

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

NIKOLINA LUŽAIĆ

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

Zagreb, siječanj 2007.

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

NIKOLINA LUŽAIĆ

Toplina hidratacije cementnog materijala

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:	dr.sc. Nevenka Vrbos, doc.
Neposredni voditelj:	dipl. kem. ing. Neven Ukrainczyk
Članovi ispitnog povjerenstva:	dr.sc. Juraj Šipušić, doc.
	dr. sc. Mirela Leskovic, doc.

Zagreb, siječanj 2007.

SAŽETAK

Određivanje topline hidratacije cementnog materijala omogućuje, u primjeni, realnu simulaciju raspodjele temperatura u materijalu i lakše planiranje njegovanja u ranom razdoblju hidratacije kako bi se postigla bolja trajnost i funkcionalnost ugrađenog materijala.

U ovome radu istraživana je hidratacija dvaju uzoraka komercijalnog aluminatnog cementa (AC) ISTRA 40 (proizvođača Istra Cement, Pula; Hrvatska). Toplina hidratacije uzoraka određena je uporabom dviju metoda: metodom otapanja i izoperibolnim-kondukcijskim diferencijalnim mikrokolorimetrom za različite vodocementne omjere ($v/c=0,3; 0,4; 0,5; 1$), te uz dodatak kvarcnog pijeska pri $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Topline hidratacije dobivene metodom diferencijalnog mikro-kolorimetra su u skladu s literaturnim podacima, dok topline hidratacije dobivene metodom otapanja pokazuju pozitivno sistematsko odstupanje i do 50 J/g . Topline hidratacije uspoređene su s količinom vezane vode određene termogravimetrijski.

Metodom rendgenske difrakcijske analize ustanovljeno je da hidratacijom aluminatnog cementa (AC) ISTRA 40 tijekom prvih 7 dana hidratacije nastaje CAH_{10} .

Ključne riječi: aluminatni cement, kalorimetrija, kinetika, rendgenska analiza, toplina hidratacije.

SUMMARY

Determining the heat of hydration of cement material will enable, in practice, the realistic simulation of temperature distribution in material and easier planning of curing in the early stage of hydration with the purpose of achieving better durability and functionality of placed material.

This paper examines the hydration of two samples of commercial aluminate cement (AC) ISTRA 40 (producer: Istra Cement, Pula; Croatia). To determine the heat of hydration of specimens at $T = 20^{\circ}\text{C}$ two methods were used: the standard solution method and isoperibolic-conductive differential micro-calorimeter for a series of different water/cement ratios ($w/c = 0,3 ; 0,4 ; 0,5; 1$) and with addition of quartz sand. The heats of hydration determined by differential micro-calorimeter method agree with literature data, while the heats of hydration using the solution method show positive systematic variation of up to 50 J/g compared to differential micro-calorimeter. Measured heats were compared to the quantity of bound water determined by thermogravimetry.

CAH_{10} is the main hydration product during the first 7 days as showed by XRD (X-ray diffraction).

Keywords: aluminate cement , calorimetry, kinetics, XRD, heat of hydration.

SAŽETAK

SUMMARY

SADRŽAJ

1.0 UVOD	1
2.0 TEORIJSKI DIO	2
2.1 Aluminatni cement	2
2.1.1 Svojstva aluminatnog cementa	2
Boja	
Visoka rana čvrstoća	
Otpornost na kemijsku agresiju	
Vatrostalna svojstva	
2.1.2 Hidratacija aluminatnog cementa	3
Vrijeme vezivanja	3
Utjecaj temperature na čvrstoću materijala i promjenu faznog sastava	1
Doseg hidratacije	3
Potencijalna količina topline hidratacije	3
Parametri procesa hidratacije	3
Utjecaj temperatura	3
Reakcijske krivulje	3
Eksperimentalne poteškoće kod određivanja reakcijskih krivulja	3
Eksperimentalne poteškoće kod određivanja reakcijskih krivulja	3
2.2 Stanja vode u hidratiziranoj cementnoj pasti	3
2.3 Metode određivanja topline hidratacije betona	3
2.4 Eksperimentalne metode određivanja mineralnog sastava	4
Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	5
Kvalitativna rendgenska analiza	5

Kvantitativna rendgenska analiza	5
3.0 EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1 Metode određivanja topline hidratacije	24
3.1.2 Metoda otapanja	24
3.1.3 Diferencijalni mikro-kalorimetar	24
4.0. REZULTATI.....	27
5.0. RASPRAVA	33
6.0. ZAKLJUČAK	36
7.0. LITERATURA	37

ŽIVOTOPIS

1.0 UVOD

Proces hidratacije minerala cementa je egzoterman, a količina oslobođene topline izražena po gramu nehidratiziranog cementa naziva se topline hidratacije¹⁻⁵.

Poteškoća vezana uz primjenu masivnog betona je pojava velikog gradijenta temperature i pojava tzv. termičkih pukotina. Ti se problemi obično povezuju s blokovima vrlo velikih dimenzija na branama i drugim hidrotehničkim objektima. Međutim, jednako mogu biti važni i na betonskim elementima znatno manjih dimenzija (od primjerice svega 20 cm) ako su uporabljene veće količine cementa visoke topline hidratacije (posebice aluminatni cement) ili dolazi do naglih promjena okolne temperature.

U betonskoj mješavini jedino cement reakcijom s vodom razvija toplinu, pa se određivanjem topline hidratacije cementa dobiva slika o količini topline, odnosno temperaturi masivnog betona. Ugrađivanje cementa nepoznatih termičkih osobina može dovesti do razvijanja velike količine topline i visokih temperatura, što uzrokuje veliko stezanje betona uz stvaranje brojnih pukotina u betonskoj masi. Time je oslabljena kompaktnost betona, a ujedno i otvoren put u masu raznim korozivnim tvarima.

Budući da hidrataciju cementa predstavlja u stvari reakcija pojedinih hidratno aktivnih sastojaka cementa s vodom to znači da su nosioci hidrauličnih osobina u cementu istodobno i nosioci termičkih svojstava. Istraživanja su pokazala da toplina hidratacije ne zavisi samo od kemijskog sastava cementa i nehidrauličnih sastojaka već i o nekim fizičkim čimbenicima primjerice, odnosa kristalne faze klinkera, načina tretiranja klinkera po izlasku iz peći, granulometrijskog sastava, specifične površine itd.

Za određivanje topline hidratacije cementnih materijala postoje brojne laboratorijske metode. Izotermne metode osnivaju se na sofisticiranim mikrokolorimetrijskim mjerenjima dok (semi-)adijabatske metode mjere temperaturu u središtu toplinski izoliranog uzorka tijekom hidratacije. Kalorimetrijske metode istraživanja doprinose boljoj primjeni cementa, kontroli kvalitete cementa i optimiranju procesnih uvjeta pri proizvodnji, razumijevanju utjecaja dodataka, razvoja mikrostrukture i mehaničkih naprezanja u materijalu kao i predviđanju čvrstoće cementnih materijala.

2.0 TEORIJSKI DIO

2.1 Aluminatni cement

Aluminatni cement^{1, 5-8} je proizvod dobiven finim mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera, dobivenog pečenjem vapnenca i boksita.

Glavni konstituenti klinkera su:

CA – monokalcij-aluminat (oko 50 %)

C₂AS – dikalcij-aluminat-silikat

C₂S – dikalcij-silikat

CA₂ – kalcij-dialuminat

C₁₂A₇ – dodekakalcij-hepta aluminat

Ff – feritna faza

2.1.1 Svojstva aluminatnog cementa

Boja

Boja aluminatnog cementa ovisi o količini i stupnju oksidacije spojeva željeza. Mali udio željeza sadrže svijetli cementi, dok je kod tamnijih cemenata prisutan veći udio željeza u Fe²⁺ obliku. Smeđa boja ili boja hrđe ukazuju na to da je u cementu prisutno željezo isključivo u Fe³⁺ obliku.

Visoka rana čvrstoća

Aluminatni cement odlikuje se osobinom da vrlo brzo postiže visoke čvrstoće. On nakon 24h postiže čvrstoće koje portland cement postigne tek nakon 28 dana. Konačna čvrstoća materijala ovisi i o vodocementnom omjeru i o temperaturi okoline.

Otpornost na kemijsku agresiju

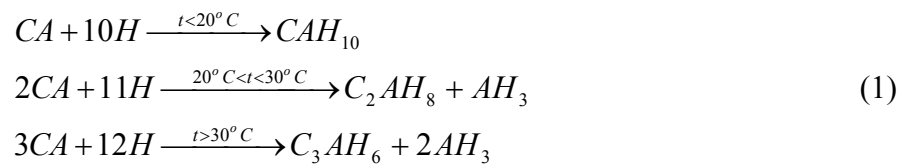
Hidratizirani aluminatni cement ne sadrži $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zbog toga, kao i zbog prisutnosti inertnog aluminatnog gela, aluminatni cement je otporan prema sulfatima. Također je otporan na slabije otopine kiselina ($\text{pH} > 3,5$) koje se mogu naći u otpadnim vodama. Jače kiseline kao što su HCl , HF , HNO_3 ipak razaraju aluminatni cement.

Vatrostalna svojstva

Reakcijom hidratacije aluminatni cement očvršćava, odnosno nastaje hidraulična veza koja se pri višim temperaturama ($300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$). Porastom temperature iznad $700\text{ }^\circ\text{C}$ nastaje keramička veza koja daljim porastom temperature i napredovanjem reakcije postaje sve jača. Ta keramička veza odgovorna je za dobra vatrostalna svojstva aluminatnog cementa.

2.1.2 Hidratacija aluminatnog cementa

Napredovanjem hidratacije koja se sastoji od niza egzotermnih reakcija dolazi do porasta temperature cementne paste. Hidratacija aluminatnog cementa u najvećoj je mjeri posljedica hidratacije monokalcij-aluminata koji je glavna hidratno aktivna mineralna faza AC. Hidratacija CA u ovisnosti o temperaturi odvija se prema¹⁻³:



a pripadne entalpijske promjene mogu se izračunati uporabom tabličnih podataka o standardnoj entalpiji nastanka spoja prema slijedećoj jednažbi:

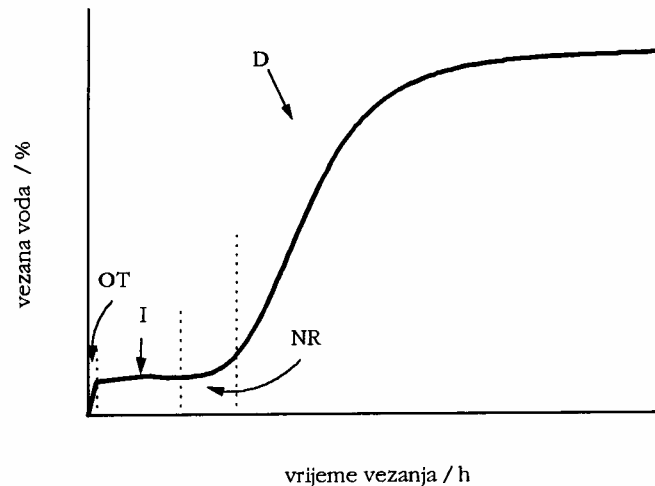
$$\begin{aligned} \nu_a A + \nu_b B &\rightarrow \nu_c C + \nu_d D \\ \Delta H &= \sum_{i=1}^{nKO} \nu_i \Delta H_i \end{aligned} \quad (2)$$

Kvantitativno je moguće opisati razvoj i raspodjelu temperature u cementnom materijalu rješavajući jednadžbu bilance topline (oblika: Akumulacija = Ulaz – Izlaz + Generacija), odnosno Fourierov zakon za nestacionarno vođenje topline i unutrašnju generaciju⁸ koji u cilindričnom koordinatnom sustavu uz zanemarivanje X i X glasi:

$$\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \dot{q} / \lambda \quad (3)$$

Za rješavanje jednadžbe (3) potrebno je poznati cijeli niz parametara: ovisnost toplinske vodljivosti, gustoće, toplinskog kapaciteta i toplinske difuzivnosti o temperaturi i sastavu materijala, te početne i rubne uvjete. Potrebno je poznavati i član generacije topline – koji je posljedica samog procesa hidratacije koji se istražuje.

Proces hidratacije AC može se podijeliti u četiri razdoblja shematski prikazana na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz pojedinih razdoblja hidratacije. *OT*-otapanje i taloženje kalcij-aluminat hidrata, *I*-razdoblje indukcije, *NR*-razdoblje nukleacije i rasta, *D*-razdoblje hidratacije pod difuzijskom kontrolom.

Početno razdoblje, otapanja i taloženja ($t < 5$ min.) karakterizirano je količinom vezane vode od 1.5 – 3%. Zatim slijedi razdoblje indukcije tijekom kojeg količina vezane vode polagano raste. Na razdoblje indukcije nadovezuje se razdoblje nukleacije i rasta kalcij-aluminat-hidrata karakterizirano ubrzanjem reakcije i eksponencijalnim porastom količine vezane vode.

Proces nukleacije i rasta postiže maksimalnu brzinu u točki infleksije nakon koje brzina hidratacije postaje difuzijski kontrolirana. Položaj točke infleksije je teško odrediti, no prijelaz iz razdoblja nukleacije i rasta u razdoblje kontrolirano difuzijom nastupa unutar slijedećih sat vremena.

Vrijeme vezivanja

Razlog sporije aktivnosti cementne paste od morta je nedostatak terminacijskih mjesta gdje nastaju nukleusi za početak reakcije hidratacije. Bez prisutnosti heterogenih nukleacijskih čestica (pijesak, nečistoće,...), reakcija započinje od samog taloženja. U tom slučaju, hidratacija je kontrolirana uglavnom mineraloškim sastavom cementa. Cement koji sadrži veći udio reaktivne faze, npr. $C_{12}A_7$, tvori ionsku otopinu s većom koncentracijom Ca^{2+} od one dobivene otapanjem faza CA i CA_2 . Omjer koncentracije Ca^{2+} i $Al(OH)_4^-$ u otopini je parametar koji utječe na nastanak nukleacijskih mjesta, pretpostavljajući ostale utjecajne parametre konstantnima.

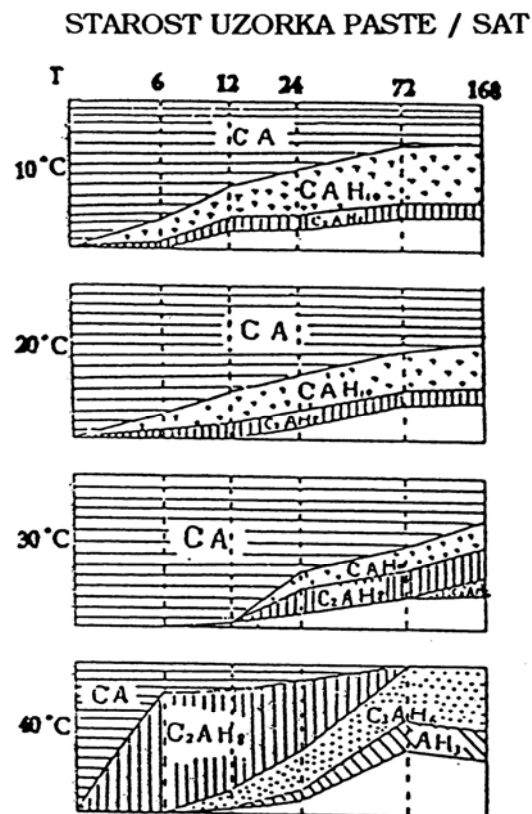
Jedna od prvih posljedica kemijskih reakcija između cementnih sastojaka i vode jest transformacija plastične, obradljive cementne paste u općenito kruti materijal koji se naziva otvrdlom pastom (cementni kamen). Ta solidifikacija (prelazak iz fluidno-plastičnog u pretežno kruto stanje) posljedica je nastanka međusobno isprepletenih produkata hidratacije i terminološki se označava kao vezanje (engl. *setting*). Početak vezanja približno se poklapa sa završetkom indukcijanskog perioda, a kraj vezanja događa se nešto poslije polovine ubrzavajućeg perioda hidratacije. Točna korelacija varira od cementa do cementa. Mehanizam vezanja cementa u klasičnoj literaturi [5,11] smatrao se posljedicom povećanja volumena nastalih kristaliničnih hidratacijskih produkata, a time je smanjivan razmak između pojedinih čestica sve do konačnog poticaja i, posljedično tome, gubitka fluidnosti paste. Važno je napomenuti da je vezivanje posljedica odvijanja kako kemijskih tako i fizikalnih procesa (flokulacije).

