

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

TOMISLAV KARAŽIJA

D I P L O M S K I R A D

Zagreb, lipanj 2008.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

TOMISLAV KARAŽIJA

Toplinska svojstva aluminatnog cementa

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr.sc. Juraj Šipušić, doc.

Suvoditelj: dipl. kem. ing. Neven Ukrainczyk

Članovi ispitnog povjerenstva: dr.sc. Juraj Šipušić, docent FKIT

dr. sc. Stanislav Kurajica, red. prof. FKIT

dr. sc. Vanja Kosar, docent FKIT

Zagreb, lipanj 2008.

Zahvaljujem se svima koji su pomogli u izradi diplomskog rada, posebno svom mentoru dr. sc. Juraju Šipušiću koji je uvelike pripomagao svojim znanjem, iskustvom, trdom i strpljenjem pri izradi ovog rada.

Također se zahvaljujem dipl. inž. Nevenu Ukrainczyk-u koji je bio od velike pomoći i bitno olakšao izradu diplomskog rada.

SAŽETAK

Toplinska svojstva aluminatnog cementa manje su istraživana, no posebice su interesantna radi velike brzine generacije topline uslijed brze hidratacije aluminatnog cementa i mogućeg nastanka velikih gradijenata temperature u materijalu. Tijekom hidratacije mijenja se: poroznost materijala, količina pojedinih komponenata, količina slobodne vode, te posebice mikrostruktura materijala. Stoga se za određivanje toplinskih svojstava cementnog materijala prednost daje eksperimentalnim metodama mjerenja u odnosu na teoretske modele procjene toplinskih svojstava.

Toplinska vodljivost tijekom hidratacije aluminatnog cementa izmjerena je metodom vruće žice u kojoj je grijana žica istodobno i osjetilo temperature.

Razvijenom metodom baždarenja je mjereni napon povezan s razlikom temperature tako da se svako mjerenje izvodi pri barem tri različite temperature kupelji.

Primjenjen je model koji opisuje promjenu temperature žice nakon stanovitog vremena $t = \tau$:

$$\Delta T(r, t)_{t=\tau}^{t=t} = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[-E_i \cdot \left(-\frac{r^2}{4\alpha t} \right) - E_i \cdot \left(-\frac{r^2}{4\alpha \tau} \right) \right]$$

Rezultati vrednovanja na referentnim materijalima pokazali su zadovoljavajuće odstupanje od 3%, što se nalazi unutar granica literaturno citirane točnosti mjerenja toplinske vodljivosti sličnim uređajima koja iznosi do 5 %.

Izveden je model promjena volumnih udjela reaktanata i produkata pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa. Povezana je prividna toplinska vodljivost studiranog višefaznog materijala s kemijskim razvojem hidratno aktivne faze (engl. *classical Maxwell's problem*). Izveden je model promjena toplinskog kapaciteta pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa.

Ključne riječi: *aluminatni cement, hidratacija, toplinska vodljivost, toplinska difuzivnost, toplinski kapacitet, metoda vruće žice, matematičko modeliranje.*

ABSTRACT

Research of thermal properties of aluminum cements are particularly interesting due to high heat generation in reaction of hydration and development of significant temperature gradient in material. During the reaction of hydration, microstructure of material and amounts of certain phases, particularly water, are changing. This puts experimental methods for determination of thermophysical properties in front of theoretical modeling. However, synergy of experimental result and developed models is required.

Thermal conductivity during the reaction of hydration is measured by Hot Wire method. Single Pt wire is used as a constant power heater and temperature sensor. With developed method of calibration, measured voltage is related to temperature difference. Each measurement needs to be conducted at 3 different bath temperatures. Model that describes temperature changes of hot wire after certain time, τ is applied:

$$\Delta T(r, t)_{t=\tau}^{t=t} = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[-E_i \cdot \left(-\frac{r^2}{4\alpha t} \right) - E_i \cdot \left(-\frac{r^2}{4\alpha \tau} \right) \right]$$

The results of method evaluation on reference materials shows acceptable deviation of 3% which is found within literature boundaries. Accuracy of used apparatus is 5 %.

Model of volume fraction changes of reactants and products in hydration process is developed. The apparent thermal conductivity of the investigated multiphase material as a function of the chemical reaction progress (classical Maxwell's problem) is calculated. Model of specific heat capacity changes for reaction of hydration of commercial aluminum cement is also developed.

Keywords: *calcium aluminate cement, hydration, thermal conductivity, thermal diffusivity, specific heat capacity, Hot Wire method, mathematical modeling.*

1.0. Uvod

Toplinska svojstva materijala prirodno se pojavljuju pri opisu fenomena prijenosa topline, posebice pri proučavanju nestacionarnih procesa i raspodjele temperature u čvrstom materijalu. Jednadžba očuvanja (toplinske) energije u kontrolnom volumenu¹⁻⁵ (II. Fourierov zakon vođenja topline, jednadžba (1)) podrazumijeva da je poznata toplinska vodljivost materijala, $\lambda / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, i toplinska difuzivnost materijala, $\alpha / \text{m}^2\text{s}^{-1}$.

$$\nabla^2 T + \frac{q}{\lambda} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

Općeniti slučaj prijenosa topline uključuje i promjenu svojstava materijala tijekom mjerenja, primjerice toplinske vodljivosti i difuzivnosti. Određivanje toplinskih svojstava materijala od presudne je važnosti za njihovu tehničku primjenu. Toplinska svojstva cementnog materijala moguće je procijeniti prema nekom od brojnih publiciranih modela ili odrediti eksperimentalno. Procjena toplinskih svojstava cementnog materijala je nesigurna jer je potrebno je poznavati detalje strukture, uzeti u obzir utjecaj vode i vodene pare i doprinos prijenosu topline konvekcijom i zračenjem. Problem kod modeliranja toplinskih svojstava cementnog materijala je vrlo složen sustav značajnog broja varijabli. Kako se u laboratorijskim uvjetima lako mogu kontrolirati mnogi parametri, mogu se razviti i matematički modeli ponašanja materijala tijekom hidratacije. Složenost ovog sustava je rezultirala s velikim brojem publiciranih modela no teško je čak i odabrati model prikladan za opis svojstava materijala u tehničkoj primjeni gdje dolazi do slučajnog mijenjanja inače laboratorijski vođenih veličina. Zbog svega toga, prednosti se daju eksperimentalnim metodama koje se često puta mogu primijeniti izvan laboratorijskih uvjeta, budući da daju bitno pouzdanije vrijednosti. Razvijeno je više eksperimentalnih metoda mjerenja toplinske vodljivosti materijala koje prema principu mjerenja možemo podijeliti na statičke i dinamičke. Dok statičke metode zahtijevaju laboratorijske uvjete (npr. izvrsnu toplinsku izolaciju, toplinski ponor i sl.), dinamičke se najčešće lako mogu izvesti i u realnim uvjetima. Jedna od dinamičkih metoda mjerenja toplinskih svojstava je i metoda vruće žice.

Metoda „vruće žice“ (*engl. Hot-wire*) temelji se na zagrijavanju pogodne žice poznatom konstantnom snagom, te na mjerenju porasta temperature žice ili okolnog materijala. Metoda je dinamička, pa je mjerenje moguće ponavljati u kratkim vremenskim intervalima i dobiti vremensku ovisnost toplinskih svojstava istraživanog materijala.

Toplinska svojstva cementnog materijala najčešće se određuju za cementne materijale koji će se uporabiti kao izolacijski materijali, gradivo brana (masivni betonski elementi) ili u

nuklearnim postrojenjima. Toplinska svojstva aluminatnog cementa manje su istraživana, no posebice su interesantna radi velike brzine generacije topline uslijed brze hidratacije aluminatnog cementa i mogućeg nastanka velikih gradijenata temperature u materijalu. Za točniji opis procesa hidratacije potrebno je točnije poznavati i toplinska svojstva cementnog materijala (toplinsku vodljivost, $\lambda/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ i toplinsku difuzivnost, $a/\text{m}^2\text{s}^{-1}$).

2.0. Opći dio

2.1. Aluminatni cement

Aluminatni cement naziva se još boksitni, taljeni, elektro cement ili La-Farge cement⁶⁻⁸. Aluminatni cement predstavlja hidratno vezivo koje se dobiva mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera bez drugih dodataka, osim vode. Aluminatni cementni klinker dobiva se taljenjem smjese vapnenca (cca 40 %) i boksita (cca 60 %).

Povećanjem udjela aluminija u cementima Vicat je 1846. g. dobio cement otporan na agresivno djelovanje sulfatnih voda. Kasnije, 1908.g., Bied je patentirao proizvodni proces u kojem se boksit ili koji drugi materijal bogat aluminijem i željezom sinterira s vapnencom. Time započinje industrijska proizvodnja aluminatnog cementa. Uz osnovne okside (CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3), koji su potrebni za dobivanje željenih minerala klinkera, u sirovinama (boksitu i vapnencu) sadržani su i prateći oksidi (SiO_2 , TiO_2 , MgO , alkalije). Reakcijama na 1500-1600 °C nastaju minerali klinkera.

Glavni konstituenti klinkera su:

CA – monokalcij-aluminat, C_{12}A_7 – dodekakalcij-aluminat, CA_2 – kalcij-dialuminat, C_2S – dikalcij-silikat, C_2AS – dikalcij-aluminat-silikat. Željezo kristalizira kao serija čvrstih otopina sastava od $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ do C_6AF_2 .

Materijali na osnovi aluminatnog cementa nakon 24 h postižu 80% svoje konačne čvrstoće. Čvrstoća materijala ovisi o temperaturi i vodocementnom faktoru. U usporedbi s portland cementom, vrijeme početka vezanja AC je dulje, no brzina hidratacije i razvoja čvrstoće je znatno veća što može biti prednost pri radu na niskim temperaturama, ali i nedostatak kod velikih volumena betona budući da snaga koja se razvija pri najvećoj brzini hidratacije doseže 40 kWm^{-3} .

2.2. Hidratacija aluminatnog cementa

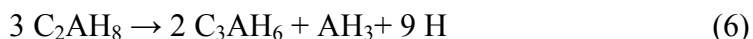
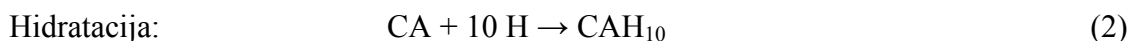
Mehanizam hidratacije se osniva na otapanju anhidritnih faza nakon čega dolazi do precipitacije hidrata iz otopine⁶⁻⁸. Hidratacija je egzotermna reakcija i praćena je oslobađanjem topline, a količina topline ovisi o sastavu cementa. Aluminatni cement je brzootvrdnjavajući, tj. razvija vrlo visoke čvrstoće unutar 24 h. Djelovanjem vode na aluminatni cement pri sobnoj temperaturi vrlo brzo nastupa hidratacija monokalcij-aluminata, CA, glavnog sastojka klinkera što je i razlog brzog očvršćavanja cementne mase.

U prvim satima najveća je brzina hidratacije što je praćeno i brzim oslobađanjem velike količine topline te je moguć rad pri niskim temperaturama.

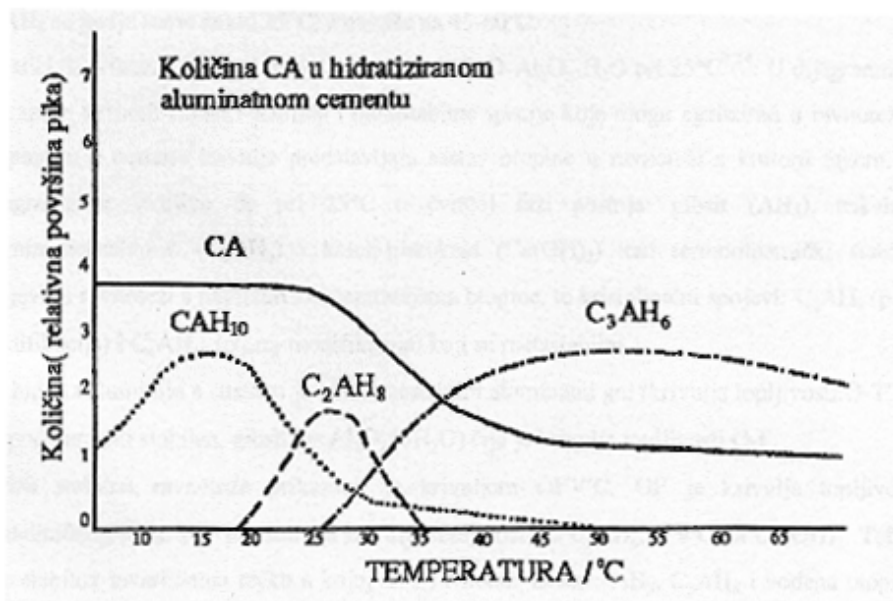
Hidratacija AC se odvija kroz tri stupnja:

- otapanje glavnih komponenti,
- taloženje kristala iz prezasićene otopine,
- transformacija kristala.

Hidratacija AC odvija se kroz početno otapanje CA i taloženje CAH_{10} i C_2AH_8 iz prezasićene otopine, a dolazi i do stvaranja aluminatnog gela. Nastali aluminatni gel doprinosi stvaranju mikrostrukture, jer starenjem u pastu prelazi u kristaliničnu formu AH_3 , gipsit. Primarno nastali heksagonski hidrati CAH_{10} i C_2AH_8 transformiraju se u kubične kristale C_3AH_6 i AH_3 uz oslobađanje vode. Navedeno prikazuju sljedeće jednačbe:



Ove reakcije odvijaju se istodobno, a količina nastalih produkata bitno ovisi o temperaturi i bazičnosti okoline. CAH_{10} nastaje u intervalu temperatura od 0-50 °C, a najveća količina pri 15-20 °C. Nastajanje C_2AH_8 pogoduje temperatura od 20-35 °C, a najviše ga je pri 25-30 °C. C_3AH_6 se javlja samo iznad 25 °C, a najviše pri 45-60 °C, **slika 1.**



Slika 1. Produkti hidratacije aluminatnog cementa.

CA, monokalcij-aluminat, je najzastupljeniji mineral u AC. Proces njegove hidratacije je vrlo brz, što AC daje jaku hidratnu aktivnost i brzo očvršćavanje betona. Polagano hlađenje taline omogućuje brzi rast kristala CA i njegovu maksimalnu separaciju iz taline. Hidratacijom CA nastaje CAH_{10} te mala količina C_2AH_8 i aluminatnog gela.

CAH_{10} je nestabilan kako pri običnim tako i povišenim temperaturama i transformira se u kubične kristale C_3AH_6 i aluminatni gel, što se ubrzava višom temperaturom i porastom alkaličnosti.

2.3. Gustoća cementnog materijala

Gustoću cementnog materijala moguće je izračunati sljedećim izrazom:

$$\rho = \frac{m_{uk}}{V_{uk}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n V_i} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (7)$$

Potrebno je poznavati sastav materijala i gustoću (**Tablica 1.**).

Tablica 1. Gustoća materijala

komponeta	gustoća / kgm^{-3}
voda (<i>l</i>) (25°C)	997,8
CA	2980
ISTRA 40	3100
PC	3000
kvarcni pijesak	2680

2.4. Procesi prijenosa topline

Kondukcija

Prijenos topline kondukcijom odigrava se uslijed postojanja temperaturnih gradijenata unutar čvrstog tijela ili između čvrstog tijela i okoline (fluida). S obzirom da se prijenos odvija isključivo prijenosom kinetičke energije s molekula na molekulu, nema promjene strukture materijala tijekom prijenosa topline. Toplina se prenosi s područja više na područje niže temperature.

