poroziteti kapilar zvogëlohet me rritjen e hidratimit dhe pas 28 ditësh hidratim fillon të shfaqet grumbujt e poreve 2 deri në 5 nm, të cilat krijojnë mikro-pore

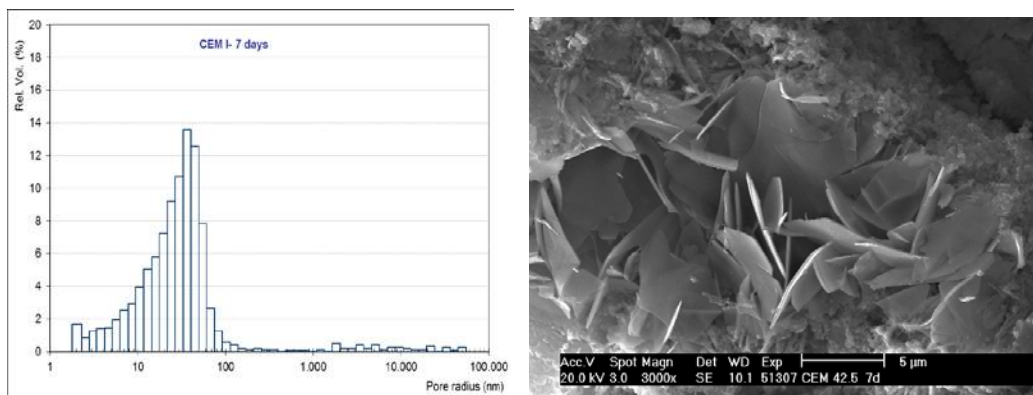


Figura 65: Zhvillimi i poreve (SEM - MIP) për OPC u/ç - 7d []

☞ Rezultatet e paraqitura tregojnë diferencë në mikrostrukturat e cimentove të bazuar në hidratet të secilit grup në cimentot pastë si funksion i metodës karakterizuese të aplikuar. Kjo bëhet e qartë nëpërmjet investigimit me anë të SEM ku hidratet nga CAC ose hidroksidi i kalciumit CH tregojnë qartë kristalet e formuara ndërsa prezenca e fazës C-S-H është shumë e vogël dhe nuk është e lehtë identifikimi i tyre nëpërmjet SEM. Në mes ndodhen kristalet ettringite të cilat mund të gjenden tek sistemi i cimentove OPC.

☞ Rezultatet nga SAXS ose MIP tregojnë shpërndarjet sasiore të madhësisë së poreve apo madhësive mesatare të poreve. Ndërfutja e mërkurit në çimento jep informacion mbi shpërndarjen e madhësisë së poreve nëpërmjet ndërfutjes së mërkurit dhe mbi vëllimin total të poreve kapilare.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K.Aligizaki “Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements”, 2006, USA
- [2] Hongyan Ma and Zongjin Li “Realistic pore structure of Portland cement paste: experimental study and numerical simulation”, (2012) Hong Kong, China
- [3] M. Kriechbaum, G. Degovics, J. Tritthart, P. Laggner “Fractal structure of Portland cement paste during age hardening analyzed by small-angle x-ray scattering” Graz,Austria.
- [4] Newman J., “Advanced Concrete Technology Constituent Materials”, 2003
- [5] T. Bier, “Comparison of pore structure of hardened mortars based on various cementitious binders and curing conditions”, (2013) First International Conference on the Chemistry of Construction Materials, GDCh Monograph, 47, pp. 83-86.
- [6] Zh.Wensheng, Li Beixing, Wang Hongxia, Chen Yimin “Analysis of Pore Structure and their relations with strength of hardened Cement Paste”, Journal of Wuhan University of Technology, Vol.20, No.1.
- [7] R. J.Aquino, D.A. Koleva, Eduard A.B. Koenders, Klaas Van Breugel “Characterization of Portland Cement paste using MIP, Nanoindentation and ESEM techniques”, Delft University of Technology, Netherlands.
- [8] M. M. Canut “Pore structure in blended cement pastes” DTU Civil Engineering Report R-268 (UK), Technical University of Denmark, October 2011; ISBN nr. 97-8877-877-3067
- [9] J. Thomas, H. Jennings, and A. Allen The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques, (1999) Concrete Science and Engineering 1, pp. 45-64
- [10] H. F. W. Taylor, “Cement Chemistry - 2nd Edition”, Publishing; (1997)
- [11] V. Ramachandran, J. Beaudoin “Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology Principles, Techniques, and Applications”.
- [12] P. Hewlett “Lea's Chemistry of Cement and Concrete 4th Ed”, ISBN: 0750662565; Elsevier Science , 2008
- [13] O.Esping “Early age properties of self-compacting concrete – Effects of fine aggregate and limestone filler “Department of Civil and Environmental Engineering Building Technology - Chalmers University of Technology Göteborg, Sweden 2007.

- [14] H.M.Jennings, J. Thomas, D. Rothstein, and J. Chen “ Cements as Porous Materials” Northwestern University, Department of Materials Science and Engineering; Department of Civil Engineering Evanston, IL 60208 USA
- [15] K. Takahashi et al., Development of grout containing classified fly ash and its application in repair and rehabilitation methods, Proceedings of the 3rd International Conference on Sustainable Construction Materials & Technologies, Kyoto, Japan, paper no. e122
- [16] ASTM C 1356 (2011) Standard Test method for quantitative determination of phases in Portland cement clinker by microscopical point-count procedure American society for testing and materials west conshocken, PA, Annual Book of ASTM Standards: Cement
- [17] Th. Bier, I.Markja, “Characterization of Pore Structure of Different Hardened Cement Paste”, Conference paper - ICMA 2014, ISBN 1-930787-09-X
- [18] Markja I., D.Elezi, Shehu Y. Bier Th. A., "Nano – scale elements in cement- based materials" ALBNANO 2016 Workshop, Nanotechnology and Biosensors, May 30th and 31st 2016 in Tirana, Albania.
- [19] E. Washburn “The dynamics of capillary flows”, (1921) Physical Review, V. 17, Nr.3.
- [20] Ch. Gosselin “Microstructural Development of Calcium Aluminate Cement Based Systems with and without Supplementary Cementitious Materials”
- [21] I.Markja, Th.Bier, M.Wahab, Y.Shehu “The pore structure of hydrated Portland Cement Paste”, ISBN 978 - 86 - 919111 - 0 – 2. September 4, 2015 , Montenegro.
- [22] Thomsen, T. B. “Role of aggregates in the degradation of calcium aluminate cement (CAC) based mortars: Experimental results and recommendations for further progress”, (2007), EPFL, unpublished report: 98.
- [23] Shelden, R. A., W. R. Caseri, et al. "Ion Exchange on Muscovite Mica with Ultrahigh Specific Surface Area", (1993), Journal of Colloid and Interface Science 157(2): 318-327.
- [26] S. Diamond “ Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials”, Cement and Concrete Research 30 (10) (2000) 1517–1525.
- [27] A.A Muller “Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ¹H NMR”, École Polytechnique Fédérale De Lausanne; PhD Thesis 2014

- [28] M. Moukwa, P. Aictin “The effect of drying on cementpastesporestructure as determinedby mercury porosimetry”, Cement and Concrete Research 18 (1988) 745–752.
- [29] I. G. Richardson “The calciumsilicate hydrates”, Cement and Concrete Research 38 (2) (2008) 137–158.
- [30] H.M. Jennings “Refinements to colloid model of c-s-h in cement: Cm-ii”, Cement and Concrete Research 38 (3) (2008) 275–289.
- [31] S. Diamond “The Microstructure of Cement Paste in Concrete”, in 8th International Congress on the Chemistry of Cement, 1986, Rio de Janeiro, p. 433-437.
- [32] Y. Xi and H.M. Jennings “Relationship between Microstructure and Creep and Shri”, in Materials Science of Concrete III, J. Skalny, Ed.
- [33] P. J. Feldman, R F; Sereda “A new model for hydrated portland cement and its practical implications”, Engineering Journal (Canada) 53 (8/9) (1970) 53–59.
- [34] K. Scrivener “Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification”, Cement and Concrete Composites (2004) 935–945.
- [35] Jeffrey J. Thomas, Hamlin M. Jennings, and Andrew J. Allen “The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques”, (1999) Concrete Science and Engineering 1, pp. 45-64.
- [36] L. Nielsen “Moisture sorption in porous materials: A best fit from experimental data”, Tech. rep., Technical University of Denmark (2007).
- [37] R. F. Feldman, H. Cheng-Yi “Properties of portland cement-silica fume pastes i. porosity and surface properties”, Cement and Concrete Research 15 (5) (1985) 765–774.
- [38] J. Zhou, G. Ye, K. van Breugel “Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization depressurization cyclingmercury intrusion porosimetry (pdc-mip)”, Cement and Concrete Research 40 (7) (2010) 1120–1128.
- [39] M. Broekmans and H. Pöllmann “Mineralogical Society of America Geochemical Society - Applied Mineralogy of Cement and Concrete”, Volume 74, 2012.
- [40] A. Bajrami “Deformimet e hershme të llaçeve, brumit të çimentos dhe betonit”, 2012 Thesis, Albania.
- [41] M. Moukwa, P. Aictin “The effect of drying on cementpastesporestructure as determinedby mercury porosimetry”, Cement and Concrete Research 18 (1988) 745–752.