Utjecaj temperature na čvrstoću materijala i promjenu faznog sastava

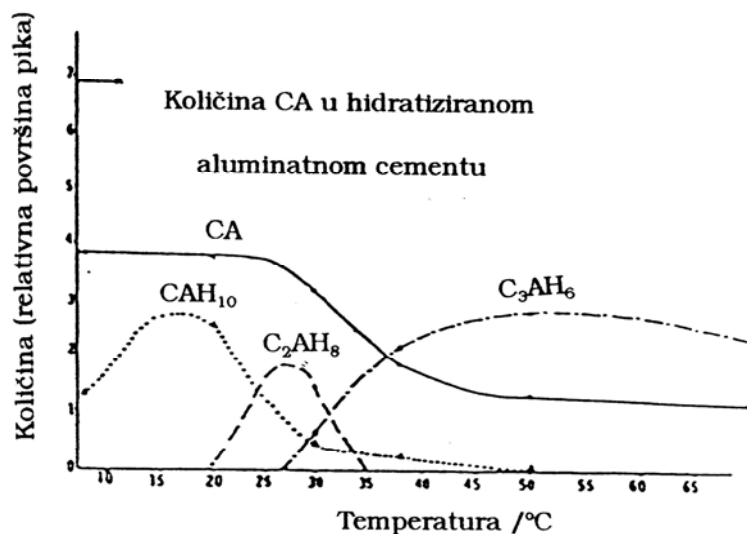
Porastom temperature ubrzava se i reakcija hidratacije što povoljno utječe na rane čvrstoće betona, a bez loših je posljedica za razvoj kasnijih čvrstoća¹⁻⁷. Međutim, ako je temperatura jako povišena tijekom vezivanja, to će povećati ranu čvrstoću betona, no možda će nepovoljno utjecati na njegove kasnije čvrstoće (nakon 7 dana).

To se događa zbog toga što brzom ranom hidratacijom nastaju produkti slabije fizičke strukture, vjerojatno porozniji nego inače tako da veći dio pora ostane zauvijek nepopunjen. Nepovoljno djelovanja visokih ranih temperatura na kasnije čvrstoće obradili su Verbeck i Helmuth. Oni smatraju da početna hidratacija ubrzana povišenom temperaturom usporava kasniju hidrataciju i dovodi do neujednačenog rasporeda produkata hidratacije u cementnom materijalu. Velika količina nastalih produkata hidratacije, ometa i usporava kasniju hidrataciju te tako nepovoljno utječe na čvrstoće betona u kasnijem razdoblju⁸. Neravnomjerna raspodjela produkata hidratacije i sama po sebi nepovoljno utječe na čvrstoću jer se javljaju lokalno slabija mjesta u pasti što dovodi do općeg pada čvrstoće.

Spojevi nastali hidrataciji aluminatnog cementa znatno ovise o temperaturi i bazičnosti sredine u kojoj se odvija reakcija hidratacije⁶⁻⁸. Slike 2 i 3 prikazuju odnos produkata hidratacije tijekom vremena pri različitim temperaturama.



Slika 2. Kvantitativni odnosi kristalnih struktura u hidrataciji AC pri različitim temperaturama.



Slika 3. Vrste i količine nastalih kristala u hidratiziranom AC u ovisnosti o temperaturi.

U rasponu temperature od 0-30 °C nastaje CAH_{10} , a njegova maksimalna količina se javlja na temperaturi između 15-20 °C. C_2AH_8 svoj maksimum postiže između 25-30 °C, a može se javiti u intervalu između 20-35 °C. C_3AH_6 se javlja samo na povišenoj temperaturi (iznad 25 °C), a znatne količine istog nastaju na temperaturi 45-60 °C.

Aluminatni cement u ranom razdoblju hidratacije razvija znatno veću toplinu hidratacije od portland cementa (PC). Usporedbe topline hidratacije prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Topline hidratacije AC i PC.

TOPLINA HIDRATACIJE J/g			
	1 dan	2 dana	7 dana
Aluminatni cement	321.7-388.7	326.0-397.9	328.0-397.1
Portland cement	96.1-192.3	175.6-271.7	196.1-313.5

Koliko će se osloboditi topline hidratacije ovisi o sastavu cementa i vremenu vezanja. Veliki dio topline oslobađa se između 2-4 sata od početka reakcije, a veliki dio ukupne količine topline se oslobađa unutar 24 sata.

Doseg hidratacije

Stanje procesa hidratacije u vremenu t obično se opisuje dosegom (stupnjem) hidratacije $\alpha(t)$. Teško je dati u potpunosti zadovoljavajuću i točnu definiciju dosega hidratacije. Parametri kojima se, između ostalih, služimo za određivanje dosega hidratacije su količina oslobođene topline hidratacije i količina kemijski vezane vode. Treba znati da osnovni minerali cementa hidratiziraju različitim brzinama, istovremeno vezujući različite količine vode po jedinici mase te oslobađaju različite količine topline po jedinici mase. Ako dakle određujemo stupanj hidratacije cementa preko oslobođene topline ili vezane vode, moramo ga promatrati kao maseni prosjek stupnjeva hidratacije sastojaka cementa. No izgleda da postoji prilično dobra korelacija između količine izreagiranog cementa i količine oslobođene topline, slika 4. Zbog mnogih praktičnih i inženjerskih razloga opravdano je izjednačiti stupanj hidratacije sa stupnjem razvijene topline:

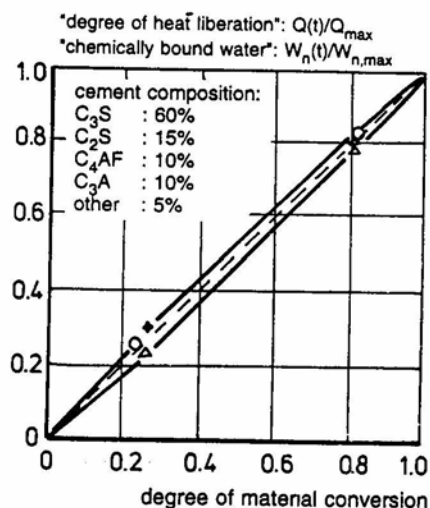
$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\max}} \quad (4)$$

gdje je:

$Q(t)$ [J/g] količina topline oslobođene u vremenu t , a

$Q_{\max}$ [J/g] količina topline oslobođena pri potpunoj hidrataciji ($\alpha = 1$).

Definirajući proces hidratacije preko toplina kao u (4) značajno pojednostavljujemo korak kod temperaturnih proračuna. Kod ne-Portland i miješanih cemenata korelacija između topline hidratacije i stupnja hidratacije je kompliciranija od one za Portland cement. U mješavini koja sadrži silicijsku prašinu, stupanj reakcije cementa i silicijske prašine značajno će se razlikovati. Kod većine takvih slučajeva količina oslobođene topline je dobar parametar za opisivanje stvarnog stanja procesa reakcije, čak i u slučaju da korelacija nije linearna. Preporučuje se više istraživanja na tom području.



Slika 4. Korelacija doseg reakcije (+) o toplini hidratacije (Δ) i količini kemijski vezane vode (o).

Potencijalna količina topline hidratacije

Količina oslobođene topline $Q_{\max}$ kod potpune hidratacije cementa ovisi o kemijskom sastavu cementa. Za određeni se kemijski sastav potpuna toplota hidratacije (za potpunu reakciju!) može odrediti zbrajanjem oslobođenih količina topline pojedinačnih spojeva. Sastav cementa Portland cementa može se odrediti klasičnom Bogueovom metodom ili preciznijom, Taylorovom metodom. Prema Wangu i suradnicima čak i kod istog proizvođača, očita odstupanja u kvaliteti klinkera moraju se uzeti u obzir jer značajno utječu na potencijalnu toplinu hidratacije, a time i na određivanje stupnja hidratacije prema jednadžbi (4). Ta se odstupanja mogu, između ostalih stvari, pripisati promjenama u sadržaju alkalija kod cementa.

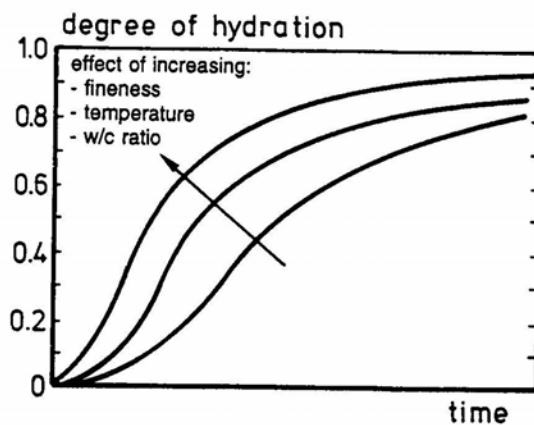
Parametri procesa hidratacije

Hidratacijski je proces u najvećoj mjeri određen slijedećim parametrima:

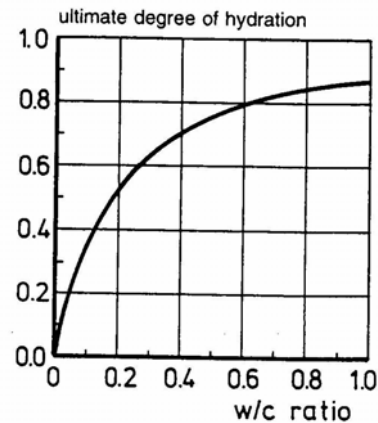
- kemijski sastav cementa (ili miješanog cementa)
- finoća i raspodjela veličine čestica cementa
- omjer voda/cement
- temperatura reakcije
- prisustvo i vrsta dodataka

Ovi parametri određuju oblik hidratacijske krivulje $\alpha(t)$. Brzina hidratacije je veća što je finiji cement, viša temperatura i veći omjer voda/cement (v/c omjer), slika 5 A. Kako se vidi sa slike, najveći dobiveni stupanj hidratacije običnog betona najviše ovisi o finoći cementa i v/c omjeru. Stupanj hidratacije portland cementa u praksi obično ne prelazi 70...80 %, slika 5 B, čak i ako v/c omjer prijeđe vrijednost od 0,4 koja se smatra najnižom vrijednosti kod koje je teoretski moguća potpuna hidratacija. Kod aluminatnog cementa potrebna je puno veća količina vode za potpunu hidrataciju (npr. za reakciju $CA \rightarrow CAH_{10}$ $v/c=1,14$).

Utjecaj početne temperature materijala na krivulju adijabatske hidratacije je prikazan na slici 6 A. Hidratacijske krivulje za različite vrste cementa, npr. tip cementa I, II, III, IV nalaze se na slici 6 B. Vidljivo je da oblik ovih krivulja nije funkcija samo kemijskog sastava već i raspodjele veličine čestica.

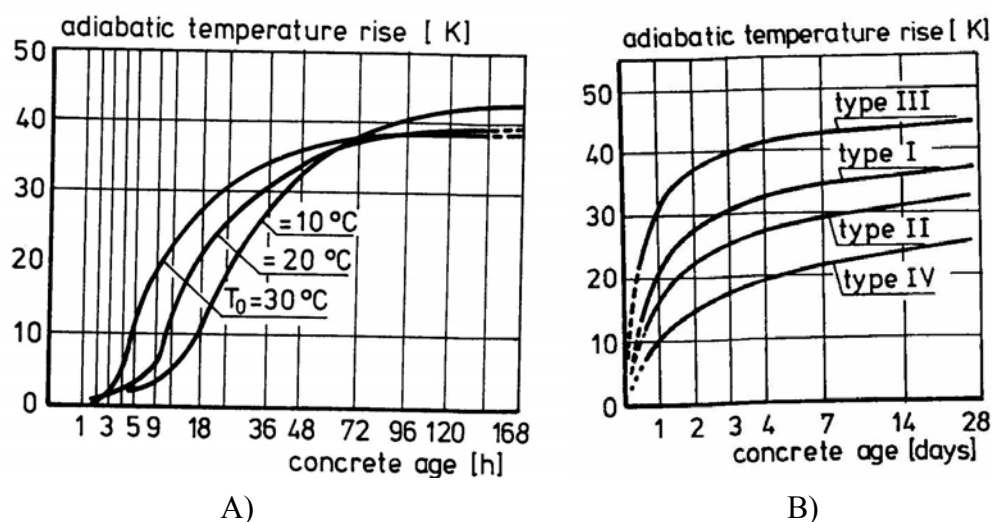


A)



B)

Slika 5. A) Utjecaj parametara cementa na brzinu hidratacije. B) Utjecaj v/c omjera na dosega reakcije.



Slika 6. A) Utjecaj početne temperature smjese na adijabatski tok temperature. B) Utjecaj tipa cementa na adijabatske krivulje hidratacije.

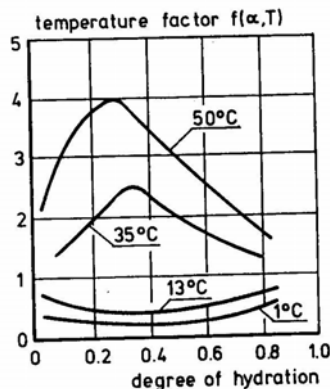
Utjecaj temperature

Mjerenje temperaturnih profila $T(t)$ pri hidrataciji jedan je od načina praćenja napretka procesa hidratacije⁶⁻⁸. Izmjereni egzotermni profil cementne paste daje informaciju o sastavu i reaktivnosti cementa i može unaprijediti kontrolu kvalitete cementa. Konačna temperatura cementne paste (morta) ovisi o nizu čimbenika, uključujući:

- sastav cementa
- svojstva cementne paste (morta)
- toplinska svojstva cementne paste (morta)
- dodaci (pijesak, ubrzivači/usporivači,...)
- dimenzije i oblik kalupa
- početna temperatura mješavine
- uvjeti miješanja
- toplinska svojstva okoline

Brzina većine kemijskih i fizikalnih procesa se povećava povećanjem temperature. Temperaturna ovisnost brzine procesa hidratacije opisana je temperaturnim faktorom $f(\alpha, T)$ koji je funkcija stupnja hidratacije α i stvarne temperature reakcije T . Primjeri temperaturnog faktora prikazani su na slici 7.

Faktor $f(\alpha, T)$ pokazuje brzinu hidratacije na temperaturi T u odnosu na brzinu hidratacije na nekoj referentnoj temperaturi T_{ref} . Na slici 7 uporabljena je referentna temperatura $T_{\text{ref}} = 20^\circ\text{C}$.



Slike 7. Temperaturni faktor $f(\alpha, T)$, $T_{\text{ref}} = 20^\circ\text{C}$.

Njegovanje kod povišenih temperatura ne utječe samo na brzinu hidratacije već i na konačnu čvrstoću. Ta je čvrstoća obično manja ako je temperatura njegovanja viša. Ovaj se fenomen opisuje razlikama u mikrostrukтури koje nastaju na različitim temperaturama. Visoke temperature reakcija daju gušći produkt reakcije, a time i pastu sa većom kapilarnom poroznošću. Kako je čvrstoća blisko povezana sa kapilarnom poroznošću, za očekivati je smanjenje čvrstoće pri povišenim temperaturama.

Reakcijske krivulje

Većina današnjih matematičkih modela za određivanje temperaturnih promjena pri hidrataciji cementnih materijala temelji se na Fourierovoj diferencijalnoj jednačbi (3). Činjenica da je član volumne generacije topline $q(t)$ funkcija nepoznate reakcijske temperature, zahtijeva postepeno (iteracijsko) rješavanje diferencijalne jednačbe. Parametri stanja na kraju svakog koraka unose se na početku proračuna slijedećeg koraka.