Konvekcija

Prijenos topline konvekcijom uzrokovan je gibanjem fluida. Razmatraju se dva granična slučaja gibanja fluida:

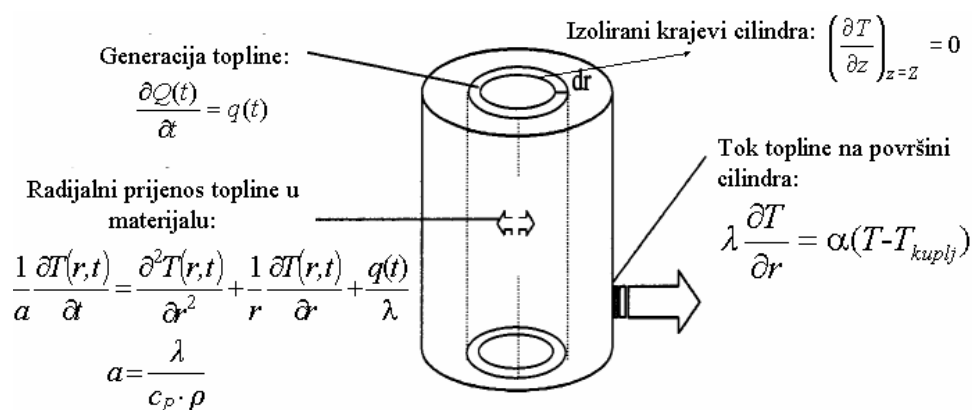
- Priradna konvekcija - gibanje fluida uzrokovano je razlikama u gustoći fluida. Uslijed gravitacije i temperaturnog gradijenta unutar procesnog prostora javlja se pokretačka sila za gibanje fluida. Zavisno o uvjetima ono može biti laminarno ili turbulentno.
- Prisilna konvekcija - gibanje fluida uzrokovano je vanjskom silom, najčešće miješanjem, ili strujanjem uslijed pada tlaka.

Radijacija

Prijenos topline radijacijom, za razliku od konvekcije i kondukcije, najčešće nije značajan za prijenos topline unutar materijala već samo za prijenos između granične površine i okoline. Bitna razlika je u tome što se odvija emisijom i apsorpcijom toplinskih (infracrvenih) fotona tako da ne zahtijeva medij za širenje.

2.4.1. Nestacionarni prijenos topline u krutom cilindru

Vođenje topline u izotropnim krutinama zavisi i o geometriji. Budući da je geometrija upotrebljenog HotWire sustava cilindrična, bitno je razmotriti model nestacionarnog radijalnog prijenosa topline. Zbog jednostavnosti, promatramo valjak koji aproksimiramo kao beskonačno dugačak. Ako se toplina prenosi samo kroz plašt valjka, a ne i kroz baze, tada se temperatura mijenja samo u radijalnom smjeru, tj, $T = T(r, t)$.



Slika 2. Nestacionarni prijenos topline u beskonačnom krutom cilindru.

2.5. Toplinska svojstva materijala

Definicije

- Specifični toplinski kapacitet (c_p , $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$): količina topline potrebna da se temperatura 1 kg materijala podigne za 1 K.
- Toplinska vodljivost (λ , $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$): fizikalno svojstvo materijala, te predstavlja količinu topline u jedinici vremena (W) koja prođe kroz presjek materijala debljine 1 m i površine 1 m^2 pri temperaturnoj razlici između obje plohe 1 K.
- Toplinska difuzivnost povezuje specifični toplinski kapacitet, toplinsku vodljivost i gustoću materijala (a , m^2/s):

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (8)$$

- Koeficijent toplinskog (linearnog) širenja (K^{-1}): relativna promjena duljine materijala uzrokovana porastom temperature za 1 K.

Za rješavanje postavljenog modela proučavanog procesa vođenja topline tijekom hidratacije, potrebno je poznavati i toplinska svojstva cementnog materijala (toplinsku vodljivost, $\lambda/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ i toplinsku difuzivnost, $a/\text{m}^2\text{s}^{-1}$).

Specifična toplota, toplinska vodljivost i koeficijent toplinskog širenja opisuju svojstva konstituenta cementnog materijala (cementna pasta, pijesak, voda/zrak). Toplinska svojstva se uglavnom odnose na čistu cementnu pastu, a odnose se na određeno vremensko razdoblje (stupanj hidratacije) i sadržaj vode, omjer miješanja i vrstu pijeska. Najčešće se promatraju na tri načina: ponašanje očvršćavanja cementne paste, ponašanje pijeska i ponašanje čvrstog cementnog materijala. Na toplinska svojstva cementnog materijala utječu slijedeći čimbenici: vrijeme, stupanj hidratacije, količina i vrsta pijeska, temperatura i količina vode.

Tijekom vremena, uslijed hidratacije cementa, dolazi do promjene faznog sastava materijala (sastav i udio komponenti). U početnom trenutku, u sustavu se nalaze cement i voda, a kasnije, smanjuje se udio vode i cementa, a raste udio produkata hidratacije. U dostupnoj literaturi, vrlo je malo podataka o toplinskoj vodljivosti cementnog materijala, čemu je dijelom uzrok i velika različitost cementnih materijala (različiti udjeli i vrste agregata, vodocementni omjer, starost i vlažnost materijala). Stoga se najčešće u tablicama toplinskih svojstava materijala navode granice u kojima se nalazi vrijednost određenog svojstva materijala.

U dostupnoj literaturi postoje oskudni podaci o promjeni toplinskih svojstava materijala tijekom hidratacije cementnog materijala. U **Tablici 2.** nalaze se vrijednosti toplinske vodljivosti, toplinskog kapaciteta, gustoće i toplinske difuzivnosti cementnog materijala.

Tablica 2. Vrijednosti toplinske vodljivosti, toplinskog kapaciteta, gustoća i toplinske difuzivnosti različitih materijala.

$T=20^{\circ}\text{C}$	Toplinska vodljivost	Gustoća	Volumetrijski toplinski kapacitet	Toplinska difuzivnost
	W/mK	kg/m ³	10 ⁶ J/m ³ K	10 ⁻⁸ m ² /s
Zrak	0.025	1.29	0.001	1938
Voda	0.60	997,8	4,176	14,30
Bakar	390	8960	3.494	11161
Beton	1.28	2200	1.940	66
Pijesak (suhi)	0.35	1600	1.270	28
Pijesak (zasićeni)	2.7	2100	2.640	102
Kvarc	3	2600	2.130	141

2.5.1. Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet cementnog materijala ovisi o toplinskim kapacitetima njegovih konstituenata, iz čega slijedi da je on funkcija sastava cementnog materijala i vrste pijeska. U **Tablici 3** se nalaze literaturni podaci o toplinskom kapacitetu komponenata koje se javljaju pri hidrataciji aluminatnog cementa.

Tablica 3. Toplinski kapacitet tvari, prema Mčedlovu i Petrosjanu⁹ opisan je funkcijom oblika: $c_p / \text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1} = a + bT + c/T^2$ (T/K).

komponenta	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	interval temperatura / K	$c_p(298\text{K})$ / J/(kgK)
H ₂ O (l)	7,93	16,95	2,67	273-373	4186,0
CA	36,01	9,98	-7,96	-	794,9
CAH ₁₀	34,41	-	-	-	1493,1
C ₂ AH ₈	135,1	-	-	-	1577,9
C ₃ AH ₆	61,68	139,9	-	-	1143,3
AH ₃	14,63	100,2	-	-	1193,2

2.5.1.1 Toplinski kapacitet smjese

Prosječni specifični toplinski kapacitet cementnog materijala moguće je izračunati sljedećim izrazom:

$$\bar{c}_p = \frac{\sum_{i=1}^n m_i c_{p_i}}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (9)$$

Mostafa i suradnici¹⁰ su predložili korelaciju za određivanje toplinskog kapaciteta anorganskih soli na osnovi doprinosa grupa, tj. pojedinih kationa i aniona. Funkcionalni oblik ovisnosti toplinskog kapaciteta (pri konstantnom tlaku) o temperaturi prikazuje slijedeća jednadžba:

$$c_p = a + bT + c/T^2 + dT^2 \quad (10)$$

Na osnovi sastava soli, potrebno je izračunati sumu doprinosa pojedinih kationa i aniona svakom koeficijentu (a , b , c i d). Toplinski kapacitet određen prema predloženoj korelaciji uspoređen je i s rezultatom primjene Kopovog pravila i eksperimentalno određenim vrijednostima toplinskog kapaciteta niza soli pri 298K, a srednja pogreška iznosi 3.18%.

Tablica 4. prikazuje primjer izračunavanja toplinskog kapaciteta CA (CaAl_2O_4).

Tablica 4. Izračunavanje molarnog toplinskog kapaciteta CaAl_2O_4 pri konstantnom tlaku prema korelaciji Mostafe i suradnika¹⁰.

1. korak	CaAl_2O_4				
	grupa	$\Delta_{a,i}$	$\Delta_{b,i}$	$\Delta_{c,i}$	$\Delta_{d,i}$
2. korak	Ca^{2+}	1(20,4698)	1(-6,2249)	1(-0,02629)	1(-3,21927)
	Al^{3+}	2(10,3059)	2(4,5183)	2(-0,62271)	2(-3,7007)
	O^{2-}	4(28,1522)	4(12,0434)	4(-0,74718)	4(-4,02248)
3. korak	$\Sigma n_i \Delta_{i,j}$	153,6904	50,9853	-4,26043	-26,71059
4. korak	$c_p = (\Sigma n_i \Delta_{a,i}) + (10^{-3} \Sigma n_i \Delta_{b,i})T + (10^6 \Sigma n_i \Delta_{c,i})/T^2 + (10^{-6} \Sigma n_i \Delta_{d,i})T^2$				

Eksperimentalna vrijednost (pri 298 K) molarnog toplinskog kapaciteta pri konstantnom tlaku iznosi $120.55 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, a izračunata na osnovi predložene korelacije iznosi $118.54 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (relativna pogreška 1.67%).

Nehidratizirani cement i neke vrste pijeska imaju toplinski kapacitet¹¹⁻¹² $0,8 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, dok je toplinski kapacitet vode 5 puta viši i iznosi $4,2 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Toplinski kapacitet cementnog materijala koji sadrži određenu vrstu pijeska se povećava dodatkom vode¹¹⁻¹². Također, toplinski kapacitet se smanjuje s vremenom sušenja.

Brown i Javaid (1970.)¹³ daju podatke o toplinskim kapacitetima betona starosti od 6 sati do 7 dana. Toplinski kapacitet je izračunat mjerenjem toplinske difuzivnosti dinamičkom metodom, praćenjem prijelazne pojave. Uzorci su bili uobičajeni beton s udjelom cementa 300 kg/m³ i vodocementnog omjera $v/c=0.65$, te beton s agregatom bez fine granulacije jednake gustoće i $v/c=0.5$. Odredili su da se toplinski kapacitet smanjuje gotovo linearno s vremenom, od 1,15 do 0,89 kJ kg⁻¹K⁻¹ (oko 23 %) za konvencionalni beton i od 1,08 do 0,87 kJ kg⁻¹K⁻¹ (oko 20 %) za "grubi" beton. Gotovo svi istraživači u literaturi koji su proučavali promjenu toplinskog kapaciteta tijekom očvršćavanja ustanovili su smanjenje s vremenom očvršćavanja. Međutim ne dolazi do podudaranja podataka što se tiče veličine smanjenja toplinskih kapaciteta.

2.5.2. Toplinska vodljivost

Toplinske vodljivosti pojedinih faza (cement, voda i zrak) nalaze se u **Tablici 5**.

Tablica 5. Toplinske vodljivosti pojedinih faza cementne paste.

Faza	λ / W(mK) ⁻¹	Literatura
Cement i hidrati	2,8	Bouguera ¹⁴ (na zdrobljenoj cementnoj pasti)
Voda	0,6	Farouki ¹⁵
Zrak	0,025	Farouki ¹⁵

2.5.2.1 Modeliranje toplinske vodljivosti kompozita

Ne uzimajući u obzir strukturu materijala, toplinska vodljivost kompozita se može predvidjeti serijsko/paralelnim modelom (Wiener-ove granice) čija je donja granica dana izrazom

$$\lambda_T = \left(\sum_i \frac{V_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \quad (11)$$

a gornja granica iznosi

$$\lambda_{\infty} = \sum_i V_i \lambda_i \quad (12)$$

Pretpostavljajući izotropnu strukturu cementne paste prema Hashin-Shtrickman¹⁶ modelu granice toplinske vodljivosti su

$$\lambda_1 + \frac{A_1}{1 - \frac{A_1}{3\lambda_1}} \leq \lambda \leq \lambda_n + \frac{A_n}{1 - \frac{A_n}{3\lambda_n}} \quad (13)$$

gdje su $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n$ toplinske vodljivosti faza 1,2,...,n materijala. Vrijednosti A_i izračunaju se prema:

$$A_j = \sum_{i \neq j} \frac{V_i}{\frac{1}{\lambda_i - \lambda_j} + \frac{1}{3\lambda_j}} \quad (14)$$

gdje je λ_i toplinska vodljivost, a V_i volumni udio faze i .

Rad Browna i Javaida¹³ (1970.) temeljio se na mjerenju toplinske vodljivosti. Vodljivost njihovog uobičajenog betona je padala u vremenu od 6 sati do 7 dana sa 2,25 W/m K na 1,61 W/m K (oko 28 %), dok je za grubi beton vodljivost pala sa 1,47 W/m K na 1,25 W/m K (oko 15 %). Međutim ti rezultati su vjerojatno uzrokovani postupnim, istodobnim sušenjem.

The Boulder Canyon Report (Bureau of Reclamation (1940))¹⁷ je zaključio da je tip krupnog agregata čimbenik koji najviše utječe na toplinsku vodljivost. Povećanje vodocementnog omjera (povećava se poroznost) uzrokuje smanjenje toplinske vodljivosti kao što to čini i niži sadržaj vode (sušenje). Tvari dobre toplinske vodljivosti pokazuju smanjenje toplinske vodljivosti sa povećanjem temperature, srednje toplinski vodljive tvari malo mijenjaju vodljivost s promjenom temperature, a slabo toplinski vodljive tvari povećavaju vodljivost povišenjem temperature, što je prikazano u **Tablici 6**.

Tablica 6. Relativni utjecaji primarnih varijabli na toplinska svojstva cementnog materijala [Bureau of Reclamation (1940)]¹⁷

Uvjeti	Toplinska svojstva		
	Vodljivost, λ	Toplinski kapacitet, c_p	Difuzivnost, a
Mijenjan tip krupnog agregata	Promjena do 42 %	Promjena do 8 %	Promjena do 47 %
Mijenjan udio vode 4 – 8 % na masu betona	Smanjenje do 10 %	Povećanje do 12 %	Smanjenje do 16 %
Povećanje srednje temperature 10 – 65 °C	Povećanje do 12 % i smanjenje do 6 %	Povećanje do 24 %	Smanjenje do 21 %

2.5.3. Koeficijent toplinskog širenja

Weigler Karl (1974) ¹⁸ je mjerio koeficijent toplinskog širenja cementnog materijala s količinom cementa od 350 kg/m³ i $v/c=0,55$ kroz razdoblje od 8 do 24 sata nakon priprave. Izračunata vrijednost toplinskog širenja pripremljenog morta, na temelju vrijednosti koeficijenta toplinskog širenja konstituenata cementnog materijala i sastava, iznosi približno $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Nakon 8-24 h od priprave izmjereni koeficijent toplinskog širenja iznosi $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Pokazalo se da se koeficijent toplinskog širenja smanjuje s vremenom očvršćivanja (Weigler Karl (1974)) ¹⁸.

Prema istraživanju Emanuela Hulsey (1977) ¹⁹, koeficijent toplinskog širenja za gotovi beton ovisi o volumnom udjelu njegovih sastojaka. Najmanji je za mokri beton, malo veći za djelomično suhi, a najveći za suhi beton. Kako je koeficijent toplinskog širenja pijeska manji od onog za cementnu pastu, koeficijent toplinskog širenja betona raste s povećanjem udjela cementa.

2.6. Metode određivanja toplinske vodljivosti

2.6.1 Metode u ustaljenom stanju

Metode za određivanje toplinske vodljivosti u ustaljenom stanju²⁰ temelje se na primjeni Fourier-ovog zakona prijenosa topline:

$$Q = \lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x} \cdot t \quad (15)$$

gdje je:

- Q = količina topline, J
- λ = toplinska vodljivost, W/m K
- A = poprečni presjek, m²
- ΔT = temperaturna razlika, K
- Δx = debljina, m
- t = vrijeme, s

Metoda "zaštićene vruće ploče"

Metoda "zaštićene vruće ploče" (eng. *guarded hot plate*) najreprezentativnija je i najčešće rabljena metoda za mjerenje koeficijenta toplinske vodljivosti slabo vodljivih materijala, $\lambda < 1$ W/m K (Mohsenin, 1980)²¹. Koristi se za suhe homogene uzorke koji su smješteni između izvora topline i ponora topline. Vruća ploča okružena je toplinskim štitom od kojeg je u potpunosti ili djelomično odvojena. Ovo je nužno zbog održavanja jednodimenzionalnosti toka topline, štitom se smanjuju gubici topline s grijala i uzorka u radijalnom smjeru. Uspostavljanjem stabilnih temperatura ploča izvora topline i ponora topline postignuto je ustaljeno stanje. Toplinska vodljivost se računa na temelju poznate količine topline Q , temperaturne razlike kroz uzorak ΔT , i dimenzija uzorka prema jednadžbi (15). Zbog dugotrajnog postizanja ustaljenog stanja metoda nije prikladna za materijale koji sadrže vlagu.