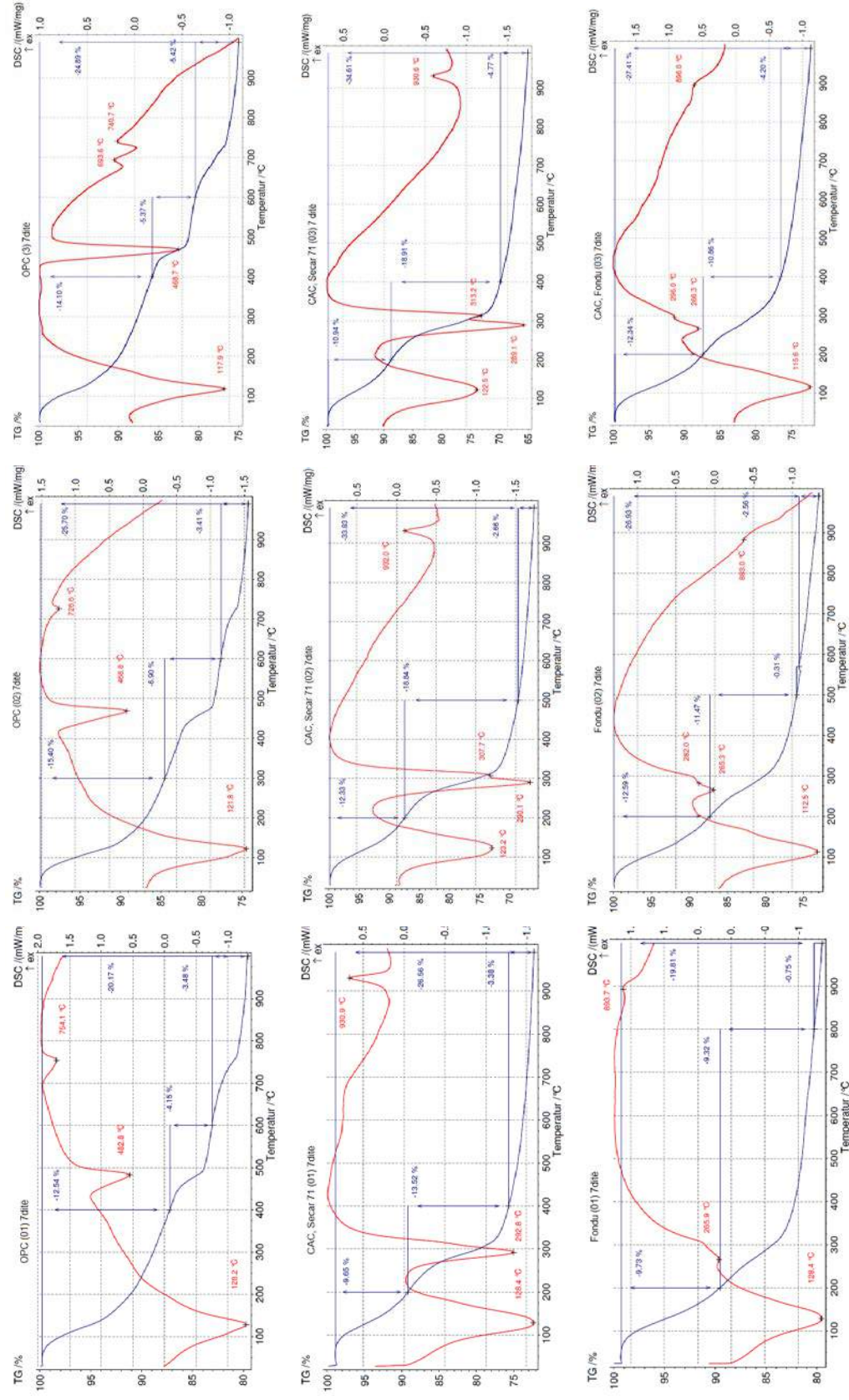
- [42] J. P. Korb, M. Whaley-Hodges, R. G. Bryant “Translational diffusion of liquids at surfaces of microporous materials: Theoretical analysis of field-cycling magnetic relaxation Measurements”, *Physical Review E* 56 (2) (1997) 1934–1945.
- [43] P. J. McDonald, V. Rodin, A. Valori “Characterisation of intra- and inter-c-s-h gel pore water in white cement based on an analysis of nmr signal amplitudes as a function of water content”, *Cement and Concrete Research* 40 (12) (2010) 1656–1663.
- [44] J. Zhang, G. W. Scherer “Comparison of methods for arresting hydration of cement”, *Cement and Concrete Research* 41 (10) (2011) 1024–1036.
- [45] G. Geng, R. Taylor, S. Bae, D. Hernandez, D. Kilcoyne, P. Monteiro “Atomic and nano-scale characterization of a 50-year-old hydrated C_3S paste” *J. Cement and Concrete* (2015) pg.36-46.
- [46] J. R. Olaf Franke, Gunter Schulz Ekloff, J. Starekb, A. Zukalb “Unusual type of adsorption isotherm describing capillary condensation without hysteresis”, Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 1993.
- [47] M. Wu, B. Johannesson, M. Geiker “Application of water vapor sorption measurements for porosity characterization of hardened cement pastes”, *Construction and Building Materials* 66 (2014) 621–633.
- [48] K. L. Scrivener, A. Nonat “Hydration of cementitious materials, present and future”, *Cement and Concrete Research* 41 (7) (2011) 651–665.
- [49] I. Markja “Characterization of Cementitious Materials using microscopy – diffraction techniques”, July 2016 ” University of Tetova, Faculty of Natural Sciences.
- [50] E. Gallucci, X. Zhang, K. L. Scrivener “Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (c-s-h)”, *Cement and Concrete Research* 53 (0) (2013) 185–195.
- [51] A. J. Allen, J. J. Thomas, H. M. Jennings “Composition and density of nanoscale calciumsilicate-hydrate in cement”, *NatMater* 6 (4) (2007) 311–316.
- [52] R. Taylor, I. G. Richardson, R.M.D. Brydson “Composition and microstructure of 20-year old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag”, *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 971–983.
- [53] A. Bazzoni “Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron Microscopy”, Ph.D. thesis, EPFL, Lausanne, Switzerland (2014).

- [54] J. Hagymassy Jr, S. Brunauer, R. S. Mikhail "Pore structure analysis by water vapor adsorption: I. t-curves for water vapor", *Journal of Colloid and Interface Science* 29 (3) (1969) 485–491.
- [55] S. Brunauer "The adsorption of gases and vapors", Princeton University Press, Princeton, NJ, 1943.
- [56] I. G. Richardson "Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of c-s-h: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, beta-dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast furnace slag, metakaolin, or silica fume", *Cement and Concrete Research* 34 (9) (2004) 1733–1777.
- [57] J. Zhou, G. Ye, K. van Breugel "Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization depressurization cyclingmercury intrusion porosimetry (pdc-mip)", *Cement and Concrete Research* 40 (7) (2010) 1120–1128.
- [58] Bentz, Garboczi, Haecker, Jensen "Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials", (1999), in *Cement Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1663.
- [59] Irida Markja "Characterization of Cementitious Materials using microscopy -diffraction techniques", Summer School 2016 "Building Materials for Construction Maintenance and Restauration of Albanian Infracture, 11-22/07/2016, "University of Tetova, Faculty of Natural Sciences.
- [60] K. K. Schiller "Strength of porous materials", *Cement and Concrete Research*, vol. 1, no. 4, pp. 419–422, 1971.
- [61] B.Papapani "Studimi i Vetive Të Strukturës, Kristalizimit e Sjelljes Termike Të Disa Polimereve" Thesis UT, Albania.
- [62] W. Caseri, R. Shelden, et al. "Preparation of muscovite with ultrahigh specific surface area by chemical cleavage", (1992), *Colloid & Polymer Science* 270(4): 392-398.
- [63] A. Nonat "The structure and stoichiometry of c-s-h", *Cement and Concrete Research* 34 (9) (2004) 1521–1528.
- [64] K. Kjellsen, J.Detwiler, "Cement and Concrete Research", 1992, 22, 112-120.

- [65] C. Yang, S. Cho, and L. Wang “The relationship between pore structure and chloride diffusivity from ponding test in cement-based materials” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 100, no. 2-3, pp. 203–210, 2006.
- [66] R. A. Cook and K. C. Hover “Mercury porosimetry of hardened cement pastes” *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 6, pp. 933–943, 1999.
- [67] William Albert Hunnicutt “Characterization Of Calcium-Silicate-Hydrate And Calciumalumino-Silicate-Hydrate”, 2013

ANEKS

Përmban paraqitjen grafike të rezultateve të përpunuara për të dhënat e marra nga TG, MIP, SAXS, XRD.