Generacijski član određuje se postepenim prilagođavanjem tzv. reakcijske krivulje. Ta reakcijska krivulja opisuje tijek procesa hidratacije pri dobro definiranim temperaturnim uvjetima, npr. adijabatski, izotermni ili polu-adijabatski temperaturni uvjeti. Za prilagođavanje reakcijske krivulje moramo znati temperaturnu osjetljivost, odnosno temperaturni faktor $f(\alpha, T)$ (fizikalno -) kemijskih reakcija i procesa. Ako posjedujemo točne podatke o temperaturnoj osjetljivosti, svedjedno nam je da li ćemo uzeti adijabatsku, izotermnu ili polu-adijabatsku reakcijske krivulju!

Sa pozicije znanosti o materijalima poželjna bi bila izotermna krivulja dok je za praktične svrhe pogodnija adijabatska ili polu-adijabatska krivulja.

Čimbenici koji utječu na odabir moguće reakcijske krivulje su: prvi - eksperimentalne poteškoće kod određivanja krivulja, i drugi - veličina elemenata cementnih materijala za analizu istraživanih uzoraka.

Eksperimentalne poteškoće kod određivanja reakcijskih krivulja

Adijabatske reakcijske krivulje mogu se vrlo precizno odrediti adijabatskim kalorimetrima. No nakon 72 sata hidratacije, na pouzdanost mjerenja utječu eksperimentalne poteškoće. Prednost adijabatskih reakcijskih krivulja je da se krivulje mogu odrediti za masivne mješavine na samom mjestu upotrebe. Izotermne reakcijske krivulje obično se odnose na cementne paste, a ne za masivne cementne materijale. Budući da se hidratacija paste odvija drugačije od hidratacije betona, izotermna mjerenja hidratacije paste nisu uvijek pogodna za modeliranje izotermne hidratacije cementa u mješavini s agregatom u masivnim materijalima. Polu-adijabatske reakcijske krivulje obično je lako odrediti. Mogu se ispitati uzorci materijala iste mješavine koja će se upotrijebiti.

Za istraživanje ponašanja velikih betonskih elemenata logično je korištenje adijabatskih reakcijskih krivulja. Kod manjih elemenata, poželjno je koristiti polu-adijabatsku reakcijsku krivulju jer se očekuje značajan gubitak topline u okoliš u ranom razdoblju hidratacije. U stvarnim betonskim elementima teško je zamisliti izotermnu hidrataciju. Izotermna hidratacija može se pojaviti samo u vrlo malim dijelovima sa stalnom temperaturom okoliša. Izotermna hidratacija moguća je i u neposrednoj blizini cijevi za hlađenje. No već na manjoj udaljenosti od cijevi za hlađenje (ugrađene u betonske elemente) uvjeti značajno odstupaju od izotermnih. To znači da će u većem dijelu poprečnog presjeka biti potrebno značajno prilagođavanje reakcijskih krivulja što može dovesti do manje točnih rezultata.

2.2 Stanja vode u hidratiziranoj cementnoj pasti (h.c.p.)

U nastaloj strukturi h.c.p. voda ima veliki utjecaj na svojstva očvrslе cementne paste odnosno očvrslоg betona. Voda se u h.c.p. nalazi u više različitih stanja, što se očituje u različitoj jačini veze, odnosno količini energije potrebnoj da se voda ukloni iz cementnog kamena produkata hidratacije.

Voda se nalazi u h.c.p. u sljedećim stanjima:

(a) Kemijski vezana voda. To je voda vezana jakim kemijskim vezama tijekom hidratacije, a naziva se još i voda za hidrataciju. Ona čini integralni dio produkata hidratacije, a naziva se još neisparljiva voda. Količina neisparljive vode određuje se zagrijavanjem na 1000°C i mjerenjem gubitka mase. Takvo zagrijavanje naziva se žarenjem, a masa za koju je na taj način smanjen ispitivani uzorak, gubitak žarenjem. Gubitak žarenjem izražava se u gramima vode na gram hidratiziranog cementa.

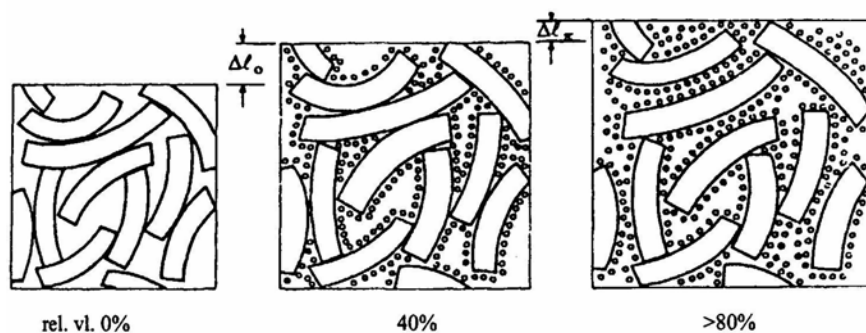
(b) Međuslojna voda. Slično, kao kod nekih glina, voda može penetrirati u slojeve rešetke čvrstih čestica gela ili u međukristalne prostore. To je međuslojna voda, koja se još naziva zeolitna voda. Ukoliko se tu vodu ukloni, smanju se prostori u smjeru c-osi kristalne rešetke (između slojeva CS-hidrata s 1,4 na 0,9 nm), što se zapaža kao skok u skupljanju betona prilikom sušenja. Tako je u Münchenskom modelu² cementnog kamena (Slika 8) objašnjen nagli skok u skupljanju cementnog kamena pri promjeni ravnotežne vlažnosti cementnog kamena na relativnoj vlažnosti okoline od 40 %.

(c) Adsorbirana voda. To je voda adsorbirana na površini CS-hidrata djelovanjem površinskih sila. Prvi sloj je čvršće vezan i smatra se dijelom čvrste tvari, pa se ta veza naziva kemisorpcija. Do četiri sljedeća sloja molekula fizikalno je vezano (fizisorpcija), a sile privlačenja se smanjuju s udaljenošću od čvrste površine. Adsorbirana voda nalazi se u gel porama. Njena svojstva su bitno drugačija od svojstava slobodne vode. Tako je npr. njena gustoća, zbog znatnih površinskih sila adsorpcije, oko 2 g/cm³.

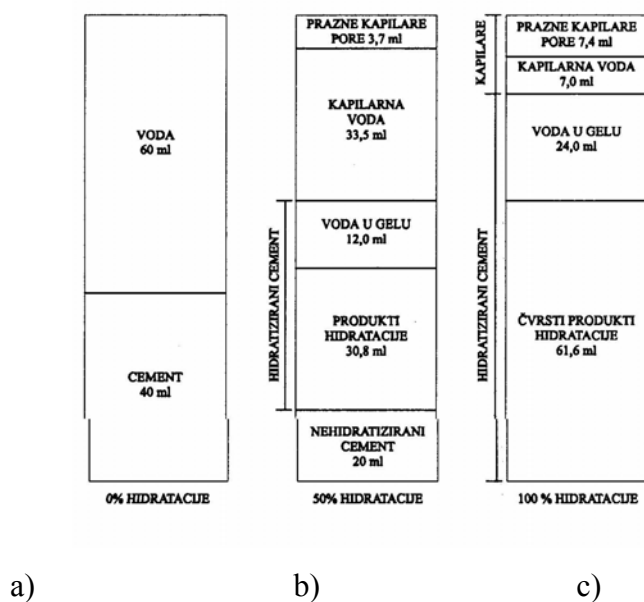
(d) Slobodna voda. Slobodna voda nalazi se u kapilarama i većim porama i dovoljno je daleko od čvrstih površina te ne dolazi do adsorpcije. Slobodna voda nalazi se pod djelovanjem kapilarnih sila uslijed površinske napetosti vode (odnosno kuta močenja vode i betona).

(e) **Vodena para.** Pore koje nisu ispunjene vodom sadrže zrak i neku količinu vodene pare, zavisno od relativne vlažnosti i temperature.

Nemoguće je izolirati bilo koje od opisanih stanja vode, jer se između njih uvijek uspostavlja određena ravnoteža unutar strukture cementnog kamena, zavisno od temperature i relativne vlažnosti okoline.



Slika 8. Shematski prikaz bubrenja odnosno skupljanja uslijed promjena vlažnosti betona zavisno od relativne vlažnosti okoline².



Slika 9. Pojednostavljeni prikaz strukture cementne paste: a) odmah nakon miješanja, $\alpha = 0$, b) pri nekom stupnju hidratacije, c) nakon potpune hidratacije $\alpha = 1$.

2.3 Metode određivanja topline hidratacije betona

Kako bi se smanjila opasnost od termalnog pucanja u betonskim elementima potrebno je poznavati očekivani rast temperature tijekom hidratacije cementa. Čimbenici koji utječu na brzinu rasta temperature, maksimalnu temperaturu i nastalu raspodjelu temperature u materijau su brojni i složeni te uključuju ^{9,10,12}:

- brzina razvijanja topline, $q(t)$
- ukupna količina razvijene topline, $Q(t)$
- sastav cementa
- dimenzije materijala
- okolišni uvjeti - temperatura, vjetar, vlažnost
- početna temperatura materijala
- omjer mješavine cementnih materijala
- vrsta agregata

Za mjerenje rasta temperature u betonu razvijene su mnoge laboratorijske tehnike od sofisticiranih kalorimetra sa održavanjem temperature u vrlo malim uzorcima cementa, pa sve do mjerenja temperature u centru velikih izoliranih betonskih blokova⁹⁻¹². Uporabljene test-metode mogu se podijeliti u slijedeće skupine: izotermne, adijabatske i semi-adijabatske. Izotermne metode obično se primjenjuju za čiste cementne paste i omogućuju mjerenje količine topline razvijene u uzorcima pri konstantnoj temperaturi. Većina standardnih testova koji se trenutno upotrebljavaju oslanjaju se na ovu metodu. Adijabatske metode koriste kalorimetre za mjerenje porasta temperature u istraživanom uzorku, u adijabatskim uvjetima (bez izmjene topline sa okolinom). Semi-adijabatske metode koriste kalorimetre gdje je izmjena topline s okolinom ograničena.

Idealna metoda trebala bi moći reproducirati krivulju temperatura- vrijeme za svaki tip (sastav) cementnog materijala tijekom hidratacije. Kako izotermni testovi ne uzimaju u obzir promjene u reaktivnosti cementa s promjenom temperature, iz tih rezultata vrlo je teško predvidjeti rast temperature u betonu. Izotermni uvjeti u testu ne odražavaju uvijete u relnim strukturama gdje se temperatura neprestano mijenja.

Adijabatske i semi-adijabatske metode su u prednosti, ali potrebno je shvatiti da ni uvijeti u kojima su rađeni testovi tim metodama ne odražavaju uvijete u realnim strukturama gdje se gubitak topline stalno mijenja i bilo bi gotovo nemoguće takve uvijete postići u laboratoriju. Prave adijabatske uvijete nemoguće je postići ali kod ovih metoda, za razliku od izotermnih, moguće je postići uvijete koji donekle sliče uvijetima u središtu masivnih konstrukcija. Možda, realniji test bi bio upotreba semi-adijabatske metode gdje sam kalorimetar ima određeni toplinski gubitak.

2.4 Eksperimentalne metode određivanja mineralnog sastava

Nakon hidratacije cementa potrebno je odrediti nastale produkte reakcije. To nije jednostavno jer su produkti mnogobrojni te podložni daljnjim promjenama, a njihove čestice se razlikuju obzirom na veličinu, oblik i sastav.

Fazni sastav određuje se modernim fizikalno-kemijskim metodama: metoda elektronske mikroskopije, difrakcijske metode, diferencijalna termička analiza, termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija, metoda infracrvene spektroskopije, kao i nuklearne magnetske rezonancije.

Metoda rendgenske difrakcije je u najširoj uporabi.

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza je najznačajnija fizikalna metoda određivanja vrste i strukture krute tvari. Pomoću nje se kristalne tvari mogu i kvalitativno i kvantitativno analizirati, ali njena najveća primjena je u određivanju strukture kristala.

Kada snop rendgenskih zraka padne na monokristal dio zraka prolazi, dio se apsorbira, a dio se raspršuje na elektronskom omotaču svakog atoma. Rendgensku difrakciju najjednostavnije je interpretirao Bragg. Difrakcija rendgenskih zraka posljedica je njegove refleksije i interferencije sa zamišljenih ekvidistantnih ploha kristalne rešetke. Do pojačanja amplitude reflektiranih rendgenskih zraka s ekvidistantnih ploha doći će ako jedna zraka zaostaje za drugom za cjelobrojni umnožak valne duljine, što je dano Bragg-ovom jednadžbom:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (5)$$

gde je : θ - kut kojim treba ozračiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije

λ - valna duljina primjenjenog zračenja (CuK $_{\alpha}$ zračenje ima valnu duljinu od 1,5045 Å)

d - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke

Poznavajući vrijednosti λ i θ (uporabljeno karakteristično zračenje i tzv. kut sjaja) može se pomoću ove jednadžbe odrediti d . Rezultat takve analize je rendgenogram iz kojeg se prema visini i položaju pikova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku.

Kvalitativna rendgenska analiza

Dvije različite kristalne tvari, zbog različitog rasporeda ili vrste atoma, nikada neće dati istu rendgensku sliku, dok će isti mineral uvijek davati istu sliku. Na tome se temelji kvalitativna identifikacija spojeva. Sustav identifikacije nepoznate kristalne supstance na temelju snimljenog rendgenograma, u današnje je vrijeme u potpunosti razrađen zbog velikog broja kristalnih spojeva. Za identifikaciju se koristi Hanawalt sustav u kojem su kristalni spojevi svrstani u skupine po razmaku d najjačeg intenziteta. Iz rendgenograma se najprije odrede kutevi θ , a zatim se preko Bragg-ove jednadžbe (5) izračunaju međuplošne udaljenosti d . Vrijednosti međuplošnih udaljenosti se uspoređuju za 3 pika najjačeg intenziteta, te se na taj način dolazi do naziva i kemijske formule spoja, te broja kartice. Kartica sadrži sve d vrijednosti tog spoja, Müllerove indekse h , k i l , te parametre jedinične ćelije. Na taj način identificiran je nepoznati spoj.

Kvantitativna rendgenska analiza

Kvantitativna rendgenska analiza temelji se na činjenici da je intenzitet difrakcijskog maksimuma pojedine komponente u smjesi raste s porastom masenog udjela te faze u smjesi. Na tu ovisnost utječe i apsorpcijski koeficijent koji ovisi o vrsti i udjelima ostalih komponenti uzorka.

Kod kvantitativne rendgenske analize najvažnija je i najviše se primjenjuje metoda unutarnjeg standarda. Kod nje se uzorku dodaje nova komponenta (standard) uvijek u istoj količini, te se mjeri omjer intenziteta difrakcijskog maksimuma ispitivane tvari s difrakcijskim maksimumom standarda. Standard mora biti kristalizirana, stabilna tvar, čiji se difrakcijski maksimum ne poklapa s maksimumom tvari koju određujemo.

3.0 EKSPERIMENTALNI DIO

U ovome radu istraživana je hidratacija dvaju uzoraka komercijalnog aluminatnog cementa (AC) ISTRA 40 (proizvođača Istra Cementl, Pula; Hrvatska). Toplina hidratacije uzoraka određena je uporabom dviju metoda: metodom otapanja i izoperibolnim-kondukcijskim diferencijalnim mikrokalorimetrom za različite vodocementne omjere ($v/c=0,3; 0,4; 0,5; 1$) i uz dodatak pijeska pri $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1 Metode određivanja topline hidratacije

Toplina hidratacije se može odrediti računski i eksperimentalno. Kod eksperimentalnog određivanja postoje:

- direktna metoda

- indirektna metoda

Tijekom rada korištene su metoda otapanja i izoperibolni-kondukcijski diferencijalni mikrokalorimetar.