2.6.2. Metode s radijalnim tokom topline

Metode s radijalnim tokom topline pokazale su se vrlo uspješnim u određivanju koeficijenta toplinske vodljivosti čvrstih praškastih i zrnatih materijala. Uzorak je u obliku valjka s rupom u kojoj je smješteno središnje grijalo pri čemu je tok topline usmjeren prema središtu uzorka. Nakon postizanja ustaljenog stanja toplinska vodljivost se računa na temelju poznatog izvora topline Q , temperaturne razlike kroz uzorak ΔT , i dimenzija uzorka prema (15).

2.6.2.1. Dinamičke metode

Dinamičke metode temelje se na analizi odziva prijelaznih pojava prijenosa topline. Prednosti dinamičke metode u odnosu na metode u ustaljenom stanju su kraće vrijeme mjerenja, i mogućnost određivanja toplinske vodljivosti materijala koji sadrže vlagu. Osim određivanja toplinske vodljivosti, dinamičkim metodama određuje se i toplinska difuzivnost, ali sa smanjenom točnošću od metoda u ustaljenom stanju sa suhim materijalima (Mohsenin, 1980)²¹.

Fitch-ova Metoda

Fitch-ova metoda se primjenjuje za uzorke malih dimenzija i nije primjenjiva za određivanje toplinske vodljivosti na visokim temperaturama. Kao izvor topline koristi se toplinski izolirana posuda konstantne temperature. Dobro vodljivo dno posude prisloni se na uzorak i služi kao plošni izvor topline. Početna temperatura uzorka jednaka je temperaturi ponora topline. Ponor topline je bakreni blok izoliran sa svih strana osim one okrenute prema posudi. Posuda čija je temperatura oko 20 °C viša od uzorka dovede se u doticaj s uzorkom. Temperatura bakrenog bloka i posude mjeri se pomoću termoparova. Model pretpostavlja linearni temperaturni profil, zanemarivu akumulaciju topline u uzorku i zanemariv kontaktni otpor između bloka i posude:

$$\ln\left(\frac{T_0 - T_\infty}{T - T_\infty}\right) = \frac{\lambda A}{l m_{Cu} c_{Cu}} t \quad (16)$$

gdje je: A = površina prijenosa topline, m²
 λ = toplinska vodljivost uzorka, W/m K
 l = debljina uzorka, m
 m_{Cu} = masa bakrenog bloka, kg
 c_{Cu} = toplinski kapacitet bakra, J/kg K
 t = vrijeme, s
 T = temperature bakrenog bloka, °C
 T_0 = početna temperatura, °C
 T_∞ = temperatura dna posude, °C

Toplinska vodljivost izračuna se iz nagiba linearnog dijela grafa logaritma bezdimenzijske temperature u ovisnosti o vremenu.

Metoda vruće žice

Metoda vruće žice²²⁻²⁷ pokriva određivanje toplinskih svojstava krutina, prašaka i fluida u temperaturnom području od kriogenih temperatura do oko 1800 K. Specifični toplinski kapacitet i toplinska difuzivnost se mogu također mjeriti, ali sa manjom preciznošću. Moguće su tri osnovne izvedbe: poprečne žice (engl. *Cross wire*), otpornička žica (engl. *Resistive wire*) i paralelne žice (engl. *Parallel wire*), Metoda je primjenjiva za izotropne i anizotropne materijale.

Sažetak metode

Metoda „vruće žice“ (engl. Hot-wire) temelji se na zagrijavanju pogodne žice poznatom konstantnom snagom, te na mjerenju porasta temperature žice ili okolnog materijala. Na osnovi izmjerenih podataka, parova točaka: vrijeme; temperatura, prema poznatom modelu, određuje se toplinska vodljivost i toplinska difuzivnost materijala, te uz poznatu gustoću izračuna se i njegov toplinski kapacitet. Metoda je dinamička, te je mjerenje moguće ponavljati i dobiti vremensku ovisnost toplinskih svojstava istraživanog materijala. Mjerenja su izvedena sa već napravljenim uređajem za mjerenje toplinske vodljivosti materijala koji radi na principu mjerenja vrućom žicom koja istodobno služi i kao grijalo konstantne snage i kao temperaturno osjetilo. Dinamička metoda mjerenja toplinske vodljivosti odabrana je zbog mogućnosti izvedbe više mjerenja na samom cementnom materijalu tijekom očvršćavanja što nije moguće pratiti metodama u ustaljenom stanju. Izvedba Hot-wire uređaja s jednom žicom odabrana je stoga što druge izvedbe zahtijevaju točno poznavanje udaljenosti temperaturnog osjetila od grijala, što u slučaju terenske primjene gotovo i nije moguće postići. Toplinski tok se stvara u određenom vremenskom intervalu kroz dugu tanku uniformnu žicu (jednakih svojstava) smještenu u kalup. Temperaturni odziv se određuje mjerenjem promjene otpora žice ili temperaturnim osjetilom. Odziv se analizira u podudarnosti sa modelom koji odgovara određenoj jednadžbi dobivenoj rješenjem parcijalnih diferencijalnih jednadžbi uzimajući u obzir granične i početne uvjete koji se odnose na uvjete eksperimenta.

Metoda vruće žice se temelji na analitičkom rješavanju izraza koji opisuje vođenje topline u cilindričnim koordinatama. Model predstavlja žica neznatne toplinske mase kao izvor topline vrlo malog radijusa $r \rightarrow 0$ i velike duljine $l \rightarrow \infty$ koja je u potpunosti umetnuta u neograničeni materijal bez toplinskog kontaktnog otpora, početne uniformne temperature T_0 . Pretpostavljena je homogenost i izotropnost istraživanog materijala sa nepromjenjivim toplinskim svojstvima α i λ . Žica djeluje kao izvor topline konstantne snage, oslobađajući toplinu po cijeloj duljini. Sva stvorena toplina trenutno prelazi na materijal kroz koji se daljnjim vođenjem u cijelosti prenosi. Promjena temperature u materijala na određenoj udaljenosti, r/m , od izvora dana je sljedećim izrazom:

$$\Delta T(r, t)_{t=0}^{t=t} = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[-E_i \left(-\frac{r^2}{4\alpha t} \right) \right] - 0 \quad (17)$$

Ovdje, $-E_i(x)$ predstavlja eksponencijalni integral: $Ei(-z) = \gamma + \ln z + z - \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} - \frac{z^4}{4!} + \dots$

Važnost i primjena

Metoda je primjenjiva za različite homogene i nehomogene materijale i može se koristiti za određivanje anizotropije materijala. Potrebne dimenzije uzoraka za mjerenje ovom metodom su često znatno veće od dimenzija uzoraka gdje se koriste neke druge prijelazne kontaktne tehnike. Materijali se mogu proučavati pri različitim temperaturama i uvjetima okolne atmosfere.

3.0. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

Uređaj i metoda mjerenja toplinske vodljivosti električki slabo vodljivih materijala vrednovani su na dva referentna materijala, **Tablica 7**. Prema literaturnim navodima kao referentni materijali poznatih toplinskih svojstava odabrani su kvarcni pijesak visoke čistoće (sferičnih čestica uniformne granulacije 1mm) te destilirana voda gelirana agar-agarom.

Tablica 7. Plan eksperimenta za vrednovanje uređaja i metode mjerenja toplinske vodljivosti električki slabo vodljivih materijala.

Referentni materijal	Mjerenje λ , $T / ^\circ\text{C}$
Voda gelirana agar-agarom (1,5% mas.)	26,0
	24,0
	21,0
	18,0
Kvarcni pijesak (sferičnih čestica uniformne granulacije 1mm)	26,0
	28,0
	29,5

Mjerena su toplinska svojstva aluminatnog cementa tijekom hidratacije pri 25 i 65°C. Proizvođač aluminatnog cementa Istra 40 uporabljenog pri istraživanju je Istra Cement d.d. iz Pule. Za hidrataciju cementa korištena je demineralizirana voda. Plan eksperimenta je prikazan u **Tablici 8**.

Tablica 8. Plan eksperimenta mjerenja toplinske vodljivosti tijekom hidratacije aluminatnog cementa (ISTRA 40).

Hidratacija $T / ^\circ\text{C}$	Vrijeme hidratacije, t / h	Ciljani (glavni) hidrat	v/c	Mjerenje λ , $T / ^\circ\text{C}$	Dostupnost vode iz kupelji
25,0	< 2	Pasta	0,4	25,0	NE (čepovi izolirani)
25,0	18	$\text{C}_2\text{AH}_8 + \text{AH}_3$	0,4	25,0	
				27,5	
				30,0	
65,0	18 + 8 (konverzija)	$\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{AH}_3$	0,4	20,0	DA (bez čepova)
				22,5	
				25,0	
				25,0	
				27,5	
				30,0	

3.2. Termostatiranje uzoraka tijekom hidratacije

Hidratacija uzoraka se odvijala u termostatu, gdje je temperatura održavana $\pm 0,02^\circ\text{C}$.

3.3. Mjerenje toplinskih svojstava metodom vruće žice

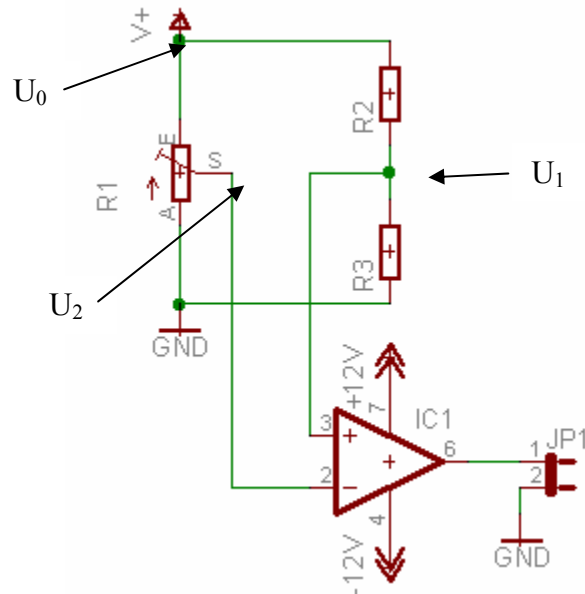
Za kalup je korišten plastični valjak polumjera $r = 23,5$ mm duljine 300 mm, **Slika 3**. U kalupu su postavljena 3 termopara tipa K (NiCr-AlCr) na polovini cilindra, na različite radijuse i jedan na nutarnju stjenku plašta. Kao materijal vruće žice uporabljen je Pt žica (99,99+%Aldrich) promjera $76\ \mu\text{m}$ i duljine 176 mm smještena u središte kalupa pomoću okvira. Okvir osigurava napetost Pt žice, a sastoji se od po 5 rednih stezaljka na krajevima kalupa te dvije navojne šipke tik uz plašt cilindra.

1,4 kg paste zamiješane u plastičnoj posudi puni se do vrha u kalup, koji se izolira na rubovima i uroni u termostat. Temperatura uzoraka tijekom hidratacije mjerena je termoparom K-tipa uređajem PICO Logger koji je povezan s računalom na kojem se zapisuje i prati pomoću programa PicoLog for Windows u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Mjerenja i akvizicija podataka vruće žice izvršena su uređajem kućne izrade (opisan u poglavlju 3.3.2)



Slika 3. Eksperimentalni postav mjerenja toplinske difuzivnosti materijala.

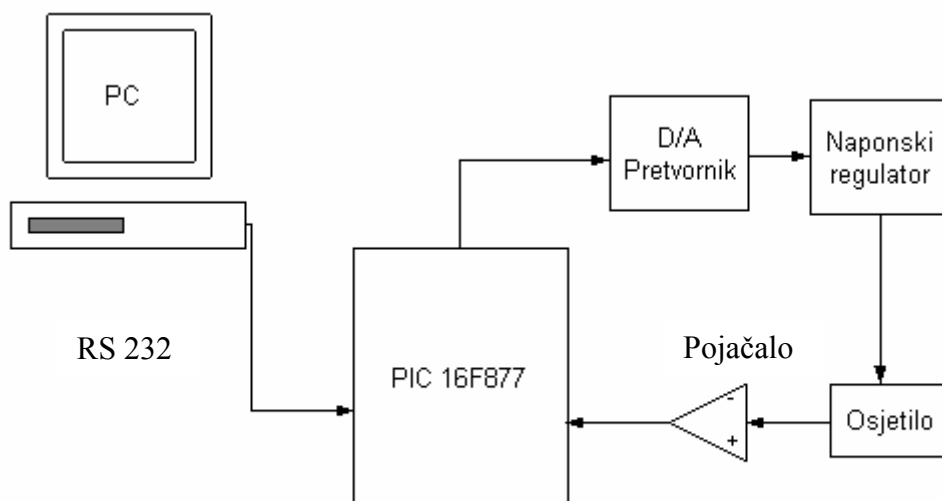
3.3.1. Teorijska osnova rada uređaja



Slika 4. Principijelna shema uređaja

Slika 4. predstavlja Wheatstoneov most kod kojeg je jedna strujna grana na kojoj se nalazi potencijometar unutar samog uređaja, dok drugu granu čine R_2 koji je vruća žica i fiksni žičani otpornik smješteni izvan uređaja. Mjerenje se svodi na mjerenje razlike potencijala U_1 i U_2 .

3.3.2. Opis elektroničkog dijela uređaja



Slika 5. Blok shema uređaja

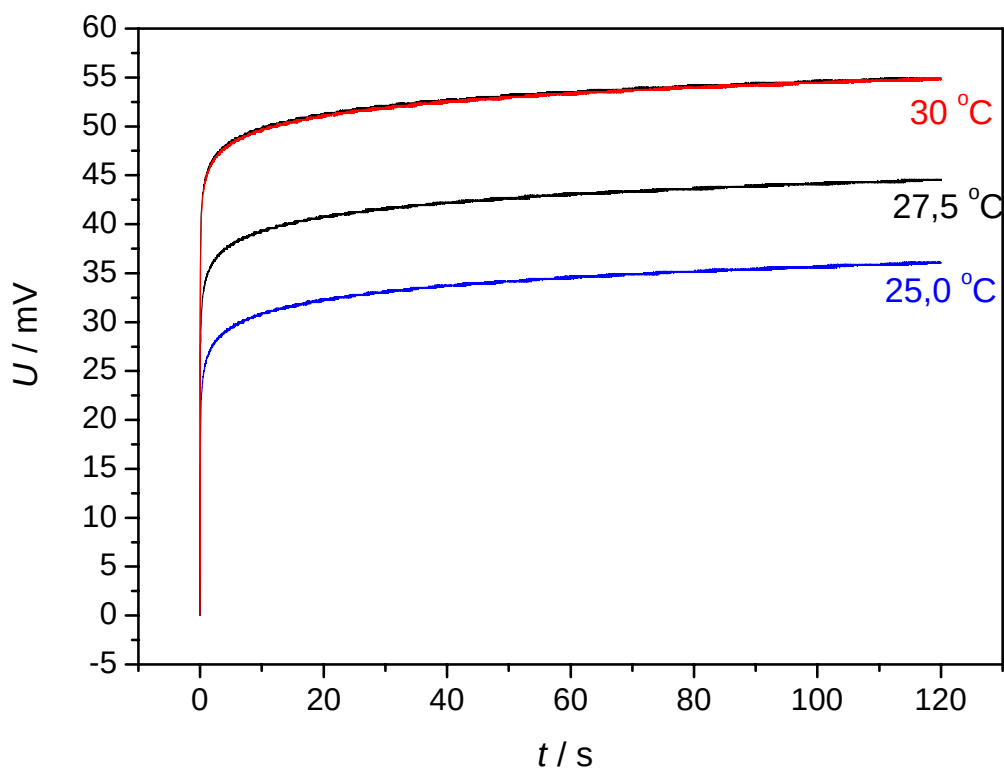
Samo srce uređaja čini Microchipov mikrokontroler PIC 16F877 opskrbljen 8 kanalnim 10 bitnim A/D pretvaračem i elektronički riješenim RS232 protokolom. Cijelokupno upravljanje uređajem obavlja program na osobnom računalu putem serijske komunikacije sa mikrokontrolerom. Komunikacija se obavlja posebno razrađenim protokolom kako bi se mogla iskoristiti puna brzina prijenosa podataka.