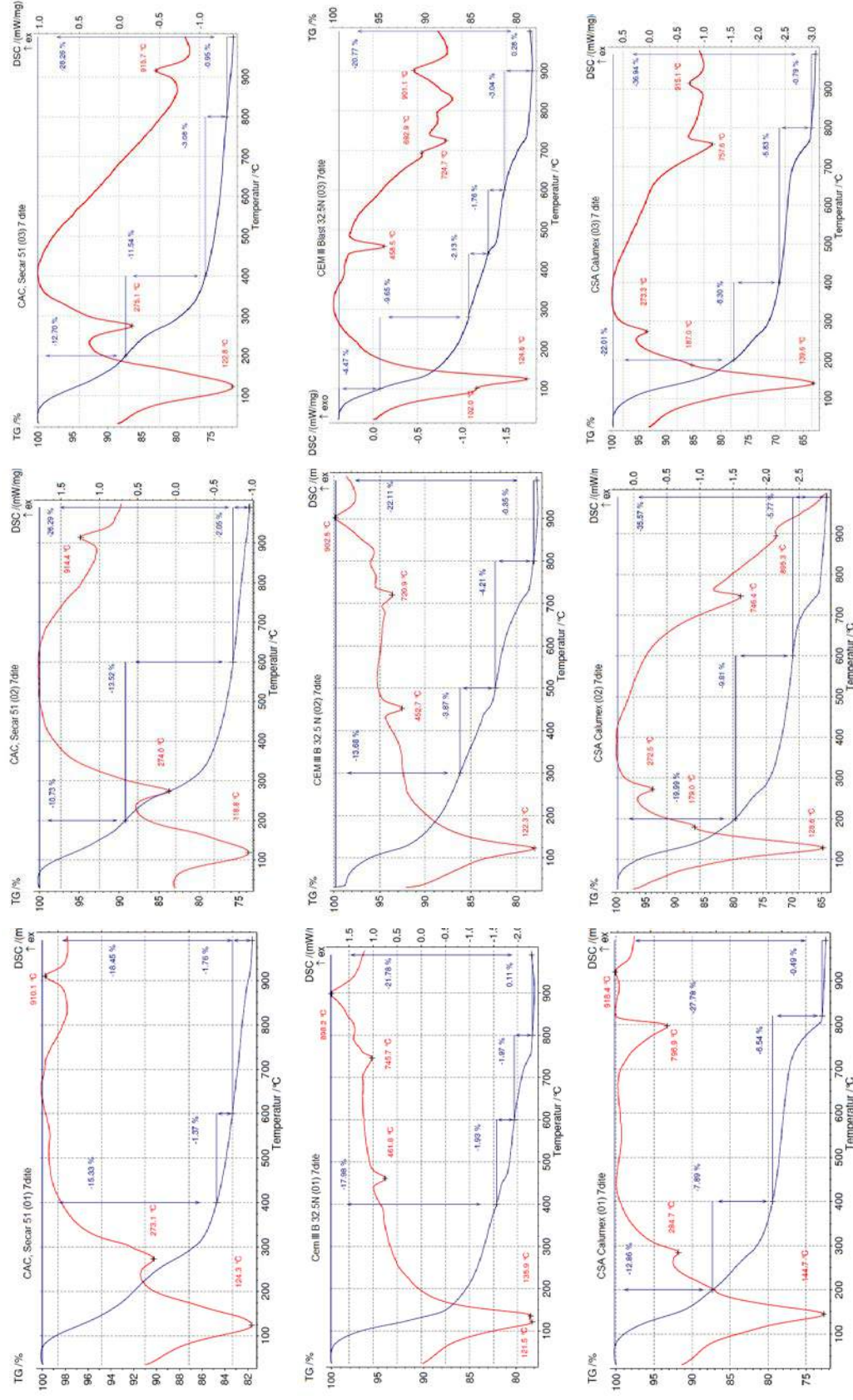


Figura 66 : Kurbat TG-DSC për çimentot e hidratuara CEM I 42.5R, CAC Secar 71, CAC Secar 51, Fondu, CEM III B 32.5N, CSA Calumex për grupin e parë të eksperimenteve(u/ç), grupin e dytë (0.4%) dhe grupin e tretë (0.5%) për kohë kurimi 7ditë

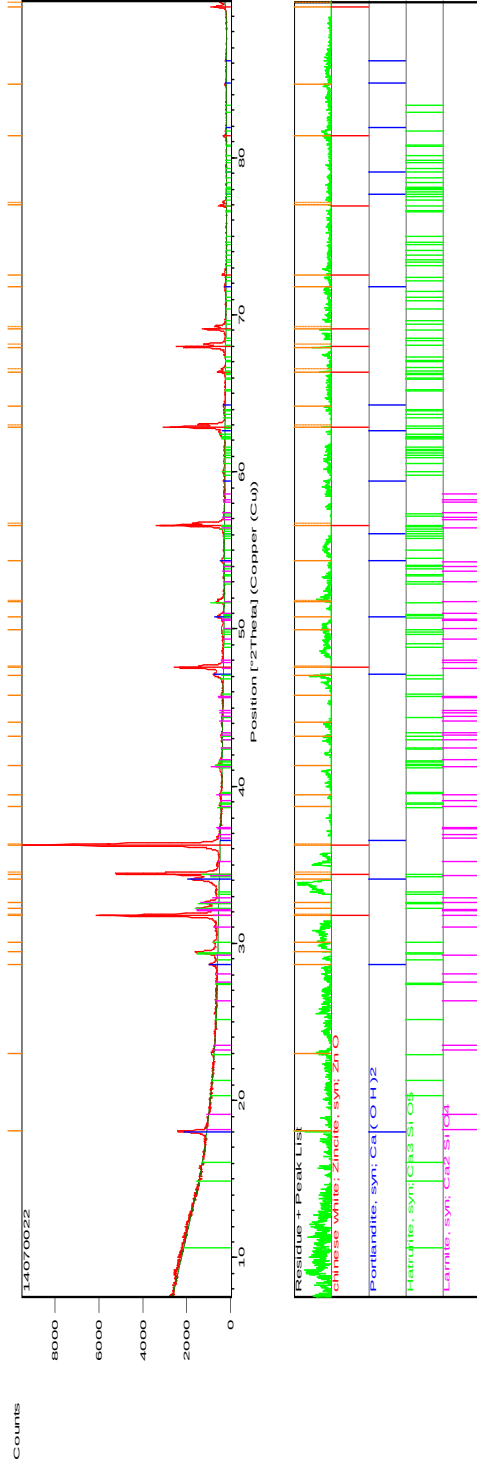


Figura 67: Difraktograma e CEM I 42.5R 01 (7d) për grupin e parë të eksperimenteve (u/ç)

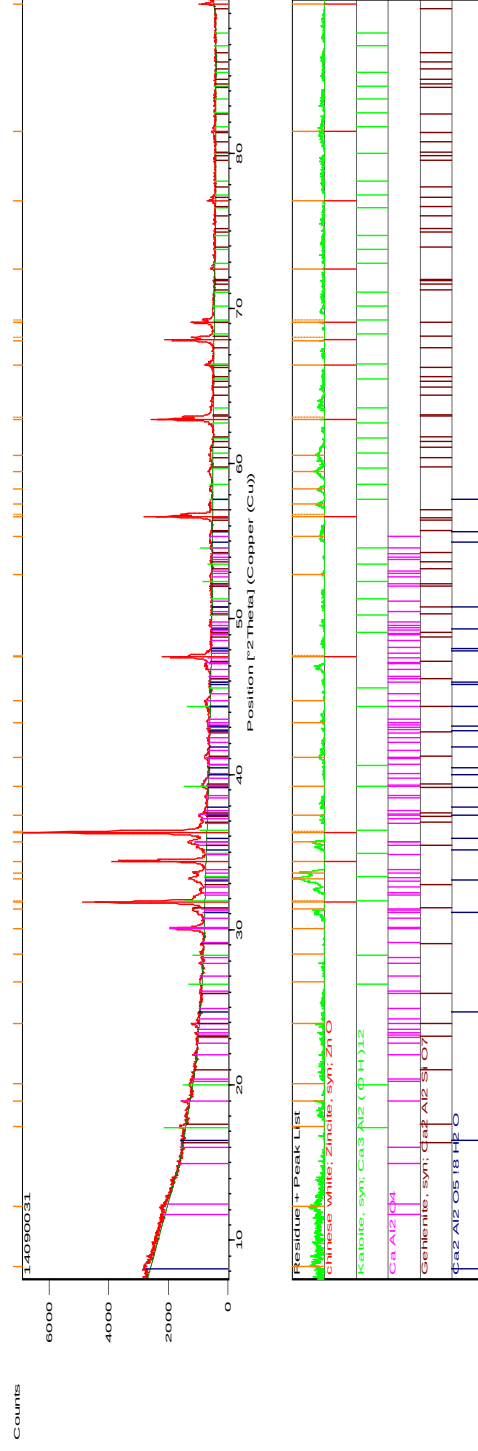


Figura 68: Difraktograma e Fondu 01 (7d) për grupin e parë të eksperimenteve (u/ç)

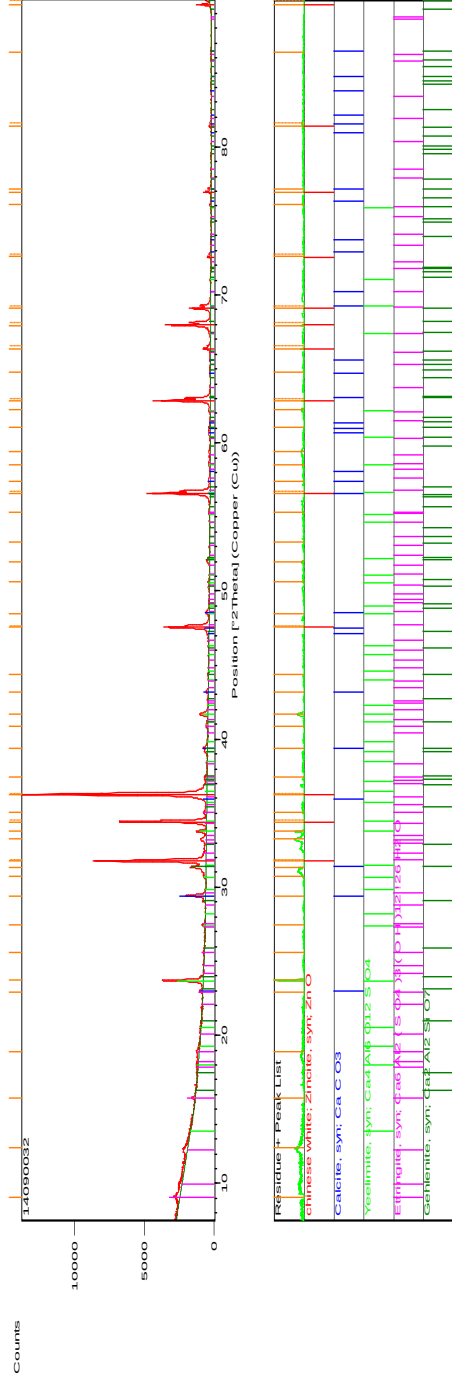


Figura 69: Difraktograma e CSA Calumex 01 (7d) për grupin e parë të eksperimenteve (u/ç)

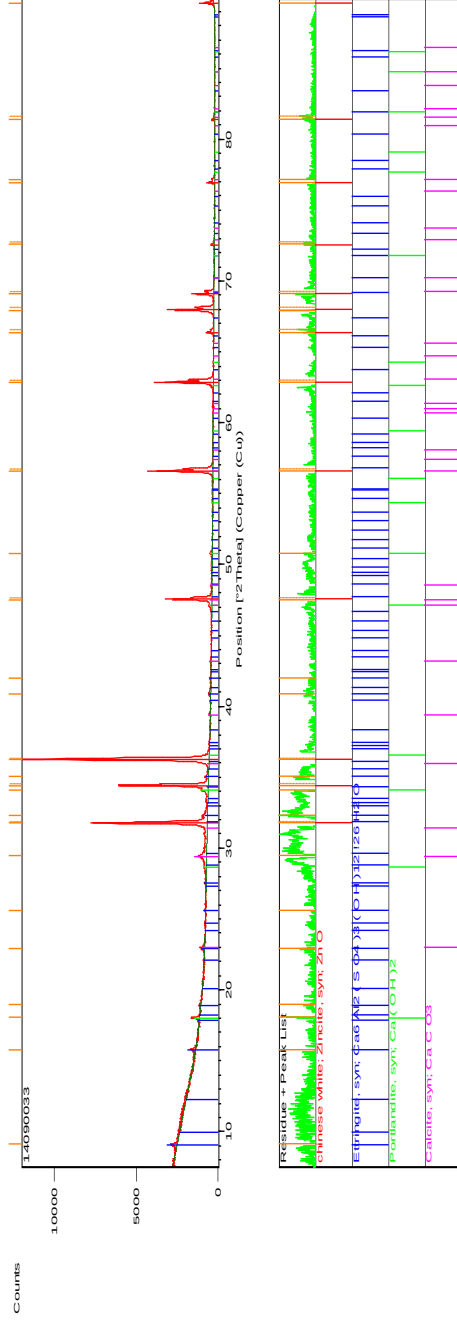


Figura 70: Difraktograma e CEM III B 32.5N 01 (7d) për grupin e parë të eksperimenteve (u/ç)