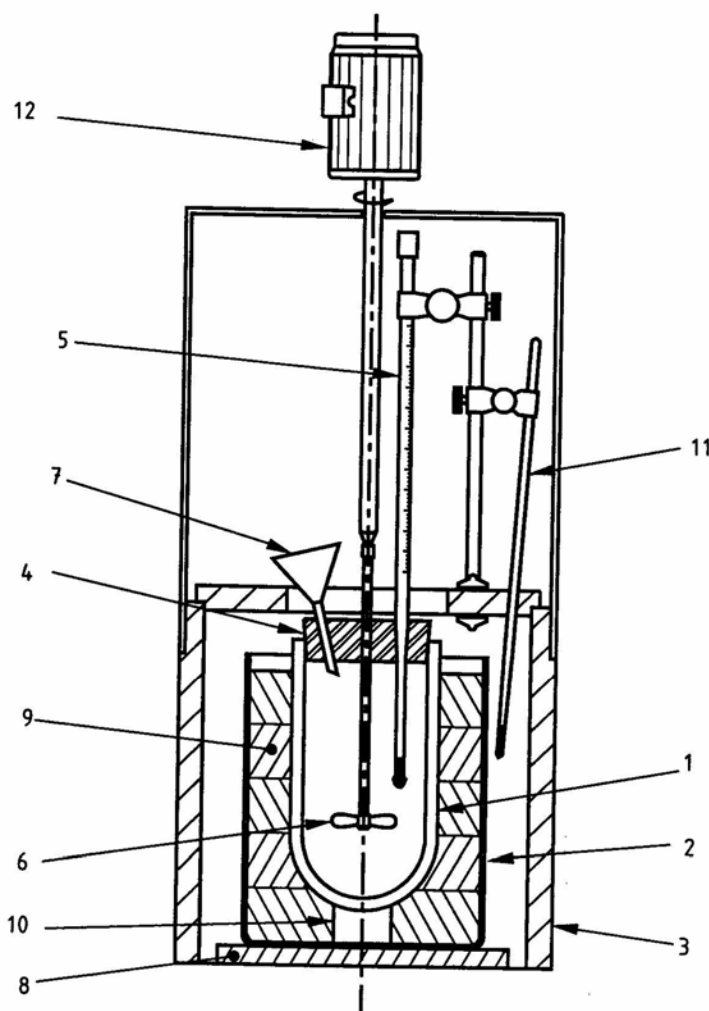
3.1.1 Metoda otapanja

Metoda otapanja je indirektna metoda i temelji se na kalorimetrijskom mjerenju topline otapanja nehidratiziranog i hidratiziranog aluminatnog cementa u smjesi kiselina HF i HNO_3 .

Pripremljeni uzorci komercijalnog aluminatnog cementa Istra 40 B hidratizirali su u vrećici uronjenoj u termostatiranu kupelj ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) uz vodocementni omjeru 0,3. Hidratacija uzoraka prekidana je u određenim vremenskim razdobljima (nakon 1h, 4h, 6h, 7h, 8h, 9:40h, 10:45h, 12h, 14h, 14:45h, 58h i 7 dana, usitnjavanjem uzoraka u tarioniku pod acetonom.

Postupci određivanja toplinskog kapaciteta kalorimetra, topline otapanja hidratiziranog cementa i topline otapanja nehidratiziranog cementa rađeni su prema normi EN 196-8 "Methods of testing cement – Part 8: Heat of hydration – Solution method".

Mjerenja su vršena na aparaturi prikazanoj na slici 10. Umjesto Beckmann-ovog termometra uporabljno je tempreaturno osjetilo Pt-100 u spoju "s četiri žice", točnosti 0,03 °C te praćeno računalom uz preciznost od 0,001 °C (24 bitna A/D pretvorba). Pri mjerenju temperature primjenjen je programski paketi PicoLog 5.13.9 i a rezultati su obrađeni u programu OriginPro 7.5.



Slika 10. Pojednostavljeni prikaz aparature za određivanje topline hidratacije standardnom metodom otapanja. 1. Termos boca, 2. Kutija termosice, 3. Kartonska kutija obložena alu-folijom te punjena vatom, 4. Pluteni čep, 5. Termometar (Pt-100 osjetilo), 6. Mješalo, 7. Lijevak, 8. postolje, 9. Vata i stiropor. 10. Držać termos boce. 11. Vanjski termometar (Pt-100), 12. Motor mješalice.

Toplina hidratacije za određeno vremensko razdoblje izračunava se iz razlike:

$$H_i = \overline{Q}_a - \overline{Q}_i \quad (6)$$

H_i – toplina hidratacije u J/g

$$Q_a = \frac{C \Delta T_c}{P} + 0,8(T_f - T_a) + 0,8(T_f - 20) \quad (7)$$

gdje je:

Q_a - toplina otapanja nehidratiziranog uzorka u J/g

ΔT_c - korigirani rast temperature u K

C - toplinski kapacitet kalorimetra u J/K

P - masa nehidratiziranog uzorka u g

T_f - temperatura na kraju procesa otapanja za nehidratizirani uzorak u °C

T_a - temperatura prostorije u °C, u trenutku sipanja uzorka u kalorimetar

0,8 - specifična toplina nehidratiziranog uzorka u J/gK

-0,8 - temperaturni koeficijent u J/gK

$$Q_i = \frac{C \Delta T_c}{m \cdot F} + 1,7(T_f - T_a) + 1,3(T_f - 20) \quad (8)$$

Gdje je:

Q_i - toplina otapanja hidratiziranog uzorka u J/g

C - toplinski kapacitet kalorimetra u J/K

P - masa hidratiziranog uzorka u g

T_f - temperatura na kraju procesa otapanja za hidratizirani uzorak u °C

T_a - temperatura prostorije u °C, u trenutku sipanja uzorka u kalorimetar

F – korekcijski faktor za vezanu vodu

1,7 - specifična toplina hidratiziranog uzorka u J/gK

-1,3- temperaturni koeficijent u J/gK

$$F = \frac{100 - g.\dot{z}_h}{100 - g.\dot{z}_a} \quad (9)$$

Gdje je:

$g.\dot{z}_h$ - gubitak mase žarenjem hidratiziranog uzorka u %

$g.\dot{z}_a$ - gubitak mase žarenjem nehidratiziranog uzorka u %

Plan eksperimenta za mjerenje toplina hidratacija cementnih pasti metodom otapanja prikazani su tablicom 2.

Tablica 2. Plan eksperimenta i rezultati pri mjerenju toplina hidratacija cementnih pasti metodom otapanja.

Uzorak	$t(\text{hidratacije}) / \text{h}$	v/c	$T / ^\circ\text{C}$
ISTRA40 B	1,00	0,3	20
	4,00		
	6,00		
	7,00		
	8,00		
	9,67		
	10,75		
	12,00		
	14,00		
	14,75		
	58,00		
	168,00		
	30,00	0,4	

3.1.3 Diferencijalni mikro-kalorimetar

Određivanje nastale topline pri hidrataciji cementa izvršeno je u diferencijalnom mikrokalorimetru laboratorijske izvedbe. Tijelo diferencijalnog mikrokalorimetra izrađeno je u Zavodu za građevinske materijale Građevinskog fakulteta u Budimpešti. Sastoji se iz dvije ćelije, mjerne i referentne koje su međusobno spojene s 18 termoparova, slika 11. Spojeni termoparovi čine termoslog, čija je elektromotorna sila uvijek proporcionalna toku topline. Sam mikrokalorimetar pokazuje osobine i izoperibolnih i kondukcijskih mikrokalorimetara. Za ovakav diferencijalni mikrokalorimetar toplinski efekt dQ koji se oslobodi u kalorimetrijskoj ćeliji u vremenu dt u najjednostavnijem slučaju može se prikazati kao suma toplina dQ_1 i dQ_2 , tj.

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 \quad (10)$$

gdje je:

dQ_1 – količina topline koja daje porast temperature unutar mikrokalorimetra, a

dQ_2 – količina topline koja se izmjeni s okolinom do uspostavljanja izoternog stanja.

Toplina dQ_1 se može opisati

$$dQ_1 = c_p d\Theta(t) \quad (11)$$

u kojoj je:

c_p – toplinski kapacitet mikrokalorimetrijskog sistema, J/°C, a

Θ – promjena temperature uzorka, °C

Toplina dQ_2 se može opisati kao

$$dQ_2 = \alpha_k \Theta(t)dt \quad (12)$$

gdje je:

α_k – konstanta propustljivosti mikrokalorimetrijskog sistema, J/(°C min)

Konstanta propustljivosti α_k , definira se kao

$$\alpha_k = c_p \beta \quad (13)$$

gdje je:

β – konstanta hlađenja, min^{-1}

Promjena temperature unutar mjerne ćelije, odnosno promjena temperature uzorka Θ ne mjeri se direktno, već kao promjena amplitude otklona Δ postoji određena ovisnost koja se opisuje jednadžbom

$$\Theta = \frac{1}{g_-} \cdot \Delta \quad (14)$$

gdje je:

g_- - konstanta proporcionalnosti, $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$

Uzimajući u obzir pojedine moguće zamjene, sadržaj topline oslobođen ili vezan u mikrokolorimetrijskom sistemu u nekom određenom vremenu t , može se tada prikazati jednadžbom

$$dQ(t) = c_p d\Theta(t) + \alpha_k \Theta(t)dt \quad (15)$$

odnosno

$$Q(t) \int_{t_0}^t = c_p \cdot \int_{t_0}^t d\Theta(t) + c_p \cdot \int_{t_0}^t \beta[\Theta(t)]\Theta(t)dt \quad (16)$$

ili

$$\int_{t_0}^t Q(t) = \frac{c_p}{g_-} \int_{t_0}^t d\Delta(t) + \frac{1}{g_-} \alpha_k[\Delta(t)] \cdot \int_{t_0}^t \Delta(t)dt \quad (17)$$

gdje $\int_{t_0}^t \Delta(t)dt$ predstavlja površinu ispod krivulje $\Delta(t)$

Ako se površina ispod krivulje $\Delta(t) = f(t)$ označi kao P tada se konačan izraz za oslobođenu ili vezanu toplinu u mikrokolorimetrijskom sistemu može prikazati kao

$$Q(t)\big|_0^t = \frac{c_p}{g_-} \cdot \Delta(t)\bigg|_0^t + \alpha_k \frac{1}{g_-} P(t)\bigg|_0^t \quad (18)$$

Za primjenu jednadžbe (18) potrebno je poznavati parametre diferencijalnog kalorimetra, kao što su:

Toplinski kapacitet mikrokolorimetra, $C_p = 43,4368 \text{ J/}^\circ\text{C}$

Konstanta proporcionalnosti, $g_- = 303 \text{ } \mu\text{V/}^\circ\text{C}$

Konstanta hlađenja, $\beta = 0,022 \cdot 60 \text{ s}^{-1}$

Masa aktivnog uzorka, $m = 4,0000 \text{ g}$

Konačan izraz za oslobođenu (vezanu) toplinu u mikro-kalorimetrijskom sustavu tada glasi:

$$Q(t) = \frac{C_p}{g_- m} \left(\Delta U(t) + \beta \int_0^t \Delta U(t) dt \right) 1000 \quad (20)$$

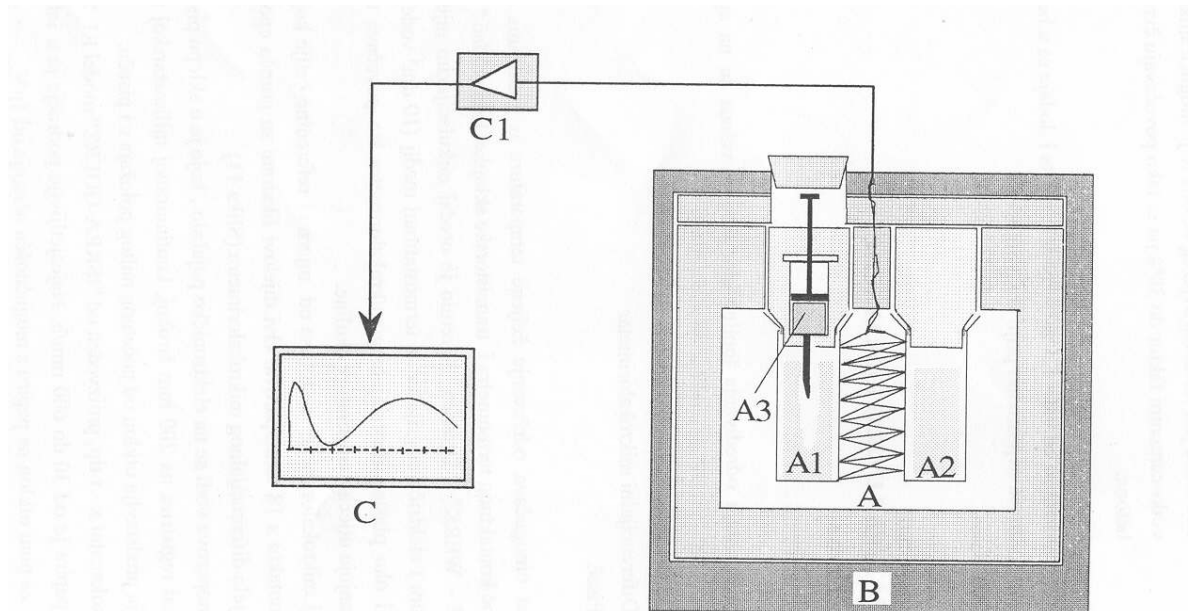
Gdje je:

$\Delta U = U(t) - U(t=0)$, napon u mV u odnosu na referentni napon

Da bi se izbjegao utjecaj temperature okoline na diferencijalni kalorimetar, on je dobro izoliran, te uronjen u vodu s kontroliranom konstantnom temperaturom u ultratermostatu. Početna radna temperatura u termostatu namještenja je na 20°C .

Uzorak cementnog materijala mase 4 g kvantitativno se prenosi u polietilensku vrećicu mjerne ćelije, te nakon termostatiranja tijekom noći (više od 12h) doda mu se $2, 1,6$ odnosno 4 ml redestilirane vode ovisno o v/c omjeru.

Mjerna ćelija mikrokolorimetra, pokazana na slici 11 sastoji se od dva dijela: prostora za uzorak kome treba odrediti toplinu hidratacije (A1) i po izgledu isto takvog prostora u kojemu je referentni uzorak cementa. Referentni uzorak je iste mase kao i mjerni ali je prethodno potpuno hidratizirao (A2) te je termički neaktivan. Mjerni i referentni djelovi mikrokolorimetra tj. njegove dvije ćelije međusobno su povezani termoparovima, koji registriraju vrlo male temperaturne promjene tako što na izlazu daju napon proporcionalan promjeni temperature u ćelijama. Potrebna voda za hidrataciju uzorka dodaje se špricom.



Slika 11. Pojednostavljeni prikaz aparature za određivanje topline hidratacije pomoću diferencijalnog mikrokolorimetra. A – diferencijalni mikrokolorimetar, B – termostatski uređaj, C – računalo, A1 – mjerna ćelija, A2 – referentna ćelija, A3 – medicinska šprica s tekućim reagensom, C1 – elektronički uređaj za obradu signala termoparova.

Ultratermostat

Ultratermostat s vodom, volumena 10 dm^3 , omogućuje da se u njega smjesti diferencijalni kalorimetar. Za osiguravanje ispravnog rada, ultratermostat ima ugrađene priključene :

- elektromotor s propelerskim i cirkulirajućim načinom miješanja termostatske tekućine (vode)
- kontakni termometar
- tranzistorske releje za uključivanje i isključivanje grijača
- adaptirani (dograđeni) poklopac s vodenim plaštom kroz koji cirkulira termostatska tekućina
- termometar za mjerenje temperature u ultratermostatu, s preciznosti $\pm 0,005 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Izbor vodo-cementnog omjera, v/c

Pri praćenju hidratacije cementa važan parametar je pravilni izbor v/c omjera. Pri mjerenju topline hidratacije tehnikom diferencijalnom mikrokalorimetrijom odabran je omjer $v/c = 1, 0,5, 0,4$. Razlog za relativno visoki v/c omjer traži sam postupak mjerenja. Naime, dodatak vode u mjernoj ćeliji mora biti dostatan za jednoliko kvašenje cjelokupnog uzorka što se ne bi dogodilo za niske v/c omjere bez prisilnog mješanja. Stoga literatura preporuča $v/c > 0,4$ kao razumne za ovu mjernu tehniku¹¹.

