

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Neven Ukrainczyk

RAZVOJ MODELA PROCESA HIDRATACIJE CEMENTA

DISERTACIJA

Zagreb, srpanj 2009.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidat **Neven Ukrainczyk**  
predao je izrađenu disertaciju dana: 8. lipnja 2009.

Povjerenstvo u sastavu:

dr.sc. Juraj Šipušić, docent FKIT, Zagreb  
dr.sc. Tomislav Matusinović, red. prof. FKIT (mentor)  
dr.sc. Želimir Kurtanjek, red. prof. PBF, Zagreb

povoljno je ocijenilo disertaciju, a Fakultetsko vijeće je na sjednici  
dana 13. srpnja 2009. prihvatilo ocjenu i odobrilo obranu  
pred povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana disertacije održana je dana 17. srpnja 2009.

D e k a n

Dr.sc. Antun Glasnović, red. prof.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Neven Ukrainczyk

RAZVOJ MODELA PROCESA HIDRATACIJE CEMENTA

DISERTACIJA

Zagreb, srpanj 2009.

UDK: 66.093.4:66.093.6:666.9.015.7(043)=163.42

Znanstveno područje: **Tehničke znanosti**

Znanstveno polje: **Kemijsko inženjerstvo**

Znanstvena grana: **Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala**

Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale

Voditelj rada: dr.sc. Tomislav Matusinović, red.prof. FKIT  
dr. sc. Juraj Šipušić, doc. FKIT (komentor)

Broj stranica: 148

Broj slika: 62

Broj tablica: 36

Broj priloga: 3

Broj literaturnih referenci: 157

Datum obrane: **17. srpnja 2009.**

Sastav povjerenstva za obranu:

dr. sc. Juraj Šipušić, doc. FKIT

dr. sc. Tomislav Matusinović, red. prof. FKIT (mentor)

dr. sc. Želimir Kurtanjek, red. prof. PBF

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 25. *rujna* 2006.

## SAŽETAK

Temperatura materijala tijekom hidratacije aluminatnog cementa (AC) ključan je parametar koji određuje strukturu i morfologiju produkata hidratacije, a time i svojstva ugrađenog materijala.

Predložen je stehiometrijski model ranog razdoblja hidratacije temeljen na reakcijama hidratacije glavnih minerala. Eksperimentalni rezultati dobiveni istraživanjem hidratacije (pri  $T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mikro-kalorimetrijom, kvantitativnom rendgenskom analizom (QXRD) i termičkom analizom slažu se s predviđanjima modela unutar 3,5%.

Proces hidratacije nakon razdoblja indukcije ( $T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) uspješno je opisan kinetičkim modelom u obliku sume otpora triju izdvojenih procesa: nukleacije i rasta, kemijske reakcije i prijenosa tvari, te je provedena kinetička analiza. Istražen je utjecaj temperature i vodo-cementnog omjera,  $v/c$  na hidrataciju AC.

Metodama termičke analize (TGA/DTA),  $^{27}\text{Al}$  NMR u čvrstom stanju, infracrvenom spektrometrijom (FTIR) i XRD istražene su strukturne transformacije tijekom dehidratacije produkta  $\text{C}_2\text{AH}_8$  koji pripada klasi anionskih glina. Predloženi model strukturnih transformacija objašnjava i potvrđuje nastajanje spoja  $\text{C}_2\text{AH}_4$  čije je postojanje u literaturi bilo upitno, a u radu je riješena i literaturna dvojba o tetraedarskoj koordinaciji aluminija u međuslojevima spoja.

Unaprijeđenom metodom određivanja toplinske difuzivnosti poroznih materijala i metodom vruće žice istražena su toplinska svojstva AC tijekom hidratacije u slučajevima nastanka produkata različite morfologije i strukture. Nadalje, istražen je utjecaj temperature ( $20\text{--}80^{\circ}\text{C}$ ) na toplinska svojstva pripravljenog materijala.

### Ključne riječi:

Aluminatni cement,  $^{27}\text{Al}$  NMR u čvrstom stanju, diferencijalna mikrokalorimetrija, FTIR spektrometrija, hidratacija, kinetička analiza, matematičko modeliranje, metode termičke analize (TGA/DTA), mikrostruktura, metoda vruće žice, optimiranje, porozni materijali, prijenos topline, rendgenska difrakcija (XRD), sedimentacija, toplinska svojstva.

# CALCIUM ALUMINATE CEMENT HYDRATION MODEL DEVELOPMENT

## ABSTRACT

As the hydration of calcium aluminate cements (CAC) is highly temperature dependent, yielding structurally different hydration products that continuously alter material properties, a good knowledge of thermal properties at early stages of hydration is essential.

A stoichiometric model of early age CAC hydration based on reaction schemes of main minerals is proposed. Experimental results obtained by investigating hydration at  $T < 20^{\circ}\text{C}$  by microcalorimetry, quantitative X-ray diffraction (QXRD) and thermal analysis are in accord with predictions within 3,5%.

Hydration kinetics after induction period ( $T < 20^{\circ}\text{C}$ ) had been successfully described by a developed model which comprises simultaneously three main mechanisms: nucleation and growth, chemical reaction and mass transfer. The influence of temperature and water to cement ratio upon CAC hydration was investigated and the kinetic analysis was performed.

Structural transformations during thermal dehydration of a layered hydration product  $\text{C}_2\text{AH}_8$  were investigated by  $^{27}\text{Al}$  solid state NMR, thermal and thermo gravimetric analysis (DTA/TGA), powder X-ray diffraction (XRD), and temperature dependent infrared spectroscopy (FT-IR). Proposed model of structural transformations explains and corroborates the formation of  $\text{C}_2\text{AH}_4$ , and proves tetrahedral coordination of the interlayer aluminum.

Thermal diffusivity and conductivity during CAC hydration were investigated by an improved transient method with a numerical approach and the hot wire method, respectively. Also, influence of temperature ( $20\text{-}80^{\circ}\text{C}$ ) on thermal diffusivity and conductivity of hydrated material were investigated.

## Keywords:

Calcium aluminate cement, differential microcalorimetry, FTIR spectroscopy, granular materials, heat transfer, hot wire method, hydration, kinetic analysis, mathematical modeling, microstructure, optimization, X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA/DTA), thermal properties, solid state  $^{27}\text{Al}$  NMR, sedimentation.

*Zahvaljujem mentoru dr. sc. Tomislavu Matusinoviću, red. prof. što me je uputio u vrlo zanimljivo područje aluminatnog cementa te podršci tijekom izrade disertacije, komentoru dr. sc. Juraju Šipušiću, doc. na iscrpnim raspravama te dr. sc. Stanislavu Kurajici, red. prof., dr. sc. Zoranu Gomziu, red. prof., dr. sc. Želimiru Kurtanjeku, red. prof. na savjetima.*

*Posebno sam zahvalan roditeljima, Nevenki i Velimiru Ukrainczyk te ženi Nensi na podršci i strpljenju.*

*Disertacija je izrađena pod financijskom podrškom Ministarstva znanosti obrazovanja i športa Republike Hrvatske u sklopu projekta br. 125-1252970-2983: Razvoj modela procesa hidratacije.*

*Hvala dr. sc. Borisu Zimmermannu za mjerenja na temperaturno programiranoj FTIR spektroskopiji (Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu), dr. sc. Peri Dabiću doc. za mjerenja na mikrokolorimetrijskom uređaju (Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu), i dr. sc. Gregoru Malom doc. (te dr. sc. Stanislavu Kurajici, red. prof.) za mjerenja na  $^{27}\text{Al}$  NMR u čvrstom stanju (Kemijski Institut, Ljubljana).*

*"... izbija kao svjetlo iz svake stvari stvorene i svakog života koji se miče. Osamljen kamen na žalu ima aureolu njegova daha, i oblijeva ga jutrom i večerom, kao ljubičasti fluid, sjaj sunca koje se ne vidi. On je kao toplina u dahu svega što živi. On je gluh za sate koji izbijaju i cijepaju vrijeme na parčad, i on je slijep za dan i noć i sve promjene vremena. On je kao miran sjaj i velika tišina u kojoj se čuje glas koji ga niječe. On tako dobro šuti da se već pomišlja da ga nema.  
A on je mirno srce svih atoma."*

(I. Andrić)

## SADRŽAJ

Sažetak

Abstract

Sadržaj

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1. UVOD</b>                                                   | 1  |
| 1.1. Motivacija                                                  | 1  |
| 1.2. Ciljevi                                                     | 4  |
| <b>2. OPĆI DIO</b>                                               | 5  |
| 2.1. Aluminatni cement (AC)                                      | 5  |
| 2.2. Hidratacija AC                                              | 6  |
| 2.2.1. Hidratacija čistih mineralnih faza                        | 9  |
| 2.2.2. Termodinamika                                             | 9  |
| 2.2.3. Anomalija vremena vezanja AC                              | 10 |
| 2.3. Volumne promjene                                            | 11 |
| 2.4. Kemijsko skupljanje                                         | 12 |
| 2.5. Sedimentacija                                               | 12 |
| 2.6. Doseg hidratacije                                           | 12 |
| 2.7. Potencijalna količina topline hidratacije                   | 14 |
| 2.8. Parametri procesa hidratacije                               | 15 |
| 2.9. Voda u cementnom materijalu                                 | 16 |
| 2.10. Dehidratacija produkata hidratacije AC                     | 17 |
| 2.10.1. Slojeviti hidrat $C_2AH_8$                               | 20 |
| 2.10.1.1. Dehidratacija                                          | 20 |
| 2.10.1.2. Struktura                                              | 20 |
| 2.11. Metode NMR u istraživanju hidratacije AC                   | 23 |
| 2.12. Modeli hidratacije cementa                                 | 24 |
| 2.12.1. Model strukture PC paste tijekom hidratacije             | 25 |
| 2.12.1.1. Svojstva međuslojnog prostora                          | 27 |
| 2.12.1.2. Granice hidratacije                                    | 28 |
| 2.12.1.2.1. U uvjetima nedostatka prostora                       | 28 |
| 2.12.1.2.2. U uvjetima nedostatka vode                           | 29 |
| 2.13. Kinetika hidratacije cementa                               | 30 |
| 2.13.1. Utjecaj mineralnog sastava i raspodjele veličine čestica | 30 |
| 2.13.2. Stanje znanja                                            | 31 |
| 2.13.2.1. Aluminatni cement                                      | 31 |
| 2.13.2.2. Portland cement                                        | 32 |
| 2.13.2.3. Osnovni (kinetički) mehanizmi hidratacije              | 32 |
| 2.14. Gustoća cementnog materijala                               | 35 |
| 2.15. Prijenos topline                                           | 35 |
| 2.15.1. Porozni materijali                                       | 36 |
| 2.15.2. Nestacionarni prijenos topline u krutom valjku           | 37 |
| 2.16. Toplinska svojstva cementnog materijala                    | 38 |
| 2.16.1. Toplinski kapacitet                                      | 39 |
| 2.16.1.1. Toplinski kapacitet smjese                             | 41 |
| 2.16.2. Toplinska vodljivost                                     | 41 |
| 2.16.2.1. Predviđanje toplinske vodljivosti kompozita            | 43 |
| 2.16.3. Toplinska difuzivnost                                    | 43 |
| 2.17. Stanje znanja o toplinskim svojstvima AC                   | 44 |
| 2.18. Metode određivanja toplinske difuzivnosti materijala       | 44 |

|                                                                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.18.1. Mjerenje toplinske difuzivnosti izlaganjem materijala skokovitoj promjeni temperature stjenke .....      | 45        |
| 2.18.1.1. Utjecaj kalupa.....                                                                                    | 45        |
| 2.19. Metode određivanja toplinske vodljivosti .....                                                             | 45        |
| 2.19.1. Metode u ustaljenom stanju.....                                                                          | 45        |
| 2.19.1.1. Metoda "zaštićene vruće ploče" .....                                                                   | 46        |
| 2.19.1.2. Metode s radijalnim tokom topline .....                                                                | 46        |
| 2.19.2. Dinamičke metode.....                                                                                    | 46        |
| 2.19.2.1. Fitch-ova metoda.....                                                                                  | 47        |
| 2.19.2.2. Metoda vruće žice .....                                                                                | 47        |
| 2.20. Odabir referentnih materijala .....                                                                        | 48        |
| 2.21. Toplina hidratacije cementa .....                                                                          | 49        |
| 2.21.1. Diferencijalna mikrokolorimetrija.....                                                                   | 49        |
| 2.22. Eksperimentalne metode određivanja mineralnog sastava.....                                                 | 50        |
| 2.22.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....                                                              | 50        |
| 2.22.1.1. Kvalitativna rendgenska analiza.....                                                                   | 50        |
| 2.22.1.2. Kvantitativna rendgenska analiza (QXRD).....                                                           | 51        |
| 2.22.1.2.1. Metoda po Chung-u.....                                                                               | 51        |
| <b>3. METODIKA .....</b>                                                                                         | <b>53</b> |
| 3.1. Materijali .....                                                                                            | 53        |
| 3.1.1. Aluminatni cement .....                                                                                   | 53        |
| 3.1.2. Sinteze čistih mineralnih faza: CA, C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> i C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> ..... | 53        |
| 3.1.3. Referentni materijali.....                                                                                | 54        |
| 3.2. Plan eksperimenata.....                                                                                     | 54        |
| 3.2.1. Kalorimetrijska mjerenja, određivanje vezane vode i QXRD analizu .....                                    | 54        |
| 3.2.2. Mjerenje toplinskih svojstava.....                                                                        | 55        |
| 3.3. Metode.....                                                                                                 | 56        |
| 3.3.1. DTA/TGA .....                                                                                             | 56        |
| 3.3.2. XRD .....                                                                                                 | 56        |
| 3.3.2.1. QXRD.....                                                                                               | 56        |
| 3.3.3. FTIR .....                                                                                                | 57        |
| 3.3.4. <sup>27</sup> Al NMR u čvrstom stanju.....                                                                | 57        |
| 3.3.5. Diferencijalni mikro-kolorimetar .....                                                                    | 57        |
| 3.3.5.1. Izbor vodocementnog omjera, v/c .....                                                                   | 59        |
| 3.3.6. Praćenje sedimentacije cementne paste.....                                                                | 59        |
| 3.3.7. Priprema hidratiziranog praškastog uzorka.....                                                            | 59        |
| 3.3.8. Određivanje kemijski vezane vode u hidratiziranom materijalu.....                                         | 59        |
| 3.3.9. Termostatiranje uzoraka tijekom hidratacije.....                                                          | 59        |
| 3.3.10. Mjerenje toplinske difuzivnosti izlaganjem materijala nagloj promjeni temperature stjenke.....           | 60        |
| 3.3.11. Mjerenje toplinske vodljivosti metodom vruće žice .....                                                  | 62        |
| <b>4. REZULTATI .....</b>                                                                                        | <b>64</b> |
| 4.2. Dehidratacija C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> .....                                                          | 65        |
| 4.3. Kinetika hidratacije .....                                                                                  | 69        |
| 4.4. Toplinska svojstva.....                                                                                     | 71        |
| 4.4.1. Vrednovanje metoda referentnim materijalima.....                                                          | 71        |
| 4.4.2. Hidratacija AC.....                                                                                       | 74        |
| <b>5. RASPRAVA .....</b>                                                                                         | <b>77</b> |
| 5.1. Prijedlog stehiometrijskog modela hidratacije AC .....                                                      | 77        |
| 5.1.1. Toplina hidratacije.....                                                                                  | 80        |
| 5.1.2. Vrednovanje predloženog modela.....                                                                       | 81        |
| 5.1.4. Daljnja istraživanja.....                                                                                 | 86        |

|                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2. Model strukturnih transformacija tijekom dehidracije $C_2AH_8$                                                             | 86  |
| 5.3. Utjecaj temperature i vodocementnog omjera na kinetiku hidratacije                                                         | 88  |
| 5.3.1. Kinetički model                                                                                                          | 88  |
| 5.3.2. Prijenos tvari i/ili nukleacija i rast kristala, NRk                                                                     | 90  |
| 5.3.3. Bimolekularna kemijska reakcije (interakcija na granici faza), I                                                         | 91  |
| 5.3.4. Prijenos tvari, k                                                                                                        | 91  |
| 5.3.5. Kinetički model procesa hidratacije                                                                                      | 92  |
| 5.4. Toplinska svojstva                                                                                                         | 108 |
| 5.4.1. Mjerenje toplinske vodljivosti prototip uređajem <i>HotWire</i>                                                          | 108 |
| 5.4.2. Unaprijeđena metoda određivanja toplinske difuzivnosti poroznih materijala                                               | 109 |
| 5.4.2.1. Izrađeno grafičko sučelje                                                                                              | 110 |
| 5.4.2.2. Numerička metoda procjene toplinske difuzivnosti                                                                       | 111 |
| 5.4.2.2.1. Rješavanje PDJ                                                                                                       | 113 |
| 5.4.2.2.2. Iteracijski postupak <i>Levenberg-Marquardt</i> -ove metode                                                          | 113 |
| 5.4.2.2.3. Određivanje koeficijenata osjetljivosti                                                                              | 115 |
| 5.4.2.2.4. Statistička analiza                                                                                                  | 115 |
| 5.4.2.2.5. Kriterij zadovoljene točnosti za prekid iteracije                                                                    | 116 |
| 5.4.2.2.6. Računalni dijagram toka                                                                                              | 116 |
| 5.4.3. Vrednovanje metoda referentnim materijalima                                                                              | 117 |
| 5.4.4. Hidratacija AC                                                                                                           | 118 |
| 5.4.4.1. XRD                                                                                                                    | 118 |
| 5.4.4.2. Mjerenje toplinskih svojstava                                                                                          | 118 |
| 5.4.4.2.1. Toplinska difuzivnost                                                                                                | 119 |
| 5.4.4.2.2. Toplinska vodljivost                                                                                                 | 119 |
| 5.4.4.2.3. Toplinski kapacitet                                                                                                  | 120 |
| 5.4.4.3. Razvoj toplinskih svojstava napredovanjem hidratacije                                                                  | 121 |
| 5.4.4.4. Utjecaj temperature na toplinska svojstva hidratiziranog materijala                                                    | 123 |
| 5.4.4.4.1. Toplinska difuzivnost                                                                                                | 123 |
| 5.4.4.4.2. Toplinska vodljivost                                                                                                 | 124 |
| 5.4.4.4.3. Toplinski kapacitet                                                                                                  | 125 |
| <b>6. ZAKLJUČCI</b>                                                                                                             | 126 |
| 6.1. Stehiometrijski model hidratacije AC                                                                                       | 126 |
| 6.1.1. Prijedlog daljnjih istraživanja                                                                                          | 126 |
| 6.2. Model strukturnih transformacija tijekom dehidracije $C_2AH_8$                                                             | 127 |
| 6.3. Utjecaj temperature i vodocementnog omjera na kinetiku hidratacije                                                         | 127 |
| 6.3.1. Prijedlog daljnjih istraživanja                                                                                          | 128 |
| 6.4. Toplinska svojstva pripravljenog materijala tijekom hidratacije                                                            | 128 |
| 6.4.1. Unaprijeđena metoda određivanja toplinske difuzivnosti poroznih materijala                                               | 129 |
| <b>7. LITERATURA</b>                                                                                                            | 131 |
| <b>8. PRILOG</b>                                                                                                                | 142 |
| 8.1. Popis oznaka                                                                                                               | 142 |
| 8.2. Računalni potprogram (za Matlab) za procjenu toplinske difuzivnosti materijala prema unaprijeđenoj eksperimentalnoj metodi | 144 |
| 8.3. Računalni potprogram (za Matlab) za izračunavanje topline hidratacije                                                      | 147 |

# 1. UVOD

## 1.1. Motivacija

Primjena cementa kao graditeljskog materijala česta je i raznolika, a mora zadovoljiti brojne praktične zahtjeve u pogledu nosivosti konstrukcije, trajnosti<sup>1-3</sup> i otpornosti cementnog materijala pri različitim uvjetima uporabe. Iako je hidratacija aluminatnog cementa (AC) proces od temeljne industrijske i komercijalne važnosti, kemijske reakcije (proces) pri hidrataciji nedovoljno su razjašnjene<sup>4-8</sup>. Znanstvena istraživanja s područja aluminatnog cementa malobrojna su u usporedbi s istraživanjima na portland cementu (PC). AC spada u “posebne” cemente, odnosno cemente s dodatnim svojstvima, a prednosti su mu: visoka rana čvrstoća, vatrostalnost, otpornost na kemikalije i abraziju te mogućnost ugradnje pri niskim temperaturama<sup>4-8</sup>.

U usporedbi s PC, AC ima znatno brži razvoj topline hidratacije pa tijekom rada s cementom dolazi do oslobađanja znatne količine topline u kratkom vremenu<sup>7,9,10</sup>. Veliki dio topline oslobađa se između 3 – 6 h od početka dodatka vode, a oko 80 % topline<sup>7</sup> se oslobađa unutar 24 h. Koliko će se osloboditi topline hidratacijom ovisi prvenstveno o uvjetima hidratacije te o sastavu cementnog materijala. Kako struktura nastalih produkata hidratacije uvelike ovisi o temperaturi, time su i svojstva materijala određena postignutom (maksimalnom) temperaturom materijala. Osim toga u ranom razdoblju hidratacije postoji i realna opasnost da mehanička naprezanja uzrokovana gradijentima temperature i vlažnosti materijala dovedu do nastanka mikropukotina u cementnom materijalu<sup>11,12</sup>. 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.

U početnom razdoblju hidratacije ( $T < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) nastaju metastabilni slojeviti hidrati<sup>13</sup> koji pri povišenoj temperaturi i vlažnosti prelaze u stabilne kubične produkte. Tom naknadnom transformacijom povećava se poroznost materijala, te slabi čvrstoća i trajnost materijala pripravljenog od AC.<sup>4-7,14</sup>

S inženjerskog gledišta, pri uporabi AC važno je predvidjeti utjecaj transformacije hidrata na svojstva materijala (čvrstoća, trajnost, ...)<sup>6</sup>. Ključni parametar koji određuje tijek hidratacije, tj. sastav produkata hidratacije, je temperatura materijala.<sup>10</sup> Tako svojstva AC materijala bitno ovise o postignutoj temperaturi materijala tijekom hidratacije.