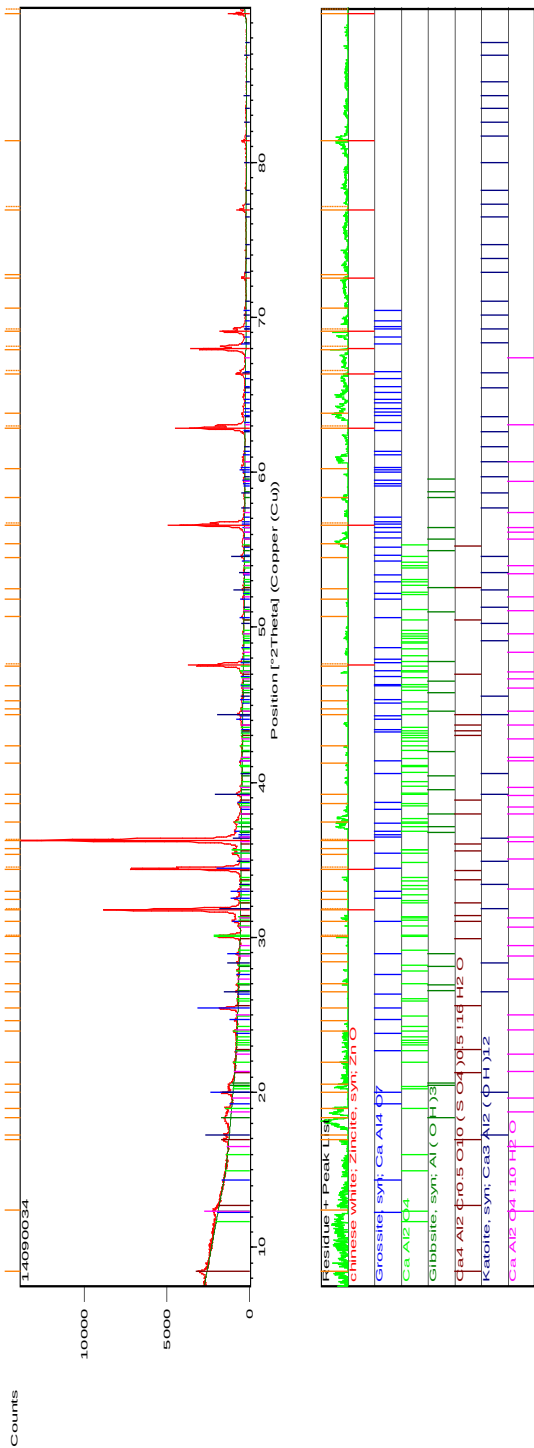


Figura 71: Difraktograma e Secar 71 01 (7d) për grupin e parë të eksperimenteve (u/ç)

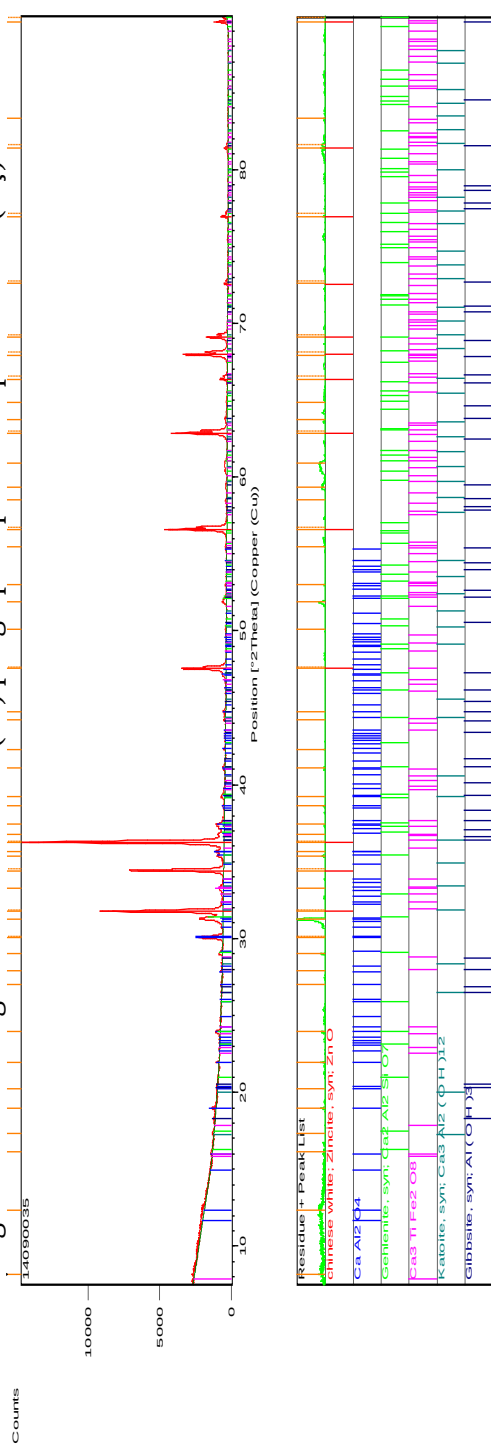


Figura 72: Difraktograma e Secar 51 01 (7d) për grupin e parë të eksperimenteve (u/ç)

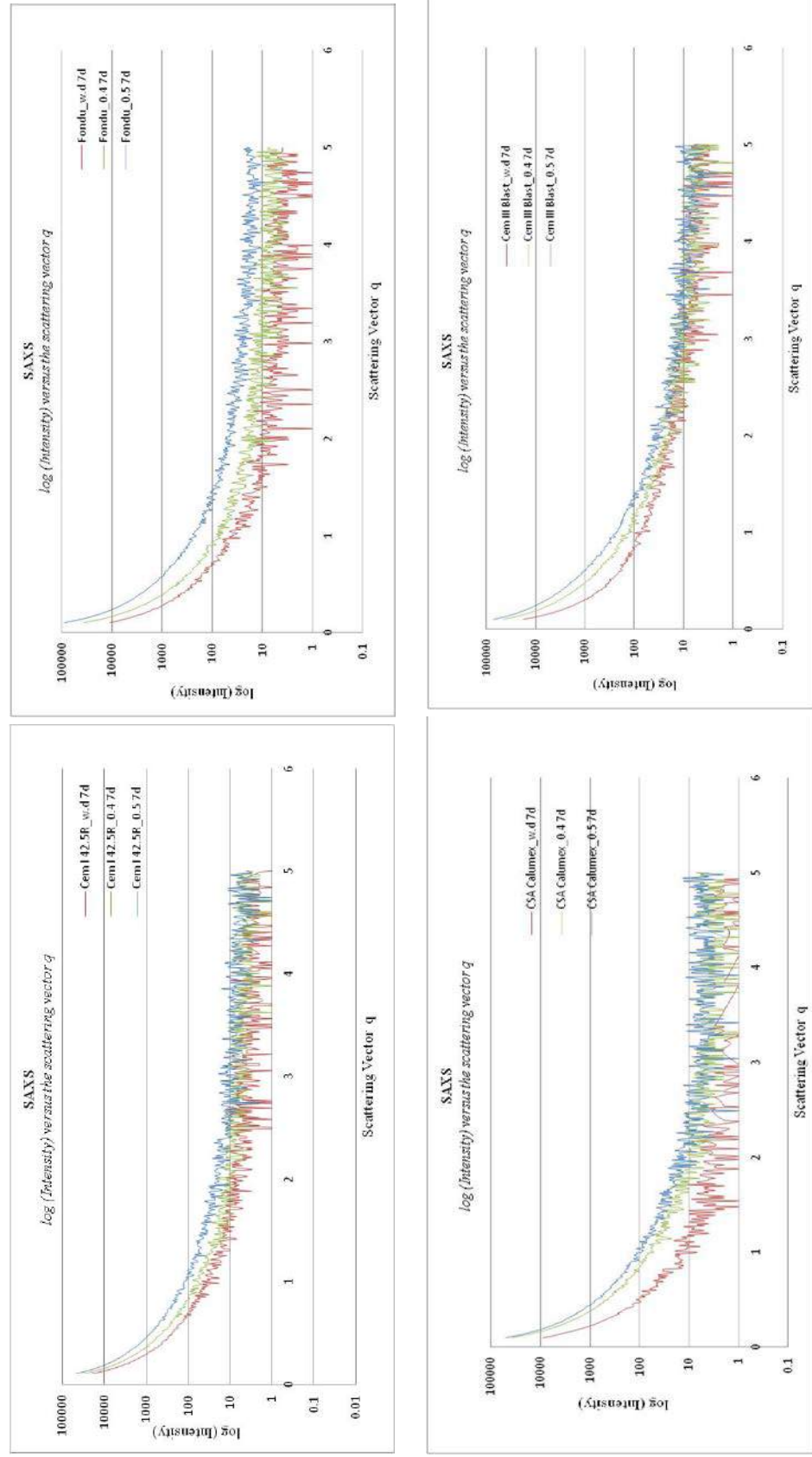


Figura 73: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin OPC – CSA - CBS për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