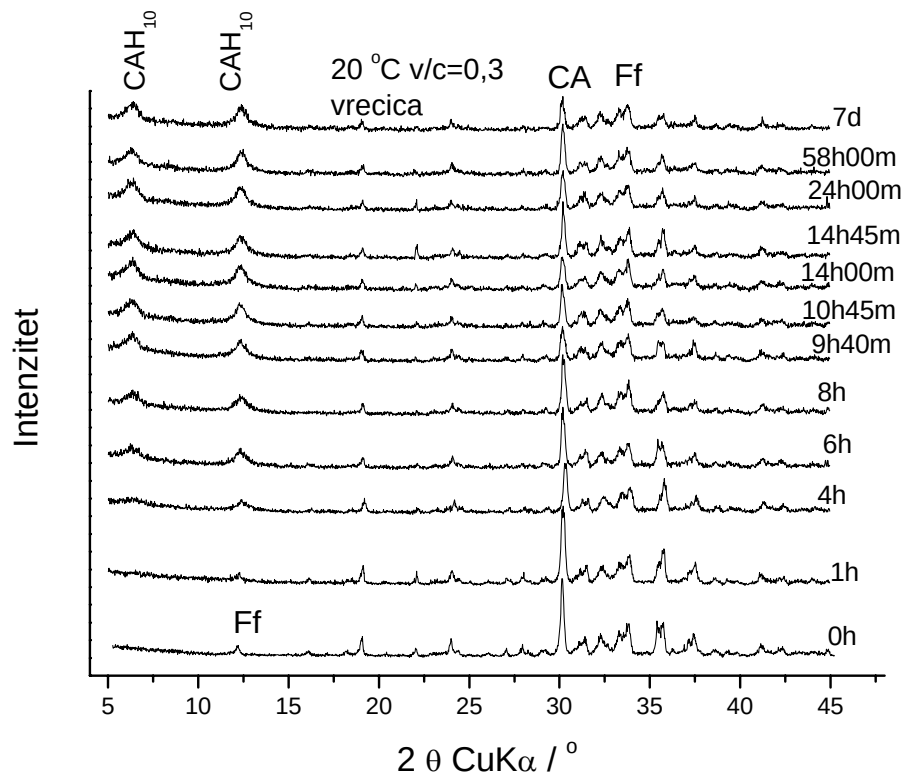
Plan eksperimenta hidratacije komercijalnog aluminatnog cementa ISTRA 40, vreća (proizvodnja) A i B, pri vodocementnim omjerima $v/c = 1; 0,5; 0,4$ te $v:c:p = 0,5:1:1$ prikazani su u Tablici 3.

Tablica 3. Sastav cementnih pasti i mortova pri mjerenju izoperibolnim-kondukcijskim diferencijalnim mikro-kalorimetrom.

Uzorak ISTRA40	Voda, v/ml	Cement, c/g	Pijesak, p/g	v/c	p/c	$T/^{\circ}C$
A	1,6	4,000	-	0,4	-	20
A	2,0	4,000	-	0,5	-	20
A	4,0	4,002	-	1,0	-	20
A	1,0	2,000	2,000	0,5	1,0	20
B	1,6	4,0	-	0,4	-	20
B	2,0	4,0	-	0,5	-	20

4.0 REZULTATI

Hidratacija paste komercijalnog aluminatnog cementa Istra 40 ($v/c=0.30$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) prekidana je tijekom prvih 7 dana hidratacije, te je cementni materijal korišten za: određivanje topline hidratacije metodom otapanja, analizu rendgenskom difrakcijskom analizom praha i analizu vezane vode gubitkom žarenja. Na slici 12, nalazi se prikaz rezultata rendgenske difrakcijske analize aluminatnog cementa Istra 40 B i djelomično hidratiziranog materijala tijekom prvih 7 dana hidratacije.



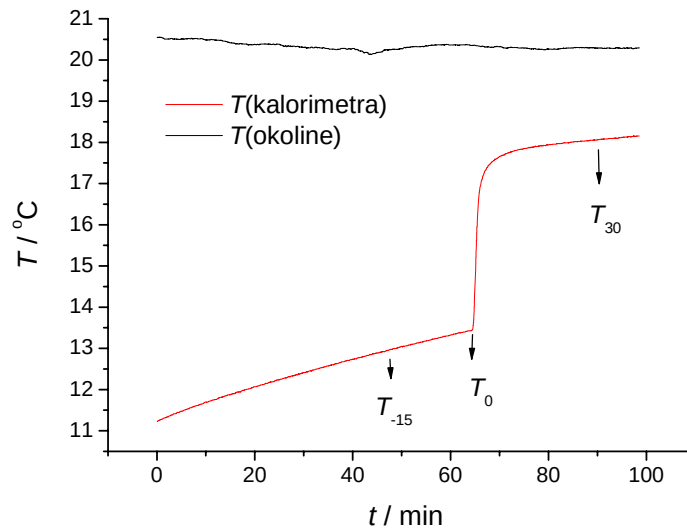
Slika 12. Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzoraka paste komercijalnog aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v/c=0,3$) tijekom prvih 7 dana hidratacije.

Plan eksperimenta i rezultati pri mjerenju toplina hidratacija cementnih pasti metodom otapanja prikazani su tablicom 4.

Tablica 4. Plan eksperimenta i rezultati pri mjerenju toplina hidratacija cementnih pasti metodom otapanja.

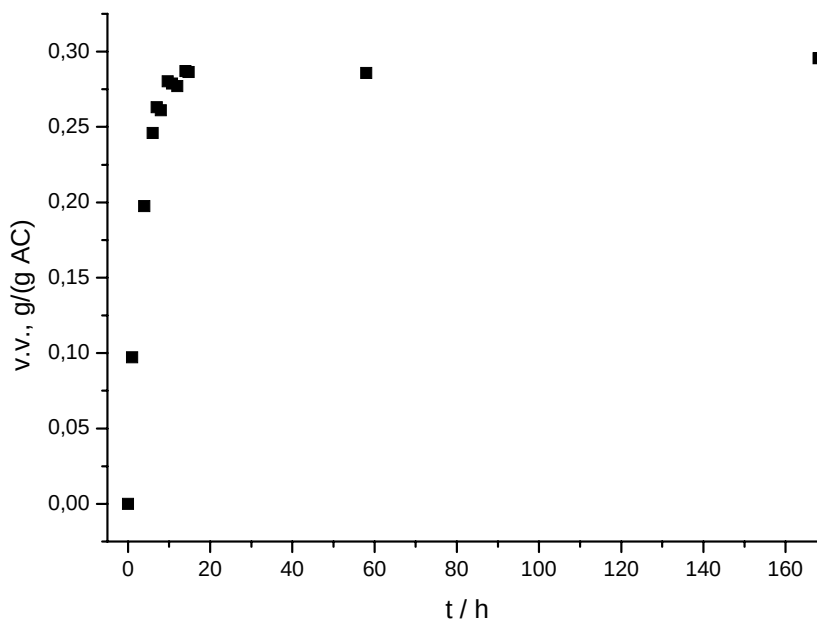
Uzorak	$t(\text{hidratacije}) / \text{h}$	v/c	$T / ^\circ\text{C}$	Q / Jg^{-1}
ISTRA40 B	1	0,3	20	14,4
	4			59,2
	6			103,0
	7			136,0
	8			180,0
	9:40			207,0
	10:45			218,0
	12			229,7
	14			230,5
	14:45			237,0
	58			242,0
	168			269,0
	30	0,4		270,0

Primjer porasta temperature u kalorimetru tijekom otapanja uzoraka (hidrata i cementa) pri određivanju topline hidratacije ISTRA 40 B ($T = 20 ^\circ\text{C}$, $v/c = 0,3$) metodom otapanja prikazan je na slici 13.

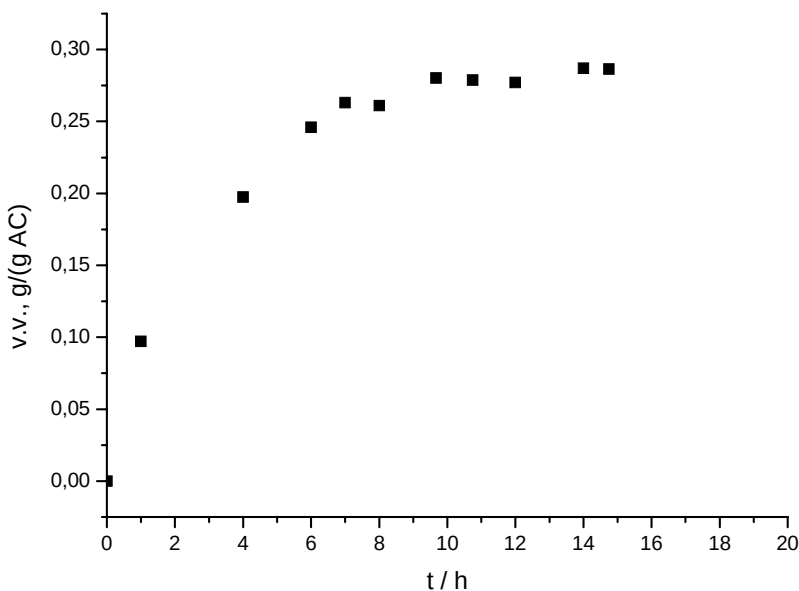


Slika 13. Primjer porasta temperature u kalorimetru tijekom otapanja uzoraka (hidrata i cementa).

Vezana voda određena je gubitkom žarenja uzoraka na 950 °C prekidanjem hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$), Slika 14. Detalj slike 14 prikazuje tijek hidratacije prvih 16 h, a prikazan je na slici 15.

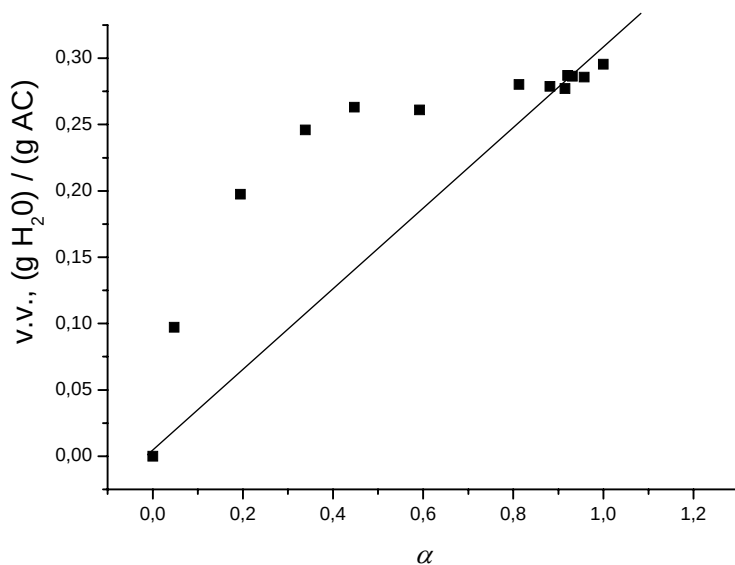


Slika 14. Vezana voda određena gubitkom žarenja na 950 °C prekidanjem hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$).



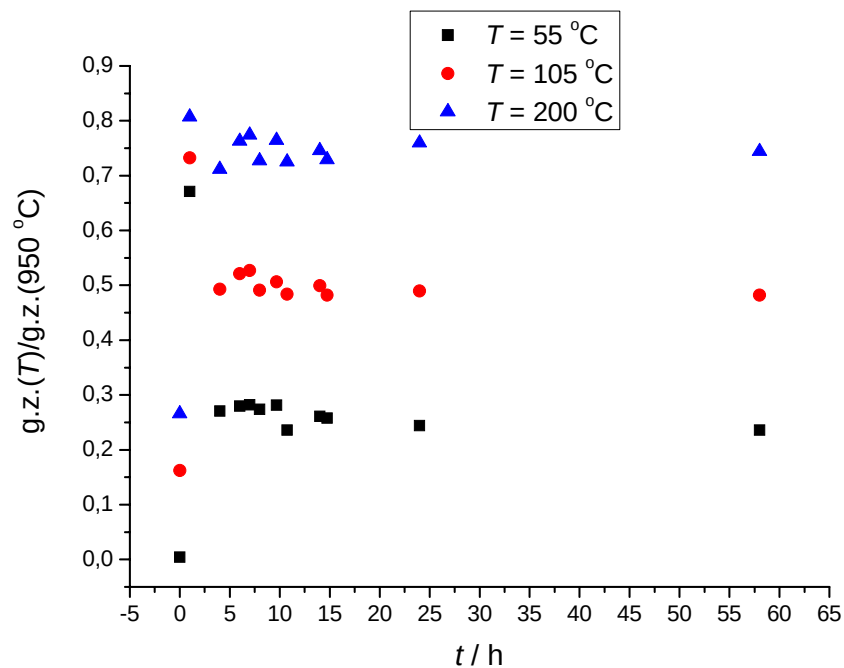
Slika 15. Detalj slike 14 (vezana voda mjerenjem gubitkom žarenja na 950 °C prekidanjem hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$)).

Vezana voda u ovisnosti o doseg hidratacije uzoraka dobivenih prekidanjem hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$) prikazana je na slici 16. Doseg reakcije je računat prema (4).



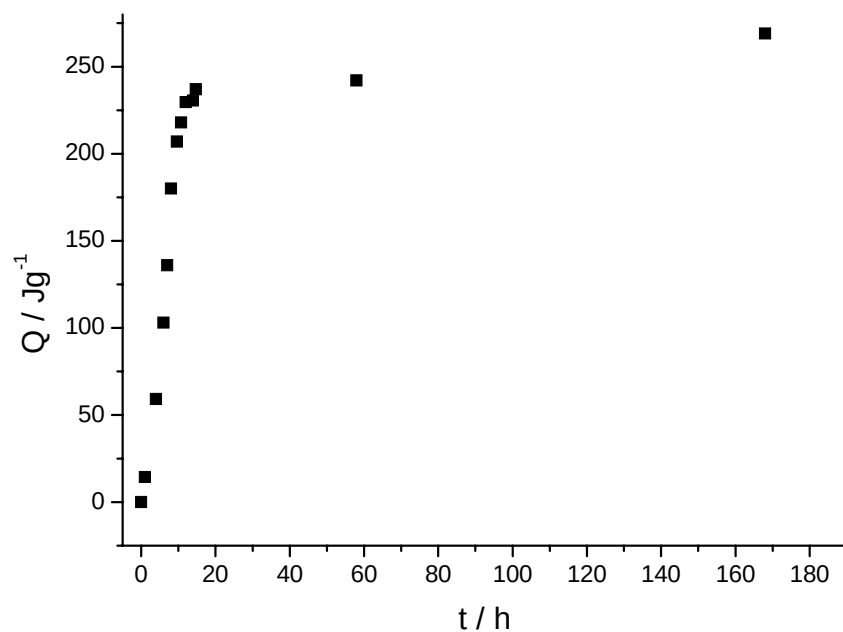
Slika 16. Vezana voda u ovisnosti o doseg hidratacije uzoraka dobivenih prekidanjem hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$).

Na slici 17 prikazan je udio vezane vode pri sušenju na $T(24\text{ h}) = 55^{\circ}\text{C}$, $T(6\text{ h}) = 105^{\circ}\text{C}$ i $T(6\text{ h}) = 200^{\circ}\text{C}$ uzoraka dobivenih prekidanjem hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$).