Posebno je važno predvidjeti kinetiku hidratacije za  $T < 30^{\circ}\text{C}$  jer pri višim temperaturama hidratacija postaje izrazito temperaturno aktivirana ( $E_a = 120\text{ kJ/mol}$ )<sup>10</sup> što u masi

materijala uzrokuje vrlo nagli porast temperature (i preko 100 °C). Uslijed složenog mehanizma ova tematika je nedovoljno opisana u literaturi.

Toplinska svojstva materijala prirodno se pojavljuju pri opisu fenomena prijenosa topline, posebice pri proučavanju nestacionarnih procesa i raspodjele temperature u materijalu. Toplinska svojstva (vodljivost  $\lambda$ , difuzivnost  $a$  i kapacitet  $cp$ ) cementnog materijala moguće je procijeniti prema nekom od brojnih publiciranih modela ili odrediti eksperimentalno. Procjena toplinskih svojstava cementnog materijala je nesigurna uslijed složenosti sustava uz značajan broj varijabli (potrebno je poznavati detalje strukture, uzeti u obzir utjecaj vode i vodene pare i doprinos prijenosu topline konvekcijom i zračenjem).<sup>15</sup> Stoga se prednost daje eksperimentalnim metodama. Razvijeno je više eksperimentalnih metoda mjerenja toplinske vodljivosti materijala koje prema principu mjerenja možemo podijeliti na statičke i dinamičke. Konvencionalne metode u ustaljenom stanju nisu pogodne za određivanje toplinskih svojstava cementnih materijala zbog transporta vode prilikom dugotrajnih mjerenja. Dok statičke metode zahtijevaju laboratorijske uvjete (npr. izvrsnu toplinsku izolaciju, toplinski ponor i sl.), dinamičke se najčešće lako mogu izvesti i u realnim uvjetima. Određivanje toplinske difuzivnosti i vodljivosti na osnovi rezultata mjerenja je izazovno (engl. *inverse, ill-posed problems*)<sup>16</sup> jer je procjena parametara vrlo osjetljiva prema mjerenim veličinama potrebnim za njihovo računanje.

Metoda „vruće žice“ (engl. *Hot-wire*)<sup>17,18</sup> temelji se na zagrijavanju pogodne žice poznatom konstantnom snagom, te na mjerenju porasta temperature žice ili okolnog materijala.

Za određivanje toplinske difuzivnosti materijala primijeniti će se i unaprijediti jednostavna eksperimentalna metoda temeljena na praćenju temperaturnog odziva valjkastog uzorka pri nagloj promjeni temperature stijenke materijala<sup>19-22</sup>. Za točnije i preciznije određivanje toplinske difuzivnosti na uzorcima koji zahtijevaju uporabu kalupa predložena je uporaba numeričkog rješenja 1D modela vođenja topline.<sup>23</sup> Takav numerički model zamjenjuje pretpostavku idealne skokovite promjene temperature stijenke, sa mjerenom naglom promjenom temperature stijenke 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 AC manje su istraživana,<sup>24</sup> no posebice su interesantna radi velike brzine generacije topline uslijed brze hidratacije AC i mogućeg nastanka velikih gradijenata temperature u materijalu<sup>9</sup>. Za točniji opis procesa hidratacije

potrebno je točnije poznavati i promjenu toplinskih svojstva cementnog materijala tijekom hidratacije.

Slojeviti produkt hidratacije aluminatnog cementa  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$  ( $\text{C}_2\text{AH}_8$  prema cementnoj notaciji) pripada klasi anionskih glina, LDH (engl. *Layered Double Hydroxide*), spojeva koji se u znanosti intenzivno istražuju.<sup>13</sup> Raspad produkata hidratacije se odvija u više stupnjeva u rasponu temperatura od 60 do 330 °C, što odgovara strukturno različitim vrstama molekula vode u produktima hidratacije. Pregledom literature ustanovljen je nedostatak razumijevanja opisa strukturnih promjena tijekom dehidratacije slojevitog hidrata  $\text{C}_2\text{AH}_8$  u temperaturnom području 20-1000 °C. U literaturi je prisutna dvojba o koordinaciji aluminijskih u među-slojevima LDH spoja  $\text{C}_2\text{AH}_x$ . Istraživanja u ovom području doprinijet će boljoj interpretaciji kvalitativne i kvantitativne analize produkata hidratacije aluminatnog cementa i boljem razumijevanju procesa transformacije te odnosa strukture i svojstva aluminatno-cementnog materijala.<sup>13</sup>

George<sup>4,7</sup> upozorava na važnost uporabljenog vodocementnog omjera za trajnost AC materijala. On pokazuje da vrlo jednostavan model baziran na stehiometriji za potpunu reakciju, omogućuje predviđanje utjecaja i  $v/c$  omjera i procesa transformacije na poroznost. Povezujući čvrstoće i trajnost s poroznošću<sup>25</sup> AC materijala, predviđanja omogućuju solidnu bazu za sigurnu uporabu materijala u konstrukcijske svrhe, a objašnjavaju i havarije nakon kojih je u nekim zemljama zabranjena uporaba AC u konstrukcijske svrhe<sup>4</sup>.

U literaturi nedostaje detaljniji model opisa stehiometrije hidratacije AC. Međutim dosta se zna o reakcijama hidratacije glavnih mineralnih faza AC. Stoga je, u ovom radu, za opis stehiometrije hidratacije AC predložen stehiometrijski model ranog razdoblja hidratacije baziran na stehiometriji reakcija hidratacije glavnih minerala.<sup>26</sup> Takav stehiometrijski model hidratacije omogućit će opis razvoja sastava i strukture tijekom hidratacije, tj. predviđanje volumnih udjela raznih produkata hidratacije, slobodne vode, neizreagiralog cementa i kemijskog skupljanja u ovisnosti o doseg hidratacije.

## 1.2. Ciljevi

Na osnovi motivacije izložene u **poglavlju 1.1.** i stanja znanja u području opisanog u **poglavlju 2.** zadana su slijedeća četiri glavna cilja ove disertacije.

1. Istražiti primjenu pojednostavljenog stehiometrijskog modela ranog razdoblja hidratacije AC koji će se temeljiti na opisu hidratacije glavnih hidratno aktivnih minerala.
2. Istražiti strukturne promjene tijekom dehidratacije slojevitog hidrata  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$   $[\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$  (20-1000 °C).
3. Predložiti matematički model kinetike procesa hidratacije u heterogenom sustavu cementa i vode te provesti kinetičku analizu. Kinetiku hidratacije nakon razdoblja indukcije opisati modelom koji obuhvaća istodobno odvijanje tri izdvojena (slijedna) reakcijska mehanizma s različitim brzinama: proces nukleacije i rasta kristala i/ili prijenosa tvari (NGk), kemijske reakcije (I) te prijenosa tvari (k).
4. U vidu nedostatnih podataka, istražiti toplinska svojstva tijekom hidratacije AC prilikom nastajanja produkata različite morfologije i strukture. Nadalje, istražiti utjecaj temperature na toplinska svojstva.
  - a. Razviti dinamičku metodu određivanja toplinske difuzivnosti poroznih materijala koja se sastoji od unaprijedene eksperimentalne metode i numeričke obrade rezultata. Vrednovati unaprijedenu dinamičku metodu određivanja toplinske difuzivnosti materijala primjenom referentnih materijala.
  - b. Primijeniti eksperimentalnu metodu "vruće žice" za mjerenja toplinske vodljivosti cementnih materijala pomoću izrađenog prototip uređaja *HotWire*. Vrednovati *HotWire* uređaj i metodu za određivanje toplinske vodljivosti primjenom referentnih materijala.
  - c. Istražiti primjenu modela toplinske vodljivosti i toplinskog kapaciteta kompozita za opis toplinskih svojstava cementne paste.

## 2. OPĆI DIO

Cement je praškasti materijal, koji s primiješanom vodom, kemijskim reakcijama i pratećim fizikalnim procesima prelazi u očvrslu cementnu pastu. Time postepeno razvija kohezijska i adhezijska svojstva, te veže zrna stijena i minerala u kontinuiranu, čvrstu masu betona. Postoji veliki broj vrsta cemenata, a najčešće se u građevinarstvu upotrebljava portland cement (PC). Važnije vrste cemenata su još: aluminatni cement (AC), pucolanski i metalurški cementi, ekspanzivni cement i supersulfatni cement.

U kemiji cementa usvojena je nomenklatura za označavanje pojedinih oksida pomoću jednoslovnih kratica. Oznake za pojedine okside su sljedeće:

|           |   |                                                            |   |   |                               |
|-----------|---|------------------------------------------------------------|---|---|-------------------------------|
| C         | - | CaO                                                        | M | - | MgO                           |
| S         | - | SiO <sub>2</sub>                                           | K | - | K <sub>2</sub> O              |
| A         | - | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | N | - | Na <sub>2</sub> O             |
| F         | - | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | P | - | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| T         | - | TiO <sub>2</sub>                                           | H | - | H <sub>2</sub> O              |
| $\bar{S}$ | - | SO <sub>3</sub>                                            | c | - | CO <sub>2</sub>               |
| CSH       | - | složeni kalcijev silikat hidrat (gel) promjenjivog sastava |   |   |                               |
| f         | - | FeO                                                        |   |   |                               |

### 2.1. Aluminatni cement (AC)

Aluminatni cement<sup>4-8</sup> (AC) naziva se još boksitni, taljeni cement, a predstavlja hidratno vezivo koje se dobiva mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera bez drugih dodataka. AC je jedini specijalni cement koji se, uz PC kontinuirano proizvodi. Prvenstveno zbog visoke cijene AC ne konkurira direktno PC (do 4 puta skuplji). Usprkos poznatim havarijama konstrukcija tijekom sedamdesetih godina prošlog stoljeća, ako se AC koristi ispravno ( $v/c < 0,4$  uz preporučeno njegovanje), on je dobar konstrukcijski materijal koji se koristi za specijalne primjene (otpornost na kemikalije i abraziju, visoka rana čvrstoća, vatrostalnost i hidratacija pri niskim temperaturama)<sup>4-7</sup>.

Aluminatni cementni klinker dobiva se taljenjem smjese vapnenca (oko 40 %) i boksita (oko 60 %) na 1500-1600 °C. Glavni hidratno aktivni minerali su: CA (približnog sastava CA<sub>0.95</sub>F<sub>0.05</sub>) i C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Uz redukcijske uvjete u peći, željezo se nalazi i kao dvo- i trovalentno. Dvovalentno željezo ne ulazi u sastav feritne faze, nego tvori pleokroit, spinele i wustit (FeO). Zbog neravnotežnih uvjeta pri hlađenju taline te miješanja cemenata prije pakiranja, postoji cijeli niz sastava feritne faze i spinela.

Materijali na osnovi aluminatnog cementa nakon 24 h postižu 80% svoje konačne čvrstoće. 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 toplinska generacija doseže i preko 40 kW/m<sup>3</sup>.

AC obično se dijeli prema količini oksida željeza u sastavu na:

1. željezom bogati AC (14-18 mas.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
2. željezom siromašni AC (1-3% mas.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
3. AC bez željeza (<0,3 mas.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);

Zbog različitosti kemijskog sastava, postoji također i različitost u faznom sastavu između ovih skupina. Cement s malim udjelom željeza koristi se uglavnom u industriji vatrostalnog materijala, dok se cementi bogati željezom koriste u građevnoj kemiji<sup>4,5</sup> (kao vezivo u raznim građevinskim materijalima, žbukama, samonivelirajućim podovima itd.).

Najzastupljeniji oksidi u AC su CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeO), no u određenim količinama zastupljeni su i SiO<sub>2</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, pa se i na njih mora obratiti pažnja. Uobičajeni kemijski sastav AC bogatog željezovom komponentom prikazan je u **Tablici 1**, a mineraloški (fazni) sastav je prikazan u **Tablici 2**.

**Tablica 1.** Uobičajeni kemijski sastav AC bogatog željezom (maseni udjeli oksida u %)<sup>4</sup>.

| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO  | K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> |
|--------------------------------|-------|------------------------------------|------------------|------------------|------|------------------------------------|-----------------|
| 38-40                          | 37-39 | 15-18                              | 3-5              | 2-4              | <1,5 | <0,4                               | <0,2            |

**Tablica 2.** Uobičajeni mineraloški sastav AC bogatog željezom.<sup>4</sup>

| Mineralna faza                   | Kemijski sastav određen EDX-analizom                          |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| monokalcijev aluminat (CA)       | CA <sub>0,95</sub> F <sub>0,05</sub>                          |
| feritna faza (C <sub>4</sub> AF) | C <sub>4</sub> AF-C <sub>6</sub> AF <sub>2</sub>              |
| Spinel                           | (M,f)(A,F) MF                                                 |
| titanova faza                    | C <sub>4</sub> f <sub>2</sub> T                               |
| Pleochroit (Q-faza)              | C <sub>20</sub> f <sub>3</sub> A <sub>13</sub> S <sub>3</sub> |
| Belit                            | C <sub>2</sub> S                                              |
| Mayenit                          | C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>                                |

## 2.2. Hidratacija AC

Mehanizam hidratacije se osniva na otapanju mineralnih faza nakon čega dolazi do taloženja hidrata iz otopine. Hidratacija je egzotermna reakcija i praćena je oslobađanjem topline, a količina topline ovisi o sastavu cementa. CA, monokalcij-aluminat, je najzastupljeniji

mineral u AC. Proces njegove hidratacije je vrlo brz, **Tablica 3**, što AC daje jaku hidratnu aktivnost i brzo očvršćavanje cementa.

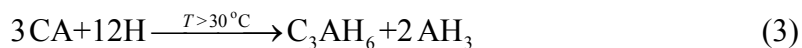
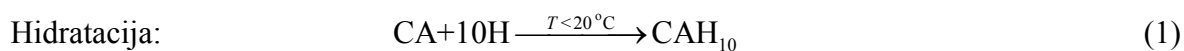
**Tablica 3.** Topline hidratacije u J/g cementa.<sup>27</sup>

| Vrsta cementa | 1 dan   | 2 dana  | 7 dana  |
|---------------|---------|---------|---------|
| AC            | 322-389 | 326-398 | 328-397 |
| PC            | 96-192  | 176-272 | 196-314 |

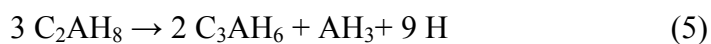
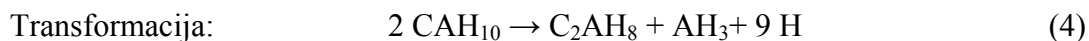
Hidratacija AC se odvija u tri stupnja:

- 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 pasti 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 jednadžbe:

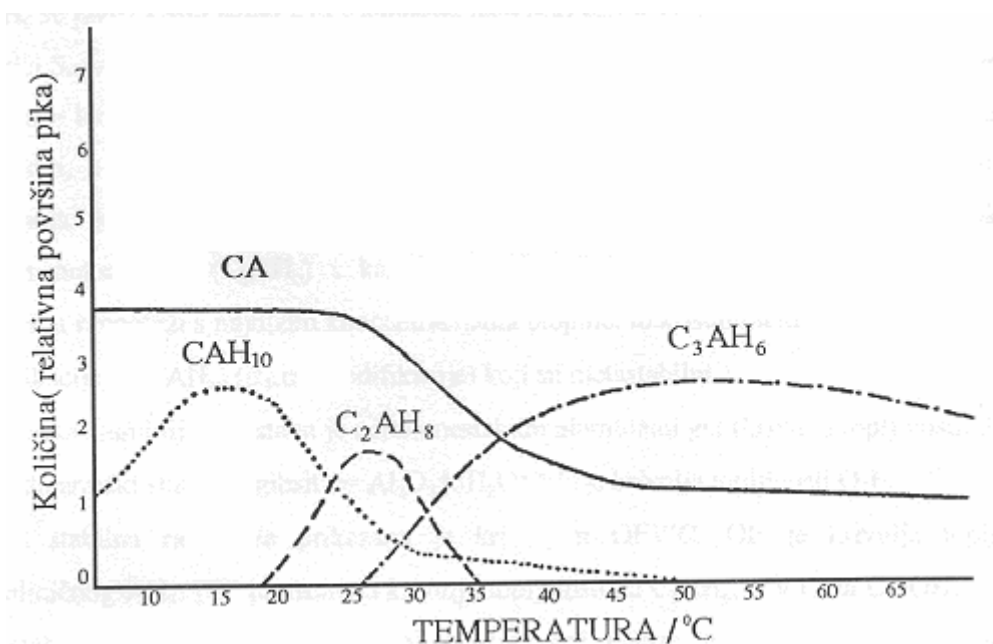


Primarno nastali metastabilni heksagonski hidrati  $CAH_{10}$  i  $C_2AH_8$  koji čine kompaktnu strukturu transformiraju se u kubične kristale  $C_3AH_6$  i  $AH_3$  uz porast poroznosti i oslobađanje vode:



Ove reakcije mogu se odvijati 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. Nastajanju  $C_2AH_8$  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.**

Transformacijom (engl. *conversion*) slabi ukupna struktura cementnog kamena, a time čvrstoća i trajnost betona pripravljenog od aluminatnog cementa. Transformaciju naročito pospješuju vlažnost, povišena temperatura i alkaličnost. Bilo je nekoliko havarija inženjerskih konstrukcija (1970-tih u Ujedinjenom kraljestvu) izvedenih od betona s aluminatnim cementom, izloženih insolaciji, u vlažnim uvjetima, pa je primjena aluminatnog cementa za proizvodnju betona za inženjerske konstrukcije u nekim zemljama zabranjena. No kasnije istraživači<sup>4-7</sup> ukazuju da je razlog tih havarija loša izvedba s visokim vodocementnim omjerom.



**Slika 1.** Produkti hidratacije aluminatnog cementa u ovisnosti o temperaturi hidratacije.<sup>28</sup>

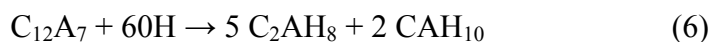
Za razliku od PC, hidratacija AC vrlo ovisi o temperaturi, dajući strukturno različite produkte hidratacije koji mijenjaju svojstva materijala. Za sigurnu primjenu, dobru trajnost i funkcionalnost materijala potrebno je poznavanje reakcija hidratacija te razvoja mikrostrukture.

George<sup>4,7</sup> upozorava na važnost uporabljenog vodocementnog omjera za trajnost AC materijala. On pokazuje da vrlo jednostavan model temeljen na stehiometriji za potpunu reakciju, omogućuje predviđanje utjecaja i  $v/c$  omjera i procesa transformacije na poroznost. Povezujući čvrstoće i trajnost s poroznošću<sup>26</sup> AC materijala, predviđanja omogućuju solidnu bazu za sigurnu uporabu materijala u konstrukcijske svrhe, a objašnjavaju i ranije havarije.

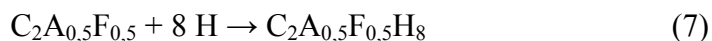
### 2.2.1. Hidratacija čistih mineralnih faza

- **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. Hidratacija i transformacija CA opisana je reakcijama (1-5).

- **C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>** je prisutan u manjim količinama što ovisi o omjeru CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (porastom omjera raste udio C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>). Reakcija hidratacije je vrlo egzotermna, pa nastanak stabilnih hidrata počinje ranije. Ovaj mineral daje cementu brzovezujuća svojstva, a prevelika količina u cementu rezultira vrlo kratkim vremenom vezanja i nižim čvrstoćama. Hidratacija pri  $T < 20$  °C se odvija prema<sup>6,29</sup>:



- **C<sub>4</sub>AF** – feritna faza. Zagonetna faza čija je hidratacija još uvijek prilično nejasna, a nastali produkti čine čvrstu otopinu s produktima hidratacije CA<sup>6</sup>:



- **β-C<sub>2</sub>S, dikalcij silikat** (belit), hidratizira relativno sporo te svojstvima materijala pridonosi tek u kasnijem razdoblju očvršćavanja.

- **C<sub>2</sub>AS, dikalcij alumosilikat** (gelenit), javlja se u AC s većim sadržajem silikata. Njegova vrlo spora hidratacija se pospješuje dodatkom vapnene vode.