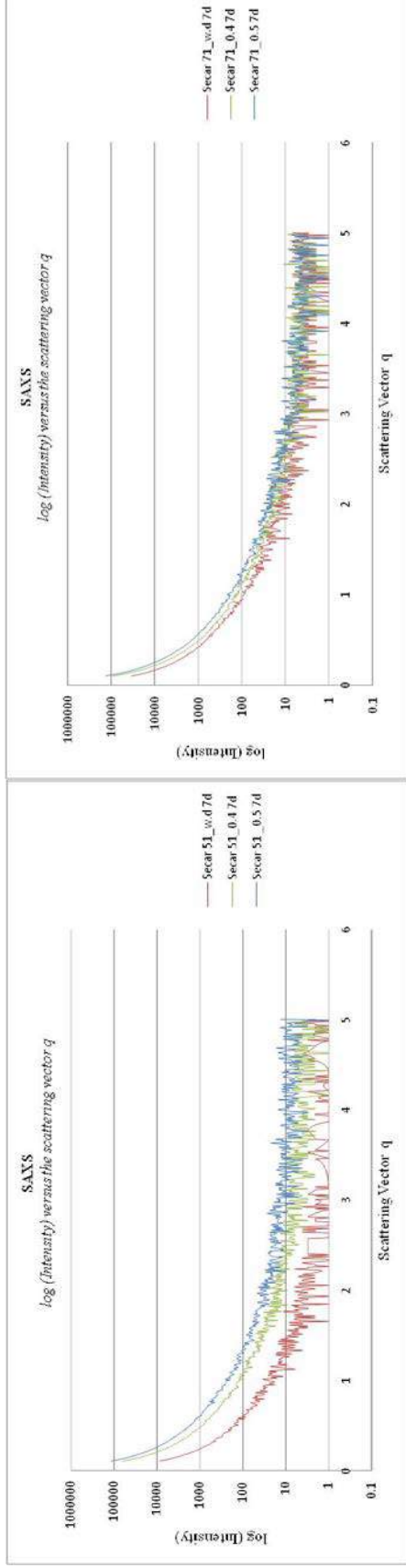


Figura 74: Zhvillimi i strukturës poroze për sistemin CAC – Secar 51 për të trija raportet e përdorura në studim, të matura nga SAXS

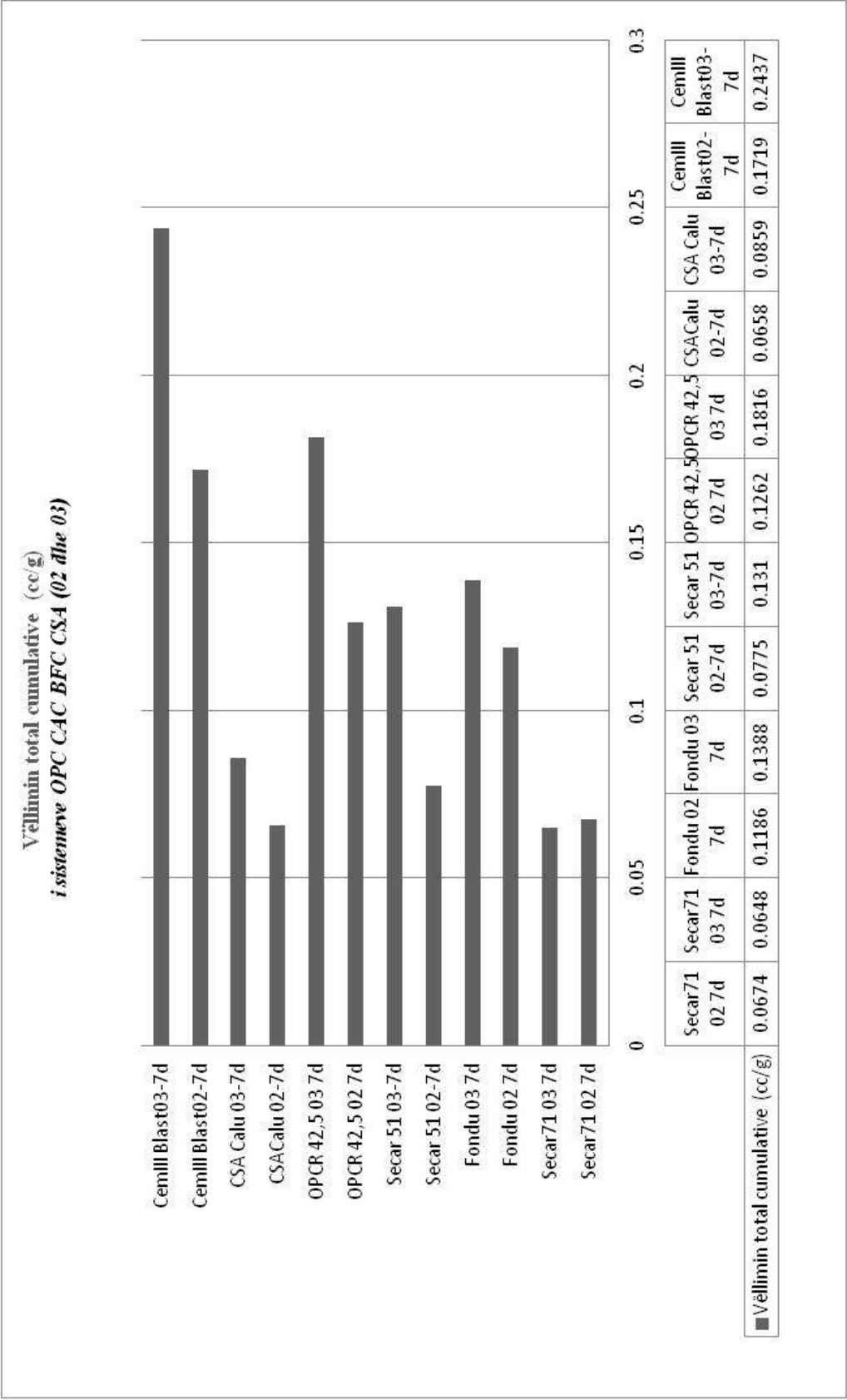


Figura 74: Vëllimit total (cc/g) i sistemeve OPC – CAC – BFC – CSA

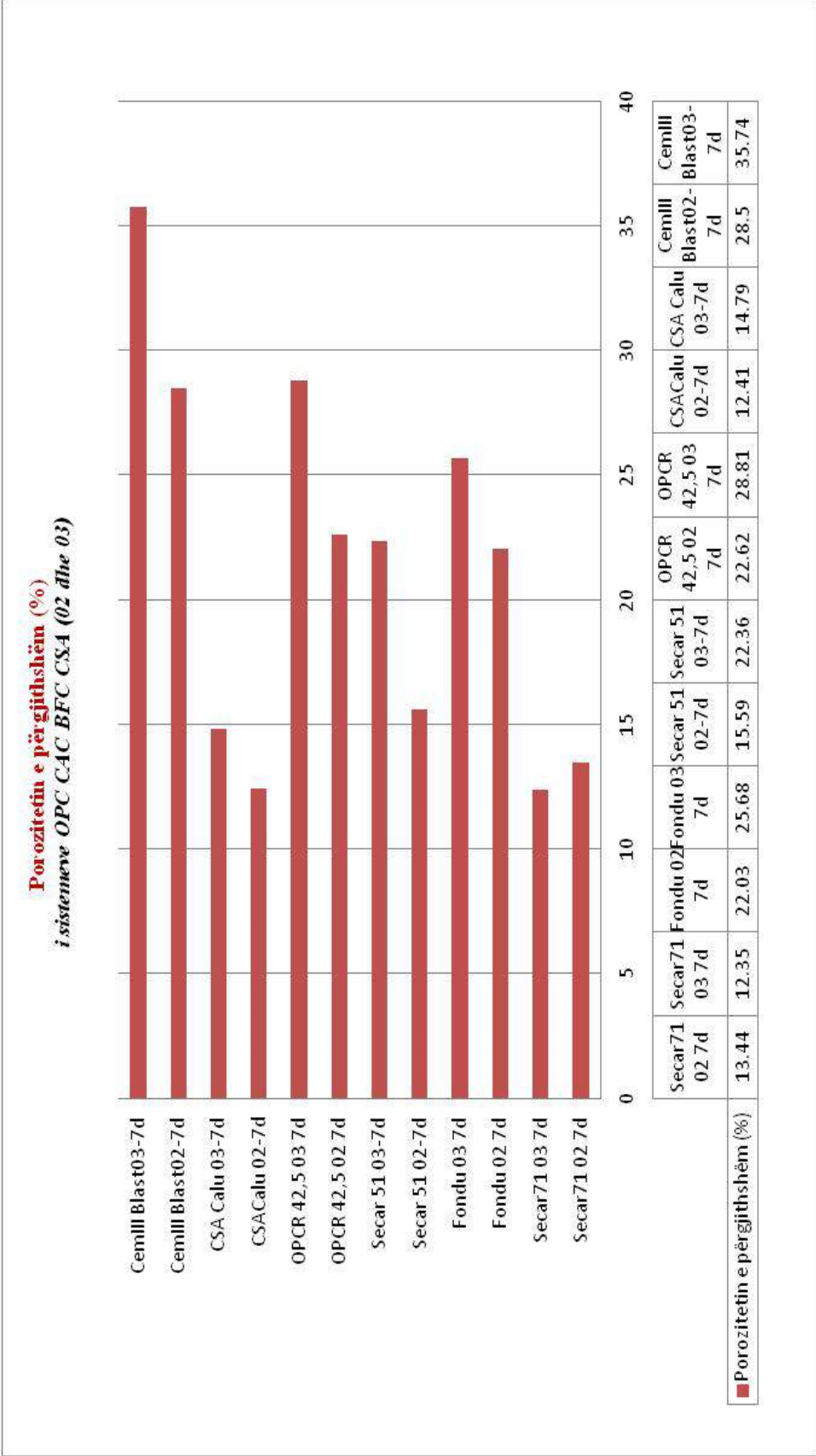


Figura 75: Porozitetit të përgjithshëm (%) i sistemeve OPC – CAC – BFC – CSA

Përmasën mesatare të poreve (nm)
i sistemeve OPC CAC BFC CSA (02 dhe 03)