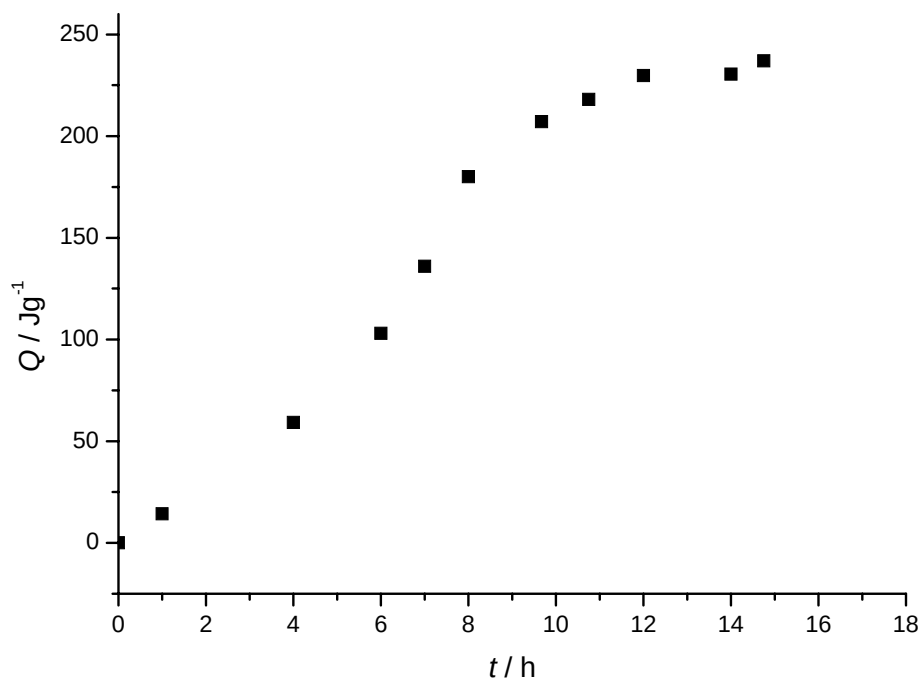


Slika 17. Udio vezane vode pri sušenju na $T(24 \text{ h}) = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T(6 \text{ h}) = 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i $T(6 \text{ h}) = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ uzoraka dobivenih prekidanjem hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$). g.z. = gubitak žarenjem.

Rezultati mjerenja topline hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$) mjerene standardnom kalorimetrijskom metodom otapanja dati su na slici 18. Detalj slike 18 prikazuje tijek hidratacije tijekom prvih 16 h, slika 19.

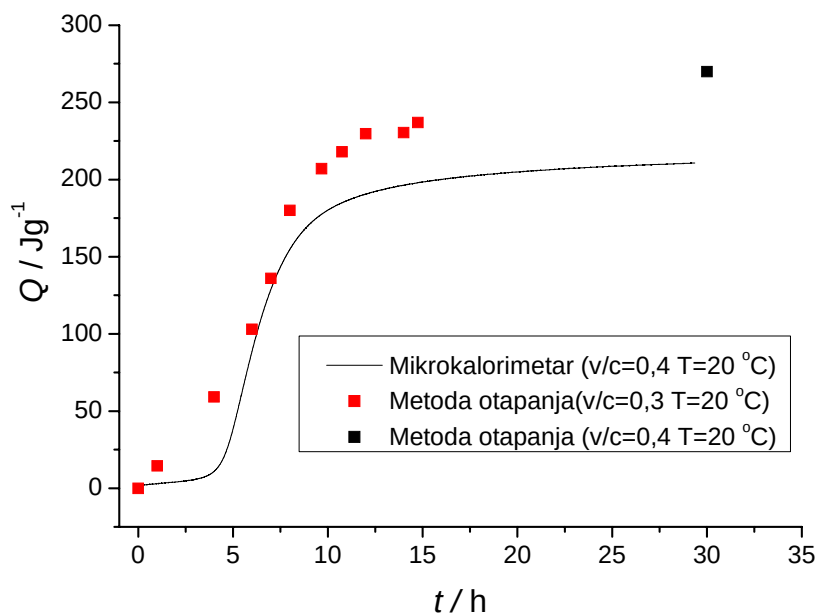


Slika 18. Toplina hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$) mjerena standardnom kalorimetrijskom metodom otapanja.



Slika 19. Detalj slike 18 (toplina hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$) mjerena standardnom kalorimetrijskom metodom otapanja).

Na slici 20 dana je usporedba rezultata toplina hidratacije metodom otapanja i izoperibolnim-kondukcijским diferencijalnim mikro-kalorimetrom.



Slika 20. Usporedba rezultata toplina hidratacije metodom otapanja i izoperibolnim-kondukcijским diferencijalnim mikro-kalorimetrom.

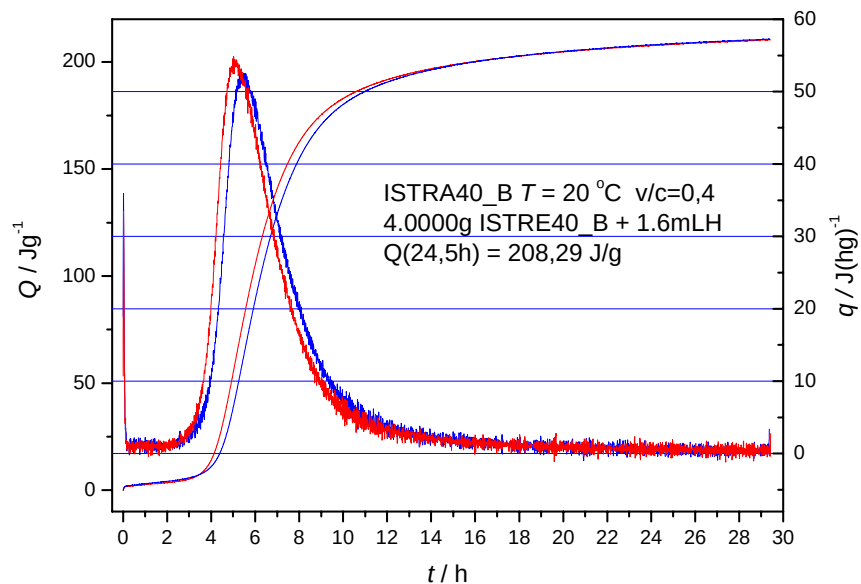
Diferencijalni mikrokalorimetar

Plan eksperimenta i rezultati hidratacije komercijalnog aluminatnog cementa ISTRA 40, vreća (proizvodnja) A i B, pri vodocementnim omjerima $v/c = 1; 0,5; 0,4$ te $v:c:p = 0,5:1:1$ prikazani su u Tablici 5.

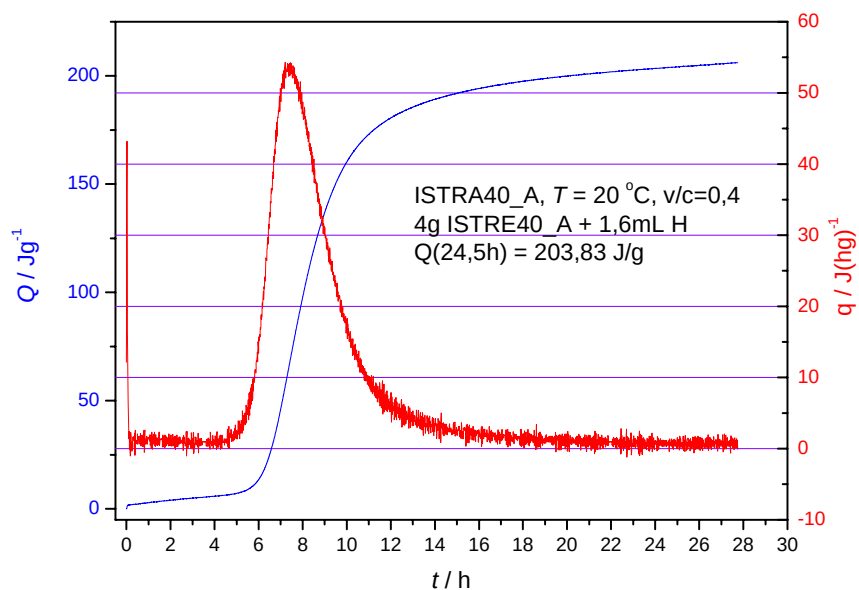
Tablica 5. Sastav i rezultati cementnih pasti i mortova pri mjerenju izoperibolnim-kondukcijским diferencijalnim mikro-kalorimetrom.

Uzorak ISTRA40	Voda,v/ml	Cement, c/g	Pijesak, p/g	v/c	p/c	T/°C	Q(t=24,5h) / Jg ⁻¹	q _{max} / mW/g	t _{max} / h	t _v / h
A	1,6	4,000	-	0,4	-	20	203,83	14,9	7,38	5,75
A	2,0	4,000	-	0,5	-	20	260,48	17,0	6,72	5,10
A	4,0	4,002	-	1,0	-	20	287,63	15,7	6,53	5,01
A	1,0	2,000	2,000	0,5	1,0	20	243,46	16,9	5,19	3,96
B	1,6	4,000	-	0,4	-	20	208,29	15,1	5,03	3,60
B	2,0	4,000	-	0,5	-	20	255,23	15,3	5,46	3,93

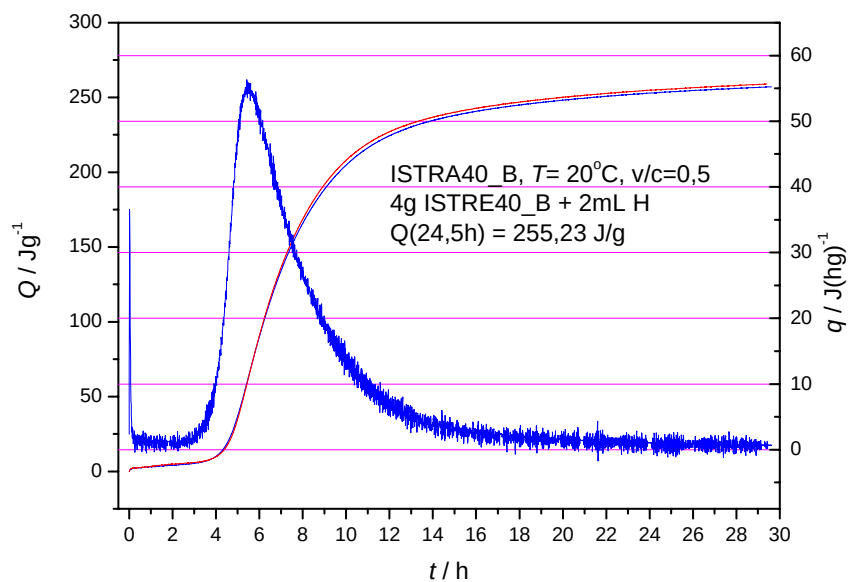
Obradeni rezultati mjerenja izoperibolnim-kondukcijским diferencijalnim mikro-kalorimetrom prikazani su slikama 21-26, prikazuju toplinu (Q , Jg⁻¹) i brzinu generacije topline (q /W kg⁻¹).



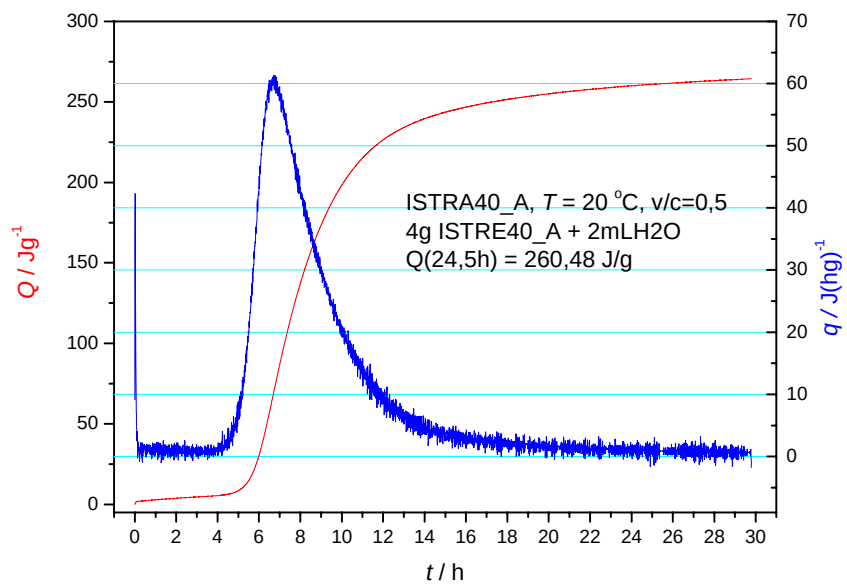
Slika 21. Ukupna toplina i generacija topline tijekom hidratacije ISTRE40 B pri 20 °C i $v/c = 0,4$.



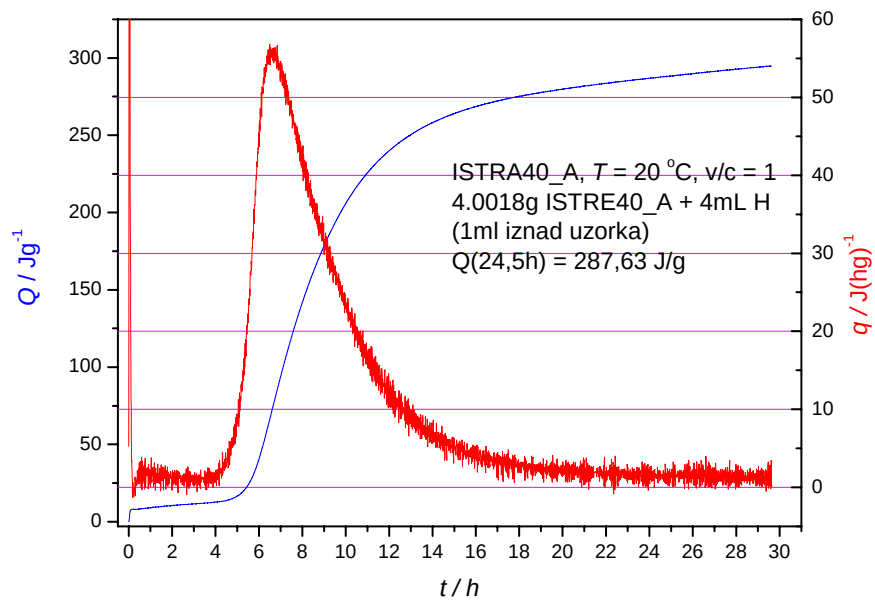
Slika 22. Ukupna toplina i generacija topline tijekom hidratacije ISTRE40 A pri 20 °C i $v/c = 0,4$.



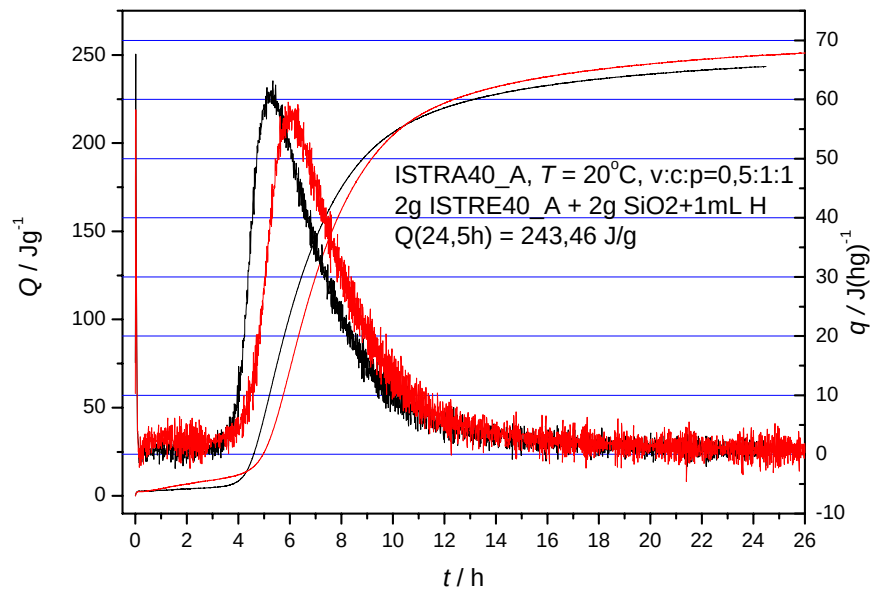
Slika 23. Ukupna toplina i generacija topline tijekom hidratacije ISTRE40 B pri 20°C i $v/c = 0,5$.