### 2.2.2. Termodinamika

Termodinamički podaci (**Tablica 4**) omogućuju izračunavanje promjene entalpije i Gibbsove energije odnosno toplinskog efekta i smjera spontanog odvijanja reakcija (1-7) u ovisnosti o temperaturi (8-11):

$$\Delta H(T) = \Delta H^o(298K) + \int_{298}^T c_p(T) dT \quad (8)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S^o(298K) + \int_{298}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \quad (9)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H^o(T) - T\Delta S^o(T) \quad (10)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H^o(298K) - T\Delta S^o(298K) + \int_{298}^T c_p(T) dT - T \int_{298}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \quad (11)$$

**Tablica 4.** Termodinamički podaci mineralnih faza i produkata hidratacije AC prema Babuškinu i Mčedlov-Petrosjanu i sur.<sup>30</sup>

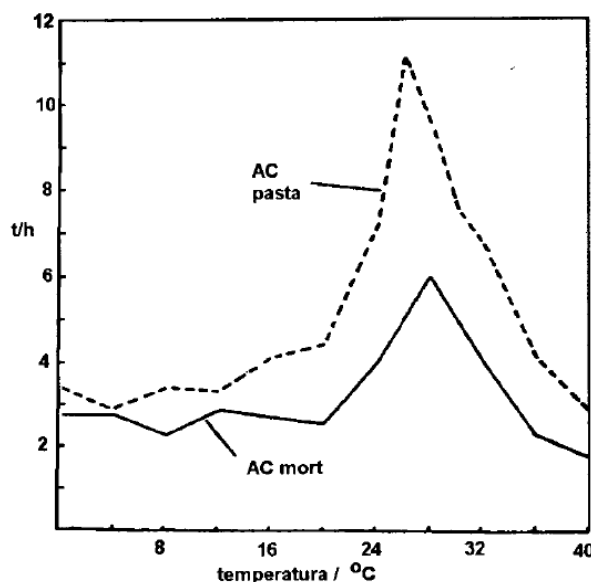
| Spoj                                             | $\Delta H^o(298K)$<br>/kJmol <sup>-1</sup> | $\Delta G^o(298K)$<br>/kJmol <sup>-1</sup> | $\Delta S^o(298K)$<br>/Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> | $c_p / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$<br>$c_p = a + b \cdot T + c/T^2$ |                          |                           |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
|                                                  |                                            |                                            |                                                           | <i>a</i>                                                               | <i>b</i> 10 <sup>3</sup> | <i>c</i> 10 <sup>-5</sup> |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O  | -1970,7                                    | -1820,0                                    | 96,86                                                     | 108,7                                                                  | 49,4                     | 0,8                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O | -2567,7                                    | -2288,6                                    | 140,2                                                     | 61,21                                                                  | 419,2                    |                           |
| Al(OH) <sub>3</sub> am,                          | -1272,8                                    | -1137,6                                    |                                                           |                                                                        |                          |                           |
| C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>                   | -19374                                     | -18410                                     | 1044,7                                                    | 1263,4                                                                 | 274,0                    | 231,4                     |
| CA                                               | -2321,3                                    | -2202,0                                    | 114,2                                                     | 150,7                                                                  | 41,76                    | -33,3                     |
| CAH <sub>10</sub>                                | -5291,9                                    | -4585,7                                    |                                                           | 504,6                                                                  |                          |                           |
| C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>                   | -5401,5                                    | -4778,1                                    | 414,2                                                     | 565,2                                                                  |                          |                           |
| C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>                   | -5510,3                                    | -4966,4                                    | 372,4                                                     | 258,1                                                                  | 585,3                    |                           |
| H <sub>2</sub> O (g)                             | -241,8                                     | -228,6                                     | 188,7                                                     | 30,00                                                                  | 10,71                    | 0,33                      |
| H <sub>2</sub> O (l)                             | -285,8                                     | -237,2                                     | 69,94                                                     | 33,18                                                                  | 70,92                    | 11,2                      |

### 2.2.3. Anomalija vremena vezanja AC

**George**<sup>31</sup> je radeći istraživanje o vatrostalnim betonima na osnovi aluminatnog cementa uočio anomaliju vremena vezanja (nepravilnost vremena vezanja) aluminatnog cementa, **Tablica 5 (Slika 2)**, koja se javlja i u slučaju pasti i morta.

**Bushnell-Watson i Sharp**<sup>32</sup> istražuju uzrok nepravilnosti vremena vezanja AC (produženje vremena početka vezanja pri temperaturama 25-30 °C). S obzirom na mineraloški sastav AC dolaze do zaključka da je nepravilnost vremena vezanja uzrokovana samim CA. S obzirom na dodatak aditiva, zaključuju da se uočena anomalija može izbjeći dodatkom aditiva, a utjecaj vodocementnog faktora je beznačajan. Utjecaj temperature na topljivost CaO u vodi (s porastom temperature, topljivost CaO se smanjuje) smatraju nedovoljnim za objašnjenje uočenog ponašanja AC. Utjecaj mikrostrukture AC ne smatraju utjecajnim čimbenikom, a zaštitni sloj (velikim dijelom amorfnih) produkata hidratacije u početnom doticaju AC s

vodom u području temperatura 25-30 °C nema posebna svojstva. Utjecaj nukleacije i rasta produkata hidratacije je proces o kojem se vodi intenzivna rasprava i postoji veliki broj različitih mišljenja.



**Slika 2.** Utjecaj temperature na vrijeme početka vezanja AC prema Georgeu<sup>31</sup>.

**Tablica 5.** Vrijeme početka i završetka vezanja pripremljenih AC prema George-u<sup>31</sup>.

| Kvalitativni mineraloški<br>sastav                 | Vrijeme vezanja / h    |                        |
|----------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
|                                                    | $T=20^{\circ}\text{C}$ | $T=28^{\circ}\text{C}$ |
| CA                                                 | 18:30                  | 20:30                  |
| CA-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>                  | 1:45                   | 2:30                   |
| CA-C <sub>2</sub> S                                | 8:40                   | 16:30                  |
| CA-C <sub>2</sub> S-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> | 0:45                   | 1:15                   |
| AC (39.30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )        | 3:40                   | 7:20                   |

### 2.3. Volumne promjene

Do volumnih promjena dolazi stoga što su volumeni reaktanata i produkata nastalih tijekom hidratacije različiti. **Powers** i **Brownyard**<sup>33-35</sup> su bili prvi koji su sustavno istraživali reakcije između vode i portland cementa (PC), te opisali razvoj cementne paste. Kasnih 1940-ih predstavili su model koji povezuje količinu preostalog portland cementa, slobodne vode, volumen produkata hidratacije i kemijsko skupljanje. Razlikuju se tri faze unutar cementne paste: kapilarna (slobodna) voda, neizreagirani cement i produkte hidratacije. Sve nabrojene komponente utječu, svojim udjelom i gustoćom, na ukupnu promjenu volumena.

## 2.4. Kemijsko skupljanje

Općenito, kada govorimo o skupljanju materijala, razlikujemo autogeno skupljanje i sušenje cementnog materijala<sup>11</sup>. Autogeno skupljanje se definira kao vanjsko-makroskopsko smanjenje volumena. Tijekom prvih nekoliko sati glavna pokretačka sila autogenog skupljanja je kemijsko skupljanje. Kemijsko skupljanje je unutrašnje-mikroskopsko smanjenje volumena, a rezultat je reakcija između cementa i vode (manji volumen produkata hidratacije od zbroja volumena cementa i vode:  $v_{ph} < v_c + v_H$ ). Osnovne reakcije hidratacije izražavaju se reakcijama glavnih minerala klinkera: CA,  $C_{12}A_7$  i  $C_4AF$ , odnosno u slučaju portland cementa to su  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  i  $C_4AF$ . Sve reakcije u kojima sudjeluju navedeni minerali, a koje zahtijevaju vodu, su egzotermne i rezultiraju smanjenim volumenom produkata hidratacije. Ovo smanjenje volumena ili kemijsko skupljanje započinje odmah nakon što se pomiješaju cement i voda, a brzina je najveća tijekom prvih nekoliko sati<sup>36</sup>.

## 2.5. Sedimentacija

Cementna pasta kao koncentrirana suspenzija čestica ( $> 40\%$  volumne konc. krutoga) uslijed djelovanja sile teže sedimentira zonskom sedimentacijom<sup>37,38</sup>. Zonskom sedimentacijom sve veličine čestica sedimentiraju istom brzinom. Ovaj fenomen flokulirane sedimentacije se uobičajeno prati pomicanjem vidljive granice između paste i bistre otopine. U slučaju cementne suspenzije, reakcijom hidratacije krutih čestica cementa s vodom dolazi do smanjenja ukupnog volumena sustava (kemijsko skupljanje) koje uzrokuje usisavanje bistre vode u sedimentiranu cementnu pastu. Ovo usisavanje bistre vode traje i dugo nakon očvršćivanja cementne paste.

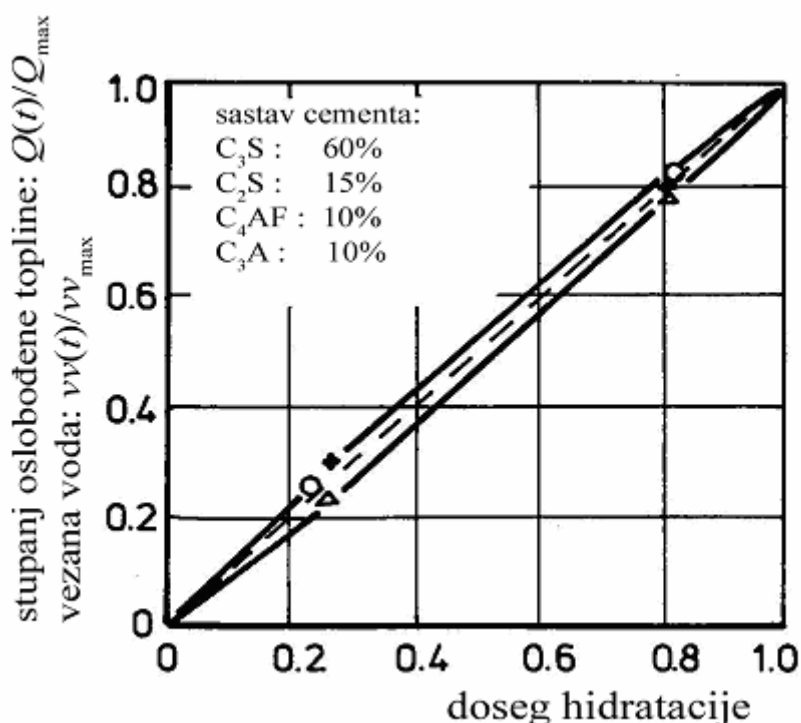
## 2.6. Doseg hidratacije

Stanje procesa hidratacije u vremenu  $t$  obično se opisuje dosegom hidratacije  $\alpha(t)$ . 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 doseg hidratacije cementa preko oslobođene topline ili vezane vode, moramo ga promatrati kao maseni prosjek stupnjeva hidratacije sastojaka cementa. Međutim, postoji prilično dobra korelacija između količine izreagirano cementa i količine oslobođene topline. Zbog

mnogih praktičnih i inženjerskih razloga opravdano je izjednačiti doseg hidratacije sa normaliziranom količinom stvorene topline:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\max}} \quad (12)$$

gdje je:  $Q(t)$  - količina topline oslobođene u vremenu  $t$ , J/g  
 $Q_{\max}$  - količina topline oslobođena pri potpunoj hidrataciji ( $\alpha = 1$ ), J/g



**Slika 3.** Korelacija topline hidratacije ( $\Delta$ ) i količine kemijski vezane vode (o) o doseg  
reakcije (+).<sup>12,39</sup>

Definirajući proces hidratacije preko toplina kao u jednadžbi (12) 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, doseg reakcije cementa i silicijske prašine značajno će se razlikovati. Kod većine takvih slučajeva količina

oslobodene 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.

## 2.7. Potencijalna količina topline hidratacije

Ukupna količina topline hidratacije PC približno je jednaka zbroju toplina hidratacije njegovih konstituenata, tako da je moguće iz poznatog mineralnog sastava cementa procijeniti njegovu toplinu hidratacije za potpunu reakciju. U literaturi nema podataka da li vrijedi isto za AC. Ukupne količine topline hidratacije glavnih minerala cementa navedene su u **Tablici 6**. Dakle količina oslobođene topline  $Q_{\max}$  kod potpune hidratacije cementa ovisi o kemijskom sastavu cementa. Sastav Portland cementa može se odrediti klasičnom Bogueovom metodom ili preciznijom, Taylorovom metodom<sup>40</sup>. Prema Wangu i sur.<sup>41</sup> čak i kod istog proizvođača, očita odstupanja u kvaliteti klinkera (PC) moraju se uzeti u obzir jer značajno utječu na potencijalnu toplinu hidratacije, a time i na određivanje dosega hidratacije prema jednadžbi (12). Ta se odstupanja mogu, između ostalih stvari, pripisati promjenama u sadržaju alkalija kod cementa.

Računske vrijednosti topline hidratacije čistog CA u dobrom su slaganju s eksperimentalnim vrijednostima prema Edmonds i Majumdar<sup>42</sup> (**Tablica 6**), posebice pri nastajanju  $CAH_{10}$  (reakcija (1)).

**Tablica 6.** Topline potpune hidratacije glavnih konstituenata cementa u J/g (reference su navedene u Tablici).

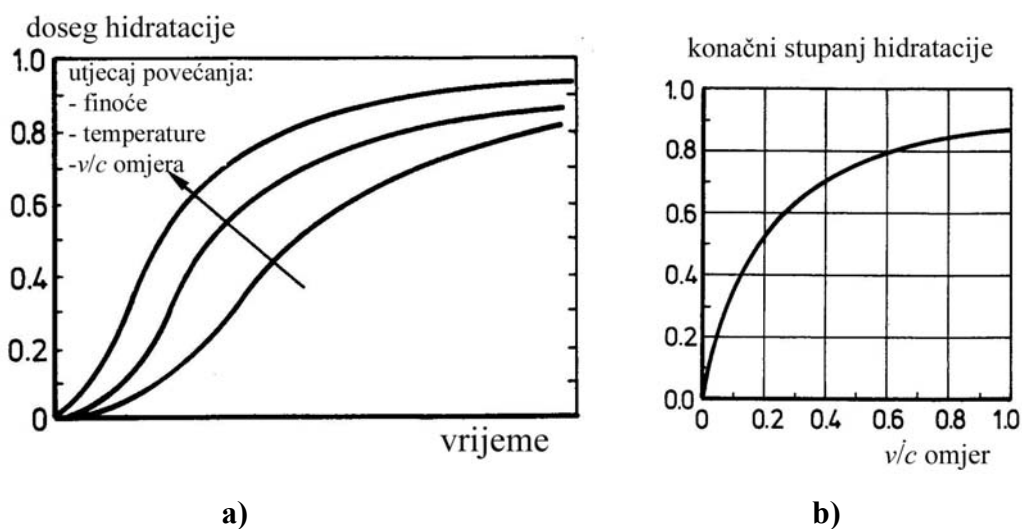
| Spoj (reakcija),<br>referenca                                       | Računski                               | Mjereno                |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------|
| CA (1)                                                              | 712 <sup>30</sup>                      | 700 ± 14 <sup>42</sup> |
| CA (2)                                                              | 578 <sup>30</sup>                      | 438 ± 15 <sup>42</sup> |
| CA (3)                                                              | 532 <sup>30</sup>                      | 456 ± 70 <sup>42</sup> |
| C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (6)                                  | 771 <sup>30</sup>                      | 718 ± 30 <sup>29</sup> |
| C <sub>4</sub> AF → AFm (7) <sup>6</sup>                            | -                                      | 375                    |
| C <sub>4</sub> AF → C <sub>3</sub> (A,F)H <sub>6</sub> <sup>6</sup> | 520                                    | 420                    |
| C <sub>3</sub> S → CSH + CH <sup>6</sup>                            | 380                                    | 500                    |
| C <sub>2</sub> S → CSH + CH <sup>6</sup>                            | 170                                    | 250                    |
| C <sub>3</sub> A → C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>                   | 900 <sup>6</sup> , 885 <sup>30</sup>   | 880 <sup>6</sup>       |
| C <sub>3</sub> A → AFm                                              | 1260 <sup>6</sup> , 1204 <sup>30</sup> | 1160 <sup>6</sup>      |

## 2.8. 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 reakcija
- prisustvo i vrsta dodataka
- dostupnost vanjske vode (izoliran ili zasićen vodom)

Ovi parametri određuju oblik hidratacijske krivulje  $\alpha(t)$ . Općenito, brzina hidratacije je veća što je finiji cement, viša temperatura i veći omjer voda/cement ( $v/c$  omjer), **Slika 4a**. Kako se vidi sa slike, najveći dobiveni doseg hidratacije običnog betona najviše ovisi o finoći cementa i  $v/c$  omjeru. Stupanj hidratacije portland cementa u praksi obično ne prelazi 70...80 %, **Slika 4b**, 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  $CA \rightarrow CAH_{10}$   $v/c=1,1385$ ).



**Slika 4. a)** Utjecaj parametara cementa na brzinu hidratacije. **b)** Utjecaj  $v/c$  omjera na konačni doseg reakcije u primjeni.<sup>43,44</sup>

## 2.9. Voda u cementnom materijalu

U nastaloj strukturi produkata hidratacije voda ima veliki utjecaj na svojstva očvrslje cementne paste odnosno očvrsljelog betona. Voda se u hidratiziranoj cementnoj pasti 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.

U cementnom materijalu voda se nalazi u sljedećim stanjima:

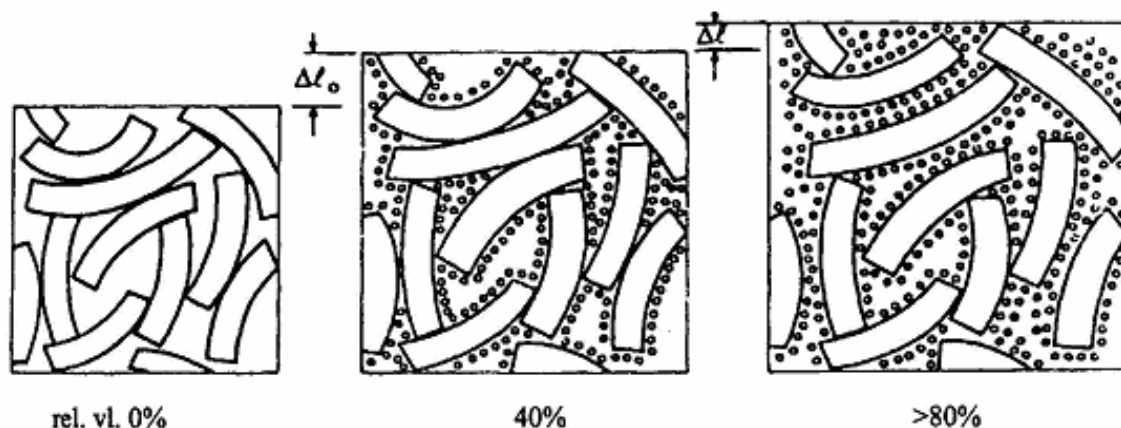
**(a) Kemijski vezana voda.** To je voda vezana jakim kemijskim vezama tijekom hidratacije, a naziva se još i voda za hidrataciju. Ona je sastavni dio produkata hidratacije, a naziva se još neisparljiva voda. Količina neisparljive vode određuje se zagrijavanjem na  $1000^{\circ}\text{C}$  i mjerenjem 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** (engl. *interlayer water*). Slično, kao kod nekih glina, voda može penetrirati u međuslojne strukturne prostore (vidi poglavlje o strukturi slojevitog hidrata  $\text{C}_2\text{AH}_8$  2.10.1.2.). To je međuslojna voda, koja se još naziva zeolitna voda. Ukoliko se tu vodu ukloni, smanji se prostor u smjeru *c*-osi kristalne rešetke (između slojeva CSH s 1,4 na 0,9 nm), što se zapaža kao skok u skupljanju betona prilikom sušenja. Tako je u Münchenskom modelu<sup>45</sup> cementnog materijala (**Slika 5**) objašnjen nagli skok u skupljanju cementnog kamena pri promjeni ravnotežne vlažnosti cementnog materijala na relativnoj vlažnosti okoline od 40 %.

**(c) Adsorbirana voda.** To je voda adsorbirana na površini produkata hidratacije 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. Njena svojstva su bitno drugačija od svojstava slobodne vode. Tako je npr. njena gustoća, zbog znatnih površinskih sila adsorpcije, oko  $2 \text{ g/cm}^3$ .

**(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 kvašenja vode i betona).

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



**Slika 5.** Shematski prikaz bubrenja odnosno skupljanja uslijed promjena vlažnosti cementnog materijala zavisno od relativne vlažnosti okoline<sup>45</sup>.

Između opisanih stanja vode uvijek se uspostavlja određena ravnoteža unutar strukture cementnog kamena, zavisno od temperature i relativne vlažnosti okoline.

**Tablica 7.** Stehiometrija produkata hidratacije AC sušenih iznad  $P_2O_5$  prema Scrivener i Tayloru (parcijalni tlak  $H_2O = 1,33$  mPa).<sup>46</sup>

| Sastav hidrata | Sastav nakon sušenja | Promjena sastava |
|----------------|----------------------|------------------|
| $CAH_{10}$     | $CAH_4$              | DA               |
| $C_2AH_8$      | $C_2AH_5$            | DA               |
| $C_3AH_6$      | $C_3AH_6$            | NE               |
| $AH_3$         | $AH_3$               | NE               |
| $C_2ASH_8$     | $C_2ASH_5$           | DA               |

## 2.10. Dehidracija produkata hidratacije AC

Raspad produkata hidratacije se odvija u više stupnjeva u rasponu temperatura od 60 do 330 °C, što odgovara strukturno različitim vrstama molekula vode u produktima hidratacije, , **Tablica 7 i 8**. Zbog slabe kristaliničnosti kvantitativna rendgenska difrakcijska analiza produkata hidratacije cementa je dosta nepouzdana (produkti hidratacije vrlo slabo kristalinični i amorfni), pa se često primjenjuju termoanalitičke metode određivanja sastava i udjela produkata hidratacije aluminatnog cementa.

Priprava čistih kalcij-aluminat hidrata omogućava istraživanje dehidracije svakog hidrata bez smetnji ostalih nazočnih faza. Veliki broj radova o primjeni metoda termičke analize za istraživanje transformacije AC u primjeni nisu pouzdani. Pregled temperaturnih područja raspada produkata hidratacije AC primjenom metoda termičke analize prema raznim autorima je dano u **Tablici 8**.<sup>7,10,47-57</sup>

Nemogućnost pouzdane i nedvosmislene kvalitativne interpretacije DSC/TGA rezultata te posebice konfuzija i proturječje literature<sup>7,10,47-57</sup>, ukazali su da je glavni izvor nejasnoća ponašanje  $C_2AH_8$  pri dehidraciji jer su  $C_3AH_6$  i  $\gamma-AH_3$  dosta obrađeni<sup>56</sup>, a  $CAH_{10}$  tek u novije vrijeme<sup>55</sup>. Strukturne i termičke analize tijekom dehidracije  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$  i  $C_3AH_6$ <sup>55,56,58-65</sup> primjenjene su u svrhu istraživanja strukturnih transformacija tih faza u temperaturnom području 20-800 °C koje značajno utječu na termo-mehanička svojstva materijala<sup>8,10,46,56</sup>. Posebno u istraživanjima  $CAH_{10}$ , **Guirado i sur.**<sup>55</sup> su utvrdili 4 procesa/stupnja dehidracije  $CAH_{10}$  koristeći metode TGA i visokotemperaturne XRD analize (praćenjem parametara elementarne ćelije).