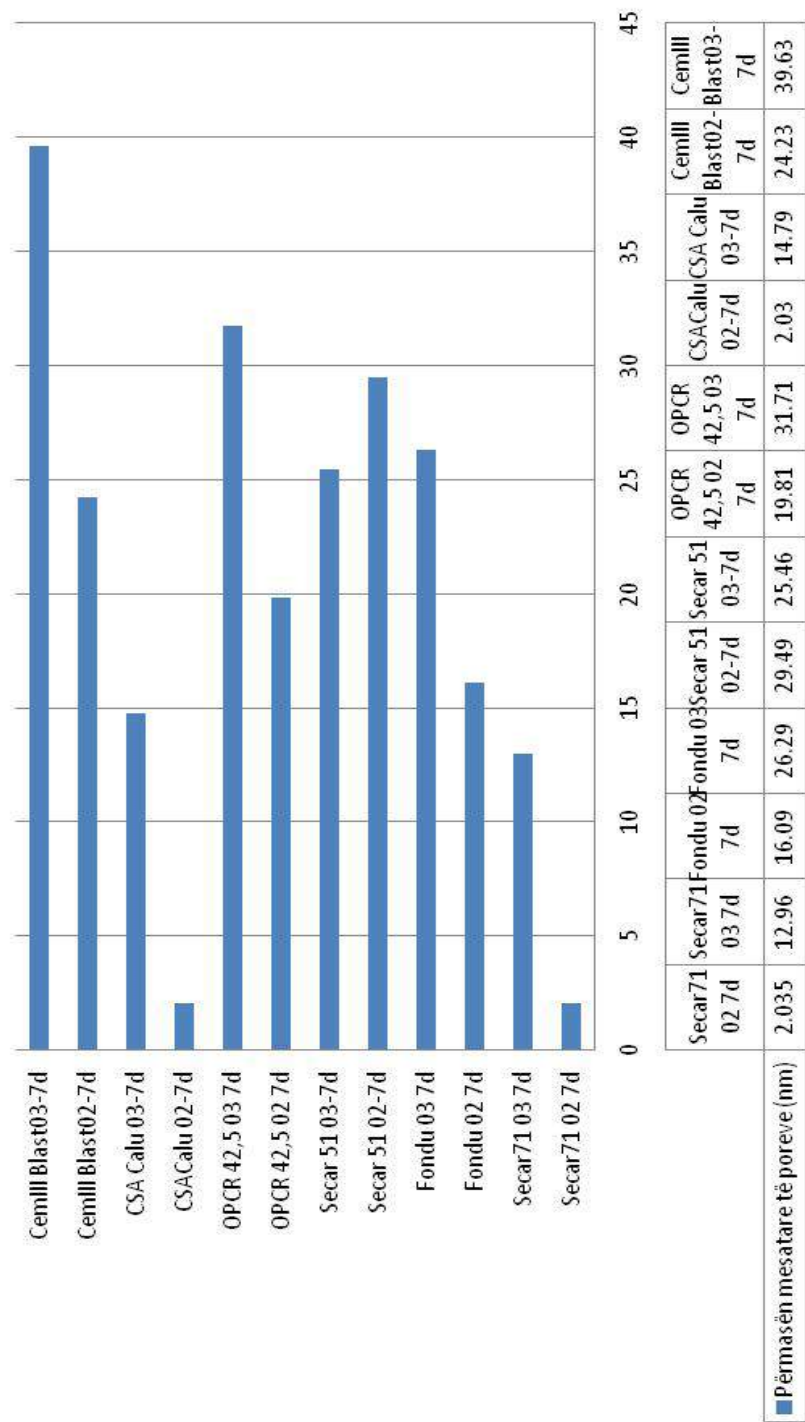


Figura 76: Përmasave mesatare të poreve (nm) i sistemeve OPC – CAC – BFC – CSA

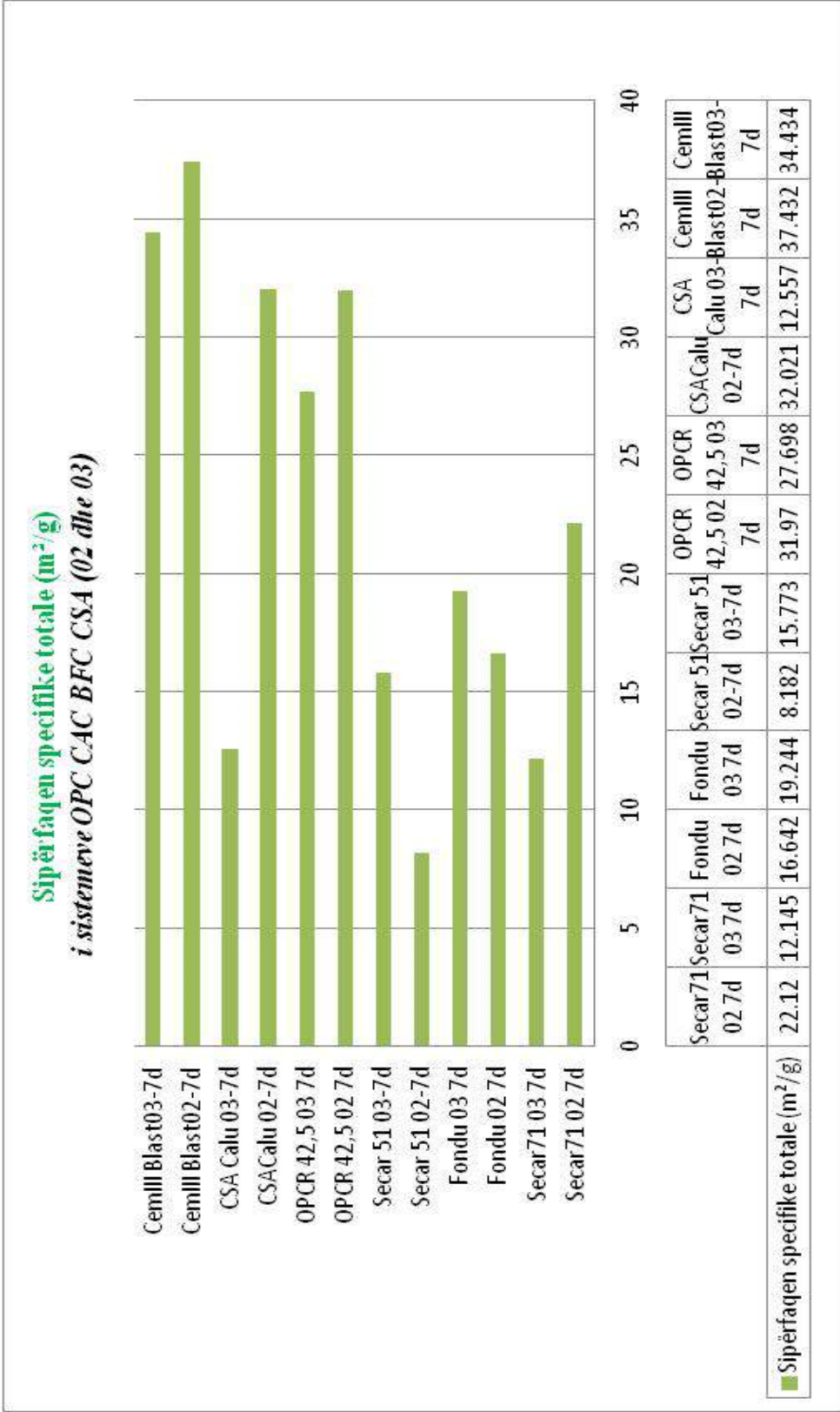


Figura 77: Sipërfaqja Specifike T otale (m2/g) i sistemeve OPC – CAC – BFC – CSA

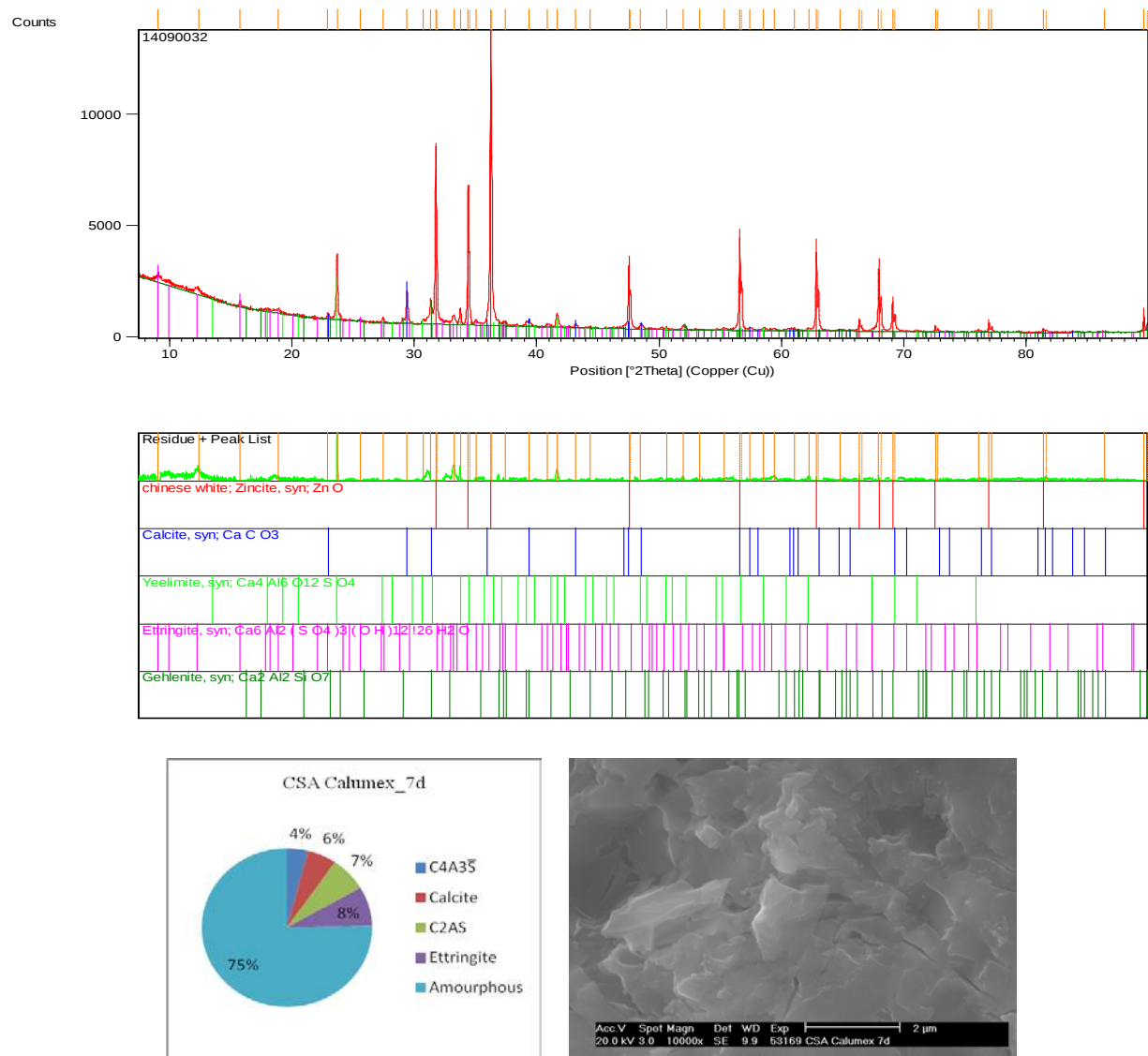


Figura 78: Difraktograma CSA Calumex (për kohë hidratimi 7 ditë)