Slika 24. Ukupna toplina i generacija topline tijekom hidratacije ISTRE40 A pri 20°C i $v/c = 0,4$.

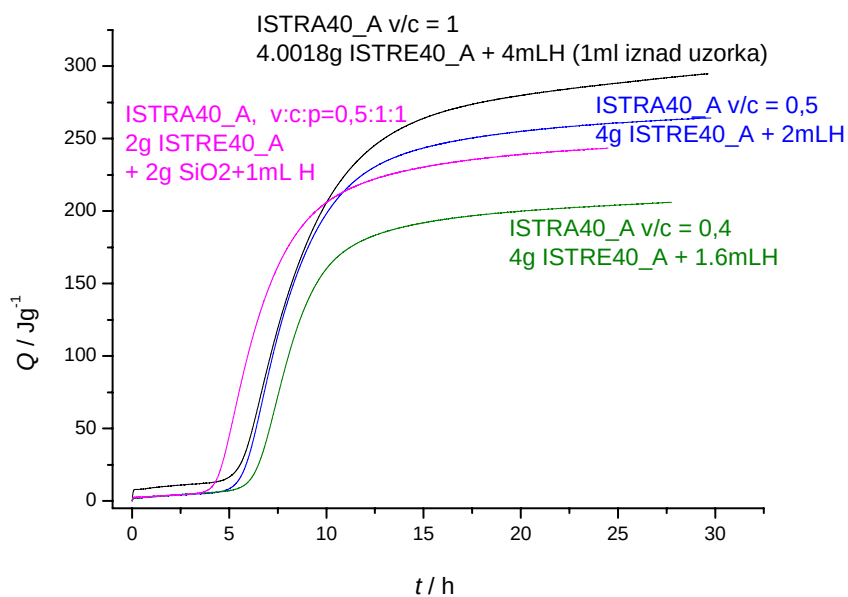


Slika 25. Ukupna toplina i generacija topline tijekom hidratacije ISTRE40 A pri $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $v/c = 1$.

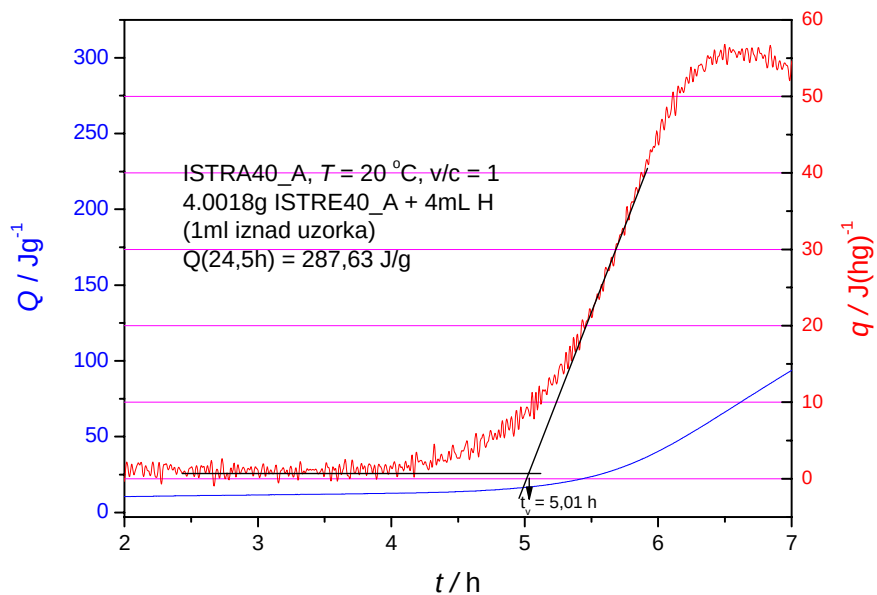


Slika 26. Ukupna toplina i generacija topline tijekom hidratacije ISTRE40 A pri $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $v/c/p = 0,5:1:1$.

Utjecaj v/c omjera na tijek hidratacije ISTRE 40 A prikazan je na slici 27. Vrijeme vezivanja uzoraka ISTRA 40 A određeno je metodom prema slici 28.

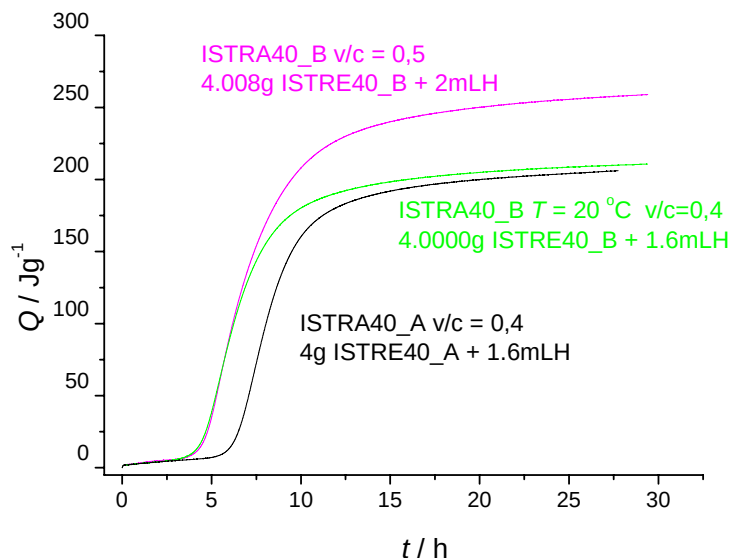


Slika 27. Utjecaj v/c omjera na tijek hidratacije ISTRA40 A.



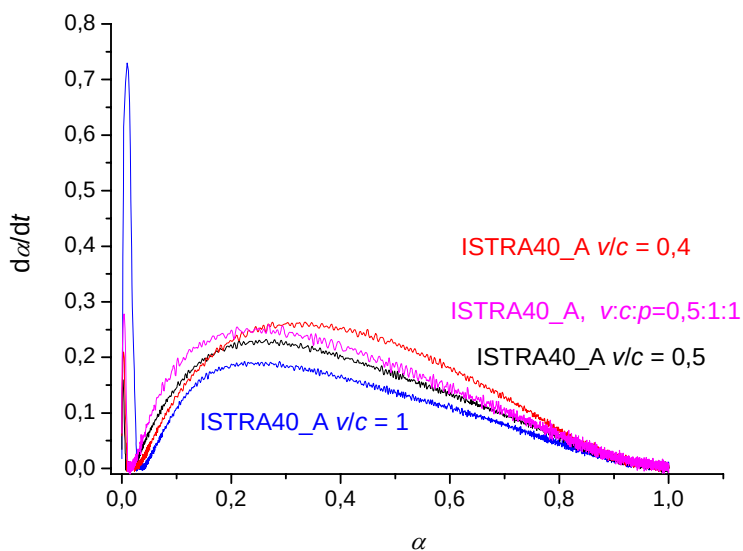
Slika 28. Određivanje vremena vezivanja metodom tangenti.

Utjecaj v/c omjera na tijek hidratacije ISTRE 40 A i B prikazan je na slici 29.

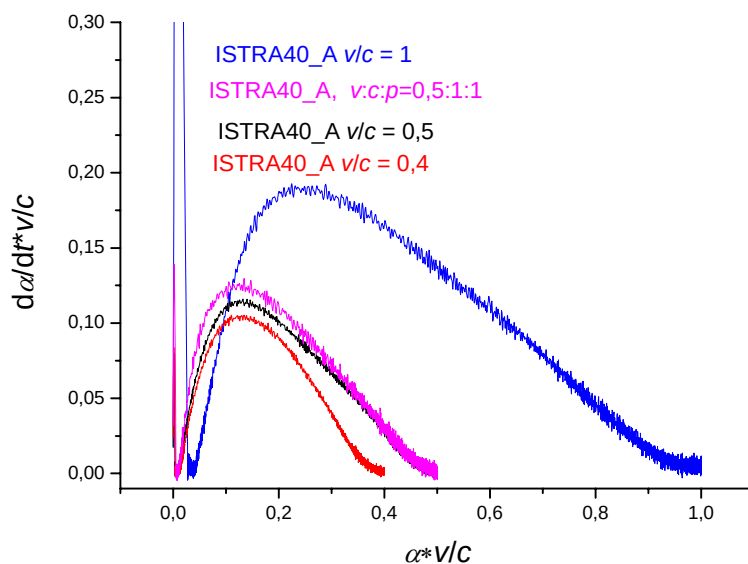


Slika 29. Usporedba hidratacije komercijalnih uzoraka ISTRA40 A i ISTRA40 B.

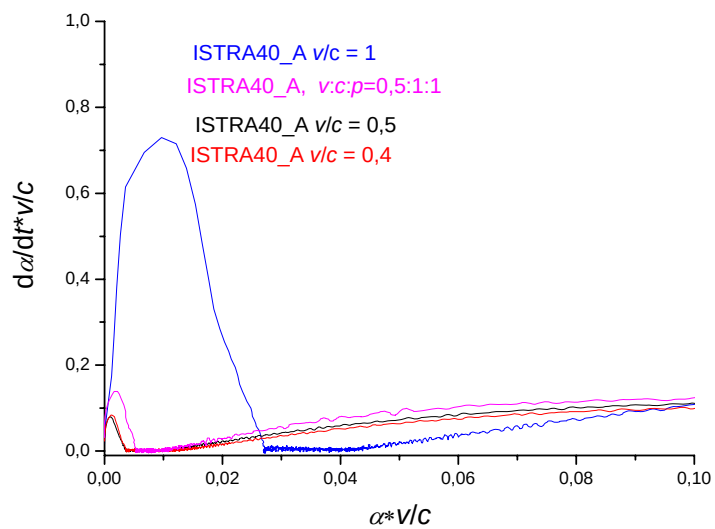
Na slikama 30 i 33 je prikazana ovisnost brzine procesa hidratacije o dosegu reakcije (kinetika hidratacije) pri $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ za različite v/c omjere uzoraka ISTRA40 A i ISTRA40 B. Ovisnosti modificiranih brzina procesa hidratacije o modificiranom dosegu reakcije ISTRE40 A i ISTRE40 B prikazana je na slikama 31, 32, 34 i 35.



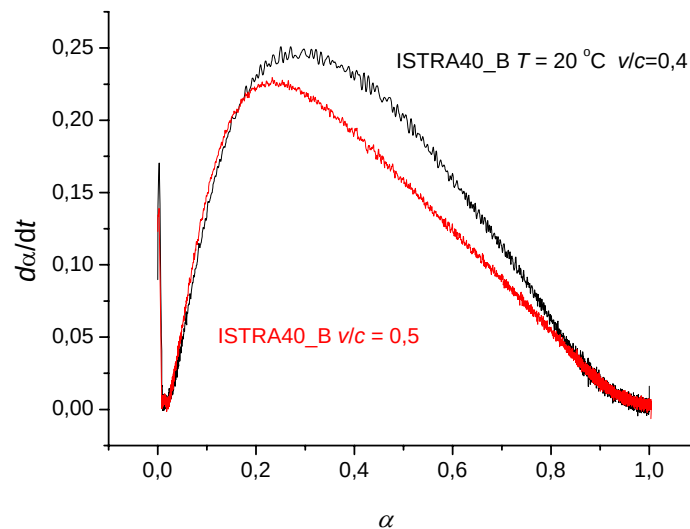
Slika 30. Ovisnosti brzina procesa hidratacije o dosegu reakcije ISTRE40 A (voda je limitirajući reaktant), utjecaj v/c omjera.



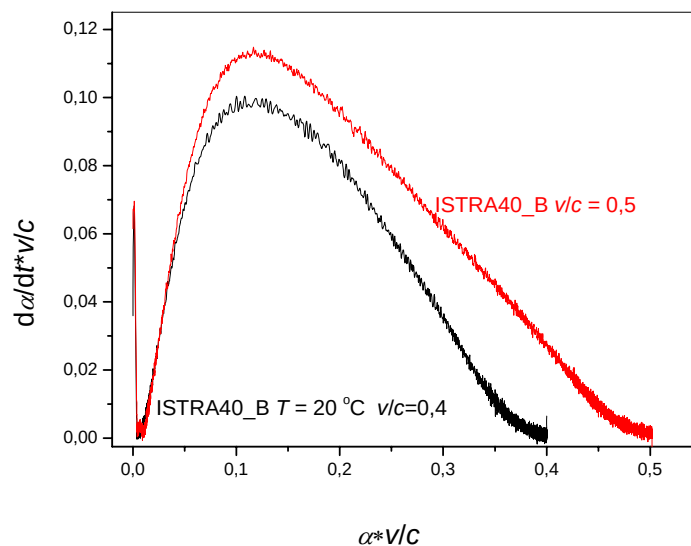
Slika 31. Ovisnosti modificiranih brzina procesa hidratacije o modificiranom dosegu reakcije ISTRE40 A (voda je limitirajući reaktant), utjecaj v/c omjera.



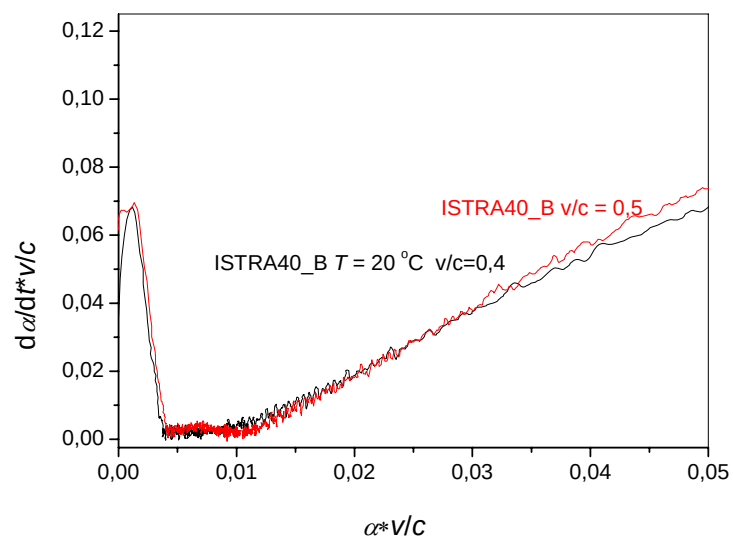
Slika 32. Detalj slike 31 (Ovisnosti modificiranih brzina procesa hidratacije o modificiranom dosegu reakcije ISTRE40 A (voda je limitirajući reaktant), utjecaj v/c omjera).



Slika 33. Ovisnosti brzina procesa hidratacije o dosegu reakcije ISTRE40 B (voda je limitirajući reaktant), utjecaj v/c omjera.



Slika 34. Ovisnosti modificiranih brzina procesa hidratacije o modificiranom dosegu reakcije ISTRE40 B (voda je limitirajući reaktant), utjecaj v/c omjera.



Slika 35. Detalj slike 34 (Ovisnosti modificiranih brzina procesa hidratacije o modificiranom dosegu reakcije ISTRE40 B (voda je limitirajući reaktant), utjecaj v/c omjera).

5.0 RASPRAVA

Cement je hidratno vezivo, odnosno takav materijal koji pomiješan s vodom, nakon nekog vremena očvrstne, a posjeduje dobra adhezijska i kohezijska svojstva. Tijekom hidratacije cementni materijal prelazi iz žitkog plastičnog stanja u čvrsto elastično tijelo, a pri tome se ostvaruje dobra fizička/mehanička veza između čestica cementa te sa česticama agregata. Reakcijom cementa i vode nastaje niz produkata, u osnovi kalcij-aluminat hidrata i kalcij-silikat hidrata u području veličina od nanometra do milimetra. Mala veličina nastalih čestica, u području veličine koloida, te sustav pora cementnog materijala, veličine od milimetra do nanometra, uzrokuju promjenu dimenzija cementnog materijala pri sušenju i vlaženju. U ranom razdoblju hidratacije postoji realna opasnost da mehanička naprezanja uzrokovana gradijentima temperature i vlažnosti materijala dovedu do nastanka mikropukotina u cementnom materijalu. Nastale mikropukotine uzrokuju lošija mehanička svojstva, povećavaju vodopropustnost i povećavaju brzinu korozije. Stoga je njega cementnog materijala, posebice u ranom razdoblju hidratacije presudna za pripremu kvalitetnog materijala.