**Tablica 8.** Temperature dehidracije produkata hidratacije AC u °C primjenom metoda termičke analize prema raznim autorima.

| Izvori                                | God.  | Metoda | CAH <sub>10</sub> | C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> | AH <sub>3</sub> -gel | Al(OH) <sub>3</sub> | C <sub>3</sub> ACcH <sub>11</sub> |
|---------------------------------------|-------|--------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Schneider <sup>47</sup>               | 1959. | DTA    | ~155 & ~285       |                                |                                |                      |                     |                                   |
| Ramachandran <sup>48</sup>            | 1969. | DTA    | ~140-170          | ~290                           |                                |                      |                     |                                   |
| Barnes & Baxter <sup>49</sup>         | 1978. | DTG    | ~125              |                                | ~330                           |                      | ~290                |                                   |
| Day & Lewis <sup>50</sup>             | 1979. | DTG    |                   |                                |                                | 100-200              | 3 steps ~550        |                                   |
| Pope & Judd <sup>51</sup>             | 1980. | DTA    | ~110-120          |                                | ~320-350                       |                      | ~295-310            |                                   |
| George <sup>7</sup>                   | 1983. | -      | ~140              | ~170                           | ~300                           | ~90                  | ~280                |                                   |
| Midgley <sup>52</sup>                 | 1984. | DTA    | ~150              | ~230                           | ~310                           |                      | ~275                | ~200                              |
| Bushnell-Watson & Sharp <sup>53</sup> | 1985  | DTA    |                   | ~190-200                       |                                | ~107-120             |                     | 198                               |
| Das et al. <sup>54</sup>              | 1996. | DTA    | ~175, 160-180     | ~275 & 200-280                 | ~320                           | ~300                 |                     |                                   |
| Guirado et al. <sup>55</sup>          | 1998. | DTG    | ~(37, 99 & 112)   |                                |                                |                      |                     |                                   |
| Schmitt et al. <sup>56</sup>          | 2000. | DTG    |                   |                                | 200-400                        |                      |                     |                                   |
| Fryda et al. <sup>10</sup>            | 2001. | DTA    | ~150              | ~200                           | ~330°C                         |                      | ~290                |                                   |
| Cardoso et al. <sup>57</sup>          | 2004. | -      | 120               | 170-195                        | 240-370                        | 100                  | 210-300             |                                   |

### 2.10.1. Slojeviti hidrat $C_2AH_8$

U odnosu na ostale glavne produkte AC, o strukturi i dehidraciji  $C_2AH_8$  se najmanje zna. Priprava  $C_2AH_8$  je znatno kompleksnija, jer ne postoji kalcij-aluminat u stehiometriji 2:1 (za razliku od CA i  $C_3A$ ), te je potrebno cijelo vrijeme održavati potrebnu koncentraciju iona za nastanak i rast  $C_2AH_8$ .

#### 2.10.1.1. Dehidracija

Pregledom literature, **Tablica 8** utvrđeno je da do djelomične dehidracije  $C_2AH_8$  dolazi u intervalu temperatura od 30-130 °C. Ovime je ukazano na složeno dehidracijsko ponašanje produkata hidratacije aluminatnog cementa jer su dosadašnje interpretacije rezultata termičke analize endotermne toplinske efekte pripisivale samo dehidraciji  $CAH_{10}$  i aluminatnog gela.

Postoje značajna odstupanja u položaju i relativnim intenzitetima endotermnih efekata pri DTA/DTG analizi pripravljenog  $C_2AH_8$ .<sup>62</sup> Sadržaj od 7-9 molekula  $H_2O$  je pripisivan spoju  $C_2AH_8$ , iako je za potpuno hidratizirani spoj strukturno generalno prihvaćeno da se sastoji od 8 molekula  $H_2O$ . Nasuprot  $CAH_{10}$ , dehidracijom  $C_2AH_8$  dolazi do pretvorbe kroz nekoliko strukturnih transformacija čiji sastav i postojanje nisu još sa sigurnošću utvrđeni. Prema **Roberts-u**<sup>63</sup> redom nastaju  $C_2AH_{7,5}$ ,  $C_2AH_5$  i  $C_2AH_4$ , **Tablica 9**. Hidrat sa 7,5 molekula vode je dobiven pri sušenju na 34 % relativne vlažnosti (r.v.), a s 5 molekula vode pri 12 % r.v. ili iznad  $CaCl_2$  ili  $P_2O_5$  te zagrijavanjem na 102 °C. Sastav s 5 molekula vode je također zabilježen i u visokom vakuumu<sup>46</sup> (priprema uzorka za SEM). Ova dva hidrata pri izlaganju iznad 81 % r.v. vrlo lako rehidratiziraju ponovo u  $C_2AH_8$ . Nasuprot,  $C_2AH_4$  dobiven zagrijavanjem na 120 °C, više ne rehidratizira pri toj r.v. U literaturi je sastav i samo postojanje  $C_2AH_4$  upitno.<sup>62</sup>

**Tablica 9.** Fizikalna svojstva  $C_2AH_8$ .<sup>62,63</sup>

| Spoj          | r.v. / %        | Kristalni sustav | gustoća (g/cm <sup>3</sup> ) | Indeks refrakcije |            | Karakteristični $d$ -ovi (Å) |
|---------------|-----------------|------------------|------------------------------|-------------------|------------|------------------------------|
|               |                 |                  |                              | $\omega$          | $\epsilon$ |                              |
| $C_2AH_8$     | 81              | Heksagon         | 1,95                         | 1,520             | 1,505      | 10,7; 5,36; 4,10; 3,96       |
| $C_2AH_{7,5}$ | 34              | Heksagon         | 1,98                         | 1,520             | 1,505      | 10,6; 5,30; 3,53; 2,86       |
| $C_2AH_5$     | 12              | Heksagon         | 2,09                         | 1,534             | 1,524      | 8,7; 4,34; 3,18; 2,87        |
| $C_2AH_4^a$   | (Visoki vakuum) | Heksagon         | 2,27                         | 1,565             | 1,559      | 7,4; 3,72; 2,87              |

<sup>a</sup> Postojanje upitno

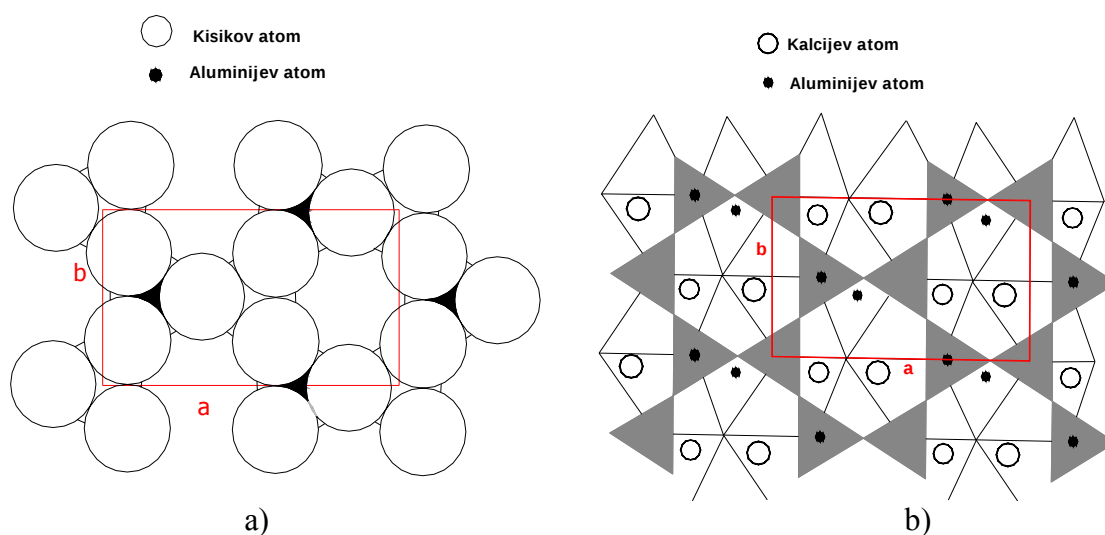
#### 2.10.1.2. Struktura

Nesigurnosti oko prave strukture  $C_2AH_8$ , tj.  $[Ca_2Al(OH)_6]^+ [Al(OH)_4 \cdot 3H_2O]^-$  mogu se pripisati poteškoćama pri pripravljanju zadovoljavajućeg monokristala te sklonosti dehidraciji i karbonatizaciji. Potvrđena<sup>58,59,66</sup> mu je strukturna pripadnost AFm fazama (Al-Fe-mono), koje

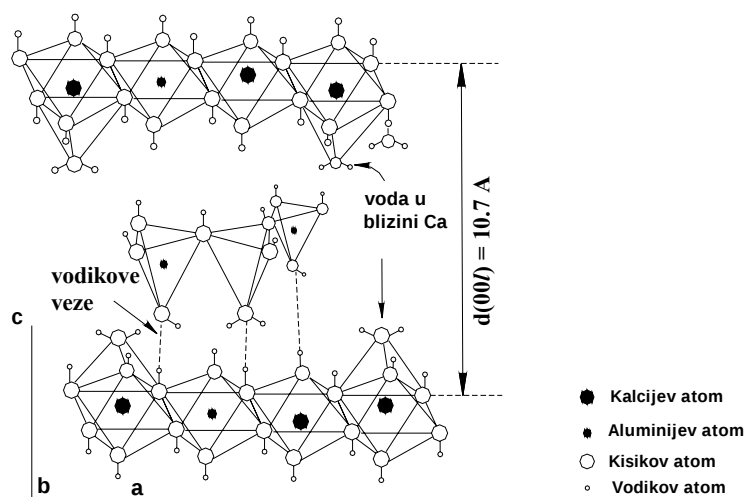
pripadaju klasi anionskih glina, LDH (engl. *Layered Double Hydroxide*) spojeva koji se u svjetskoj znanosti intenzivno istražuju<sup>67</sup>.

Glavne strukturne karakteristike AFm faza čine osnovni elementi  $[\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6]^+$  koje je moguće smatrati bilo nakupinama  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{M}(\text{OH})_6^{3-}$  iona bilo iskrivljenim oktaedarskim slojevima. Uz izuzetak faza koje nastaju pri jakoj dehidraciji, na svaki je ion kalcija vezana i jedna molekula vode (koordinacijska), te je formula osnovnog sloja jednaka:  $[\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ .

Osnovni  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6^+$  kationski slojevi u strukturi  $\text{C}_4\text{AH}_x$ , su razdvojeni slojevima vode i aniona (mnogi mono-, di- i tri-valentni anioni se mogu supstituirati iz otopine), a  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  je poseban slučaj, pri čemu nastaje  $\text{C}_2\text{AH}_8$ . Neki anioni pridonose stabilnosti  $\text{C}_2\text{AH}_8$  i usporavaju brzinu transformacije u  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . **Dosch i sur.**<sup>68</sup>, **Midgley**<sup>52</sup> i **Perez**<sup>69,70</sup> su istražili vrlo zanimljivu i tehnički važnu pojavu usporavanja transformacije AC (vidi poglavlje 2.2) putem stvaranja kompleksa AFm slojevitih hidratnih faza.



**Slika 6.** Projekcija (001) strukture slojevitog hidrata -  $\text{C}_2\text{AH}_8$ : (a) Tetraedarski među-sloj (engl. *interlayer*) (b) Slaganje tetraedarskog među-sloja iznad osnovnog oktaedarskog sloja. Molekule vode koje povećavaju koordinacijski broj kalcija na sedam (zbog jasnoće nisu prikazane) nalaze se iznad i ispod centara šesteročlanih kisikovih prstena.<sup>13</sup>



**Slika 7.** Pojednostavljeni prikaz strukture slojevitog hidrata -  $C_2AH_8$ .<sup>13</sup>

Istraživanja na pripravljenom monokristalu  $C_2AH_8$ <sup>66</sup> pokazuju različito strukturno slaganje slojeva između spojeva koji sadrži 8 i 7,5 molekula vode. Oba kristala su monoklinska. U prostoru između kationskih slojeva poznat je samo položaj molekula vode koje povećavaju koordinaciju kalcija na sedam. Preostale OH grupe i molekule vode u među-kationskom sloju tvore dvije razine šesteročlanih prstena kako je prikazano na **Slici 6**. Aluminijev ion raspodijeljen je po tetraedarskim šupljinama, **Slika 6 i 7**. Detaljnija kristalna struktura nije moguća zbog slabe simetrije i slučajnog slaganja kationskih slojeva. Preciznije ugađanje strukture (engl. *structure refinement*) je uspješno provedeno samo za  $C_2AH_5$  kristal uz trigonalnu prostornu grupu R-3c, u kojoj jedinična ćelija sastavljena od šest dvostrukih slojeva (kationski-anionski) okomitih na os c.

U ovom radu prikazana je struktura  $C_2AH_8$ , tj.  $[Ca_2M(OH)_6]^+ [Al(OH)_4 \cdot 3H_2O]^-$ , na temelju opisa prema **Scheller**<sup>66</sup> i **Richard i sur.**<sup>58,59,61</sup> te drugih analognih LDH struktura (slojevitih hidroksida)<sup>67</sup>. Osnovni kationski sloj izveden je iz portlandita,  $Ca(OH)_2$  zamjenom trećine  $Ca^{2+}$  iona s  $Al^{3+}$  ( $Ca^{2+}:Al^{3+}=2:1$ ). U takvom pozitivno nabijenom sloju hetero-valentni kationi su raspodijeljeni na način da je svaki  $Al^{3+}$  okružen sa šest  $Ca^{2+}$ , a svaki  $Ca^{2+}$  sa tri  $Al^{3+}$  i tri  $Ca^{2+}$  (**Slika 6b**). Kationski sloj se tako sastoji od  $[Al(OH)_6]^{3-}$  oktaedara raspodjeljenih u heksagonalnu osnovnu ćeliju povezanih sa kalcijevim atomima. Koordinacija kalcijeva iona je povećana na sedam molekulama vode u među-kationskom sloju. Polovina Al atoma (oktaedarski koordiniranih) pripada osnovnom kationskom sloju. Druga polovina nalazi se u među-kationskom sloju u obliku  $[Al(OH)_4]^-$  tetraedara. Na osnovi EXAFS i XRD analiza Al u među-sloju nalazi se 5.35 Å od kalcija<sup>58</sup>. Al u među-sloju okupira samo pola tetraedarskih šupljina (koje su okružene samo OH anionima), **Slika 6a**. Prazne tetraedarske šupljine su okružene s tri OH iona i jednom molekulom vode. Među-slojne molekule vode koje povećavaju koordinaciju

Ca na sedam popunjavaju prostor iznad i ispod šesteročlanih prstena (zbog jasnoće nisu prikazani na **Slici 6 i 7**).

Monoklinska jedinična ćelija je predložena za strukturu  $C_2AH_8$ <sup>58</sup> s parametrima:  $a = 9.946 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.733 \text{ \AA}$ ,  $c = 43.138 \text{ \AA}$  i  $\beta = 97.96^\circ$ . Stranica ćelije pripadajućeg heksagonalnog sloja iznosi  $5.740 \text{ \AA}$ .

U literaturi je prisutna dvojba o koordinaciji aluminija u među-slojevima spoja  $C_2AH_x$ . S jedne strane  $^{27}\text{Al}$  NMR analiza ukazuje da Al u spoju  $C_2AH_x$  postoji samo u oktaedarskoj koordinaciji<sup>60</sup>. Suprotno tim rezultatima, Richard i sur.<sup>58,59</sup> primjenom  $^{27}\text{Al}$  NMR i CP-MAS NMR zaključuju da pola Al atoma u  $C_2AH_8$  ima oktaedarsku, neiskrivljenu koordinaciju, dok su preostali među-slojni Al atomi u znatno iskrivljenoj tetraedarskoj koordinaciji. Međutim, ti spektri nisu publicirani. **Richard i sur.**<sup>58,59</sup> potvrdili su XRD analizom da je pripravljeni čisti spoj  $C_2AH_8$  bez primjesa preostalog CA. Također, njihova IR analiza uzorka je potvrdila rezultate  $^{27}\text{Al}$  NMR-a.

Prema najnovijem navodu **Faucon i sur.**<sup>71</sup> su čak i zabilježili tetraedarski koordinirani Al u spektru, ali su ga pripisali preostaloj CA nečistoći uzorka (bez XRD komentara o čistoći pripravljenog uzorka).

## 2.11. Metode NMR u istraživanju hidratacije AC

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) daje podatke o atomskom okolišu na skali najbližeg susjeda i slijedećeg najbližeg susjeda, a budući da intenzitet signala ne ovisi o tome da li je materijal kristaliničan ili amorfan, omogućuje dobivanje vrijednih podataka koji se ne mogu dobiti difrakcijskim metodama. Nuklearni spin  $^{27}\text{Al}$ , iznosi:  $I=5/2$ , te dolazi do sekundarnih efekata: izobličenja, proširenja i pomaka pika zbog nejednakih kvadrupolnih efekata drugog reda. Cong i Kirkpatrick<sup>72</sup> su po prvi puta ustanovili prisutnost aluminija u koordinaciji 6 u tijeku induksijskog razdoblja hidratacije, također i prisutnost protona (u obliku  $-\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ili oboje) u blizini aluminija u koordinaciji 4. Udio napredovanja hidratacije CA pratili su na osnovi mjerenja intenziteta signala  $\text{Al}^{[6]}$  i  $\text{Al}^{[4]}$ ,  $\alpha = \text{Al}^{[6]} / (\text{Al}^{[6]} + \text{Al}^{[4]})$ . Po završetku induksijskog razdoblja ustanovili su da je  $\alpha = 1\%$ , što je u skladu s rezultatima Fujii<sup>73</sup>, no manje od Edmondsa i Majumdara<sup>42</sup> C analizom,  $\alpha = 10\%$ ). U istraživanjima Conga<sup>72</sup> ustanovljeno je da se pretvorba  $\text{Al}^{[4]}$  u  $\text{Al}^{[6]}$  odvija preko pentakoordiniranog aluminija, te da se u dodiru s vodom na površini čestica aluminatnog cementa stvara sloj kalcij-aluminat hidrata i aluminatnog gela debljine reda veličine 3-10 nm.

Müller sa sur.<sup>74</sup> je nuklearnom magnetskom rezonancijom pratio napredovanje hidratacije CA pri 20 i 70°C. Također su odredili kemijski pomak CA i pripravljenih  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{AH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ,  $\text{CAH}_{10}$  i aluminatnog gela (**Tablica 10**).

U istraživanjima tehnikom NMR Müller je potvrdio da u glavnom spoju aluminatnog cementa, CA aluminij ima koordinacijski broj 4, dok u glavnim produktima hidratacije:  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ,  $\text{AH}_3$  i  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , aluminij ima koordinacijski broj 6, a sam proces hidratacije odvija se kao pretvorba  $\text{Al}^{[4]}$  u  $\text{Al}^{[6]}$ .

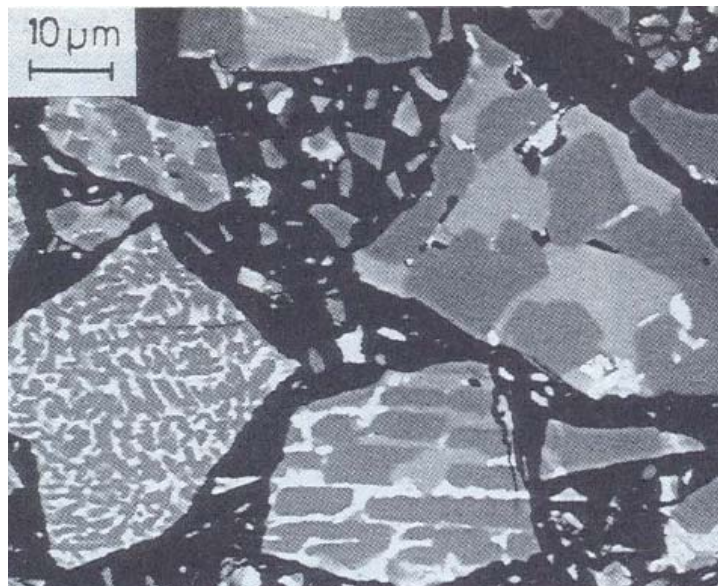
U slučaju hidratacije CA rezultati istraživanja pokazuju da proces pretvorbe  $\text{Al}^{[4]}$  u  $\text{Al}^{[6]}$  počinje tek nakon razdoblja indukcije od 3-4 h, a završava nakon 20-tak sati.