Program za upravljanje uređajem napisan je u programskom jeziku Delphi 5, standardnim objektnim programiranjem za operativni sustav Windows 95/98/Me/XP uz grafičko sučelje. Izrađen je i program za manipulaciju datotekama mjerenja i grafički prikaz mjerenja, a kako bi programiranje upravljanja bilo što lakše izrađen je i program za simulaciju elektroničkog dijela- VirtualHotWire. Što se tiče programa na mikrokontroleru, on je izrađen u Microchipovom MPLab-u, upotrebom assamblera odnosno direktno RISC sustava instrukcija. Fizičko programiranje mikrokontrolera je obavljeno s ICD-2 programatorom / debuggerom. Uređaj karakterizira fleksibilnost rada ostvarena preko korisničkog sučelja, a mjerenja su ponovljiva uz vrlo dobar odnos signal/šum.

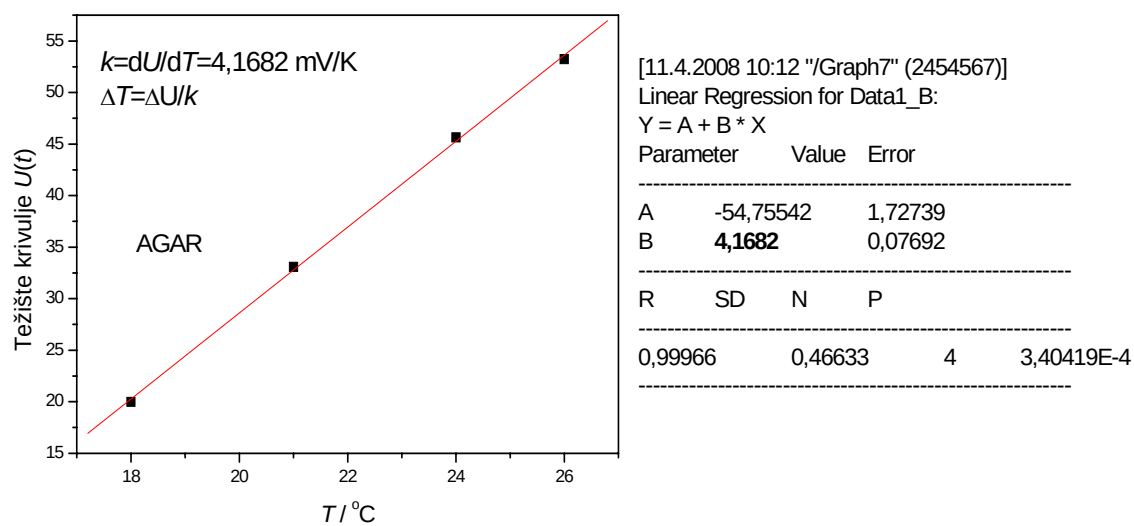
3.3.3. Princip rada

Postavljeni napon uzrokuje grijanje vruće žice i promjenu njenog otpora, a posljedično i promjenu napona na jednom od ulaza operacijskog pojačala čiji je drugi ulaz spojen na referentni napon, čija se vrijednost postavlja na samom uređaju na početku mjerenja. Razvijenom metodom baždarenja je mjereni napon povezan s razlikom temperature tako da se mjerenje izvodi pri različitim temperaturama kupelji. Baždarenje obavljeno na ovakav način tretira uređaj kao "crnu kutiju" ne ulazeći u analizu niti sklopovlja (premda su naponske razine jasno definirane u apsolutnim mjerilima) niti osjetila. Kao referentni materijali odabrani su: kvarcni pijesak visoke čistoće sferičnih čestica uniformne granulacije 1mm te agar-agar gel.

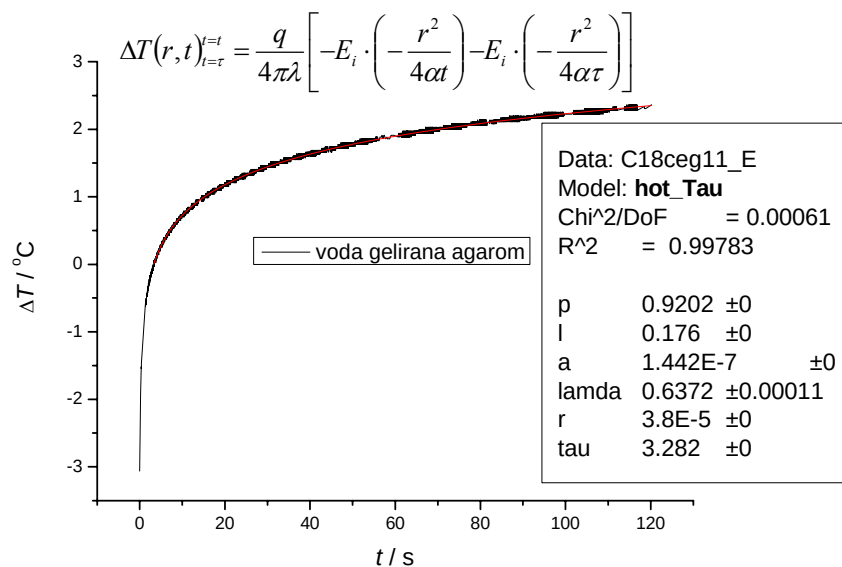
4.0. Rezultati



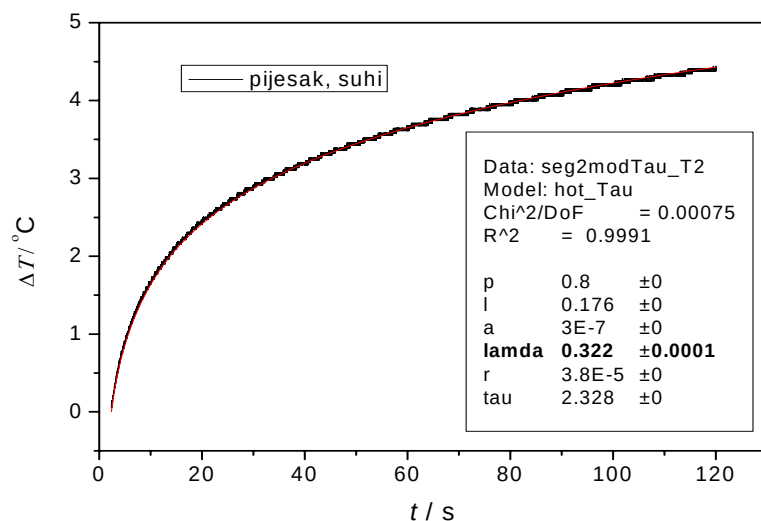
Slika 6. Primjer usporedbe odziva pri različitoj temperaturi kupelji.



Slika 7. Primjer baždarnog pravca ovisnosti napona (težišta krivulje $U(t)$) o temperaturi.



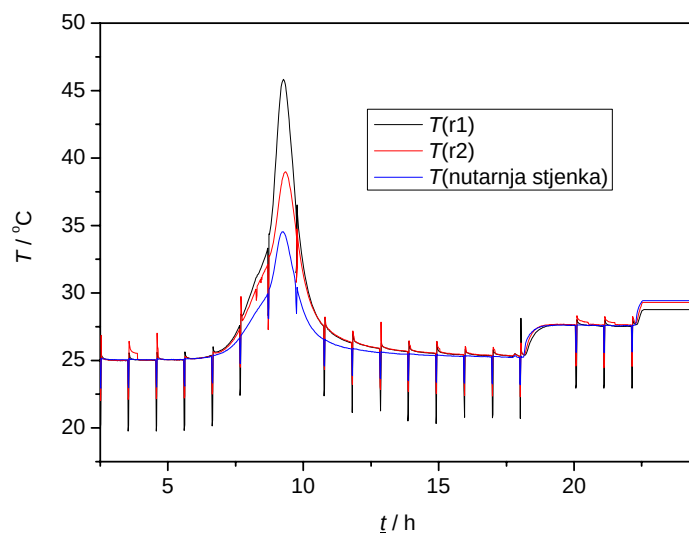
Slika 8. Rezultat ugađanja toplinske vodljivosti vode gelirane agar-agarom prema modelu (18).



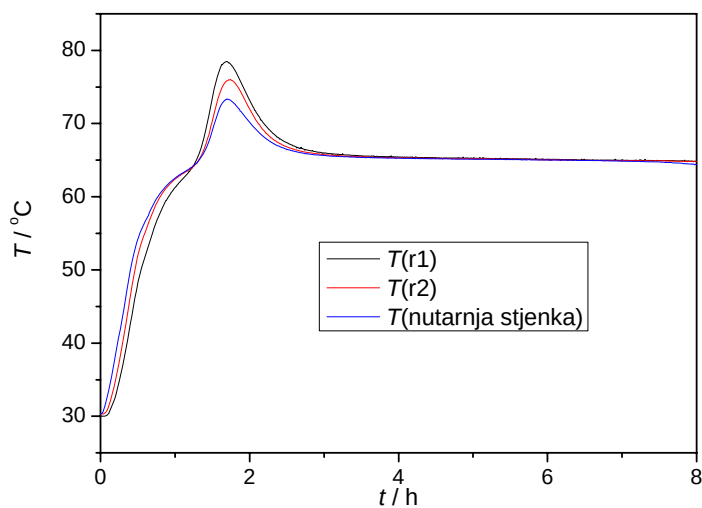
Slika 9. Rezultat ugađanja toplinske vodljivosti suhog pijeska prema modelu (18) .

Tablica 9. Odstupanje otpora vruće žice uslijed električne vodljivosti materijala.

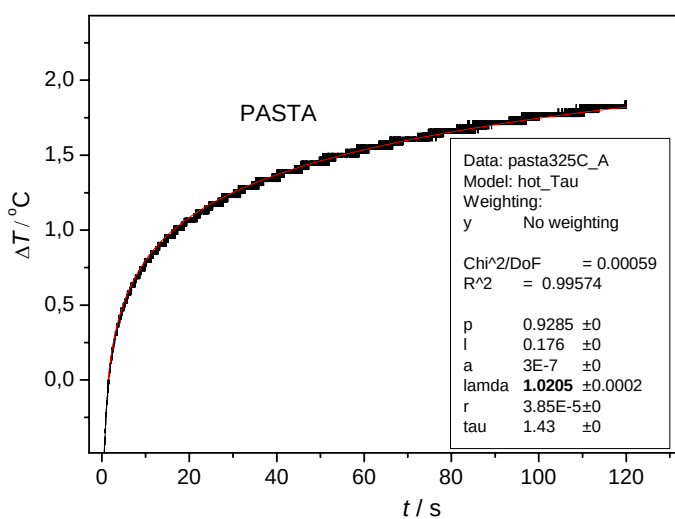
Materijal	$\kappa / \mu\text{Scm}^{-1}$	$R_{\text{uzorka}} = \rho l / S / \text{k}\Omega$	$R_{\text{uk}} = 1 / (1 / R_{\text{uzorka}} + 1 / R_{\text{Pt}}) / \Omega$	R_{Pt} / Ω	Odstupanje, $\varepsilon = (R_{\text{uk}} - R_{\text{Pt}}) / R_{\text{uk}} / \%$
Gelirana voda	185	8,3	6,9941	7,0	0,08
Cementna pasta $v/c=0,4$	1287	1,2	6,9594	7,0	0,58



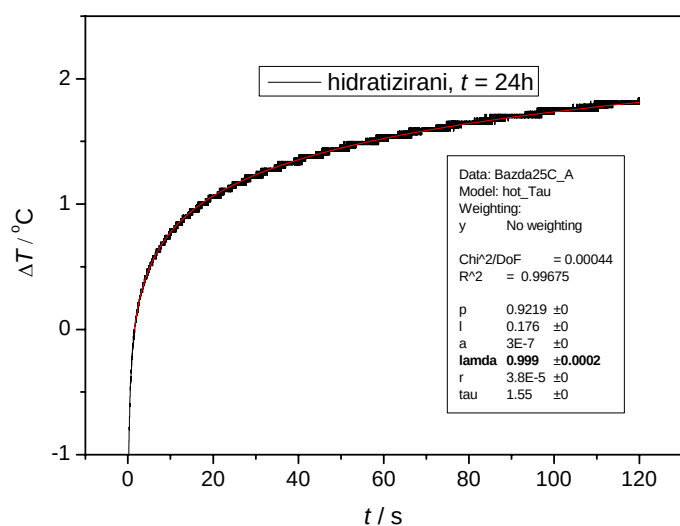
Slika 10. Praćenje hidratacije cementa mjerenjem temperature materijala.



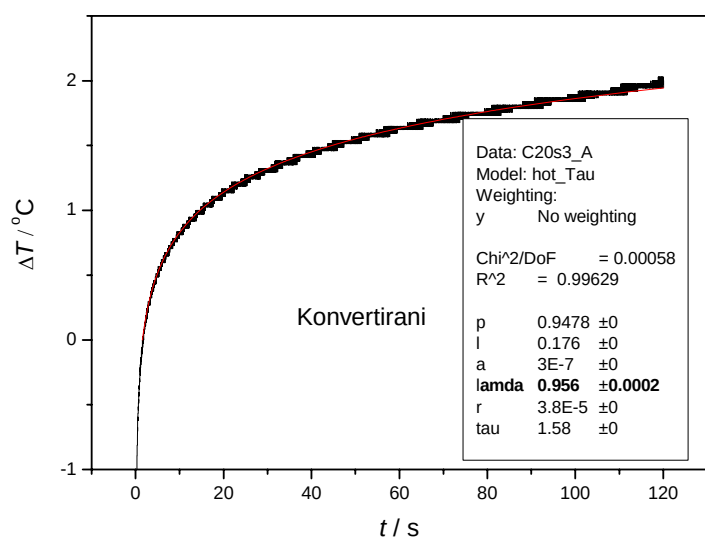
Slika 11. Praćenje konverzije cementa mjerenjem temperature materijala.



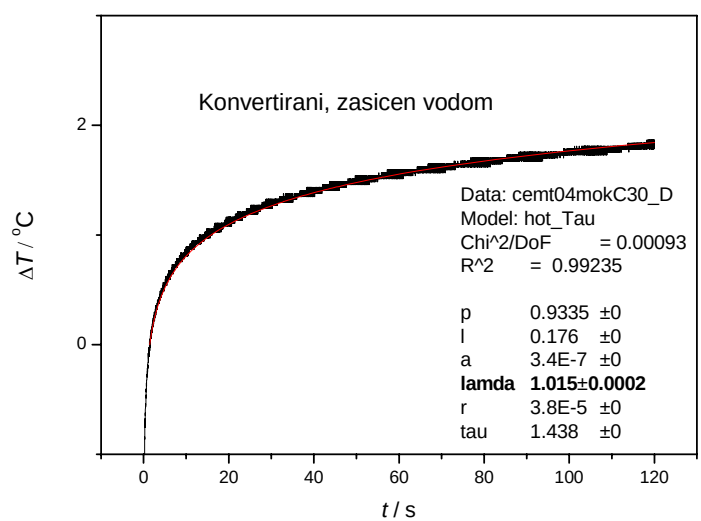
Slika 12. Rezultat ugađanja toplinske vodljivosti cementne paste prema modelu (18).



Slika 13. Rezultat ugađanja toplinske vodljivosti hidratiziranog cementa prema modelu (18).



a)



b)

Slika 14. Rezultat ugađanja toplinske vodljivosti konvertiranog cementa prema modelu (18):
a) izoliran od vanjske vode b) zasićen vodom.