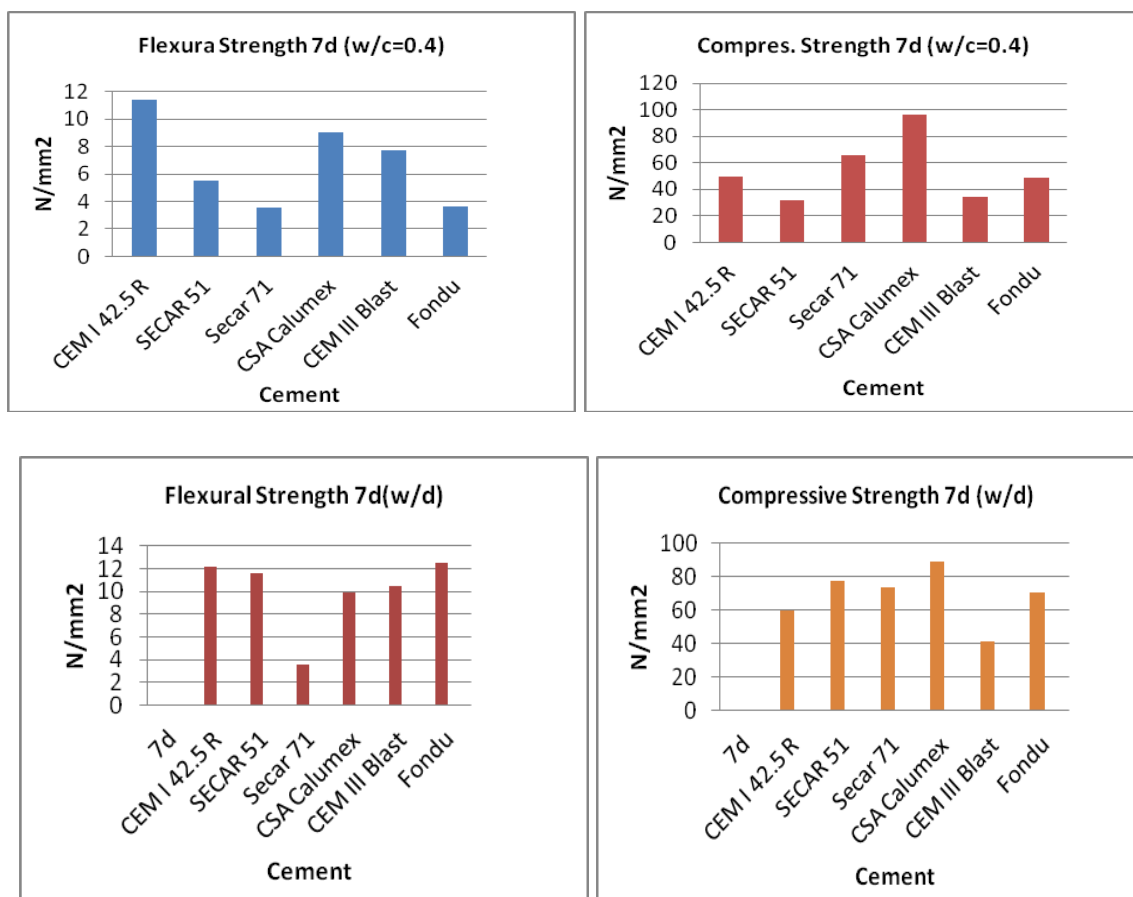
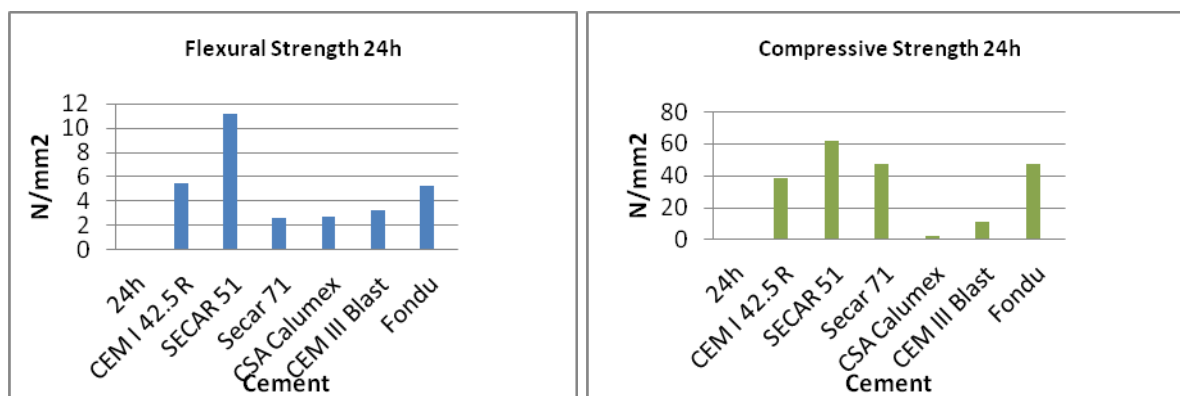


Figura 79: Të dhënat për qëndrueshmërinë e materialeve (në përkulje dhe shtypje) për grupin e parë dhe të dytë të eksperimenteve u/ç dhe 0.4 për kohë hidratimi 7ditë



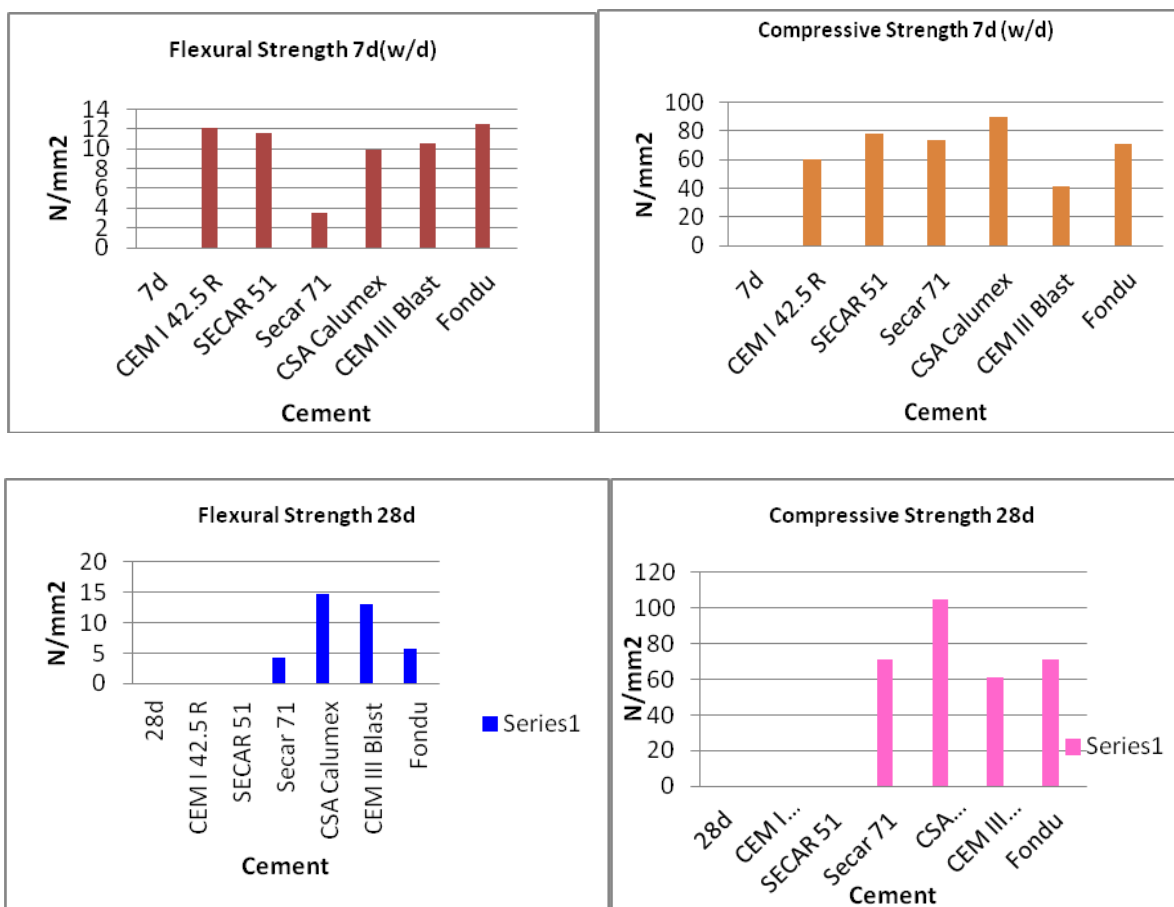


Figura 80:: Të dhënat për qëndrueshmërinë e materialeve (në përkulje dhe shtypje) për grupin e parë dhe të dytë të eksperimenteve u/ç dhe 0.4 për kohë hidratimi 7ditë dhe 28 ditë