**Tablica 10.**  $^{27}\text{Al}$  NMR kemijski pomak CA i kalcij-aluminat hidrata prema Müller i sur.<sup>74</sup>.

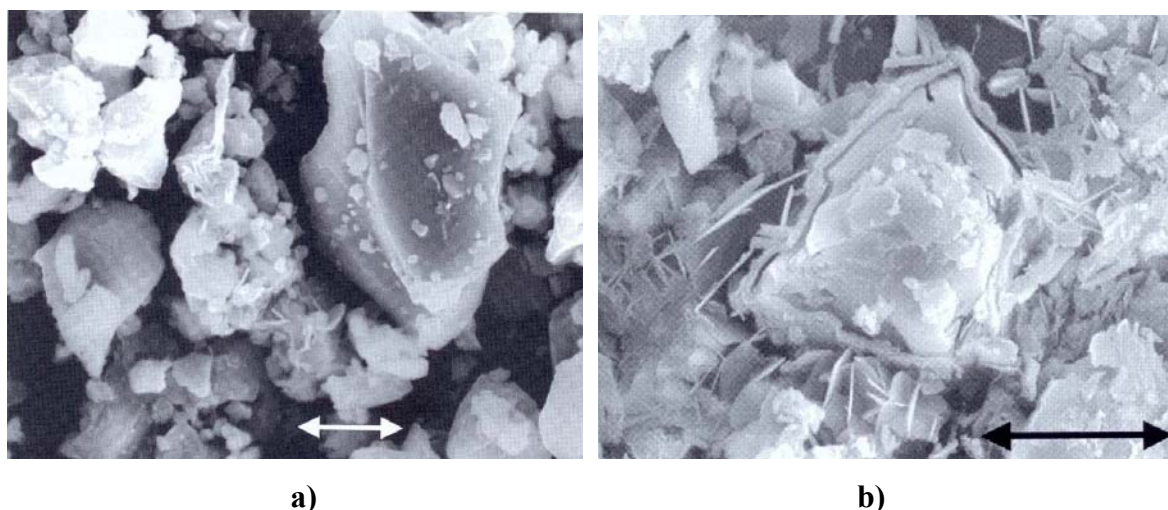
| Spoj                                                   | Kemijski pomak / ppm |
|--------------------------------------------------------|----------------------|
| $\text{CaO Al}_2\text{O}_3$                            | 76                   |
| $2\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 9                    |
| $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 3                    |
| aluminatni gel                                         | 3                    |
| gibsit ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ )             | 5                    |
| $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 12                   |

## 2.12. Modeli hidratacije cementa

Sam AC sastoji se od poli-disperznih heterogenih (poli-mineralnih) zrnaca, **Slika 8.**<sup>75</sup> Nadalje, kompozitni materijal kao što je cementni materijal primjer je višefaznog (čvrsta i kapljevita faza) polidisperznog materijala koji se zbog odvijanja kemijskih reakcija hidratacije mijenja tijekom vremena, **Slika 9.**



**Slika 8.** Prikaz poli-mineralnih zrnaca AC elektronskom mikroskopijom (CA – tamno sivo,  $\text{C}_2\text{AS}$  – svijetlo sivo, Perovskit – bijelo).<sup>75</sup>



**Slika 9.** Prikaz hidratacije AC elektronskom mikroskopijom: **a)** početno nastajanje produkata hidratacije na površini zrnaca AC (strelica =  $1\mu\text{m}$ ), **b)** potpuno prekrivanje zrnca AC te umrežavanje produktima hidratacije (strelica =  $5\mu\text{m}$ ).<sup>76</sup>

Znanstvena istraživanja s područja hidratacije AC malobrojna su u usporedbi s istraživanjima na PC. Iako je sastav i hidratacija PC bitno različita od sastava i hidratacije AC, spoznaje stečene istraživanjem hidratacije PC vrijedne su pri odabiru metodologija za modeliranje hidratacije AC. Stoga je nakon pregleda rada na PC izložena osnova prijedloga modela hidratacije AC.

Za razliku od PC, hidratacija AC značajno ovisi o temperaturi, dajući strukturno različite produkte hidratacije koji mijenjaju svojstva materijala. Za sigurnu primjenu, dobru trajnost i funkcionalnost materijala potrebno je poznavanje reakcija hidratacija te razvoja strukture cementnog materijala.

**Powers i Brownyard**<sup>33-35</sup> su prvi sustavno istraživali reakcije između vode i portland cementa (PC), te opisali razvoj cementne paste. Kasnih 1940-ih **Powers i Brownyard**<sup>33-35</sup> predstavili su model cementne paste koji povezuje količinu preostalog portland cementa, slobodne vode, volumen produkata hidratacije i kemijsko skupljanje. Model razlikuje tri faze unutar cementne paste: kapilarna (slobodna) voda, neizreagirani cement i produkte hidratacije (uglavnom CSH gel te CH).

### 2.12.1. Model strukture PC paste tijekom hidratacije

Svježe (netom) zamiješana cementna pasta sastoji se od zrnaca cementa u vodenoj otopini. U očvrslom, zrelijem stanju, ona se sastoji od čvrstih produkata kemijske reakcije i međuprostora u koje može penetrirati voda. Količina produkata hidratacije (C-S-H gel te CH) obično nije dostatna da ispunji sav prostor koji je bio izvorno, u svježem stanju, ispunjen vodom. Prostor koji nije ispunjen produktima hidratacije čine kapilarne pore. Prema tome, hidratizirajuća cementna pasta se sastoji od produkata hidratacije koje uključuju gel pore, kapilarnih pora, te ostataka

nehidratiziranog cementa. Ukupna (totalna) poroznost obuhvaća kapilarne pore i međuslojni prostor (engl. *interlayer space*). Sve ove pore su submikroskopske ( $<1\ \mu\text{m}$ ), a pri tome je međuslojni prostor znatno manji od kapilarnih pora. Strukturne razlike između cementnih pasta uglavnom su posljedica razlika u kapilarnoj poroznosti. Interesantno je istaknuti, da kemijski sastav cementa nema veliki utjecaj na geometrijske karakteristike hidratiziranog cementnog materijala. Geometrijske karakteristike produkata hidratacije, podjednake su bez obzira od koje vrste cementa on nastaje.

Među brojnim modelima strukture cementnog materijala, najjednostavniju konzistentnu predstavu daje model **Powersa i Brownyarda**<sup>33-35</sup>. Model se zasniva na mjerenjima unutrašnje površine produkata hidratacije PC metodom adsorpcije vodene pare. Voda, koja prilikom tih mjerenja ulazi u strukturu cementnog kamena, mijenja donekle njegovu strukturu, pa je to principijelan prigovor osnovama ovakvoga modela. Međutim, taj model, premda formuliran još 1940-tih, jedini pruža mogućnost proračuna volumnog udjela sastojaka cementne paste tijekom hidratacije. U novije vrijeme Brouwers<sup>35</sup> daje pregled i značaj pionirskog rada Powersa i Brownyarda.

Model omogućava proračun udjela pora u ukupnom volumenu, a to je najvažnija veza između strukture i svojstava cementnog materijala. Ciljana svrha modela i nije, da što točnije opiše izgled strukture, nego da pruži što bolji teorijski opis, koji će objasniti eksperimentalne podatke i omogućiti predviđanja ponašanja materijala. U tom smislu model Powersa i Brownyarda još uvijek može najbolje poslužiti za predviđanja ponašanja cementnog materijala, koji je njegovan u laboratorijskim uvjetima. Međutim, taj se model ne može primjenjivati na cementni materijal njegovan pri povišenim temperaturama ili pripravljen uz primjenu nekih vrsta aditiva. Osim podataka o izmjerenoj unutrašnjoj površini cementnog materijala, model Powersa i Brownyarda<sup>33-35</sup> se zasniva i na nizu pretpostavki i zapažanja, od kojih su najvažniji:

1. Hidratiziranu cementnu pastu tvore tri konstituenta: nehidratizirani cement, produkti hidratacije (koji sadrže međuslojni prostor) i kapilarni prostor. Međuslojni prostor i kapilarni prostor mogu sadržati vodu.
2. Voda u cementnom materijalu se dijeli u dvije kategorije: neisparljivu, koja je kemijski vezana u produktima hidratacije, i isparljivu vodu, koja se može ukloniti sušenjem na  $105\ ^\circ\text{C}$ . Isparljivu vodu sadrže međuslojni prostor i kapilare.
3. Produkti hidratacije su uvijek geometrijski jednake strukture, bez obzira na doseg hidratacije ili tip cementa ili vodocementni omjer ili količinu vode. Iz toga slijedi, da je kemijski vezana voda u stalnom masenom omjeru u odnosu na cement, i to:

$$v.v./c = \text{konstantno} = 0,23 \quad (13)$$

gdje je  $v.v.$  masa kemijski vezane vode,  $c$  je masa izreagiranog cementa.

Na sličan način je i poroznost produkata hidratacije stalna, tako da su specifični volumeni produkta hidratacije, uključivo međuslojni prostor i čvrsti dio produkta hidratacije konstantni. Slijedi da su (baza je 1g izreagiranog cementa):

- specifični volumen nehidratiziranog cementa:  $v_c = 0,315 \text{ cm}^3/\text{g}$

- specifični volumen međuslojnog prostora:  $v_{mp} = 0,156 \text{ cm}^3/\text{g}$

- specifični volumen produkta hidratacije:  $v_{ph} = 0,567 \text{ cm}^3/\text{g}$

$v_{ph}$  je znatno veći od  $v_c$ , a to znači, da produkti hidratacije ispunjavaju znatno veći prostor od zrnaca cementa iz kojih je nastao.

4. Volumen produkata hidratacije je manji od ukupnog volumena cementa i vode prije njihove kemijske reakcije (kemijsko skupljanje). Budući da nema značajnije promjene ukupnog volumena cementne paste za vrijeme hidratacije<sup>77,78</sup>, to znači, da će produkti hidratacije tijekom kemijske reakcije upiti vodu iz kapilara. Ako je cementna pasta izolirana nastaju šupljine, ali ako je otvorena, vodu će cementna pasta upiti iz okoline. Da bi pasta ostala zasićena, potrebno je, da upije 0,25 grama vode na svaki gram vode, koji je kemijski reagirao s cementom.

5. Hidratacija se može potpuno prekinuti u tri sljedeća slučaja:

a) Potrošen je sav cement, tj. doseg hidratacije,  $\alpha = 1$ .

b) Produkti hidratacije ispunili su sav raspoloživi prostor između zrnaca cementa. To je slučaj kada nema dovoljno prostora, a može se desiti u hidratiziranoj cementnoj pasti zasićenoj vodom.

c) Proces hidratacije tijekom kojega produkti hidratacije troše vodu, može potpuno isprazniti vodu iz kapilara. To je slučaj nedovoljne količine vode, a može se desiti u izoliranome uzorku cementne paste.

Tijek hidratacije prikazan je shematski na **Slici 10**.

### 2.12.1.1. Svojstva međuslojnog prostora

#### *Faktor ekspanzije.*

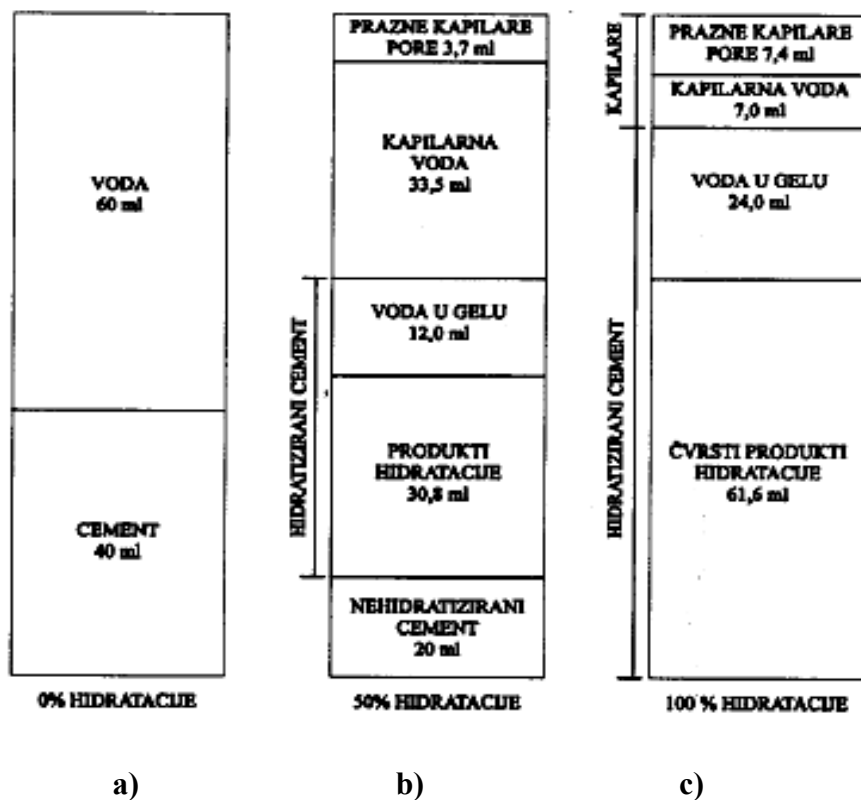
Faktor ekspanzije je omjer volumena produkata hidratacije (uključivo s međuslojnim prostorom) i volumena nehidratiziranog cementa od kojega je on nastao, a prema Powersovom modelu iznosi oko 2,2.

#### *Poroznost CSH gela.*

Poroznost CSH gela dana je odnosom volumena međuslojnog prostora i ukupnog volumena produkta hidratacije.

Prema Powersu i Brownyardu<sup>33-35</sup>, faktor ekspanzije i poroznost gela su vrijednosti karakteristične za produkte hidratacije, i mogu se koristiti u proračunima kao njegove svojstvene

vrijednosti, jednako kao ranije navedene vrijednosti za  $v_{mp}$  i  $v_{ph}$ . One će odstupati od ovih koje su izračunate, za toliko koliko odstupa specifični volumen cementa za pojedine cimente. Često se citira podatak da je poroznost gela 28 %.

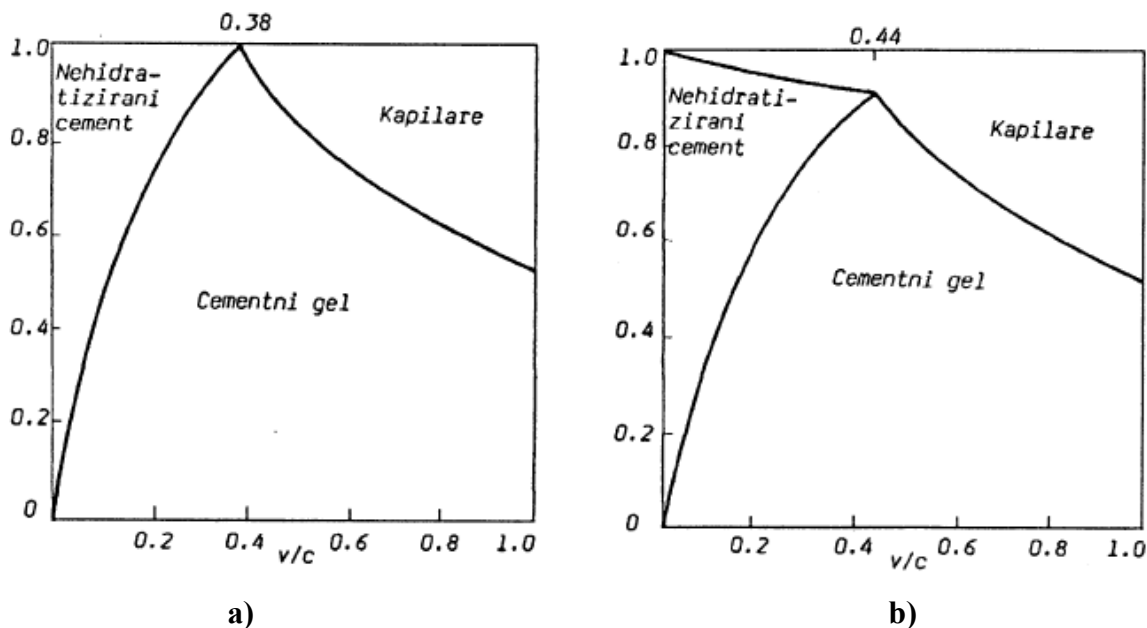


**Slika 10.** Pojednostavljeni prikaz strukture cementne paste: **a)** odmah nakon miješanja,  $\alpha = 0$ , **b)** pri doseg hidratacije  $\alpha = 0,5$ , **c)** nakon potpune hidratacije  $\alpha = 1$ .<sup>79</sup>

## 2.12.1.2. Granice hidratacije

### 2.12.1.2.1. U uvjetima nedostatka prostora

U tom slučaju hidratizirajuća cementna pasta je zasićena, pa hidratacija neće prestati zbog nedostatka vode. Prostor raspoloživ za rast produkata hidratacije određen je vodocementnim omjerom. Ako je  $v/c$  velik, hidratacija će teći do kraja, pa može ostati i dio kapilara neispunjenih produktima hidratacije. Naprotiv, ako je  $v/c$  mali, produkti hidratacije će ispuniti sav raspoloživi prostor prije nego je hidratacija dovršena, pa dio cementa ostaje nehidratiziran. Nužan je uvjet za dovršetak hidratacije, da se kapilare potpuno ispune.



**Slika 11.** Sastavi cementnih pasta (volumni udio) pri potpunoj hidrataciji: **a)** zasićeni uvjeti (u vodi), **b)** izolirani uvjeti.<sup>80</sup>

Najveći vodocementni omjer za koji vrijedi uvjet nedovoljnog prostora iznosi 0,38. To je jedini slučaj kada potpuno hidratizirana cementna pasta s početnim  $v/c = 0,38$  neće imati niti nehidratiziranog cementa niti kapilarnih pora, sastojati će se isključivo od produkata hidratacije. Volumni udjeli konstituenata cementne paste u slučaju kada postižu granične vrijednosti napredovanja hidratacije za različite  $v/c$  prikazane su na **Slici 11a**.

#### 2.12.1.2.2. U uvjetima nedostatka vode

Cementna pasta je tako izolirana, da nema niti upijanja niti gubitaka vode. U takvim okolnostima hidratacija će se prije zaustaviti zbog nedostatka vode, nego bi mogla biti spriječena zbog nedostatka prostora za rast produkata hidratacije. Pri tome je odlučujuća činjenica, da su kapilarne pore prazne, a međuslojni prostor ispunjen vodom. Također, veći vodocementni faktor, za koji se primjenjuje uvjet nedovoljne količine vode iznosi  $v/c = 0,44$ .

Na kraju hidratacije ostaje uvijek slobodnog prostora u kapilarama, kako se to vidi iz dijagrama konstituenata na **Slici 11b**.

#### 2.12.1.3. Poroznost cementne paste

Prema modelu<sup>33-35</sup> mogu se izračunati dvije vrste poroznosti: prvo, kapilarna poroznost, i drugo, ukupna poroznost, koja uključuje i međuslojni prostor. Pri razmatranju svojstava hidratizirane cementne paste među istraživačima još ne postoji suglasnost, koja je od njih važnija.

Ova podjela u modelu cementne paste na međuslojni prostor i kapilarne pore, ostavlja utisak, da se radi o dva raspona veličina pora, odnosno dva maksimuma u dijagramu raspodjele veličine pora u cementnom materijalu. U stvari mjerenja raspodjele veličine ovih pora najčešće daju kontinuiranu raspodjelu veličina pora, pokazujući na taj način, kao i u mnogim drugim slučajevima, ograničenost Powers i Brownyard-ovog modela.

Poroznost je karakteristika koja najbolje opisuje strukturu hidratizirane cementne paste i najbolje korelira s njezinim najvažnijim svojstvima, kao čvrstoćom i trajnošću. Osim toga poroznost djeluje na vlažnost betona, o čemu ovise sva svojstva očvrslog betona. Poroznost cementnog materijala je glavni razlog vrlo složenog ponašanja betona i još uvijek relativno slabog poznavanja njegovih svojstava.

### 2.13. Kinetika hidratacije cementa

Pojam kinetike hidratacije cementa predstavlja opis brzine odvijanja hidratacije. Proces hidratacije cementa predstavlja skupno odvijanje više paralelnih ili slijednih reakcija gdje značajnu ulogu igraju i fizikalno-mehaničke značajke sustava kao što su disperznost i polifaznost. Proces hidratacije sastoji se od niza uzastopnih reakcija i procesa, koji uključuju otapanje cementa, nukleaciju i rast hidratiziranih faza, reakciju između krute i tekuće faze i difuziju kroz sloj hidratacijskog produkta (vidi **Sliku 9** u **2.12.**). Svaki od tih procesa odvija se po određenom kinetičkom zakonu, s time da brzina cjelokupne reakcije prvenstveno ovisi o kinetici najsporijeg procesa. Konačni efekti takvih procesa rezultanta su međudjelovanja svih pojedinačnih procesa.

Na temelju rezultata o količini oslobođene topline hidratacije, moguće je odrediti doseg hidratacije prema (**12** u **2.6.**). Brzina razvoja topline,  $q$  se tada može izraziti proporcionalno brzini procesa hidratacije,  $r$  (znači,  $q \text{ Jg}^{-1}\text{h}^{-1}$ , je definiran kao specifična generacija topline):

$$q(t) = Q_{\max} r \quad (14)$$

$$r = \frac{d\alpha(t)}{dt} \quad (14a)$$

#### 2.13.1. Utjecaj mineralnog sastava i raspodjele veličine čestica

Reakcije hidratacije pojedinih konstituenata u cementnoj pasti i njihovi produkti međusobno djeluju jedni na druge uvjetujući kompleksno odvijanje procesa hidratacije. Svojstvo koje se mjeri pri hidrataciji predstavlja rezultantu doprinosa svih tvari koje sudjeluju u procesu hidratacije. Napredovanje hidratacije odvija se ovisno o udjelu pojedinog spoja, njegovoj reaktivnosti, osjetljivosti na vanjske utjecaje (temperatura,  $v/c$  omjer i dr. ).

Za oblik krivulje i način odvijanja hidratacije značajnu ulogu igra i finoća čestica, tj. veličina i raspodjela čestica u cementu (**Slika 4** u **2.8.**). Općenito, što je finoća čestica veća hidratacija se odvija brže.

### 2.13.2. Stanje znanja

Znanstvena istraživanja s područja kinetike hidratacije AC malobrojna su u usporedbi s istraživanjima na portland cementu. Stoga nakon pregleda rada na AC slijedi pregled modela hidratacije PC.

#### 2.13.2.1. Aluminatni cement

Literatura oskudijeva modelima kinetike hidratacije AC. Tome pridonosi složeni proces hidratacije čije reakcije (produkti hidratacije) znatno ovise o temperaturi, za razliku od PC gdje je ta ovisnost manje izražena. Nadalje i pojedini procesi hidratacije također ovise o temperaturi.