5.0. Rasprava

Dinamička metoda mjerenja toplinske vodljivosti cementnog materijala odabrana je zbog mogućnosti izvedbe više mjerenja na istom materijalu tijekom očvršćavanja. Za takva brza mjerenja nije moguće uporabiti metode u ustaljenom stanju. Konkretna izvedba mjerenja metodom vruće žice koristi samo jednu žicu koja istodobno služi i kao grijalo konstantne snage i kao mjerno osjetilo temperature. Druge izvedbe metode vruće žice zahtijevaju točno poznavanje udaljenosti temperaturnog osjetila od grijala što znatno otežava mjerenje te utječe na točnost rezultata. Nadalje, u slučaju terenske primjene potrebnu točnost pozicioniranja gotovo i nije moguće postići. Korišten je uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti materijala izveden na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale. Uređaj radi na principu mjerenja vrućom žicom koja istodobno služi i kao grijalo konstantne snage i kao temperaturno osjetilo.

5.1. Baždarenje

Kako za određivanje toplinskih svojstava dinamičkim metodama nije presudno precizno poznavanje apsolutne temperature već samo poznavanje promjene temperature, ΔT , moguće je mjereni napon povezati s razlikom temperature tako da se mjerenje izvodi na barem tri različite temperature bez promjene bilo koje druge veličine. Primjer usporedbe odziva pri različitoj temperaturi kupelji dat je na **Slici 6**. Usporedba preko visina krivulja nije precizna jer obuhvaća vrlo mali broj točaka no usporedba površine ispod krivulja je izvrsne preciznosti. Primjer baždarnog pravca ovisnosti napona (težišta krivulje $U(t)$) o temperaturi prikazan je na **Slici 7**. Ustanovljena je linearna ovisnost baždarnog temperaturnog koeficijenta o temperaturi. Razvijenom metodom baždarenja je mjereni napon povezan s razlikom temperature tako da se svako mjerenje izvodi pri barem tri različite temperature kupelji. Analizom ovisnosti promjene mjerenih naponskih signala pri raznim temperaturama kupelji, tijekom baždarenja, riješena je poteškoća određivanja niza utjecajnih čimbenika koji bi pojedinačnim mjernim nesigurnostima mogli doprinjeti velikoj ukupnoj pogrešci mjerenja. Baždarenje obavljano na ovakav način tretira uređaj kao "crnu kutiju" ne ulazeći u analizu niti sklopovlja (premda su naponske razine jasno definirane u apsolutnim mjerilima) niti osjetila. Ovakva metoda zahtijeva precizno mjerenje temperature koje je izvedeno pomoću osjetila Pt100 (točnost osjetila $\pm 0,03$ °C, rezolucija PicoLog 0,001°C) uz vrijeme stabilizacije temperature između mjerenja od najmanje 1h. Preciznost termostatisiranja je $\pm 0,02$ °C.

Stoga uređaj karakterizira fleksibilnost rada ostvarena preko korisničkog sučelja, a mjerenja su ponovljiva uz vrlo dobar odnos signal/šum.

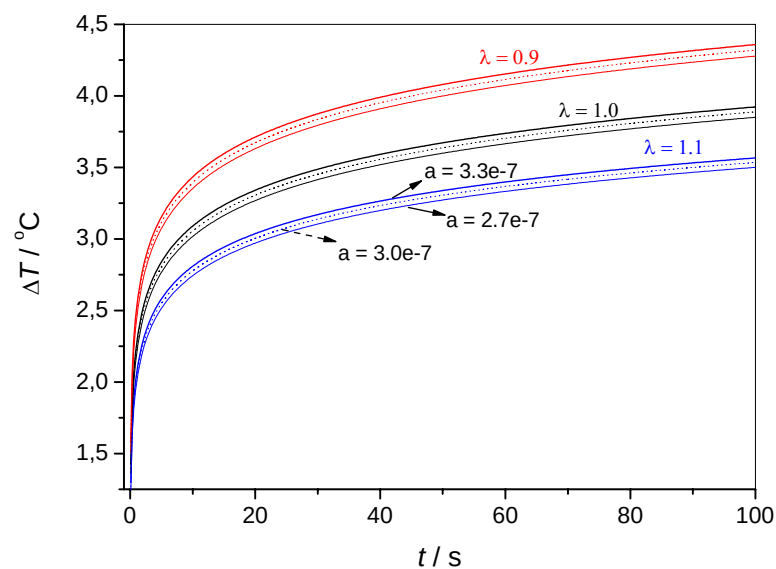
5.2. Referentni materijali

Rezultati mjerenja odnosno izmjerena ovisnost temperature vruće žice o trajanju pulsa grijanja obrađuje se matematičkim modelom, tj. rješenjem jednadžbe vođenja topline (jednadžba 17). Uvjeti izvedbe eksperimenta neizbježno odstupaju od pretpostavljenih uvjeta pri izvođenju matematičkog modela (jednadžba 17). Odstupanja od idealiziranog modela mogu se svrstati u unutrašnja i vanjska. Unutrašnja odstupanja posljedica su uporabe žice konačne duljine, promjera i toplinskog kapaciteta, a uklanjaju se odbacivanjem početnog vremenskog razdoblja odziva koji ovisi o svojstvima žice. Vanjska odstupanja nastaju zbog konačnih dimenzija ispitivanog uzorka, a uklanjaju se odabirom maksimalnog vremena trajanja pulsa grijanja žice tijekom kojeg je utjecaj vanjskih granica materijala na odziv neznatan. Taj vremenski prozor određuje reprezentativni odziv ispitivanog materijala, a određen je numeričkom simulacijom uz pretpostavljenu maksimanu sustavnu pogrešku od 0,1 %. Za rješavanje sustava parcijalnih diferencijalnih jednadžbi vođenja topline istraživnog procesa korišten je MATLAB, a numerički je istražena i osjetljivost parametara modela na točnost procjene toplinske vodljivosti materijala.

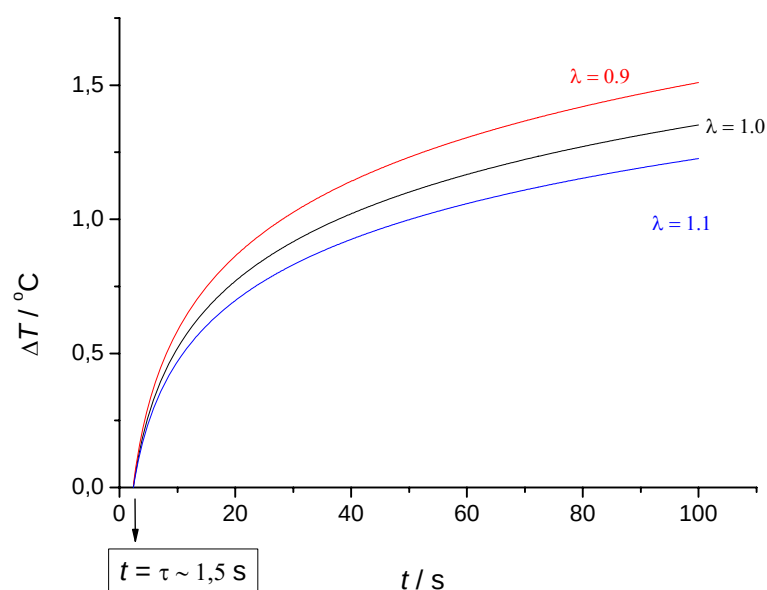
Nadalje, kako je osjetljivost odziva na početku pulsa vrlo velika; **Slika 15**, akvizicija podataka svakih 15 ms nije dovoljna za precizno određivanje referentne (početne) vrijednosti odziva. Radi toga je primjenjen model koji opisuje promjenu temperature žice nakon stanovitog vremena $t = \tau$:

$$\Delta T(r, t)_{t=\tau} = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[-E_i \cdot \left(-\frac{r^2}{4\alpha\tau} \right) - E_i \cdot \left(-\frac{r^2}{4\alpha\tau} \right) \right] \quad (18)$$

Određivanjem tog vremena τ traži se optimum točnijeg određivanja početne vrijednosti odziva i što veće ukupne promjene temperature, **Slika 16**. Za odabranu geometriju i svojstva ispitivanog materijala određena je vrijednost $\tau \sim 1,5$ s.



Slika 15. Simulacija osjetljivosti parametara uz 10 % promjenu vrijednosti parametara α i λ .



Slika 16. Prikaz optimalnog temperaturnog odziva nakon 1,5 s za različite toplinske vodljivosti.

Na **Slikama 8. i 9.** dat je rezultat ugađanja toplinske vodljivosti referentnih materijala prema modelu (17). Rezultati vrednovanja na referentnim materijalima pokazali su zadovoljavajuće odstupanje od 3%, što se nalazi unutar granica literaturno citirane točnosti mjerenja toplinske vodljivosti sličnim uređajima koja iznosi do 5 %.

5.3. Električna vodljivost materijala

Odstupanje otpora vruće žice uslijed električne vodljivosti materijala prikazano je u **Tablici 9**. Specifična vodljivost gelirane vode i cementne paste izmjerena je konduktometrom. Na temelju izmjerene električne vodljivosti agar-agar gela i cementne paste određen je otpor ispitivanog materijala u definiranoj geometriji, **Tablica 9**, te je utvrđeno sustavno odstupanje manje od 0,58 %. Dakle, odabranom geometrijom materijala i parametrima razvijenog uređaja moguće je mjerenje toplinske vodljivosti cementne paste.

5.4. Hidratacija aluminatnog cementa

Na **Slici 10**, prikazano je praćenje hidratacije cementa u kalupu mjerenjem temperature materijala. Temperatura kupelji je iznosila 25°C. Maksimalni porast temperature na unutrašnjoj stijenci iznosi 10 °C, $T(\text{unutarnja stijenka})$. Maksimalni porast temperature u središtu kalupa $T(r_1 \sim 0)$ iznosi do 20 °C.

Na **Slici 11**, prikazano je praćenje konverzije cementa u kalupu mjerenjem temperature materijala. Temperatura kupelji je iznosila 65°C. Maksimalni porast temperature na unutrašnjoj stijenci iznosi 8°C, $T(\text{unutarnja stijenka}, r=23,5 \text{ mm})$. Maksimalni porast temperature u središtu kalupa $T(r_1 \sim 0)$ iznosi do 13 °C. Uočljivi egzotermni efekt govori o nastupanju značajne konverzije materijala prema reakcijama (5, 6 i 4).

5.4.1. Model volumnih promjena

Kompozitni materijal kao što je cementni materijal primjer je ne samo višefaznog materijala (čvrsta i kapljevita faza) nego i vremenski promjenjivog materijala zbog kemijskih reakcija koje se odvijaju tijekom hidratacije. Mikrostruktura materijala se mijenja na dva načina: stvaranjem unutarnje poroznosti (u izoliranim uvjetima ispunjene zrakom) kao posljedica manjeg volumena produkata hidratacije od zbroja volumena cementa i vode ($v_{hidr} < v_{cem} + v_H$ kemijsko skupljanje), te trošenjem vode kemijskom reakcijom.

Izveden je model promjena volumnih udjela reaktanata i produkata pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa. Pretpostavljeno je da se aluminatni cement sastoji od CA kao hidratno aktivne faze te preostalih mineralnih faza koje ne reagiraju s vodom.

U model je potrebno unijeti maseni udio reaktivne faze, $w(CA)$, gustoće reaktanata i produkata, v/c omjer, stehiometrijske koeficijente i molarne mase prema reakcijama hidratacije (1–3).

Volumni udio CA i inerta u ovisnosti o dosegu reakcije hidratacije CA iznosi:

$$\varphi_{CA+inert} = \frac{V_{CA} + V_{inert}}{\sum_i V_i} - \frac{V_{CA}}{\sum_i V_i} \alpha_{CA} \quad (19)$$

Gdje je

$$\begin{aligned} V_{CA} &= \frac{M_r(CA)}{\rho_{CA}} \\ V_{inert} &= \frac{(1 - w(CA)) M_{CA}}{w(CA) \rho_{inert}} \\ \rho_{inert} &= \left(\frac{1}{(1 - w(CA)) \rho_{cem}} - \frac{w(CA)}{(1 - w(CA)) \rho_{CA}} \right)^{-1} \\ \sum_i V_i &= V_{CA} + V_{inert} + V_H \\ V_H &= \frac{v/c M_{CA}}{w(CA)} \end{aligned}$$

Volumni udio krutog (inert + CA + hidrati) u ovisnosti o dosegu reakcije hidratacije CA iznosi:

$$\varphi_{kruto} = \frac{V_{CA} + V_{inert}}{\sum_i V_i} + \frac{\sum_i \left(\frac{M_i}{\rho_i} v_i \right)_{produkata} - V_{CA}}{\sum_i V_i} \alpha_{CA} \quad (20)$$

Gdje je

- M_i - molarna masa produkta i
- v_i - stehiometrijski koeficijent produkta i
- ρ_i - gustoća produkta i

Volumni udio vode (1 – inert – CA – hidrati – zrak) u ovisnosti o dosegu reakcije hidratacije CA iznosi:

$$\varphi_H = 1 - \varphi_{kruto+zrak} \quad (21)$$

Gdje je volumni udio krutine sa nastalim slobodnim porama (ispunjene zrakom) u slučaju:

1) Ako je voda u suvišku:

$$\varphi_{kruto+zrak} = \frac{V_{CA} + V_{inert}}{\sum_i V_i} + \left(1 - \frac{V_H - M_H \nu_H - V_{CA} - V_{inert}}{\sum_i V_i} \right) \alpha_{CA} \quad (22)$$

2) Ako je voda limitirajući reaktant:

$$\varphi_{kruto+zrak} = \frac{V_{CA} + V_{inert}}{\sum_i V_i} + \frac{1 - \frac{V_{CA} + V_{inert}}{\sum_i V_i}}{\alpha_{\max \nu/c}} \alpha_{CA} \quad (23)$$

Gdje je

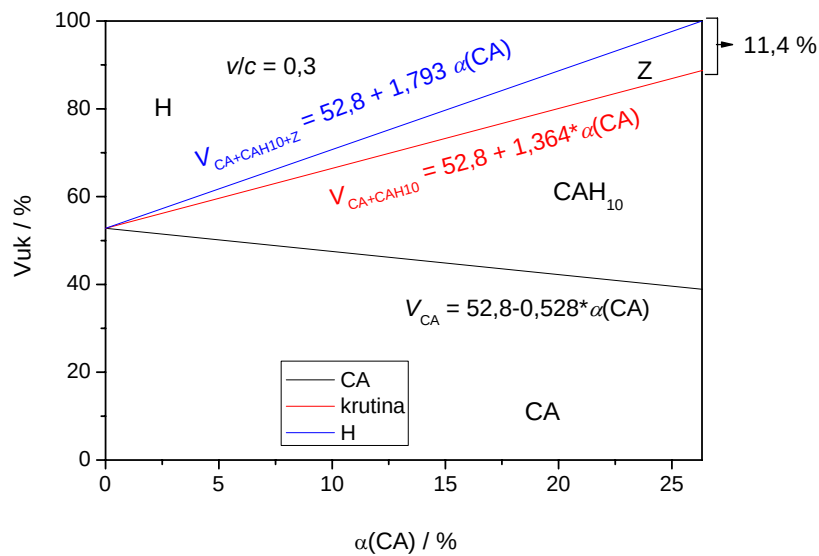
$$\alpha_{\max \nu/c} = \frac{\nu/c M_{CA}}{w(CA) M_H \nu_H} \quad (24)$$

Volumni udio (kemijskog skupljanja) nastalih slobodnih pora (ispunjene zrakom u slučaju nedostupnosti vanjske vode) iznosi:

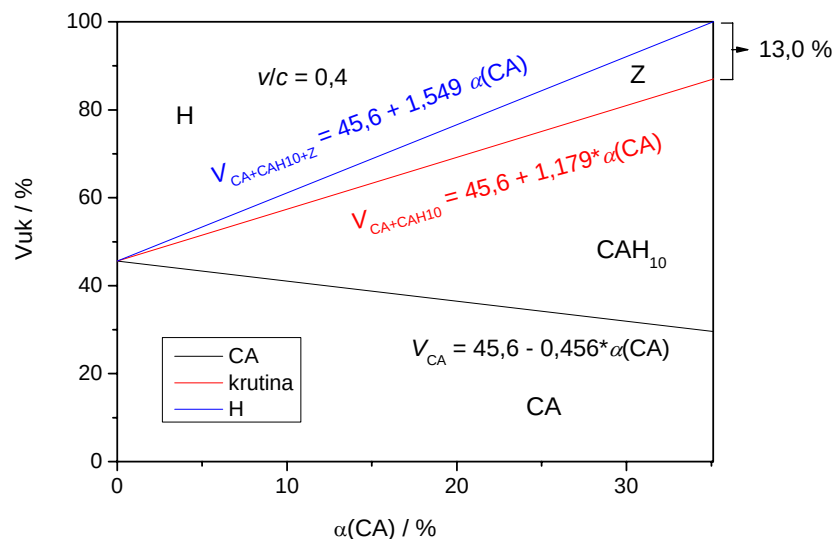
$$\varphi_{zrak} = \varphi_{kruto+zrak} - \varphi_{kruto} \quad (25)$$

Izvedenim modelima moguće je opisati volumne promjene tijekom napredovanja hidratacije uz simultane reakcije (2, 3 i 4) uz uvjet da je $\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 \leq 1$.