Hidrataciju cementnog materijala moguće je pratiti nizom metoda, a u ovom je radu hidratacija praćena: standardnom metodom otapanja i izoperibolno-kondukcijskim diferencijalnim mikro-kalorimetrom te gravimetrijskom metodom određivanja vezane vode. Metode istraživanja opisane su u eksperimentalnom dijelu.

Semi-adijabatski kalorimetri, kalorimetrijska metoda otapanja, izotermni i diferencijalni pretražni mikro-kalorimetri najčešće se upotrebljavaju za eksperimentalno određivanje razvoja topline reakcije. Međutim, priprema uzorka za mikro-kalorimetrijsko mjerenje razlikuje se od pripreme materijala u primjeni, upotrebljena količina materijala je vrlo mala (0,1 – 10 g), a radi heterogenosti i anizotropnosti materijala na mikro razini reprezentativni uzorak bi trebao biti znatno većih dimenzija. Stoga je rezultate dobivene u mikro-kalorimetrima teško prenijeti u primjenu. Nadalje, nedostaci mikrokalorimetrije su visoka cijena i sofisticiranost opreme, umjeravanje, rad uz visoki vodocementni omjer ($v/c > 0,5$) potreban za kvašenje, te segregacija uzorka.

Između semi-adijabatske kalorimetrije i metode otapanja, kao dvije standardizirane metode određivanja razvoja topline hidratacije koje se koriste u tehnologiji cementa, postoje velika odstupanja. Nedostatak standardne semi-adijabatske metode je veliki porast temperature materijala te poteškoće dobivanja izotermnih toplina hidratacije. Postojeće metodologije za određivanje izotermne topline hidratacije portland cementa, nije moguće primijeniti na aluminatni cement jer produkti hidratacije AC ovise o temperaturi (slika 2 i 3). Nedostaci standardne metode otapanja su nemogućnosti potpunog otapanja nekih cemenata (npr. aluminatni i pucolani) i produkta hidratacije do istog stanja te karbonatizacija hidratiziranog cementa tijekom usitnjavanja (reakcija sa CO₂ iz zraka), te je teško uklanjanje veće količine slobodne vode (višestruki dodatak organskog otapala acetona).

Prema jednadžbama (8) i (9) za određivanje topline hidratacije metodom otapanja potrebno je odrediti vezanu vodu u uzorku.

Vezana voda određena je gubitkom mase pri žarenju uzoraka na 950 °C pripremljenih prekidanjem hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$), slike 14 i 15. Uočavamo da vezana voda nakon 24 h iznosi $v.v. = v/c = 0,3$ što znači da je sva početno zamiješana voda u sastavu paste izreagirala. Prekidanjem hidratacije acetonom u uzorku zaostane određena količina slobodne vode, slika 17, iako se uzorak tretirao tri puta s acetonom. Za uzorke $t(\text{hidratacije}) < 6$ h uklanjanje slobodne vode u tarioniku je trajalo i do 45 min, za razliku od kasnijih koji su tretirani samo 20 min.

Prema HRN B.C8.028 "Određivanje topline hidratacije portland cementa i cementa sa dodacima metodom otapanja" gubitak žarenja određuje se na prethodno osušenom uzorku na temperaturi 105 °C u toku 1 h. Uzorci u ovome radu nisu pripremljeni na takav način jer je iz prethodnih istraživanja poznato da pri temperaturi do 105 °C već dolazi do djelomično raspada produkata hidratacije, kako CAH₁₀ tako i C₂AH₈. Prema novom standardu EN 196-8 uzorak se žari bez prethodnog sušenja.

Zbog velike osjetljivosti hidrata na gubitak vode, mjeren je gubitak vode kod sušenja pri 55 °C, 105 °C i 200 °C, a rezultati su prikazani na slici 17. Analiza pokazuje da se pri $T(24 \text{ h}) = 55^{\circ}\text{C}$ ukloni 25 %, pri $T(6 \text{ h}) = 105^{\circ}\text{C}$ 50 %, a pri $T(6 \text{ h}) = 200^{\circ}\text{C}$ 76 % ukupne vode iz uzorka. Ukupna voda je određena direktnim žarenjem na 950 °C.

Vezana voda u ovisnosti o doseg hidratacije uzoraka aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$) prikazana je slikom 16. Za razliku od Portland cementa gdje je ovisnost vezane vode o dosegu reakcije linearan, za aluminatni cement nisu pronađene ovisnosti u dostupnoj literaturi⁶. Dobivene rezultate, (slika 16) koji ne pokazuju takvu linearnu ovisnost moguće je objasniti neadekvatnom metodom određivanja vezane vode. Odstupanje od linearnosti je izrazito izraženo u prvih 7 h hidratacije, što bi se moglo objasniti teškoćama u uklanjanju preostale slobodne vode iz uzorka.

Metoda otapanja je indirektna metoda i temelji se na kalorimetrijskom mjerenju topline otapanja cementa i hidratiziranog uzorka u smjesi HF i HNO_3 .

Topline hidratacije aluminatnog cementa ISTRA 40 B ($v/c=0.30$, $T=20^{\circ}\text{C}$) mjerene standardnom kalorimetrijskom metodom otapanja dati su na slikama 18 i 19.

Aluminatni cement ima visoku toplinu hidratacije pa tijekom rada s cementom dolazi do oslobađanja znatne količine topline. Koliko će se osloboditi topline hidratacijom ovisi o sastavu cementa i vremenu vezanja. Veliki dio topline oslobađa se između 3 – 6 h od početka dodatka vode, a gotovo sva količina topline se oslobađa unutar 24 h.

Na slici 20 uspoređene su topline hidratacije mjerene metodom otapanja i izoperibolnim-kondukcijским diferencijalnim mikro-kalorimetrom. Topline dobivene metodom otapanja pokazuju pozitivno sistematsko odstupanje i do 50 J/g od izoperibolnog-kondukcijskog diferencijalnog mikro-kalorimetra.

Mikrokalorimetar

Plan eksperimenta i rezultati hidratacije komercijalnog aluminatnog cementa ISTRA 40, vreća (proizvodnja) A i B, pri vodocementnim omjerima $v/c = 1; 0,5; 0,4$ te $v:c:p = 0,5:1:1$ prikazani su u tablici 5.

Obrađeni rezultati mjerenja izoperibolnim-kondukcijским diferencijalnim mikro-kalorimetrom, slike 21-26, prikazuju ukupno oslobođenu toplinu (Q , Jg^{-1}) i brzinu generacije topline (q / W kg^{-1}) istraživanih uzoraka. Na slikama je uočljivo početno oslobađanje topline uslijed mješanja cementa s vodom koje je znatno manje od portland cementa. Ubrzo započinje indukcijско razdoblje sa vrlo malom ukupnom generacijom topline reda veličine 3,6 W/kg, koji traje 3 – 5 h.

Kasniji nagli porast generacije topline odgovara početku vezivanja cementa. Maksimum generacije topline postiže se već oko 3 h nakon početka vezivanja, a iznosi 15 – 17 W/kg. U usporedbi s PC to je oko 6 puta veća specifična generacija a oslobađa se u znatno kraćem vremenu. Pet sati nakon maksimuma generacija pada na 1,4 W/kg.

Odlična ponovljivost mjerenja izoperibolnim-kondukcijskim diferencijalnim mikro-kalorimetrom vidi se na slikama 21 i 23. Slabija ponovljivost je uočena kod uzorka s dodatkom pijeska, slika 26. Topline dobivene metodom diferencijalnog mikro-kalorimetra su u skladu s literaturnim podacima⁶.

Utjecaj v/c omjera na tijek hidratacije ISTRE 40 A prikazan je na slici 27. Porastom v/c omjera povećava se ukupna razvijena toplina $Q(t = 24,5 \text{ h})$ (doseg reakcije), Tablica 5. Za $v/c = 1$ početno razvijena toplina iznosi $Q(t = 5 \text{ min}) = 7,93 \text{ J/g}$, dok za $v/c = 0,4$ odnosno $0,5$ iznosi $Q(t = 5 \text{ min}) = 2,67 \text{ J/g}$. Pri kraju mjerenja uzorka s $v/c = 1$ iznad uzorka je ostalo oko 1 ml neizreagirane vode. Vrijeme vezivanja uzoraka ISTRA 40 A određeno metodom prema slici 28 skraćuje se s povećanjem v/c omjera te dodatkom pijeska, Tablica 5 i Slika 27. Razlog sporije aktivnosti cementne paste od morta je nedostatak terminacijskih mjesta gdje nastaju nukleusi za početak reakcije hidratacije.

Na slikama 30 i 33 je prikazana ovisnost brzine procesa hidratacije o dosegu reakcije (kinetika hidratacije) pri $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ za različite v/c omjere uzoraka ISTRA40 A i ISTRA40 B. Ovisnost brzine hidratacije o dosegu reakcije, slike 30 i 33, računana je prema vodi (a ne kako je uobičajno prema cementu), koja je limitirajući reaktant. Dakle, $\alpha = 1$ odgovara potpuno izreagiranoj vodi i određenoj (nepoznatoj) količini neizreagiranog cementa. Neizreagirani cement i nastali hidrati kvalitativno su analizirani rendgenskom difrakcijom za uzorke $v/c = 0,3$, a rezultati su prikazani na slici 12.

Ovisnosti modificiranih brzina procesa hidratacije o modificiranom dosegu reakcije ISTRE40 A i ISTRE40 B prikazana je na slikama 31, 32, 34 i 35.

Za $v/c = 1$ drugi maksimum brzine reakcije je pri $\alpha v/c = 0,23$ i iznosi $\frac{d\alpha}{dt} v/c = 0,19 \text{ h}^{-1}$. Za $v/c = 0,4$ i $0,5$ te mort $v:c:p = 0,5:1:1$ drugi maksimumi brzine reakcije su pri $\alpha v/c = 0,12$ a iznose:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} v/c\right)_{v/c=0,4} = 0,10 \text{ h}^{-1}; \left(\frac{d\alpha}{dt} v/c\right)_{v/c=0,5} = 0,11 \text{ h}^{-1} \text{ i } \left(\frac{d\alpha}{dt} v/c\right)_{v:c:p=0,5:1:1} = 0,13 \text{ h}^{-1}.$$

Prvi maksimumi, slika 32, za $v/c = 0,4$ i $0,5$ nalaze se pri $\alpha v/c = 0,001$ i iznose $\left(\frac{d\alpha}{dt} v/c\right)_{v/c=0,4 \text{ i } 0,5} = 0,083 \text{ h}^{-1}$. Za mort $v:c:p = 0,5:1:1$ prvi maksimum iznosi $\left(\frac{d\alpha}{dt} v/c\right)_{v:c:p=0,5:1:1} = 0,14$ pri $\alpha v/c = 0,002$.

Najizraženiji prvi maksimum ima uzorak s $v/c = 1$, $\left(\frac{d\alpha}{dt} v/c\right)_{v/c=1} = 0,73$ pri $\alpha v/c = 0,01$. Uočljiv je veći nagib daljnjeg porasta brzine reakcije s porastom v/c omjera. Kinetika uzorka ISTRA 40 A je ista kao i za uzorak ISTRA 40 B, slike 31 i 34. Jedina bitna razlika uzoraka A i B kod $v/c = 0,4$ i $0,5$ je vrijeme vezivanja, koje ne utječe na izgled kinetičkih krivulja, slike 31-35.

6.0 ZAKLJUČAK

Određivanje topline hidratacije cementnog materijala omogućuje, u primjeni, realnu simulaciju raspodjele temperatura u materijalu i lakše planiranje njegovanja u ranom razdoblju hidratacije radi postizanja bolje trajnosti i funkcionalnosti ugrađenog materijala.

Za razliku od portland cementa gdje je ovisnost količine vezane vode o doseg reakcije linearan, za aluminatni cement nisu pronađene korelacije u dostupnoj literaturi. Ovisnost količine vezane vode o doseg hidratacije prema našim mjerenjima ne pokazuje takvu linearnu ovisnost. Odstupanje od linearnosti je izrazito izraženo u prvim 7 h hidratacije, što bi se moglo objasniti poteškoćama pri uklanjanju preostale slobodne vode u uzorku kada je početna količina slobodne vode vrlo velika.

U dostupnoj literaturi nema podataka o toplinama hidratacije aluminatnog cementa koje su određene metodom otapanja. Topline dobivene metodom otapanja pokazuju pozitivno sistematsko odstupanje i do 50 J/g u odnosu na diferencijalni mikro-kalorimetra. Topline hidratacije određene metodom diferencijalnog mikro-kalorimetra su u skladu s literaturnim podacima.

Na temelju istraživanja uzoraka ISTRE 40 A i B izoperibolnim-kondukcijским diferencijalnim mikro-kalorimetrom može se zaključiti slijedeće:

- 1) Oslobođanje topline uslijed mješanja cementa s vodom je znatno manje od portland cementa. Maksimum generacije topline postiže se već oko 3 h nakon početka vezivanja, a iznosi 15 – 17 W/kg. U usporedbi s PC to je oko 6 puta veća specifična generacije topline.
- 2) Porastom v/c omjera povećava se ukupno razvijena toplina $Q(t = 24,5 \text{ h})$ i doseg reakcije. Za $v/c = 1$ početno razvijena toplina iznosi $Q(t = 5 \text{ min}) = 7,93 \text{ J/g}$, dok za $v/c = 0,4$ odnosno $0,5$ iznosi $Q(t = 5 \text{ min}) = 2,67 \text{ J/g}$.
- 3) Razlog sporije aktivnosti cementne paste od morta je nedostatak terminacijskih mjesta gdje nastaju nukleusi za početak reakcije hidratacije.
- 4) Jedina bitna razlika uzoraka ISTRE 40 A i B kod $v/c = 0,4$ i $0,5$ je vrijeme vezivanja, koje ne utječe na izgled kinetičkih krivulja.

7.0 LITERATURA

1. F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd Ed., Edward Arnold, London, 1970.
2. P.K. Mehta, Concrete Structure, Properties and Materials, Prentice-Hall, New Jersey, 1986.
3. H.F.W. Taylor, Chemistry of Cement, Academic Press, New York, 1968.
4. K.L. Scrivener, A. Capmas, Calcium aluminate Cements, in: Lea's Chemistry of Cement and Concrete 4th Ed., P.C. Hewlett, Ed., Arnold, London, 1998., pp. 709-781.
5. A.M. Neville, High-Alumina Cement Concrete, John Wiley and Sons, New York, 1975.
6. R.J. Mangabhai, Ed., Calcium Aluminate Cements, Chapman and Hall, London, 1990.
7. R.J. Mangabhai, F.P. Glasser, Calcium Aluminate Cements 2001, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 16-19 July 2001.
8. H. Fryda, K.L. Scrivener, G. Chanvillard, Relevance of Laboratory Tests to Field Applications of Calcium Aluminate Cement Concretes, in R.J. Mangabhai and F.P. Glasser, Eds., "Calcium Aluminate Cements 2001", IOM Communications, London 2001, pp. 227-246, ISBN 1-86125-142-4
9. L. Wadsö, Nordtest Techn. Report 522, An experimental comparison between isothermal calorimetry, semi-adiabatic calorimetry and solution calorimetry for the study of cement hydration, 2003. <http://www.nordtest.org/register/techn/tlibrary/tec522.pdf>
10. R.I.A. Malek, Methods of Performing Adiabatic and Isothermal Calorimetry, 9th International Congress on the Chemistry of Cement., New Delhi, 1992, 148-154.
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