**Banfill**<sup>81</sup> je istražio kvazi-izotermnu toplinu hidratacije komercijalnog AC pri raznim temperaturama pomoću mikrokolorimetra. Odredio je prividnu energiju aktivacije AC  $E_a(30 < T < 45^\circ\text{C}) = 120 \text{ kJ/mol}$  na temelju opisa hidratacije Avrami-Erofe'ev-ovim modelom. **Bushnell-Watson**<sup>32</sup> je zabilježila vrijednosti u rasponu od 89 do 133 kJ/mol za komercijalni aluminatni cement bez željeza s visokim udjelom CA (vatrostalni cement), 128 kJ/mol za čisti CA i 153 kJ/mol za pripremljenu smjesu CA-CA<sub>2</sub>-A. Na osnovi tih rezultata slijedi da nečistoće nemaju znatan utjecaj na energiju aktivacije za temperature  $T > 30^\circ\text{C}$ . Međutim, prividne energije aktivacije za  $T < 30^\circ\text{C}$  nisu određene uslijed navedene složenosti procesa hidratacije (jednadžbe (1-5))!

**Fryda i sur.**<sup>10</sup> predložili su pojednostavljeni model za predviđanje temperature materijala i tijeka hidratacije u polu-adijabatskim uvjetima. Energije aktivacije reakcija su uzete prema **Banfill-u**<sup>81</sup> između 90 i 120 kJ/mol. Međutim kako te vrijednosti odgovaraju visokotemperaturnoj hidrataciji AC ( $T > 30^\circ\text{C}$ ), to predstavlja bitan nedostatak pri detaljnijem prilagođavanju kinetičkih parametara za opis pri nižim temperaturama. Nadalje, u radu je pretpostavljeno da se pojedina reakcija odvija samo u određenom području temperatura, reakcija (1) pri  $T < 36^\circ\text{C}$ , reakcija (2) pri  $36^\circ\text{C} < T < 64^\circ\text{C}$  i reakcija (3) pri  $T > 64^\circ\text{C}$ . Autori zaključuju da izrazito odstupanje pri odabranim temperaturama prijelaza pojedinih reakcija sugerira da je u stvarnosti prijelaz postepen uslijed preklapanja. Porastom temperature nastali metastabilni hidrati na nižoj temperaturi su podložni transformaciji (4-5). Autori su uzeli u obzir reakcije transformacije pretpostavljajući linearnu ovisnost stupnja transformacije pojedine faze o temperaturi, iznad prijelaznih temperatura ( $36^\circ\text{C}$  i  $64^\circ\text{C}$ ). Model relativno dobro predviđa trenutak i iznos

maksimalne temperature materijala, no opis cijelog tijeka hidratacije je daleko od zadovoljavajućeg.

#### 2.13.2.2. Portland cement

**Samson i sur.**<sup>82</sup> u svom radu kritički sagledavaju brojne pristupe predložene za opis kemijskih reakcija i mehanizama transporta tvari u poroznom mediju (primjena na cementne materijale). Obrađuju se reakcije i procesi adsorpcije, otapanja, precipitacije, oksidacije, redukcije i dr. Modeli kemijskih reakcija hidratacije cementa, te predloženi algoritmi koji predviđaju njihov utjecaj na hidratizirani cementni materijal, detaljno su opisani i analizirani u njihovom radu.

**Jennings i Johnson**<sup>83</sup> predlažu matematički model koji simulira razvoj mikrostrukture tijekom hidratacije  $C_3S$  u 3-D prostoru. Model ima mnogo mogućnosti, interaktivan je i može se proširiti računskim programima koji mogu uključiti brojne procese vezane uz hidrataciju i razvoj mikrostrukture.

**D'Aloia i Chanvillard**<sup>84</sup> predlažu model (CHAL program) koji pomaže boljem razumijevanju polifaznog cementa obzirom na toplinu hidratacije i određivanje  $E_a$ . Ideja koja je prethodila modelu je bila da se uzme u obzir višefazna priroda cementa (vidi **Sliku 8 i 9 u 2.12**), te da se odvoje različite brzine hidratacije (svakog minerala). Pretpostavljaju da svaka faza cementa reagira kao "jednostavna" kemijska reakcija. Arrhenius-ov zakon je primjenjiv na svaku od njih i stoga bi na svaku od njih trebale biti primjenjene pripadne (različite)  $E_a$ . Toplina hidratacije uzeta je kao pokazatelj brzine hidratacije i rezultanta je brzine reakcije svake faze.

**Bentz**<sup>85</sup> je razvio matematički model hidratacije cementa na osnovi razvoja topline tijekom hidratacije, kemijskog skupljanja, stehiometrije hidratacije i analiza SEM slike, što osigurava naročito dobro slaganje izmjernih podataka i modelom dobivenih vrijednosti za napredovanje reakcije hidratacije.

#### 2.13.2.3. Osnovni (kinetički) mehanizmi hidratacije

Klasični matematički kinetički modeli hidratacije cementa (PC i PC s dodacima), izvedeni su na osnovi predodžbe o mehanizmu odvijanja reakcija u krutom stanju (engl. *solid state reactions*). Pri opisu hidratacije cementa često se primjenjuje *model jezgre* gdje se hidratacija cementnih čestica pojednostavljeno opisuje promjenom polumjera monodisperznih sfera s početnim površinskim filmom produkata hidratacije. Napredovanjem hidratacije, koje se računa volumenom izreagirale sfere, produkti hidratacije povećavaju volumen sfere. Modeli podrazumijevaju istodobno odvijanje više procesa, ali različitim brzinama u pojedinim vremenima hidratacije, te najsporiји proces u datom trenutku kontrolira kinetiku odvijanja

hidratacije (vidi **Sliku 9** u **2.12**). Najvjerojatniji redoslijed procesa hidratacije prema **Bezjaku**<sup>86,87</sup> i **Dabiću**<sup>88</sup> je sljedeći:

- nukleacija i rast produkata hidratacije (NR)
- reakcije na granici faza (I)
- difuzijski proces kroz krutu fazu (D)

Osnove matematičkih razmatranja za procese nukleacije i rasta postavio je Avrami koji razmatra brojne čimbenike vezane za nukleaciju i rast (primjerice brojnost nukleusa, oblik i veličina nastalih kristala), te daje opću jednadžbu izvedenu za idealizirani oblik zrna.

Avramijev oblik jednadžbe za NR glasi:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = k_{NR} t \quad (15)$$

gdje je:  $\alpha$  – doseg hidratacije,

$k_{NR}$  – konstanta nukleacije i rasta,  $h^{-1}$

$n$  – parametar ovisan o dimenziji rasta kristala

Vrijednost eksponenta  $n$  obično je u granicama od 1 do 3, a pojednostavljeno predstavlja srednju vrijednost dimenzije najvjerojatnijeg rasta kristala.

Sljedeći proces je kemijska reakcija na granici faza. Temelji se na pretpostavci da je brzina reakcije proporcionalna površini neizreagirano zrna, te da je u idealnom slučaju nukleacija trenutna. U tom slučaju bi sve čestice bile prekrivene slojem produkta, a to se može opisati sljedećom jednadžbom:

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = k_I t \quad (16)$$

Konstanta  $k_I$  je konstanta procesa na granici faza, a uključuje i iznos  $1/R$  gdje je  $R$  radius reagirajućeg zrna.

Kada je otpor prijenosu tvari kroz sloj produkata na reagirajućem zrnu značajan difuzija reaktanata je sporija od kemijske reakcije na granici faza i time postaje limitirajući proces. Difuzijski proces modela jezgre se opisuje:

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k_D t \quad (17)$$

Konstanta  $k_D$  je konstanta difuzije a uključuje<sup>88</sup> i veličinu čestica  $1/R^2$ . Slobodna voda difundira kroz taj sloj, reagira s cementom, a novonastali produkti difundiraju prema van (u kapilarni prostor). Smatra se da je brzina procesa određena brzinom prijenosa reaktanta vode kroz sloj produkata do cementa.

Važnost raspodjele veličine čestica pri hidrataciji cementa naglasio je **Knudsen**<sup>89</sup>, jer je uočio da raspodjela veličine čestice utječe na kinetiku hidratacije cementa. Uzimajući u obzir polidisperznost sustava te na temelju osnovnih jednadžbi (15-17), **Bezjak i Jelenić**<sup>86</sup> predlažu model hidratacije paralelnih procesa, čije se brzine mijenjaju tijekom hidratacije. Pojednostavljeno se može pisati da je ukupni proces hidratacije pod kontrolom slijedećih procesa:  $NR \rightarrow I \rightarrow D$ .

Kontrola brzine procesa vrši se preko stupnja hidratacije  $\alpha$ , a prijelazno vrijeme kada dolazi do smjene kontrole procesa određuje se izjednačavanjem funkcijskih ovisnosti za brzinu hidratacije pojedinih procesa<sup>88</sup>.

Integralni izrazi (15-17) pretvaraju se u diferencijalni oblik koji opisuje brzinu procesa hidratacije,  $r$  prema (14a) te se prema njima izračunavaju teorijske konstante pojedinih procesa,  $k_{NR}$ ,  $k_I$  i  $k_D$ .

$$r_{NR} = k_{NR} \cdot n \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{(n-1)}{n}} \quad (18)$$

$$r_I = 3k_I \cdot (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (19)$$

$$r_D = \frac{3}{2} k_D \cdot (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} / \left[ 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (20)$$

**Tomosawa**<sup>90,91</sup> je razvio model hidratacije cementa modificirajući osnovni model jezgre. Model je izrazio u obliku sume četiri procesa: nastanak i puknuće početnog nepropusnog sloja (vidi **Sliku 9a** u 2.12.), kemijska reakcija te naknadna difuzija (vidi **Sliku 9b** u 2.12.). Brzina prijenosa tvari se mijenja s dosegom hidratacije uslijed promjene debljine i poroznosti sloja produkata hidratacije, a opisana je empirijskom ovisnošću.

Međutim, opis hidratacije modelom jezgre vrijedi samo za slučaj kada je čestica cementa uronjena u beskonačnu kupelj s vodom. Međutim, nedostatak vode (kao limitirajućeg reaktanta) je ključan za opis smanjenja brzine hidratacije uslijed nestajanja vode. **Park i sur.**<sup>92</sup> su primijenili **Tomosawin** model zajedno s proširenim mikrostrukturnim modelom (na temelju geometrijske analize) uz opis smanjenja brzine reakcije na temelju tri mehanizma: trošenja slobodne vode, smanjenja permeabilnosti vode kroz sloj produkata te smanjenja aktivne površine između cementa i slobodne vode.

Kod PC, povišenje temperature pri kojoj se odvija hidratacija ima za posljedicu ubrzanje hidratacijskih procesa. Primjena Arrhenius-ove relacije vrijedi samo za jednostavne reakcije, kada konstanta aktivacije ima fizikalno-kemijsko značenje. Za slučaj reakcije hidratacije cementa, prividna energija aktivacija predstavlja makroskopsku veličinu bez kemijskog zakona

na mikroskopskoj razini<sup>93</sup>. Prividna energija aktivacija PC određena na uzorcima betona pokazuje neznatnu promjenu s temperaturom, **Tablica 11**.

**Tablica 11.** Vrijednosti prividne energije aktivacije PC ( $0,05 < \alpha < 0,5$ ).

| Izvor                                 | Kada <sup>93</sup> |       |       | Freiesleben <sup>94</sup> |                       |
|---------------------------------------|--------------------|-------|-------|---------------------------|-----------------------|
| Raspon temperatura, $T$ , °C          | 10–20              | 20–30 | 30–40 | $\geq 20$                 | $< 20$                |
| Prividna energija aktivacije (kJ/mol) | 32,0               | 38,3  | 45,7  | 33,5                      | $33,5 + 1,47(20 - T)$ |

## 2.14. Gustoća cementnog materijala

Gustoću cementnog materijala moguće je izračunati sljedećim izrazom:

$$\rho = \frac{m_{uk}}{V_{uk}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n V_i} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (21)$$

Gustoće reaktanata i produkata, **Tablica 12**, (uz poznatu stehiometriju) hidratacije omogućavaju računanje volumnih promjena pojedinih faza cementne paste tijekom napredovanja hidratacije.

**Tablica 12.** Gustoća komponenata cementnog materijala.<sup>62,95</sup>

| komponeta                           | gustoća / $\text{kgm}^{-3}$ | Komponenta                     | gustoća / $\text{kgm}^{-3}$ |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| voda ( $l$ ) ( $25^\circ\text{C}$ ) | 997,8                       | $\text{CAH}_{10}$              | 1720                        |
| CA                                  | 2980                        | $\text{C}_2\text{AH}_8$        | 1960                        |
| $\text{C}_4\text{AF}$               | 3770                        | $\text{C}_3\text{AH}_6$        | 2520                        |
| $\text{C}_{12}\text{A}_7$           | 2850                        | $\text{AH}_3$                  | 2440                        |
| $\text{C}_2\text{AS}$               | 3040                        | $\text{C}_4\text{AH}_{13}$     | 2020                        |
| $\text{C}_2\text{S}$                | 3280                        | $\text{C}_4\text{AFH}_{16}$    | -                           |
| ISTRA 40                            | 3100                        | $\text{AC}@18^\circ\text{C}^*$ | 2110                        |
| PC                                  | 3000                        | $\text{AC}@45^\circ\text{C}^*$ | 2640                        |
| CSH                                 | 2440                        | Cc                             | 2710                        |
| kvarcni pijesak                     | 2680                        | Staklasta faza                 | 3000                        |

\* hidratizirana AC pasta sušena iznad  $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

## 2.15. Prijenos 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.

Jednadžba očuvanja (toplinske) energije u kontrolnom volumenu<sup>96,97</sup> (II. Fourierov zakon vođenja topline, (vidi dalje **Slika 12** i jednadžbe (73 i 74) u poglavlju 5.4.2.2.) podrazumijeva da je poznata toplinska vodljivost materijala,  $\lambda / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , i toplinska difuzivnost materijala,  $a / \text{m}^2\text{s}^{-1}$ .

Određivanje toplinskih svojstava materijala od presudne je važnosti za njihovu tehničku primjenu. Za rješavanje II. Fourierov zakon vođenja topline 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, a ovisi o dosegu hidratacije i temperaturi.

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

- a) Prirodna 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.
- b) 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.

### 2.15.1. Porozni materijali

Cementni materijali predstavljaju složeni heterogeni, višefazni i polidisperzni sustav. Prijenos topline kroz takve materijale odvija se kombinacijom različitih mehanizama<sup>98,99</sup>, uključujući kondukciju kroz čvrstu fazu, kondukciju i konvekciju kroz plinovitu i tekuću fazu, mehanizam isparavanja i kondenzacije, i radijaciju sa površina krute faze. Mehanizam isparavanja i kondenzacije opisuje prijenos latentne topline prilikom isparavanja vode na toplijoj površini krute faze, difuzije kroz plinsku fazu i kondenzaciju na hladnijoj površini.

**De Vries**<sup>98</sup> je dao pregled teorije prijenosa topline i tvari u poroznom mediju, te ukazao na složenost studiranih procesa prijenosa i na ograničenja postojeće teorije. Međutim, ukupni proces prijenos topline moguće je praktično opisati samo modelom kondukcije (**Slika 12**) pretpostavljajući parametre kondukcije prividnim. Stoga treba napomenuti da su potpuniji nazivi

takovih fizičkih parametra prividna toplinska vodljivost i prividna toplinska difuzivnost materijala.

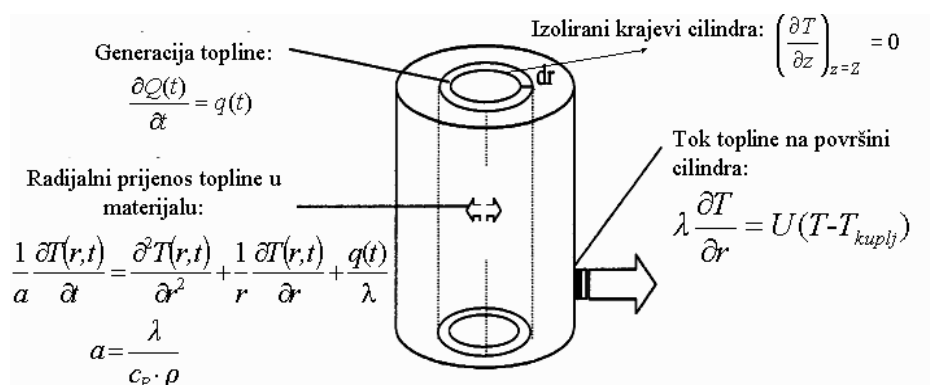
**Tsotsas i Martin**<sup>100</sup> su napravili iscrpan pregled literature o toplinskoj vodljivosti sipkih materijala. Čimbenici koji utječu<sup>98-103</sup> na toplinsku vodljivost takvih dvofaznih sustava mogu se podijeliti na primarne i sekundarne. Primarni parametri uključuju toplinsku vodljivost čvrste faze,  $\lambda_c$ , toplinsku vodljivost fluida (kontinuirane faze),  $\lambda_H$  i udio tih faza koji se najčešće opisuje poroznošću. Dodatni parametar opisuje različitu uređenost čestica (njihovu povezanost) što utječe na toplinsku vodljivost dvofaznog sustava iako je poroznost nepromijenjena. Sekundarni čimbenici koji utječu na toplinsku vodljivost, vezani su uz fenomene prijenosa, a uključuju: prijenos topline zračenjem, utjecaj tlaka na toplinsku vodljivost plinovite faze, povećanu površinu doticaja čvrstih čestica, mogućnost nastanka slobodne konvekcije fluida, oblik čestica i raspodjela veličina čestica. Stoga je svrha bilo kojeg teoretskog ili empirijskog modela da predvidi funkcijsku ovisnost tih parametara.

Tri su pristupa rješenje tog složenog problema:

- teoretski (analitički, osnivaju se na rješenju Laplace-ove jednačbe) čine ih jednačbe Maxwellovog tipa.
- na osnovi numeričkih simulacija (sustav je opisan kombinacijom serijskih i paralelnih otpora prijenosu topline):
- empirijski, modeli *Zehnerovog* tipa, postigli su visoki stupanj sofisticiranosti uzimanjem u obzir i sekundarnih parametara.

### 2.15.2. Nestacionarni prijenos topline u krutom valjku

Zbog pojednostavljenja odabrana je cilindrična geometrija eksperimentalnih sustava (valjak), **Slika 12**. Modelni valjak je aproksimiran kao beskonačno dugačak. Ako se topline prenosi samo kroz plašt valjka, a ne i kroz baze, tada se temperatura mijenja samo u radijalnom smjeru, tj,  $T = T(r, t)$ .



**Slika 12.** Matematički prikaz nestacionarnog prijenosa topline u beskonačnom valjku za slučaj temperaturno neovisnih svojstava materijala (poglavlje 5.4.2.2. jednačbe (58 i 59)).

## 2.16. Toplinska svojstva cementnog materijala

### Definicije

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

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (22)$$

Toplinski kapacitet, toplinska vodljivost i koeficijent toplinskog širenja opisuju toplinska svojstva konstituenata cementnog materijala (cementna pasta, pijesak, voda/zrak). Razvoj topline hidratacije ( $q$ ,  $\text{Wg}^{-1}$ ) ne ulazi u ovako definiran pojam toplinskih svojstava, te se obrađuje zasebno (**vidi poglavlje 2.13. i 2.21.**). Toplinska svojstva se uglavnom odnose na čistu cementnu pastu, a odnose se na određeno vremensko razdoblje (doseg hidratacije) i sadržaj vode, omjer miješanja i vrstu pijeska. Čimbenici koji utječu na toplinska svojstva su vrijeme, što podrazumijeva doseg hidratacije, količinu i vrstu pijeska, temperaturu i količinu 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 te unutarnje poroznosti (uslijed kemijskog skupljanja **vidi 2.4. Kemijsko skupljanje**). U dostupnoj literaturi<sup>11,12,104,105</sup>, nedostaje podataka o toplinskim svojstvima ( $\lambda$ ,  $c_p$ ,  $a$ ) 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 nedostadni su podaci o promjeni toplinskih svojstava materijala tijekom hidratacije aluminatnog cementnog materijala (**vidi 2.17.**).

U **Tablici 13** prikazane su vrijednosti toplinske vodljivosti, toplinskog kapaciteta, gustoće i toplinske difuzivnosti nekih materijala.

**Tablica 13.** Vrijednosti toplinske vodljivosti, toplinskog kapaciteta, gustoća i toplinske difuzivnosti različitih materijala.<sup>97</sup>

| $T=20^{\circ}\text{C}$ | $\lambda$ , W/mK | $\rho$ , kg/m <sup>3</sup> | $c_p$ , 10 <sup>6</sup> J/m <sup>3</sup> K | $a$ , 10 <sup>-7</sup> m <sup>2</sup> /s |
|------------------------|------------------|----------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|
| Zrak                   | 0,025            | 1,29                       | 0,001                                      | 193,8                                    |
| Voda                   | 0,60             | 997,8                      | 4,176                                      | 1,430                                    |
| Bakar                  | 390              | 8960                       | 3,494                                      | 1116,1                                   |
| Beton                  | 1,28             | 2200                       | 1,940                                      | 6,6                                      |
| Pijesak (suhi)         | 0,35             | 1600                       | 1,270                                      | 2,8                                      |
| Pijesak (zas.)         | 2,7              | 2100                       | 2,640                                      | 10,2                                     |
| Kvarc                  | 3                | 2600                       | 2,130                                      | 14,1                                     |

### 2.16.1. 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.

**Mostafa i sur.**<sup>106</sup> su predložili korelaciju za određivanje molarnog 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:

$$c_p = b_0 + b_1T + b_2T^{-2} + b_3T^{-0.5} + b_4T^2 \quad (23)$$

Na osnovi sastava soli, potrebno je izračunati sumu doprinosa pojedinih kationa i aniona svakom koeficijentu ( $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  i  $b_4$ ). Toplinski kapacitet određen prema predloženoj korelaciji uspoređen je i s rezultatom primjene Kopovog pravila i eksperimentalno određenim vrijednostima toplinskog kapaciteta niza soli pri 298 K, a srednja pogreška iznosi 3,18%.