Volumni udjeli reaktanata i produkata za hidrataciju čistog CA prema reakciji (2) pri $\nu/c = 0,3$ i $0,4$ prikazani su na **Slikama 17 i 18**. Za $\nu/c = 0,3$ sva voda izreagira pri dosegu reakcije $\alpha(CA) = 0,3/1,1385=0,263$. Za $\nu/c = 0,4$ doseg reakcije je $\alpha(CA) = 0,4/1,1385=0,35$. Volumni udio zraka pri maksimalnom dosegu za $\nu/c = 0,3$ i $0,4$ iznosi 11,4 i 13,0 %.



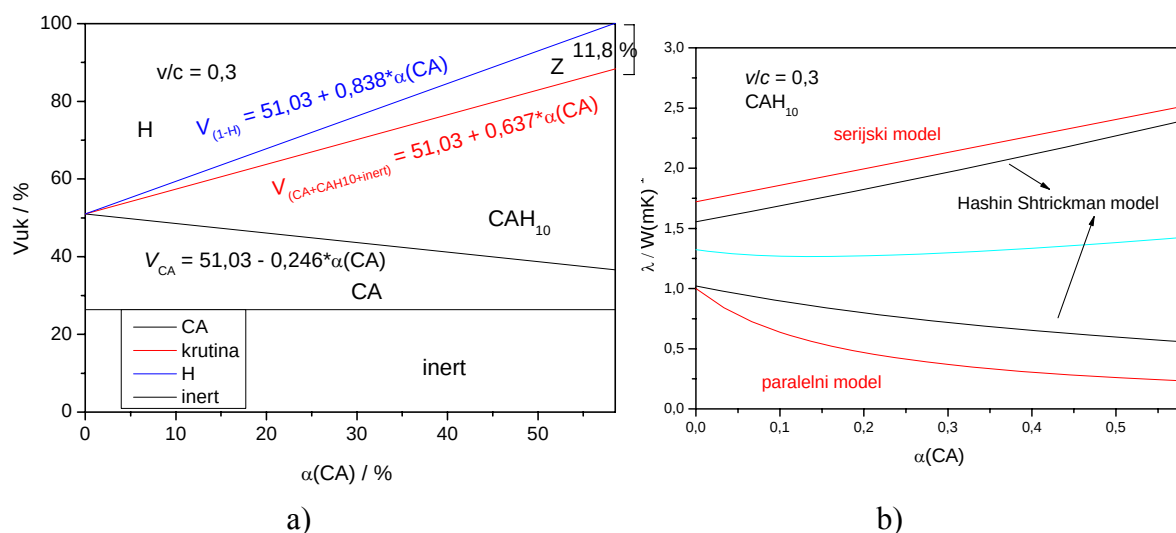
Slika 17. Volumni udjeli reaktanata i produkata prema modelu reakcije (2) pri hidrataciji CA, $v/c = 0,3$.



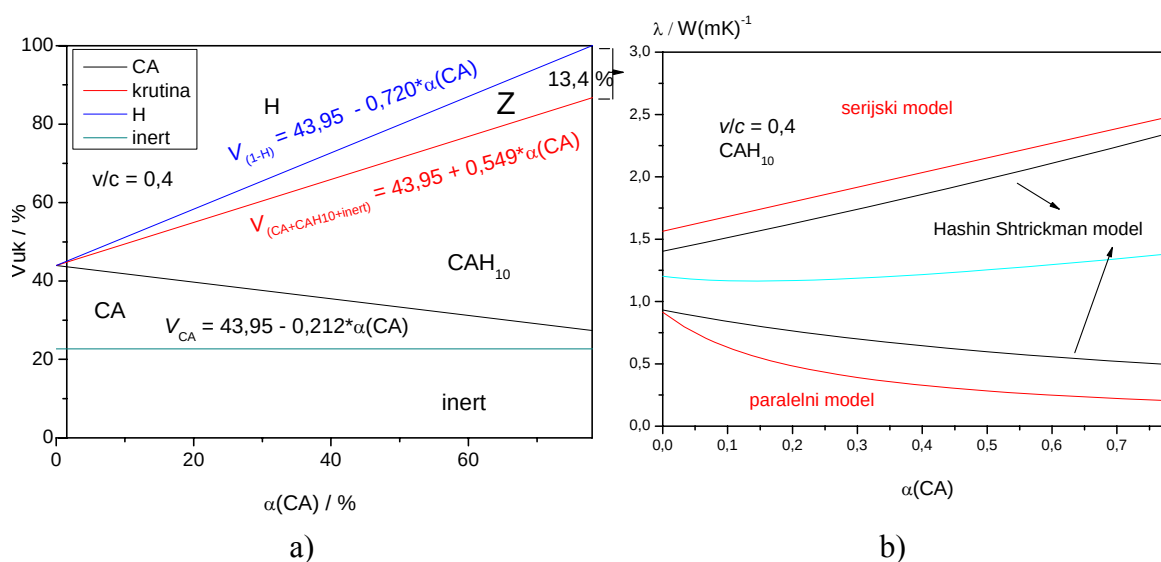
Slika 18. Volumni udjeli reaktanata i produkata prema modelu reakcije (2) pri hidrataciji CA, $v/c = 0,4$.

Na **Slikama 19a – 24a** prikazan je razvoj volumnih udjela reaktanata i produkata pri hidrataciji aluminatnog cementa ($w(\text{CA})=0,45$), $v/c = 0,3$ i $0,4$ računate prema modelu (19-25).

Za reakciju (2) i $v/c = 0,3$ sva voda izreagira pri doseg reakcije $\alpha(\text{CA}) = (0,3/1,1385)/w(\text{CA}) = 0,585$, **Slika 19a**, dok pri $v/c = 0,4$ doseg reakcije je $\alpha(\text{CA}) = (0,4/1,138)/w(\text{CA}) = 0,88$, **Slika 20a**. Tada (pri maksimalnom dosegu) volumni udio zraka za $v/c=0,3$ i $0,4$ iznosi 11,8 % i 13,3 %.

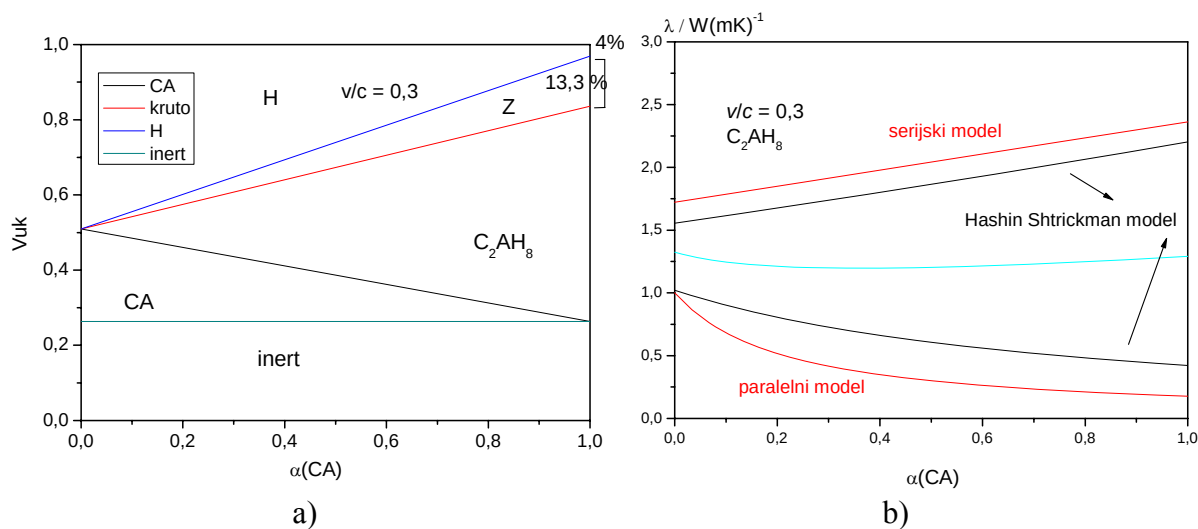


Slika 19. a) Volumni udjeli reaktanata i produkata prema modelu reakcije (2) pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa ($w(\text{CA})=0,45$), $v/c = 0,3$. b) Računske vrijednosti toplinske vodljivosti prema (11 i 12) i (13 i 14) u ovisnosti o doseg CA.

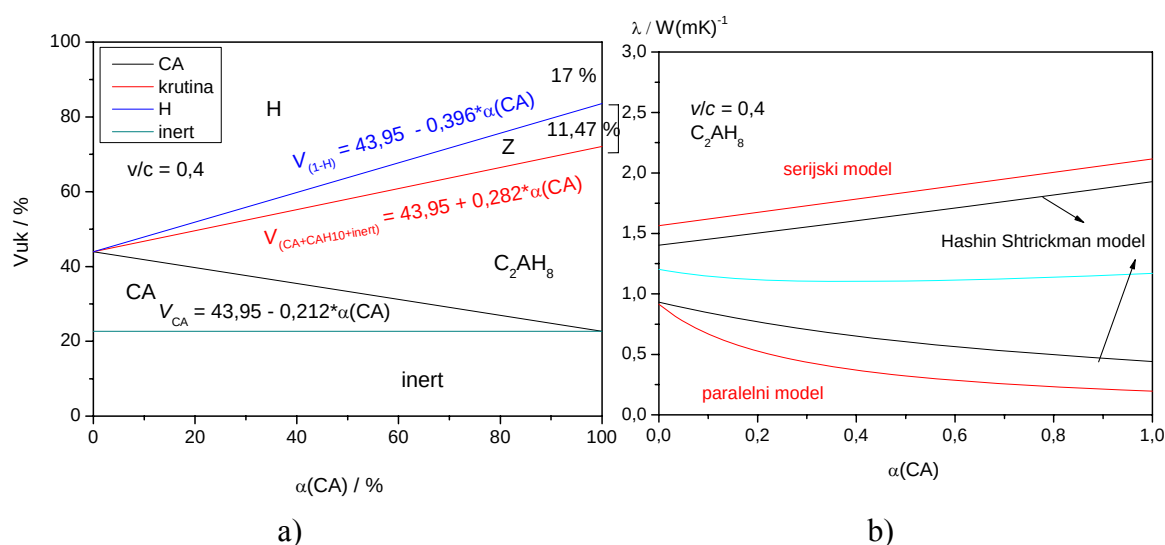


Slika 20. a) Volumni udjeli reaktanata i produkata prema modelu reakcije (2) pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa ($w(\text{CA})=0,45$), $v/c = 0,4$. b) Računske vrijednosti toplinske vodljivosti prema (11 i 12) i (13 i 14) u ovisnosti o doseg CA.

Za reakciju (3) pri $v/c = 0,3$ suvišak vode iznosi 4 vol.% a volumen kemijskog skupljanja 13,3 %, **Slika 21a**, a za $v/c = 0,4$ suvišak vode je 17 vol. %, a volumen kemijskog skupljanja je 11,47 %, **Slika 22a**.

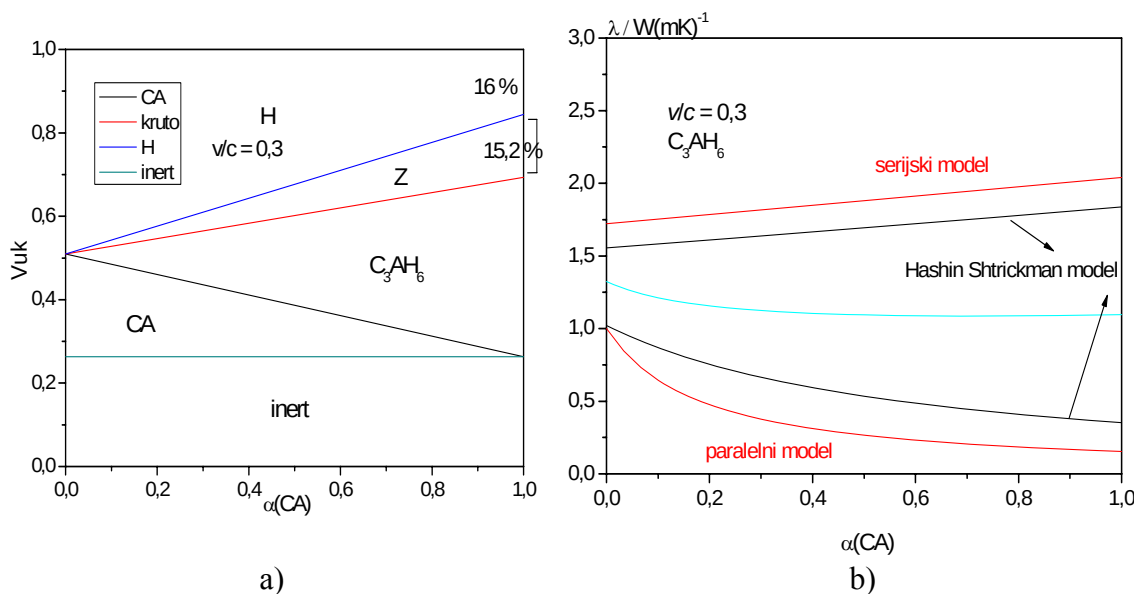


Slika 21. a) Volumni udjeli reaktanata i produkata prema modelu reakcije (3) pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa ($w(CA)=0,45$), $v/c = 0,3$. b) Računske vrijednosti toplinske vodljivosti prema (11 i 12) i (13 i 14) u ovisnosti o doseg u CA.

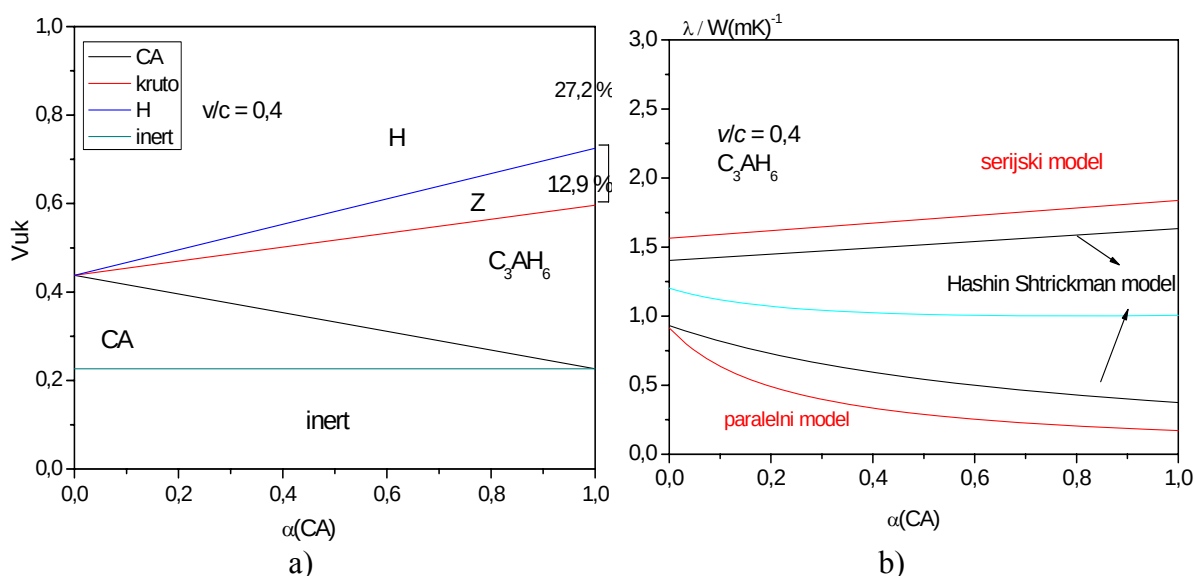


Slika 22. a) Volumni udjeli reaktanata i produkata prema modelu reakcije (3) pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa ($w(CA)= 0,45$), $v/c = 0,4$. b) Računske vrijednosti toplinske vodljivosti prema (11 i 12) i (13 i 14) u ovisnosti o doseg u CA.