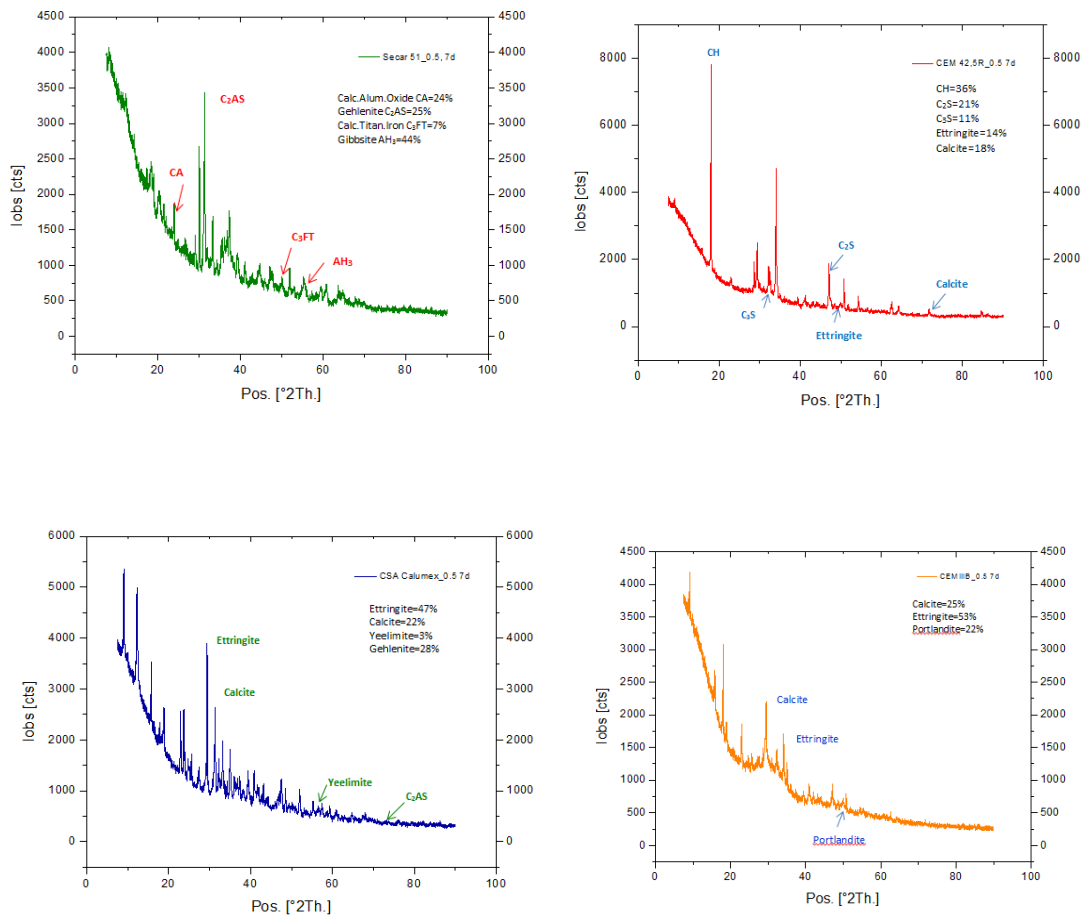


Figura 81: Rezultate të marra nga XRD (I në funksion të këndit 2θ) ku paraqiten dhe fazat e përcaktuara me anë të metodës Rietveld për sistemet:

a) OPC b) CAC Secar 51 c) CSA CALumex d) Cem III Blas 32.5 N

për kohë hidratimi 7 ditë

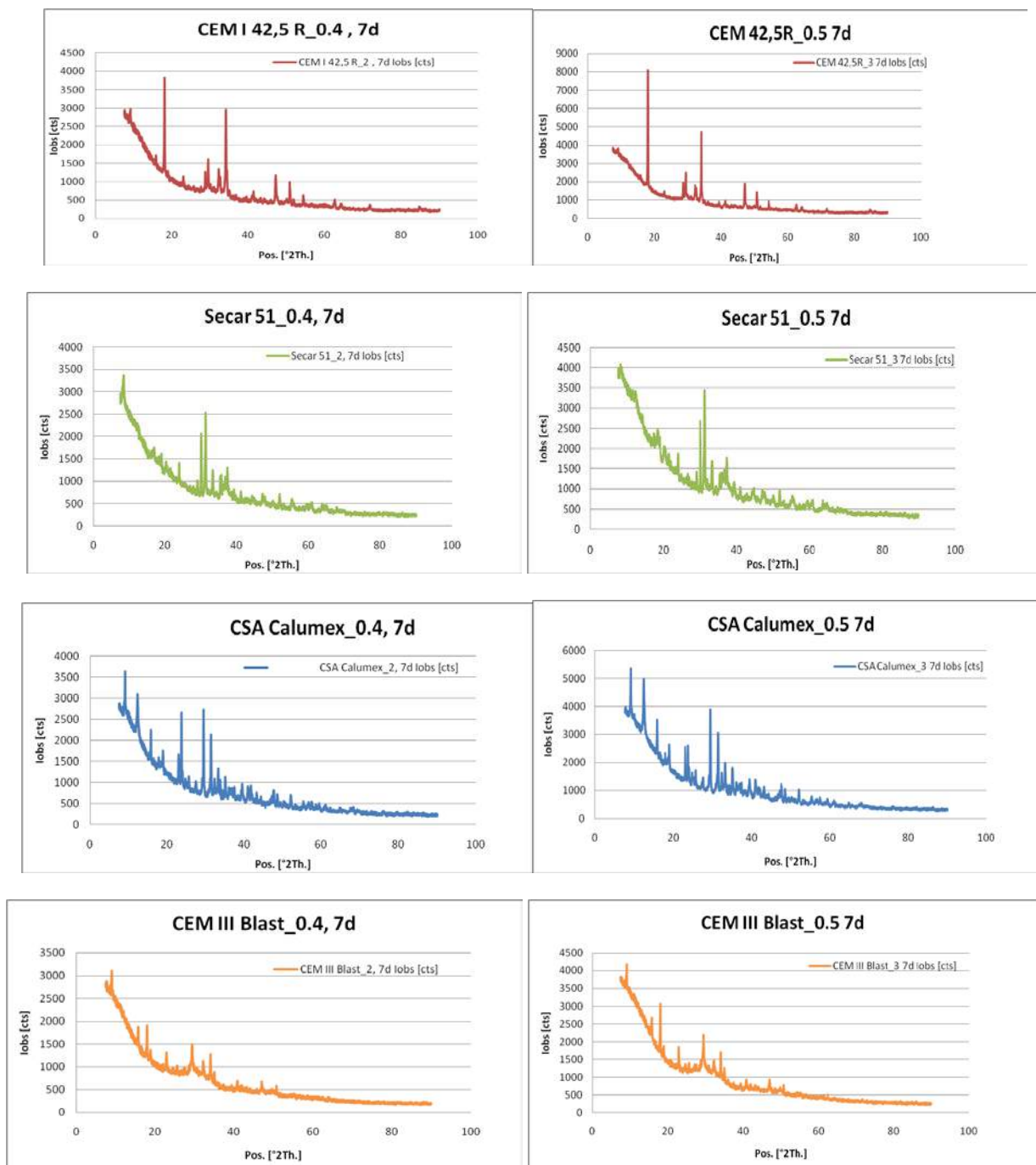


Figura 82: Rezultate të marra nga XRD (*I* në funksion të këndit 2θ) për sistemet:

a) OPC b) CAC Secar 51 c) CSA CALumex d) Cem III Blas 32.5 N

për kohë hidratimi 7 ditë për dy grupet e eksperimenteve

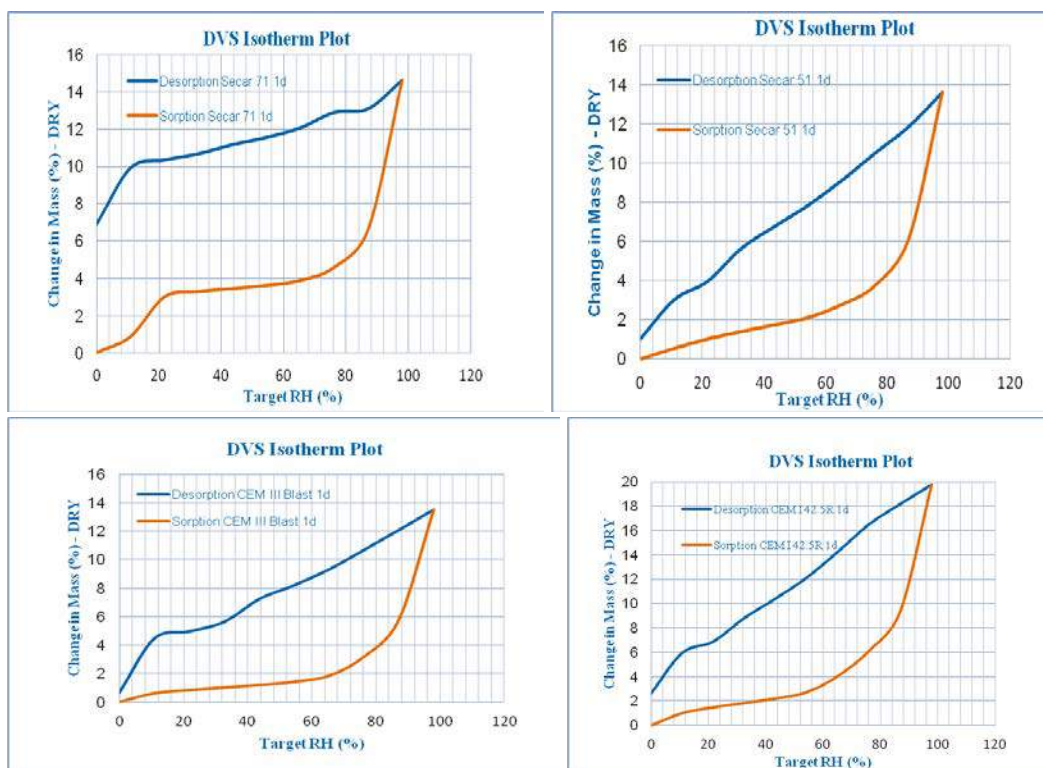


Figura 83: Isotermet e përfituara për sistemet në studim pas 1 dite hidratim