**Tablica 14.** prikazuje primjer izračunavanja toplinskog kapaciteta CA ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ). Eksperimentalna vrijednost (pri 298 K) molarnog toplinskog kapaciteta CA pri konstantnom tlaku iznosi<sup>30</sup> 120,55 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, a izračunata na osnovi predložene korelacije<sup>106</sup> iznosi 118,54 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (relativna pogreška 1,67%).

**Tablica 14.** Izračunavanje molarnog toplinskog kapaciteta  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  pri konstantnom tlaku prema korelaciji Mostafe i sur.<sup>106</sup>.

| 1. korak | $\text{CaAl}_2\text{O}_4$                                                                                                                          |                |                |                |                |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|          | grupa                                                                                                                                              | $\Delta_{a,j}$ | $\Delta_{b,j}$ | $\Delta_{c,j}$ | $\Delta_{d,j}$ |
| 2. korak | $\text{Ca}^{2+}$                                                                                                                                   | 1(20,4698)     | 1(-6,2249)     | 1(-0,02629)    | 1(-3,21927)    |
|          | $\text{Al}^{3+}$                                                                                                                                   | 2(10,3059)     | 2(4,5183)      | 2(-0,62271)    | 2(-3,7007)     |
|          | $\text{O}^{2-}$                                                                                                                                    | 4(28,1522)     | 4(12,0434)     | 4(-0,74718)    | 4(-4,02248)    |
| 3. korak | $\Sigma n_j \Delta_{i,j}$                                                                                                                          | 153,6904       | 50,9853        | -4,26043       | -26,71059      |
| 4. korak | $c_p = (\Sigma n_j \Delta_{a,j}) + (10^{-3} \Sigma n_j \Delta_{b,j})T + (10^6 \Sigma n_j \Delta_{c,j})/T^2 + (10^{-6} \Sigma n_j \Delta_{d,j})T^2$ |                |                |                |                |

**Tablica 15.** Toplinski kapacitet komponenata.<sup>30,106,107</sup> Toplinski kapacitet prema **Mostafi i sur.**<sup>106</sup> je izračunat na osnovi doprinosa grupa.

| Spoj                           | Mr,<br>g mol <sup>-1</sup> | $c_p = b_0 + b_1T + b_2T^{-2} + b_3T^{-0.5} + b_4T^2$<br>/ J(K mol) <sup>-1</sup> |         |                     |       |                  | Izvor ( $c_p$ )         |
|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------|-------|------------------|-------------------------|
|                                |                            | $b_0$                                                                             | $b_1$   | $b_2 \cdot 10^{-6}$ | $b_3$ | $b_4 \cdot 10^6$ |                         |
| CA                             | 158,1                      | 150,7                                                                             | 0,0418  | -3,33               | 0     | 0                | Babushkin <sup>30</sup> |
| C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> | 1387                       | 1264,0                                                                            | 0,2742  | -23,15              | 0     | 0                | Babushkin               |
| C <sub>4</sub> AF              | 485,9                      | 374                                                                               | 0,0073  | 0                   | 0     | 0                | Matschei <sup>107</sup> |
| C <sub>2</sub> S               | 172,2                      | 151,7                                                                             | 0,0369  | -3,03               | 0     | 0                | Babushkin               |
| C <sub>2</sub> AS              | 274,2                      | 224,9                                                                             | 0,0074  | -3,73               | 0     | 0                | Babushkin               |
| CT                             | 135,9                      | 127,5                                                                             | 0,0057  | -2,80               | 0     | 0                | Babushkin               |
| C <sub>3</sub> FT              | 407,6                      | 329,9                                                                             | 0,0768  | -5,59               | 0     | -446             | Mostafa <sup>106</sup>  |
| Q-faza                         | 2747,0                     | 2628,7                                                                            | 0,8232  | -67,9               | 0     | -446             | Mostafa                 |
| F                              | 71,85                      | 51,8                                                                              | -0,0068 | -0,159              | 0     | 0                | Babushkin               |
| CAH <sub>10</sub>              | 338,1                      | 151                                                                               | 1,113   | 0                   | 3200  | 0                | Matschei                |
| C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> | 358,2                      | 392                                                                               | 0,714   | 0                   | -800  | 0                | Matschei                |
| C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> | 378,3                      | 1080,4                                                                            | 2,45    | 0                   | 0     | 0                | Babushkin               |
| AH <sub>3</sub>                | 156,0                      | 256,2                                                                             | 1,755   | 0                   | 0     | 0                | Babushkin               |

U **Tablici 15** je dat pregled literaturnih podataka o toplinskom kapacitetu komponenata koje se javljaju pri hidrataciji aluminatnog cementa.

Nehidratizirani cement i neke vrste pijeska imaju toplinski kapacitet<sup>11,12,30</sup> 0,8 kJ kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, dok je toplinski kapacitet vode 5 puta viši i iznosi 4,2 kJ kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Toplinski kapacitet cementnog materijala koji sadrži određenu vrstu pijeska se povećava dodatkom vode<sup>11,12,44,102,108</sup>. Također, toplinski kapacitet cementnog materijala se smanjuje s vremenom sušenja.

**Brown i Javaid** (1970.)<sup>109</sup> daju podatke o toplinskim kapacitetima PC betona starosti od 6 sati do 7 dana. Toplinski kapacitet je izračunat mjerenjem toplinske difuzivnosti dinamičkom metodom, praćenjem prijelazne pojave, te mjerenjem toplinske vodljivosti. Uzorci su bili uobičajeni beton s udjelom PC 300 kg/m<sup>3</sup> 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<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (oko 23 %) za konvencionalni beton i od 1,08 do 0,87 kJ kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (oko 20 %) za "grubi" beton. Gotovo svi istraživači u literaturi koji su proučavali promjenu toplinskog kapaciteta tijekom očvršćavanja ustanovili su smanjenje s vremenom očvršćavanja<sup>11,104</sup>. Međutim ne dolazi do podudaranja podataka što se tiče veličine smanjenja toplinskih kapaciteta.

Uzimajući u obzir prijelaz slobodne vode u kemijski vezanu vodu moglo se očekivati smanjenje toplinskog kapaciteta tijekom očvršćavanja. Različiti rezultati u **Tablici 16** se mogu objasniti različitim čimbenicima tijekom istraživanja: vrsti cementa,  $v/c$  omjeru, vrsti pijeska, vlažnosti<sup>11,12</sup>.

Löfquist<sup>110</sup> je mjerio toplinski kapacitet betona u ovisnosti o temperaturi u razdoblju od 3 do 30 dana. Radio je na betonu pripravljenom od portland cementa i cementa niske topline hidratacije s udjelom 500 kg/m<sup>3</sup> i  $v/c = 0,55$ . Toplinski kapacitet se povećava u svim razdobljima i to 3 % na 10 °C u području temperatura od 25 °C do 55 °C. Pri 25 °C toplinski kapacitet žbuke od standardnog cementa je iznosio 1,18 nakon 3 dana, a nakon 10 dana 1,16 kJ kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Ti podaci pokazuju vrlo malo smanjenje toplinskog kapaciteta s vremenom u usporedbi sa rezultatima Browna i Javaida<sup>109</sup>.

**Tablica 16.** Promjena toplinskog kapaciteta betona tijekom očvršćavanja.

| Izvori                         | Marechal <sup>19,111</sup> | Rilem report <sup>12</sup> | Van Breugel <sup>113</sup> | Hansen i sur. <sup>20</sup> | De Schutter i Taerwe <sup>104</sup> | Brown i Javaid <sup>109</sup> | Reinhardt i sur. <sup>112</sup> |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Promjena toplinskog kapaciteta | Konst.                     | -1 %                       | -4 %                       | -5 %                        | -13 %                               | -20 %                         | -20 %                           |

### 2.16.1.1. Toplinski kapacitet smjese

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

$$\bar{c}_p = \frac{\sum_{i=1}^n m_i c_{p_i}}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (24)$$

### 2.16.2. Toplinska vodljivost

**Mounanga i sur.**<sup>103</sup> su istražili razvoj toplinske vodljivosti tijekom hidratacije PC paste ( $v/c = 0,348$ ) uporabom paralelne preinake vruće žice. Pri analizi temperaturnog odziva koji je posljedica oslobođene topline i u grijaćoj žici i materijalu uslijed reakcije hidratacije, autori su primijenili/pretpostavili jednostavnu, aditivnu temperaturnu korekciju. Pri maksimalnoj brzini hidratacije (doseg hidratacije oko 30 %, i  $T \sim 85$  °C) Mounanga i sur.<sup>96</sup> utvrdili su 40 % veću toplinsku vodljivost u odnosu na početnu (doseg hydr.  $\sim 0$ ) cementnu pastu, te 36 % veću toplinsku vodljivost u odnosu na hidratiziranu cementnu pastu (doseg hydr.  $\sim 55$  %). Nasuprot tim rezultatima, **Bentz**<sup>105</sup> je uporabom dinamičke metode vruće ploče (engl. *transient hot plate*) na malim kvazi-izotermnim (dvostrukim) uzorcima, utvrdio malu promjenu toplinske vodljivosti tijekom hidratacije cementa. Pregled literaturnih podataka o toplinskoj vodljivosti PC paste tijekom hidratacije prikazan je u **Tablici 17**.

**Tablica 17.** Literaturni podaci o toplinskoj vodljivosti PC paste tijekom hidratacije.

| Dinamička metoda (referenca)                                                            | Detalji cementne paste                                            | $\lambda / W (m \cdot K)^{-1}$         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Temp. odziv materijala na skokovitu pobudu stijenke (vidi <b>2.18.1</b> ) <sup>20</sup> | $v/c=0,5, T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$<br>Brzo očvršćavajući PC | 0,88 (rano)<br>0,78 (kasno)            |
| Kombinirana sonda<br>(engl. <i>Transient probe</i> ) <sup>108</sup>                     | $v/c=0,4, T= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$<br>cement tip V          | Mokro – 1,16<br>Suho – 0,77            |
| Vruća ploča<br>(engl. <i>Transient plane source</i> ) <sup>114</sup>                    | $\rho = 2100\text{ kg/m}^3$<br>Zdrobljena cem. pasta              | 2,85                                   |
| Pobuda laser (engl. <i>laser flash</i> ) <sup>115</sup>                                 | $\rho = 2010\text{ kg/m}^3$<br>$v/c=0,35, 28\text{ d}$            | 0,53                                   |
| Paralelna vruća žica<br>(engl. <i>Dual hot wire</i> ) <sup>99</sup>                     | $v/c=0,348$<br>Cement tip I                                       | $(\alpha \sim 0) - 1,0$<br>28 d – 1,07 |
| engl. <i>two-linear parallel probe</i> <sup>116</sup>                                   | $v/c=0,4, 24\text{ h}$                                            | 1.013                                  |
| Vruća ploča <sup>105</sup>                                                              | $v/c = 0,3$                                                       | 0,99                                   |
|                                                                                         | $v/c = 0,4$                                                       | 0,97                                   |

**Brown i Javaid**<sup>109</sup> su zabilježili pad vodljivost uobičajenog betona u vremenu od 6 sati do 7 dana sa  $2,25\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  na  $1,61\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (oko 28 %), dok je za grubi beton vodljivost pala sa  $1,47\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  na  $1,25\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (oko 15 %). Međutim ti rezultati su vjerojatno uzrokovani postupnim, istodobnim gubitkom vode uslijed sušenja.

Izvještaj, "The Boulder Canyon Report" (Bureau of Reclamation (1940))<sup>117</sup> zaključuje da je tip krupnog agregata čimbenik koji najviše utječe na toplinsku vodljivost.<sup>12</sup> 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 18**.

Iz istraživanja je vidljivo da se toplinska vodljivost tijekom procesa očvršćivanja više smanjuje nego specifični toplinski kapacitet, dok je smanjenje toplinske difuzivnosti očekivano.

**Tablica 18.** Relativni utjecaji primarnih varijabli na toplinska svojstva cementnog materijala (Bureau of Reclamation (1940))<sup>117, 12</sup>

| Uvjeti                                    | Toplinska svojstva                   |                            |                   |
|-------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------|
|                                           | Vodljivost, $\lambda$                | 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 % |

### 2.16.2.1 Predviđanje 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:

$$\lambda_T = \left( \sum_i \frac{V_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \quad (25)$$

a gornja granica iznosi:

$$\lambda_{\pm} = \sum_i V_i \lambda_i \quad (26)$$

Pretpostavljajući izotropnu strukturu cementne paste prema **Hashin-Shtrickman**<sup>103,105,118</sup> modelu granice toplinske vodljivosti su:

$$\lambda_1 + \frac{A_1}{1 - \frac{A_1}{3\lambda_1}} \leq \lambda \leq \lambda_n + \frac{A_n}{1 - \frac{A_n}{3\lambda_n}} \quad (27)$$

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:

$$A_j = \sum_{i \neq j} \frac{V_i}{\frac{1}{\lambda_i - \lambda_j} + \frac{1}{3\lambda_j}} \quad (28)$$

gdje je  $\lambda_i$  toplinska vodljivost, a  $V_i$  volumni udio faze  $i$ .

### 2.16.3. Toplinska difuzivnost

**Hansen i sur.**<sup>20</sup> istražili su toplinsku difuzivnost cementne paste,  $v/c = 0,50$  pri  $T = 30$  °C te utvrdili porast tijekom hidratacije sa  $2,36 \cdot 10^{-7}$  na  $2,92 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

**Löfquist**<sup>110</sup> je mjerio toplinsku difuzivnost betona različitih sastava, ali na žalost nije mjerio toplinski kapacitet i gustoću pomoću kojih se može izračunati toplinska vodljivost. Dobio je, za beton s količinom cementa oko  $350 \text{ kg/m}^3$  i  $v/c=0.50$ , konstantnu vrijednost toplinske difuzivnosti i to  $1,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  u vremenu od 1 do 7 dana nakon priprave. Ti rezultati se ne slažu s rezultatima **Browna i Javaida**<sup>109</sup>, koji su utvrdili smanjenje toplinske vodljivosti tijekom sličnog razdoblja hidratacije od  $9,44 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  do  $8,06 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ .

**Tablica 18 i 19** pokazuje promjenu toplinske difuzivnosti tijekom očvršćivanja cementnih materijala.

**Tablica 19.** Promjena toplinske difuzivnosti betona tijekom očvršćivanja.

| Izvori                          | Rilem report <sup>12</sup> | De Schutter i Taerwe <sup>104</sup> | Brown i Javid <sup>109</sup> | Marechal <sup>19,111</sup> | Hansen i sur. <sup>20</sup> |
|---------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Promjena toplinske difuzivnosti | Konstantno                 | -9 %                                | -15 %                        | Maksimum na 50 h           | +24 % (pasta)               |

## 2.17. Stanje znanja o toplinskim svojstvima AC

Podaci o toplinskoj vodljivosti, difuzivnosti i toplinskom kapacitetu pri hidrataciji AC su nedostajući. Štoviše, čak i publicirane vrijednosti o toplinskim svojstvima pri hidrataciji PC još uvijek pokazuju nezadovoljavajuća rasipanja i kontradiktorne rezultate<sup>11,104,105</sup>. **Espinosa-Paredes i sur.**<sup>119,120</sup> su zabilježili na hidratiziranim AC pastama ( $v/c = 0,45$  hidratiziran 7 dana na 80 °C i 20 MPa) neočekivano niske vrijednosti za toplinsku vodljivost i kapacitet, te visoku toplinsku difuzivnost u usporedbi s podacima na PC. Rezultati su dobiveni pomoću paralelne preinake metode vruće žice (vidi **2.19.2.2. Metoda vruće žice**) koja je vrlo osjetljiva na mjernu nesigurnost izmjere radijalne udaljenosti temperaturnog osjetila (termopara) od grijaće žice. Na žalost u tom radu nije naznačen tip istraživnog AC (vidi **2.1.**) a uvjeti vlažnosti materijala nisu kontrolirani. **Santos**<sup>102</sup> je istražio utjecaj vlažnosti i poroznosti materijala na toplinsku vodljivost, difuzivnosti i toplinski kapacitet na vatrostalnim AC materijalima (niski udio željeza, vidi **2.1.**). **Kim i sur.**<sup>108</sup> su ustanovili linearan pad toplinske vodljivosti PC s povećanjem temperature njegovanja pri hidrataciji. Takva istraživanja na AC nisu rađena. Nadalje, podaci o utjecaju temperature na toplinska svojstva hidratizirane cementne paste su nedostajući. **Espinosa-Paredes i sur.**<sup>119,120</sup> su istražili na posebnim cementnim materijalima utjecaj temperature (28-200 °C) na toplinska svojstva (uporabom paralelne preinake vruće žice).

## 2.18. Metode određivanja toplinske difuzivnosti materijala

U mnogim slučajevima toplinska difuzivnost materijala nije poznata, primjerice cementnih materijala različitog sastava tijekom hidratacije<sup>19,20,85,99,102,108,111,112,119,120</sup> praškastih ili poroznih produkata različite heterogene strukture<sup>21,22</sup> te niza drugih kompozitnih materijala<sup>121</sup>. Nadalje, toplinska svojstva materijala od interesa su u nizu praktičnih primjena, primjerice za: ljevanje metala, proračun disipacije topline elektroničkih komponenti (čipovi), pri preradi polimernih materijala, svojstva tla, svojstva stijena, određivanju otpornosti materijala na termičke šokove, gorenje ugljena, dizajnu toplinskih spremnika energije sunčevog zračenja itd.

Postoji nekoliko metoda za mjerenje toplinske difuzivnosti materijala. Metoda pobude laserom (engl. *Laser flash method*) zahtijeva relativno kompleksnu instrumentaciju<sup>122,123</sup>, tanke uzorke (manje od  $\sim 1$  mm) i posebnu tehniku pripreme za ispitivanje materijala male toplinske vodljivosti (cementni materijali)<sup>115</sup>. Metoda vruće žice, standardna tranzijentna metoda za određivanje toplinske vodljivosti, prilično je neosjetljiva i nepouzdana za određivanje toplinske difuzivnosti materijala<sup>17,18,119</sup>.

### **2.18.1. Mjerenje toplinske difuzivnosti izlaganjem materijala skokovitoj promjeni**

#### **temperature stijenke**

Jednostavna eksperimentalna metoda temeljena na praćenju temperaturnog odziva valjkastog uzorka pri nagloj pobudi plašta (stijenke) materijala pokazala se učinkovita i pouzdana za procjenu toplinske difuzivnosti materijala<sup>19-22</sup>. Eksperiment ne zahtijeva skupocjene i sofisticirane uređaje, a rabi reprezentativne makro-kompozitne uzorke uz malu promjenu temperature materijala. Analitičko rješenje jednodimenzionalnog (1D) profila temperature valjkastog uzorka ujednačene početne temperature  $T_0$  opisano je sumom beskonačnog reda Bessel-ove funkcije<sup>96,124</sup>, a svodi se, u centru valjka ( $r = 0$ ) na sumu brzo konvergentnog reda uporabljivu za procjenu toplinske difuzivnosti materijala. Također za procjenu se koristi i linearna aproksimacija (samo prvim članom) Bessel-ove funkcije<sup>21,22</sup>.

#### **2.18.1.1. Utjecaj kalupa**

Materijali koji se ne daju oblikovati ili zahtijevaju ispitivanje pri izoliranim uvjetima (cementni i općenito porozni materijali) zahtijevaju uparabu tankog metalnog (bakarenog ili aluminijskog) cijevnog kalupa. Na točnost procjene toplinske difuzivnosti znatno utječe odstupanje između stvarnog i idealnog (skokomičnog) rubnog uvjeta promjene temperature stijenke materijala.

Stoga je za točnije i preciznije određivanje toplinske difuzivnosti na uzorcima koji zahtijevaju uporabu kalupa potrebno uporabiti numeričko rješenje 1D modela vođenja topline. Takav numerički model zamjenjuje pretpostavku idealne skokovite promjene temperature stijenke, sa *izmjerenom* promjenom temperature stijenke materijala.

## **2.19. Metode određivanja toplinske vodljivosti**

### **2.19.1. Metode u ustaljenom stanju**

Metode za određivanje toplinske vodljivosti u ustaljenom stanju<sup>125</sup> temelje se na primjeni Fourier-ovog zakona prijenosa topline (29):

$$Q = \lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x} t \quad (29)$$

gdje je:  $Q$  = količina topline, J  
 $\lambda$  = toplinska vodljivost, W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>  
 $A$  = poprečni presjek, m<sup>2</sup>  
 $\Delta T$  = temperaturna razlika, K  
 $\Delta x$  = duljina, m  
 $t$  = vrijeme, s

#### 2.19.1.1. 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)<sup>126</sup>. 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  $\Delta T$ , i dimenzija uzorka prema jednadžbi (29). Zbog dugotrajnog postizanja ustaljenog stanja metoda nije prikladna za mokre porozne materijale.

#### 2.19.1.2. 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  $\Delta T$ , i dimenzija uzorka prema (29).

#### 2.19.2. 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 manjom točnošću od metoda u ustaljenom stanju sa suhim materijalima (**Mohsenin**, 1980)<sup>126</sup>.

### 2.19.2.1. 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:

$$\ln\left(\frac{T_0 - T_\infty}{T - T_\infty}\right) = \frac{\lambda A}{l m_{Cu} c_{Cu}} t \quad (30)$$

gdje je:

- $A$  = površina prijenosa topline, m<sup>2</sup>
- $\lambda$  = toplinska vodljivost uzorka, W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>
- $l$  = debljina uzorka, m
- $m_{Cu}$  = masa bakrenog bloka, kg
- $c_{Cu}$  = toplinski kapacitet bakra, J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>
- $t$  = vrijeme, s
- $T$  = temperature bakrenog bloka, °C
- $T_0$  = početna temperatura, °C
- $T_\infty$  = temperatura dna posude, °C

Toplinska vodljivost izračuna se iz nagiba linearnog dijela grafa logaritma bezdimenzijske temperature u ovisnosti o vremenu (30).