Za reakciju (4) pri $v/c = 0,3$ suvišak vode iznosi 16 vol.% a volumen kemijskog skupljanja 15,2 % , **Slika 23a**), dok za $v/c = 0,4$ suvišak vode je 27,2 vol. % a volumen kemijskog skupljanja je 12,9 % , **Slika 24a**).



Slika 23. a) Volumni udjeli reaktanata i produkata prema modelu reakcije (4) pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa ($w(CA)=0,45$), $v/c = 0,3$. b) Računske vrijednosti toplinske vodljivosti prema (11 i 12) i (13 i 14) u ovisnosti o doseg CA.



Slika 24. a) Volumni udjeli reaktanata i produkata prema modelu reakcije (4) pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa ($w(CA)=0,45$), $v/c = 0,4$. b) Računske vrijednosti toplinske vodljivosti prema (11 i 12) i (13 i 14) u ovisnosti o doseg CA.

5.4.2. Modeli prividne toplinske vodljivosti kompozitnog materijala

Pristup modeliranja se sastoji u povezivanju prividne toplinske vodljivosti studiranog kompozitnog materijala s kemijskim razvojem hidratno aktivnih faza. Pretpostavljen je mehanizam prijenosa topline kondukcijom te da se prividna toplinska vodljivost višefaznog materijala može procijeniti preko toplinskih vodljivosti, λ_i i volumnih udjela, φ_i pojedinih faza i (klasična Maxwell-ova pretpostavka):

$$\lambda = f(\lambda_i(T), \varphi_i(\alpha)) \quad (26)$$

Na Slikama **19b – 24b** prikazane su gornje i donje granice toplinske vodljivosti računate prema Hashin-Shtrickman (13 i 14) i paralelno/serijskom modelu (11 i 12).

Eksperimentalno dobivene vrijednosti toplinske vodljivosti, **Slike 12 – 14** i **Tablica 10**, nalaze su unutar granica predviđanja oba modela. Hashin-Shtrickman-ov model predviđa toplinsku vodljivost kompozitnog materijala u užim granicama, a izveden je uz pretpostavku da je cementni materijal izotropan. Na **Slici 25**, prikazana je usporedba prosječnih toplinskih vodljivosti oba modela (11 i 12) i (13 i 14) za reakcije (2, 3 i 4) te $v/c = 0,3$ i $0,4$. Prosječna toplinska vodljivost je uzeta samo za istraživanje trenda, te treba imati na umu da njihove apsolutne vrijednosti nemaju pravi smisao jer model predviđa samo granice unutar kojih se nalazi prava vrijednost. Usporedbom se uočava da je za veći v/c omjer, toplinska vodljivost cementnog materijala manja. To je i očekivano jer voda ima bitno manju toplinsku vodljivost od cementa, **Tablica 5**.

Za reakciju (2) uz $v/c = 0,4$ i $0,3$ sva voda se potroši za $\alpha(CA) = 0,58$ i $0,78$ pa je i toplinska vodljivost računata samo do tih vrijednosti. Toplinske vodljivosti pri kraju hidratacije reakcija (2, 3 i 4) imaju vrijednosti $\lambda_{(2)} > \lambda_{(3)} > \lambda_{(4)}$. To je opet u skladu s količinom preostale vode ($\lambda_H \ll \lambda_{cem} = \lambda_{hidrata}$), jer za reakciju (2) izreagira sva voda, dok je za reakciju (3) voda u suvišku, **Slika 21a i 22a**, a za reakciju (4) je suvišak vode još izraženiji, **Slika 23a i 24a**.

Tablica 10. Toplinska svojstva tijekom hidratacije aluminatnog cementa pri $v/c = 0,4$.

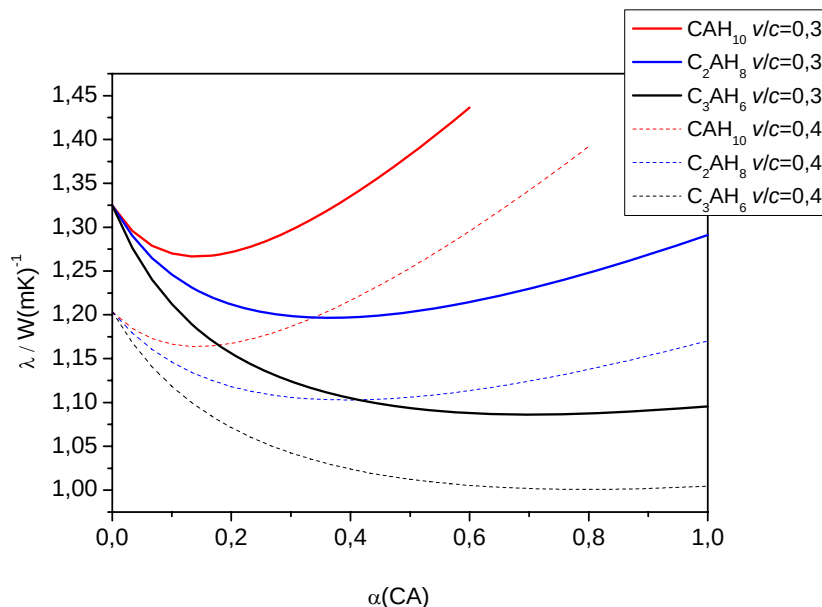
Toplinske vodljivosti su mjerene vrućom žicom, c_p je računat prema (26 -30 –poglavlje 5.4.2),
gustoća paste je izračunata prema (28), difuzivnost je računata prema (8).

$v/c = 0,4$	Pasta $\alpha_{CA}=0,0$	CAH_{10} $\alpha_{CA}=0,5$	C_2AH_8 $\alpha_{CA}=0,8$	C_3AH_6 $\alpha_{CA}=0,9$
$\lambda_{exp(HW)} / W(mK)^{-1}$ izoliran	1,02	0,99	0,99	0,96
$\lambda_{exp(HW)} / W(mK)^{-1}$ zasićeni vodom		-	-	1,02
$c_p / J(kgK)^{-1}$ izoliran (Δc_p)	1735 (0%)	1358 (-21,7%)	1470 (-15,3%)	1445 (-16,7%)
$c_p / J(kgK)^{-1}$ zasićen vodom, (Δc_p)		1458 (-16,0%)	1590 (-8,4%)	1599 (-7,8%)
$a / m^2 s^{-1}$, izoliran	2,996	3,710	3,432	3,390
$a / m^2 s^{-1}$, zasićen		3,460	3,173	3,23
$\rho_{paste} / kg m^{-3}$	1962,5			

Tablica 11. Toplinska svojstva tijekom hidratacije aluminatnog cementa pri $v/c = 0,3$.

Toplinski kapacitet je računat prema (26 -30 – vidi poglavlje 5.4.2), gustoća paste je
izračunata prema (28).

$v/c = 0,3$	Pasta $\alpha_{CA}=0,0$	CAH_{10} $\alpha_{CA}=0,4$	C_2AH_8 $\alpha_{CA}=0,75$	C_3AH_6 $\alpha_{CA}=0,85$
$c_p / J(kgK)^{-1}$ izoliran, (Δc_p)	1547 (0%)	1220 (-21,1%)	1276 (-17,5%)	1252 (-19,0%)
$c_p / J(kgK)^{-1}$ zasićen vodom, (Δc_p)		1311 (-15,3%)	1407 (-9,0%)	1418 (-8,3%)
$\rho_{paste} / kg m^{-3}$	2120,2			



Slika 25. Usporedba prosječnih toplinskih vodljivosti oba modela (11 i 12) i (13 i 14) za reakcije (2, 3 i 4) te $v/c = 0,3$ i $0,4$.

5.4.3. Model promjena toplinskih kapaciteta

Za opis toplinskog kapaciteta pretpostavljeno je da se aluminatni cement sastoji od CA kao hidratno aktivne faze te preostalih mineralnih faza koje ne reagiraju s vodom. Potrebno je poznavati toplinske kapacitete i masene udjele pojedinih faza te stupanj izreagiranosti CA. Vrijednosti toplinskih kapaciteta uzete su prema Mčedlovu i Petrosjanu⁹. Literaturne vrijednosti nisu nađene za faze C_4AF , C_3FT i Q faze ($Ca_{20}Al_{26}Mg_3Si_3O_{68}$ – Pleochroite). Mostafa i suradnici¹⁰ su predložili korelaciju za određivanje toplinskog kapaciteta anorganskih soli na osnovi doprinosa grupa, tj. pojedinih kationa i aniona. Toplinski kapacitet određen prema predloženoj korelaciji uspoređen je i s rezultatom primjene Kopovog pravila i eksperimentalno određenim vrijednostima toplinskog kapaciteta niza soli pri 298K, a srednja pogreška iznosi 3.18%. **Tablica 10** prikazuje usporedbu računatih specifičnih toplinskih kapaciteta prema modelu Mostafe i suradnika¹⁰ s eksperimentalnim vrijednostima prema Mčedlovu i Petrosjanu⁹. Vidljivo je dobro slaganje od (relativno odstupanje 1-5,6 %, izuzev f ima 10,6 % i slojeviti hidrat C_2AH_8 17,1%).

Tablica 12. Usporedba računatih specifičnih toplinskih kapaciteta prema modelu Mostafe i suradnika ¹⁰ s eksperimentalnim vrijednostima prema Mčedlovu i Petrosjanu⁹.

Spoj	$c_p / \text{J}(\text{kgK})^{-1}$ računato prema modelu Mostafa ¹⁰	$c_p / \text{J}(\text{kgK})^{-1}$ eksperimentalne vrijednosti prema Mčedlovu i Petrosjanu ⁹	Relativno odstupanje / %
CA	749,8	794,0	-5,6
C ₁₂ A ₇	746,1	782,3	-4,6
C ₄ AF	717,0	-	-
C ₂ S	732,8	747,0	-1,9
C ₂ AS	743,0	753,8 ³²	-1,4
C ₃ S	684,4	702,3	-2,6
CT	729,3	719,0	1,4
C ₃ FT	706,5	-	-
Ca ₂₀ Al ₂₆ Mg ₃ Si ₃ O ₆₈	753,6	-	-
C ₃ A	742,2	775,0	-4,2
F	597,6	668,2	-10,6
CAH ₁₀	1475,8	1493,	-1,2
C ₂ AH ₈	1308,2	1577,9	-17,1
C ₃ AH ₆	1158,4	1193,2	-2,9

Za reakciju (2) nastajanja CAH₁₀ iz CA i vode model $c_p = f(v/c, w_i, \alpha)$ glasi:

$$\bar{c}_p = \frac{1}{1 + v/c + V_z \rho_z} \left[\sum_i w_i c_{pi} + w_{CA} (1 - \alpha_{10}) c_p(CA) + w_{CA} \alpha_{10} \frac{338,1}{158,1} c_p(CAH_{10}) + \left(v/c - w_{CA} \alpha_{10} \frac{180,1}{158,1} \right) c_p(H_2O) + V_z \rho_z c_p(Z) \right] \quad (26)$$

gdje je:

v/c – vodocementni omjer

w_i – maseni udio pojedine faze cementa

α – udio izreagirano CA

V_z – volumen zraka unutarnje poroznosti, a računa se prema:

$$V_z = \varphi_z V_{paste} = \varphi_z \frac{1 + v/c}{\rho_{paste}} \quad (27)$$

gdje je: φ_z – izračunat prema (24)

$$\rho_{paste} = \frac{1 + v/c}{\frac{1}{\rho_{cem}} + \frac{v/c}{\rho_{H_2O}}} \quad (28)$$

U slučaju dostupnosti vanjske vode kada ona ispuni unutarnju poroznost, umjesto ρ_z i $c_p(Z)$ se uvrste podaci za vodu.

Za reakciju (3) nastajanja C_2AH_8 i AH_3 iz CA i vode model $c_p = f(v/c, w_i, \alpha)$ glasi:

$$\bar{c}_p = \frac{1}{1 + v/c + V_z \rho_z} \left[\begin{aligned} & \sum_i w_i c_{pi} + w_{CA} (1 - \alpha) c_p(CA) + \\ & + w_{CA} \alpha \frac{358,2}{316,1} c_p(C_2AH_8) + \\ & + w_{CA} \alpha \frac{156,0}{316,1} c_p(AH_3) + \\ & + \left(v/c - w_{CA} \alpha \frac{198,2}{316,1} \right) c_p(H_2O) + \\ & + V_z \rho_z c_p(Z) \end{aligned} \right] \quad (29)$$

Za reakciju (4) nastajanja C_3AH_6 i AH_3 iz CA i vode model $c_p = f(v/c, w_i, \alpha)$ glasi:

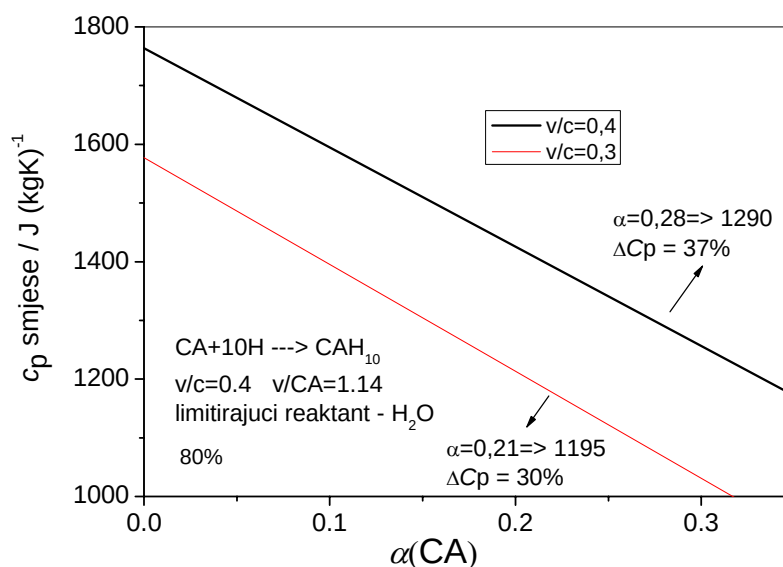
$$\bar{c}_p = \frac{1}{1 + v/c + V_z \rho_z} \left[\begin{aligned} & \sum_i w_i c_{pi} + w_{CA} (1 - \alpha) c_p(CA) + \\ & + w_{CA} \alpha \frac{378,3}{474,1} c_p(C_3AH_6) + \\ & + w_{CA} \alpha \frac{312,0}{474,1} c_p(AH_3) + \\ & + \left(v/c - w_{CA} \alpha \frac{216,2}{474,1} \right) c_p(H_2O) + \\ & + V_z \rho_z c_p(Z) \end{aligned} \right] \quad (30)$$

Izvedenim modelima moguće je opisati toplinski kapacitet tijekom napredovanja hidratacije uz simultane reakcije (2, 3 i 4) uz uvjet da je $\alpha_{10} + \alpha_8 + \alpha_6 \leq 1$.

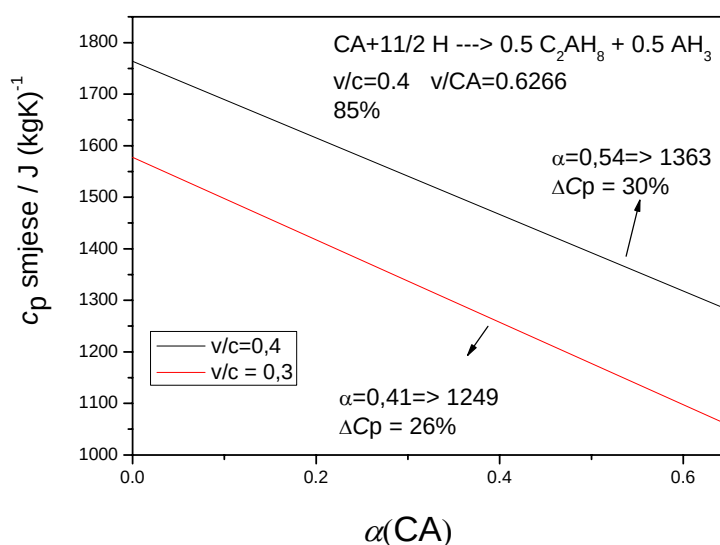
Na **Slikama 25-27** prikazana je promjena toplinskog kapaciteta računata prema (26-30) pri hidrataciji čistog CA po reakcijama (2, 3 i 4) uz $v/c = 0,3$ i $0,4$. Za doseg hidratacije 28% reakcije (2) pri $v/c = 0,4$ promjena c_p iznosi 37 %, a pri $v/c = 0,3$ uz doseg reakcije 21 % promjena c_p iznosi 30 %, **Slika 25**.

Za doseg hidratacije 54 % reakcije (3) pri $v/c = 0,4$ promjena c_p iznosi 30 %, a pri $v/c = 0,3$ uz doseg reakcije 26 % promjena c_p iznosi 26 %, **Slika 26**.

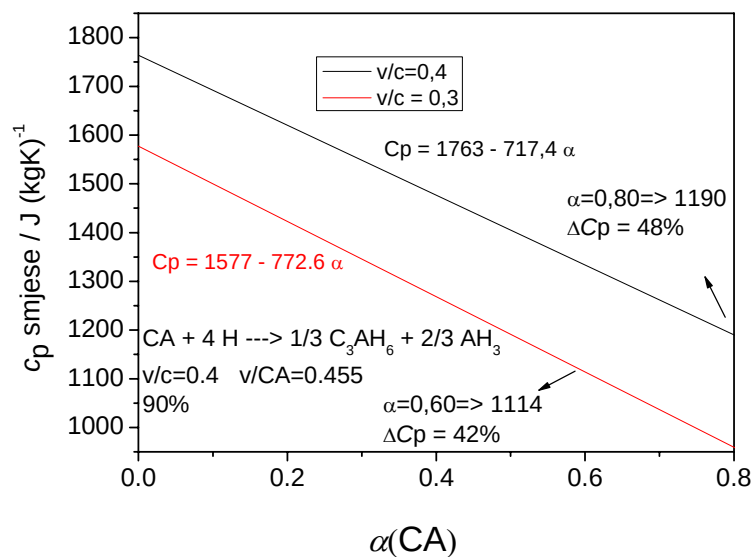
Za doseg hidratacije 80% reakcije (4) pri $v/c = 0,4$ promjena c_p iznosi 48 %, a pri $v/c = 0,3$ uz doseg reakcije 60 % promjena c_p iznosi 42 %, **Slika 27**.



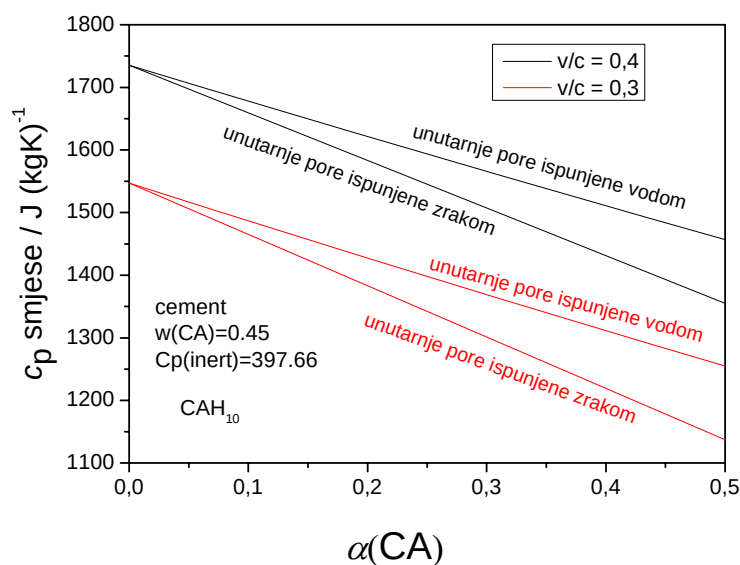
Slika 25. Promjena toplinskog kapaciteta smjese tijekom hidratacije čistog CA izoliranog od vlage pri nastajanju CAH_{10} uz $v/c = 0,4$ i $0,3$.



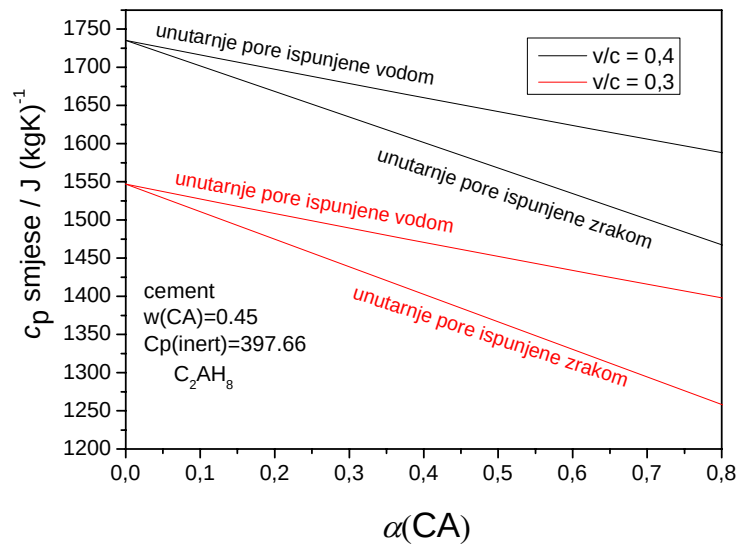
Slika 26. Promjena toplinskog kapaciteta smjese tijekom hidratacije čistog CA izoliranog od vlage pri nastajanju C_2AH_8 uz $v/c = 0,4$ i $0,3$.



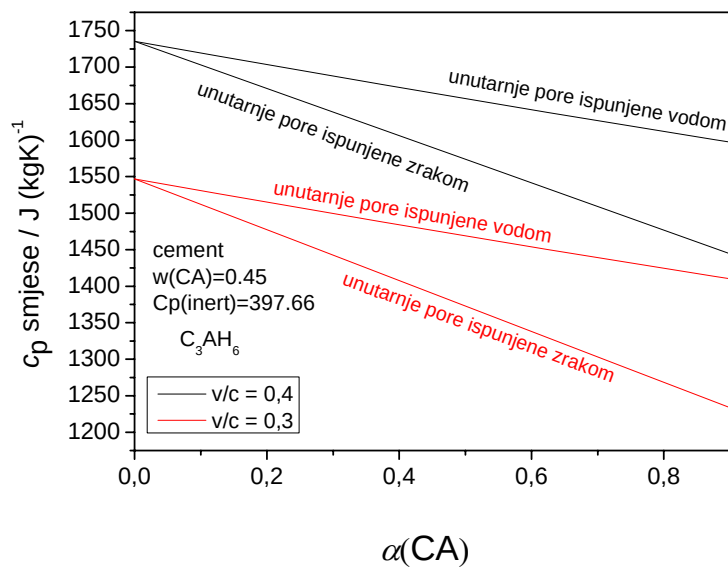
Slika 27. Promjena toplinskog kapaciteta smjese tijekom hidratacije čistog CA izoliranog od vlage pri nastajanju C_3AH_6 uz $v/c = 0,4$ i $0,3$.



Slika 28. Promjena toplinskog kapaciteta smjese tijekom hidratacije cementa izoliranog od vlage pri nastajanju CAH_{10} uz $v/c = 0,4$ i $0,3$. Uspoređeni su uvjeti hidratacije s obzirom na dostupnost vanjske vode.



Slika 29. Promjena toplinskog kapaciteta smjese tijekom hidratacije cementa pri nastajanju C_2AH_8 i AH_3 uz $v/c = 0,4$ i $0,3$. Uspoređeni su uvjeti hidratacije s obzirom na dostupnost vanjske vode.



Slika 30. Promjena toplinskog kapaciteta smjese tijekom hidratacije cementa pri nastajanju C_3AH_6 i AH_3 uz $v/c = 0,4$ i $0,3$. Uspoređeni su uvjeti hidratacije s obzirom na dostupnost vanjske vode.

Na **Slikama 28-30** prikazana je promjena toplinskog kapaciteta računata prema (26-30) pri hidrataciji aluminatnog cementa po reakcijama (2, 3 i 4) uz $v/c = 0,3$ i $0,4$. U slučaju dostupnosti vanjske vode kada ona ispuni unutarnju poroznost, umjesto ρ_z i $c_p(Z)$ uvršteni su podaci za vodu. Na početku hidratacije ($\alpha_{CA}=0$) toplinski kapacitet cementne paste iznosi 1735 J/(kgK) za $v/c = 0,4$ te 1547 J/(kgK) za $v/c = 0,3$, **Slika 28-30 i Tablica 10 i 11**. Napredovanjem hidratacije prema (2, 3 i 4) toplinski kapacitet smjese opada do 22 %.

6.0. Zaključak

Razvijenom metodom baždarenja je mjereni napon povezan s razlikom temperature tako da se svako mjerenje izvodi pri barem tri različite temperature kupelji. Analizom ovisnosti promjene mjerenih naponskih signala pri raznim temperaturama kupelji, tijekom baždarenja, riješena je poteškoća određivanja niza utjecajnih čimbenika koji bi pojedinačnim mjernim nesigurnostima mogli doprinjeti velikoj ukupnoj pogrešci mjerenja.

Na temelju izmjerene električne vodljivosti agar-agar gela i cementne paste određen je otpor ispitivanog materijala u definiranoj geometriji, te je utvrđeno sustavno odstupanje manje od 0,58%. Dakle, odabranom geometrijom materijala i parametrima razvijenog uređaja moguće je mjerenje toplinske vodljivosti cementne paste.

Primjenjen je model koji opisuje promjenu temperature žice nakon stanovitog vremena $t = \tau$:

$$\Delta T(r, t)_{t=\tau}^{t=t} = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[-E_i \cdot \left(-\frac{r^2}{4\alpha t} \right) - E_i \cdot \left(-\frac{r^2}{4\alpha \tau} \right) \right]$$

Vrijeme τ je određeno numeričkom simulacijom u MATLAB-u.

Rezultati vrednovanja na referentnim materijalima pokazali su zadovoljavajuće odstupanje od 3%, što se nalazi unutar granica literaturno citirane točnosti mjerenja toplinske vodljivosti sličnim uređajima koja iznosi do 5 %.

Izveden je model promjena volumnih udjela reaktanata i produkata pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa. Pretpostavljeno je da se aluminatni cement sastoji od CA kao hidratno aktivne faze te preostalih mineralnih faza koje ne reagiraju s vodom.

Za predviđanje prividne toplinske vodljivosti kompozitnog materijala korišteni su Hashin-Shtrickman-ov i paralelno/serijski modeli. Povezana je prividna toplinska vodljivost studiranog materijala s kemijskim razvojem hidratno aktivnih faza:

$$\lambda = f(\lambda_i(T), \varphi_i(\alpha))$$

Izveden je model promjena toplinskog kapaciteta pri hidrataciji komercijalnog aluminatnog cementa. Tijekom hidratacije toplinski kapacitet opada i do 20 %.

Eksperimentalno je određena toplinska vodljivost cementne paste tijekom hidratacije koja iznosi 1.0 od W/(mK), dok toplinska vodljivost konvertiranog cementa iznosi 0.96 W/(mK).

Izračunate su toplinske difuzivnosti cementnog materijala, čije vrijednosti rastu tijekom hidratacije ($3,0$ do $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$).

7.0. Literatura

1. S. Kakac and Y. Yener: Heat Conduction, 2nd ed., London, 1985.
2. H.S. Carslaw and J.C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids, 2nd Ed, Oxford University Press, Oxford, 1959.
3. J.H. Perry: Chemical Engineers' Handbook, 4th ed., Toronto, 1950.
4. R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: Transport phenomena, John Wiley & Sons, New York & London, 1960.
5. W.J.Beek and K.M.K. Muttzall: Transport phenomena, John Wiley & Sons, 1975.
6. R.J. Mangabhai, Ed.: Calcium Aluminate Cements, Chapman and Hall, London 1990. Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 16-19 July 2001.
7. R.J. Mangabhai, F.P. Glasser: Calcium Aluminate Cements 2001, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 16-19 July 2001.
8. F.M. Lea: The chemistry of Cement and Concrete, 3rd Ed., Edward Arnold, London 1970.
9. V.I. Babuškin, G.N. Matvejev, O.P. Mčedlov-Petrosjan: Termodinamika Silikatov, Moskva 1972.
- 10.A.T.M.G. Mostafa, J.M. Eakman, M.M. Montoya, S.L. Yarbrow, Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions, *Ind Eng Chem Res* 35 (1996) 343-348.
- 11.RILEM Report 25: Early Age Cracking in Cementitious Systems – Report of RILEM Technical committee 181-EAS: Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems, Ed. A.Bentur, ISBN:2-912143-33-0, 2003.
- 12.RILEM Committee 42-CEA, Properties of Set Concrete at Early Ages State-of-the-Art-Report, *Materials and Structures*, 14(84) (1981) 399-450.
- 13.T.D. Brown and M.Y. Javaid: The thermal conductivity of fresh concrete, *Materials and Structures*, 18 (1970) 411-416.
- 14.A. Bouguerra: Contribution à l'étude d'un procédé de valorisation de déchets argileux: comportement hygrothermique des matériaux élaborés. PhD thesis, INSA de Lyon, France, 1997.
- 15.O.T. Farouki: Thermal Properties of Soils. Trans Tech Publication, Clausthal-Zellerfeld, 1986.
- 16.P. Mounanga, A. Khelidj and G. Bastian: Experimental study and modeling approaches for the thermal conductivity evolution of hydrating cement paste, *Advances in Cement Research*, 2004, 16, No. 3, July, 95-103.

17. Bureau of Reclamation: Thermal properties of concrete, Boudler Canyon Project, Final Report, Bull. No.1, Part VII, Denver, 1940.
18. K. Weigler: Junger Beton, Beanspruchung, Festigkeit, Verformung, Forschungs-berichte aus dem Institute für Massivbau der Technische Hochschule Darmstadt, No.20, 55pp.
19. E. Hulsey: Prediction of the thermal coefficient of expansion of concrete, *Journal of ACI*, April 1977, pp. 149-155.
20. M.F. van Gelder, disertacija, Virginia Polytechnic Institute, A thermistor Based Method for Measurement of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Moist Food Materials at High Temperatures.
21. N.N. Mohsenin: Thermal properties of food and agricultural materials. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1980.
22. *Compendum of Thermophysical Measurement Methods, Volume 1, Survey of Measurement Techniques*, Edited by K.D. Maglić, A. Cezairliyan and V.E. Peletsky, Plenum Press, New York, 1984.
23. *Compendum of Thermophysical Measurement Methods, Volume 2, Recommended Measurement Techniques and Practices*, Edited by K.D. Maglić, A. Cezairliyan and V.E. Peletsky, Plenum Press, New York, 1984.
24. Vozár L.: A Computer-Controlled Apparatus for Thermal Conductivity Measurement by the Transient Hot Wire Method, *Journal of Thermal Analysis* 46 (1996) 495-505.
25. G.C. Glatzmaier, W.F. Ramirez: Simultaneous measurement of the thermal conductivity and thermal diffusivity of unconsolidated materials by the transient hot wire method, *Rev. Sci. Instrum.* 56 (1985) 1394-1398.
26. G. S. Campbell, E. M. Huffaker, B. T. Wacker and K. C. Wacker: Use of the Line Heat Source Method to Measure Thermal Resistivity of Insulation and Other Porous Materials, *28th International Thermal Conductivity Conference*, June 2005. New Brunswick, Canada.
27. J.S. Cintra, W.N. Santos: Numerical analysis of sample dimensions in hot wire thermal conductivity measurements, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1871-1875.
28. S. Krishnaiah and D.N. Singh: Determination of influence of various parameters on thermal properties of soils, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 30 (2003) 861-870.

- 29.S. Krishnaiah and D.N. Singh, Determination of thermal properties of some supplementary cementing materials used in cement and concrete, *Construction and Building Materials* 20 (2006) 193-198.
- 30.Wilson Nunes dos Santos, Effect of moisture and porosity on the thermal conductivity of a conventional refractory concrete, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 745-755.
- 31.J.H.Lienhard and J.H.Lienhard: A Heat transfer Textbook, 3rd edition, Phlogiston Press, Cambridge Massachusetts, 2006.
- 32.B.S.Hemingway, R.A.Robie: Heat capacity and thermodynamic function for gehlenite and staurolite: with comments on the Schottky anomaly in the heat capacity of staurolite, *American Mineralogist* 69 (1984) 307-318.