### 2.19.2.2. Metoda vruće žice

Metoda vruće žice<sup>17,18,127,128</sup> pokriva određivanje toplinskih svojstava krutina, prašaka i fluida u 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.

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

izmjenjenih podataka, parova točaka: vrijeme; temperatura, prema poznatom modelu (vidi niže model (31)), određuje se toplinska vodljivost. 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 iste žice ili drugim temperaturnim osjetilom. Odziv se analizira u podudarnosti sa modelom koji odgovara određenoj jednadžbi dobivenoj rješenjem modela fizikalnog procesa opisanog parcijalnom diferencijalnom jednadžbom uzimajući u obzir granične i početne uvjete koji se odnose na uvjete eksperimenta. Model pretpostavlja da je žica neznatne toplinske mase 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 jednolike temperature  $T_0$ . Pretpostavljena je homogenost i izotropnost istraživanog materijala sa nepromjenjivim toplinskim svojstvima  $\alpha$  i  $\lambda$ . 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 vruće žice debljine  $r_w$  dana je sljedećim izrazom:

$$\Delta T(t)_{t=0}^{t=t} = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[ -E_i \left( -\frac{r_w^2}{4\alpha t} \right) \right] \quad (31)$$

$$E_i(-z) = \gamma + \ln z + z - \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} - \frac{z^4}{4!} + \dots \quad (32)$$

gdje,  $E_i$  predstavlja eksponencijalni integral ( $\gamma = 0.5772156649\dots$  je Euler-ova konstanta, a argument  $z = r_w^2 / (4\alpha t)$ ).

## 2.20. Odabir referentnih materijala

Prototip uređaj i metoda mjerenja toplinske vodljivosti materijala vrednovani su na tri referentna materijala, **Tablica 20**. Prema literaturnim navodima kao referentni materijali poznatih toplinskih svojstava odabrani su kvarcni pijesak visoke čistoće (sferičnih čestica uniformne granulacije 600 - 850  $\mu\text{m}$ ) te destilirana voda gelirana agar-agarom (detaljnije u **3.1.3.** i **5.4.3.**).

**Tablica 20.** Literaturni podaci toplinskih svojstava referentnih materijala pri  $T = 22,5^\circ\text{C}$ .

| Uzorak                                        | $\lambda / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $\alpha 10^7 / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| Voda <sup>129</sup>                           | 0,603                                     | 1,444                                    |
| Glicerol <sup>97</sup>                        | 0,285                                     | 0,958                                    |
| Kvarcni pijesak (Ottawa) <sup>130</sup>       | 0,306 <sup>145</sup>                      | 2,33*                                    |
| * kvarcni pijesak općenito <sup>130-133</sup> |                                           |                                          |

## 2.21. Toplina hidratacije cementa

Proces hidratacije minerala cementa je egzoterman, a količina oslobođene topline izražena po gramu nehidratiziranog cementa naziva se topline hidratacije. Kvantitativno određivanje topline pri hidrataciji cementa pokazalo se kao vrlo vrijedna i praktična metoda za analizu hidratacije cementa<sup>134-136</sup>. Za određivanje topline hidratacije cementnih materijala postoje brojne laboratorijske metode. Izotermne metode osnivaju se na sofisticiranim mikrokolorimetrijskim mjerenjima dok polu-adijabatske metode mjere temperaturu u središtu toplinski izoliranog uzorka tijekom hidratacije<sup>44,135,136</sup>. 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.

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. Mikrokolorimetri su precizni uređaji za mjerenje toplinskih promjena od  $10^{-4}$  J pa naviše, a upotrebljuje nekoliko grama uzoraka.

### 2.21.1. Diferencijalna mikrokolorimetrija

Mikrokolorimetri mogu biti izvedeni kao uređaji s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. Ovi s dvije kalorimetrijske jedinice su tzv. diferencijalni mikrokolorimetri, DMK a karakterizira ih vrlo visoka osjetljivost i preciznost<sup>134,136</sup>. DMK mjeri temperaturnu razliku između mjerne i referentne ćelije, koji su međusobno termički odvojeni. Temperaturna razlika se mjeri slogom termoparova, koji se naslanjaju na mjernu i referentnu ćeliju DMK. U mornoj ćeliji se odvija hidratacija, dok je u referentnoj ćeliji inertni uzorak. Na ovaj način kompenzira se utjecaj promjene temperature okoliša. Za mikrokolorimetar koji pokazuje osobine i izoperibolnog i kondukcijskog mikrokolorimetara, generacija topline u kalorimetrijskoj ćeliji u vremenu  $t$  računa se prema Tian-u<sup>136,137</sup>:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{c_{p,k}}{m g} \left( \frac{d\Delta U}{dt} + \beta \Delta U \right) \quad (33)$$

gdje je:  $\Delta U$  – razlika potencijala (referentno prema baznoj liniji),  $\mu V$ ,

$c_{p,k}$  – efektivni toplinski kapacitet kalorimetra, ( $c_{p,k} = 43,4368 \text{ J/}^\circ\text{C}$ )

$g$  – konstanta proporcionalnosti za pretvorbu napona u temperaturu, ( $g = 303 \mu V/^\circ\text{C}$ )

$\beta$  – konstanta hlađenja kalorimetra, ( $\beta = 1,32 \text{ h}^{-1}$ )

$m$  – masa cementa, ( $m = 4,0000 \text{ g}$ )

## 2.22. Eksperimentalne metode određivanja mineralnog sastava

Za istraživanja 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.

### 2.22.1. 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 refleksije i interferencije rendgenskog zračenja 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:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (34)$$

gde je :  $\theta$  - kut kojim treba ozračiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije

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

$d$  - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke

Poznavajući vrijednosti  $\lambda$  i  $\theta$  (uporabljeno karakteristično zračenje i tzv. kut sjaja) može se pomoću ove jednadžbe odrediti  $d$ . Rezultat takve analize je difraktogram iz kojeg se prema površini i položaju difrakcijskih vrhova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku.

#### 2.22.1.1. 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 tvari 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  $\theta$ , a zatim se preko Bragg-ove jednadžbe (34) 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.

#### 2.22.1.2. Kvantitativna rendgenska analiza (QXRD)

Kvantitativna rendgenska analiza temelji se na činjenici da intenzitet difrakcijskog maksimuma pojedine komponente u smjesi raste s porastom masenog udjela te faze u smjesi. Na tu ovisnost utječe i apsorpcijski koeficijent smjese 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.

##### 2.22.1.2.1. Metoda po Chung-u

**Chung**<sup>138</sup> je 1974. god. predložio novu metodu kvantitativne rendgenske analize, tzv. "matrix flushing" metodu. "Matrix flushing" je jednostavnija i brža od metode unutarnjeg standarda, koja se često primjenjuje, a i ne zahtjeva primjenu kalibracijskih krivulja. Ona daje vrlo jasan odnos između intenziteta i koncentracije komponente bez utjecaja ostatka matrice. Prilikom rasipanja primarnog monokromatskog rendgenskog zračenja na česticama preparata, intenzitet difrakcijskih maksimuma je povezan s udjelom komponente u smjesi jednadžbom (35) koju su izveli **Alexander i Klug**<sup>139</sup>:

$$I_i = K_i \frac{X_i}{\rho_i \mu_i} \quad (35)$$

pa slijedi:

$$\frac{I_i}{I_i^0} = X_i \frac{\mu_i}{\mu_t} \quad (36)$$

gdje je:  $I_i$  - intenzitet komponente  $i$  u smjesi,

$I_i^0$  - intenzitet čiste komponente,

$K_i$  - konstanta ovisna o instrumentu  $i$  uzorku,

$X_i$  - maseni udio komponente,

$\rho_i$  - gustoća komponente,

$\mu_i$  - maseni apsorpcijski koeficijent čiste komponente  $i$

$\mu_t$  - maseni apsorpcijski koeficijent uzorka i standarda

U cilju uklanjanja apsorpcijskog koeficijenta u jednadžbi (36) u uzorak od  $n$  komponenata dodaje se povoljna čista komponenta (standard) koja nije prisutna u uzorku. Radna jednadžba za kvantitativnu analizu višekomponentnog sustava prema **Chung-u**<sup>138</sup> glasi:

$$w_i = w_{\text{stand}} K \frac{I_i}{I_{\text{stand}}} \quad (37)$$

gdje je  $w_{\text{stand}}$  – maseni udio standarda,  $I_i$  – intenzitet difrakcijskog maksimuma komponente  $i$ ,  $I_{\text{stand}}$  – intenzitet difrakcijskog maksimuma standarda, a  $K = I_{\text{stand}}/I_i$  je omjer intenziteta difrakcijskih maksimuma standarda i komponente  $i$  u smjesi sastava 50:50% mas.

Na ovaj je način u potpunosti uklonjen maseni apsorpcijski koeficijent koji zahtjeva izradu kalibracijske krivulje za određivanje koncentracije komponente u uzorku. Svi potrebni podaci (intenziteti mjerene tvari i standarda) su dobiveni samo iz jednog difraktograma, te je na taj način izbjegnuta pogreška instrumenta i pripreve uzorka. "Matrix flushing" metoda se može koristiti i za određivanje sadržaja amorfne faze u uzorku.

Unatoč jednostavnosti i svim navedenim prednostima ove metode, da bi se postigla odgovarajuća točnost kvantitativne analize uzorka potrebno je ispuniti određene uvjete. Materijal, koji se koristi za određivanje referentnih intenziteta mora biti strukturno jednak kao i određivana komponenta u uzorku, jer razlika u strukturi utječe na intenzitete difrakcijskih maksimuma. Usitnjavanjem je potrebno postići optimalnu veličinu čestica, te potrebnu homogenost što je u realnim situacijama izazov.

### 3. METODIKA

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Aluminatni cement

Pri istraživanju uporabljen je aluminatni cement Istra 40 proizvođača Istra Cement d.d. (dio Calucem)<sup>140</sup> iz Pule. Cement je uzet iz redovne proizvodnje, spremljen je u najlonske vreće i čuvan na suhom. Kemijski sastav cementa prikazuje **Tablica 21**, a fizikalne karakteristike dane su u **Tablici 22**. Za hidrataciju cementa korištena je demineralizirana voda.

**Tablica 21.** Kemijski sastav istraživnog aluminatnog cementa.

| CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Suma |
|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|------------------|------|-----------------|-------------------|------------------|------|
| 37,10 | 38,47                          | 14,39                          | 2,90 | 4,43             | 1,05             | 0,90 | 0,20            | 0,14              | 0,17             | 99,8 |

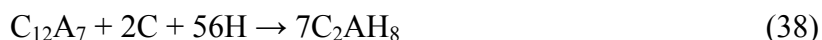
**Tablica 22.** Fizikalna svojstva istraživnog aluminatnog cementa.

| >90<br>μm,<br>% | Blaine,<br>cm <sup>2</sup> /g | Gustoća,<br>g/cm <sup>3</sup> | Vrijeme<br>vezanja,<br>min |      | Standardna<br>konzistencija,<br>% | Prividna gustoća,<br>kg/m <sup>3</sup> |         |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------|-----------------------------------|----------------------------------------|---------|
|                 |                               |                               | Poč.                       | Kon. |                                   | Rastresito                             | Zbijeno |
| 3,76            | 3401                          | 3,20                          | 298                        | 329  | 24,0                              | 950                                    | 1776    |

##### 3.1.2. Sinteze čistih mineralnih faza: CA, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> i C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>

Čiste mineralne faze (CA i C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) pripravljene su homogeniziranjem stehiometrijske smjese taložnog kalcita (CaCO<sub>3</sub>, p.a. Kemika) s gipsitom (Al(OH)<sub>3</sub>) u planetarnom mlinu (Fritsch, Pulverisette 5). Osušena smjesa (105 °C) je žarena 3h na 1300 °C u laboratorijskoj peći. Čistoća pripremljenih kalcij-aluminata provjerena je rendgenskom difrakcijskom analizom.

Za pripravu C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> hidratizirani su majenit (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), i C (Ca(OH)<sub>2</sub> svježe žareni) s deioniziranom (dekarbonatiziranom) vodom prema slijedećoj reakciji:



Pripravljena smjesa uz maseni omjer vode i krutoga,  $v/c = 20$  mješana je u zatvorenoj plastičnoj boci tijekom 24 h pri sobnoj temperaturi. Nastali C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> je filtriran ispiran acetonom i sušen uz protok dušika (99,999%). Uzorci su čuvani u plastičnim vrećicama pri -5 °C. Prije analize uzorci su dodatno sušeni u eksikatoru pri 50 % r.v. i 22 °C.

### 3.1.3. Referentni materijali

Uređaji i metode mjerenja toplinske vodljivosti električki slabo vodljivih materijala te toplinske difuzivnosti poroznih materijala vrednovani su na tri referentna materijala, **Tablica 20** (u **2.20.**). Prema literaturnim navodima kao referentni materijali poznatih toplinskih svojstava odabrani su kvarcni pijesak visoke čistoće (sferičnih čestica uniformne granulacije 600 - 850  $\mu\text{m}$ ) komercijalnog naziva *Ottawa sand*, destilirana voda gelirana agar-agarom (0,7 % Agar Biolife) i glicerol (p.a. redestilirani).

Prije punjenja kalupa, pijesak je osušen pri 105 °C. Gelirana voda pripravljena je miješanjem 0,7 masenih % praška agara (Biolife) s vrućom (85 °C) deioniziranom vodom u laboratorijskoj čaši. Smjesa je grijana i snažno mješana pomoću vruće ploče s magnetskom mješalicom. Zagrijana smjesa izlivena je u kalup uz vibriranje. Zatvoreni kalup s gelom je uronjen u termostatisanu kupelj (20 °C) i ostavljen barem 4 h da postigne jednoliku temperaturu. Pri mjerenjima na glicerolu posebna pozornost se posvetila njegovoj higroskopskoj prirodi.

**Tablica 23.** Sastav cementnih pasti, temperatura i vrijeme hidratacije za kalorimetrijska mjerenja, određivanje vezane vode i QXRD analize (**2.22.1.2.**).

| Uzorak       | t/h | $T/^{\circ}\text{C}$ | $v/c$ |
|--------------|-----|----------------------|-------|
| <b>5C03</b>  | 30  | 5                    | 0,3   |
| <b>5C04</b>  | 30  | 5                    | 0,4   |
| <b>5C04t</b> | 24  | 5                    | 0,4   |
| <b>5C05</b>  | 30  | 5                    | 0,5   |
| <b>10C04</b> | 30  | 10                   | 0,4   |
| <b>10C05</b> | 30  | 10                   | 0,5   |
| <b>10C10</b> | 30  | 10                   | 1,0   |
| <b>14C04</b> | 30  | 14                   | 0,4   |
| <b>14C05</b> | 30  | 14                   | 0,5   |
| <b>20C04</b> | 30  | 20                   | 0,4   |
| <b>20C05</b> | 30  | 20                   | 0,5   |
| <b>20C10</b> | 30  | 20                   | 1,0   |

### 3.2. Plan eksperimenata

Istraživanje hidratacije AC u ovome radu podijeljeno je na dva zasebna plana eksperimenta (**Tablica 23** i **24**) u vidu odgovarajućih zadanih ciljeva (**vidi Uvod**).

#### 3.2.1. Kalorimetrijska mjerenja, određivanje vezane vode i QXRD analizu

Ovaj plan odnosi se na istraživanje razvoja topline hidratacije AC mikro-kalorimetrom te zasebnu pripremu uzoraka hidratacijom AC za naknadno istraživanje kemijski vezane vode (**vidi 3.3.7. i 3.3.8.**) i QXRD analize (**vidi 3.3.2.1.**). Istraživan je utjecaj temperature i  $v/c$  omjera na

hidrataciju uzoraka komercijalnog AC. Plan eksperimenta hidratacije AC pri različitim temperaturama za stanovite vodocementne omjere je prikazan u **Tablici 23**.

### 3.2.2. Mjerenje toplinskih svojstava

Sa svrhom istraživanja toplinskih svojstva tijekom hidratacije AC prilikom nastajanja produkata različite morfologije i strukture osmišljen je eksperimentalnim program prikazan u **Tablici 24**. Istraživani su uzorci AC pripremljeni s  $v/c = 0,3$  i  $0,4$ . Da bi se osigurala stabilizacija temperature prije pobude dinamičkog mjerenja i eliminirao izraz generacije topline,  $q$  (**Slika 12** u **2.15.2.**) mjerenja su provedena nakon i tijekom razdoblja zadovoljavajuće konstantne brzine hidratacije.

**Tablica 24.** Plan eksperimenta. Uvjeti hidratacije i eksperimenta za određivanje toplinske vodljivosti i toplinske difuzivnosti tijekom razvoja strukturno različitih produkata hidratacije.

| Uzorak          | Uvjeti hidratacije<br>( $v/c = 0,3$ i $0,4$ )           | $2R$ ,<br>mm | Mjerno temperaturno područje, °C |           |
|-----------------|---------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------|-----------|
|                 |                                                         |              | $a$                              | $\lambda$ |
| <b>Pasta</b>    | 1,5 h pri 20 °C                                         | 51           | 20 – 25                          | 20        |
| <b>15CTmax</b>  | 15 °C, mjereno tijekom perioda maks. brzine hidratacije | 26           | 15 – 18                          | -         |
| <b>15C30h</b>   | 30h pri 15 °C                                           | 51           | 13 – 30                          | 20        |
| <b>30CTmax</b>  | 30 °C, mjereno tijekom perioda maks. brzine hidratacije | 26           | 30 – 27                          | -         |
| <b>30C30h</b>   | 30h pri 30 °C                                           | 51           | 30 – 13                          | 20        |
| <b>Trans70C</b> | 30h pri 15°C, transf. 24h pri 70°C                      | 51           | 13 – 80                          | 20 – 80   |

Mjerenja toplinske difuzivnosti tijekom razdoblja vrlo male brzine hidratacije provedena su na uzorcima radijusa 51 mm. Mjerenja toplinske difuzivnosti tijekom razdoblja maksimalne brzine hidratacije provedena su na uzorcima radijusa 26 mm. Uzorci su ispitani nakon prethodne hidratacije prema programu prikazanom u **Tablici 24**. Cementne paste tijekom induksijskog razdoblja ispitane su pri 20 °C tijekom 1,5 – 2,5 h nakon miješanja cementa s vodom. Promjena temperature pri određivanju toplinske difuzivnosti je  $\Delta T \sim 5$  °C za uzorke većeg radijusa te  $\Delta T \sim 3$  °C za uzorke manjeg radijusa. Da bi ciljano nastali glavni produkti hidratacije bili  $CAH_{10}$  te  $C_2AH_8$  i  $AH_3$  (vidi reakcije hidratacije CA (**1-3**)) uzorci su hidratizirani pri 14 te 30 °C. Ti metastabilni produkti nastali nakon 30 h hidratacije su transformirani dodatnim zagrijavanjem u vodenoj kupelji pri 70 °C tijekom 24 h. Područja temperatura ispitivanja su prikazana u zadnja dva stupca **Tablice 24**. Da bi se istražio utjecaj temperature na toplinske difuzivnosti, proveden je niz ispitivanja na uzorku Trans70C u području 13-80 °C. Utjecaj temperature na toplinsku vodljivost ispitana je na uzorku Trans70C pri temperaturama 20, 40, 60 i 80 °C. Ispitivanjima je prethodilo razdoblje stabilizacije od 2 h.

### 3.3. Metode

#### 3.3.1. DTA/TGA

Simultana termička i termogravimetrijska analiza (DTA/TGA) obavljena je s Netzsch STA 409 uz brzinu grijanja 10K/min i protok dušika 30cm<sup>3</sup>/min (referentni materijal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Uzorci od ~ 40 mg su smješteni u platinske lončice.

#### 3.3.2. XRD

Za XRD analizu praškastog uzorka korišten je Phillips PW1830 s Cu K $\alpha$  zračenjem, korak od 0,02° i vrijeme uzorkovanja po koraku od 1s. Napon rendgenske cijevi iznosi 40kV, a anodna struja iznosila je 20mA.

Priprema hidratiziranog praškastog uzorka za XRD analizu opisana je u zasebnom pogavlju (vidi 3.3.7.).

##### 3.3.2.1. QXRD

Za kvantitativnu rendgensku difrakcijsku analizu (QXRD) uporabljena je "Matrix flushing" metoda prema **Chungu** (vidi 2.22.1.2.) uz rutil (TiO<sub>2</sub>) kao standard. Rutil (TiO<sub>2</sub>) je uporabljen zato što i drugi istraživači, primjerice **Mohamed i Sharp**<sup>141,142</sup> u istraživanjima kinetike nastajanja kalcij-aluminata koriste rutil kao standard. Difraktogram uporabljenog standarda, potvrdio je da se radi o čistom rutilu.<sup>143</sup> Eksperimentalno je određena vrijednost omjera intenziteta najjačih difrakcijskih maksimuma rutila i CA koji iznosi 2.34 (u smjesi rutila i CA u odnosu 50:50% mas.).

Određen je odnos intenziteta difrakcijskih maksimuma CA u okolini najjačeg difrakcijskog maksimuma rutila prema intenzitetu difrakcijskog maksimuma CA pri 30.1° 2 $\theta$  CuK $\alpha$  te je oduzet od ukupnog integrala.<sup>143</sup>

Difraktogrami su snimljeni u širem području kuteva uz korak 2 $\theta$ =0.005° za vrijeme od 10 s, a za kvantitativnu analizu prema formuli (37) su izabrani samo najjači difrakcijski maksimumi (pri kutu od 27.446° 2 $\theta$  CuK $\alpha$ , refleksi (110) rutila i pri kutu od 30.078 i 30.130° 2 $\theta$  CuK $\alpha$ , refleksi (123) i (  $\bar{2}$ 20) CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Pripravljeni hidratizirani praškasti uzorci (3.3.7.) su dodatno žareni na 500 °C kako bi se produkti hidratacije raspali na amorfne kalcij-aluminatne okside i uklonila voda. Na taj način su elegantno uklonjeni brojni difrakcijski maksimumi produkata hidratacije, te omogućilo izravno računanje udjela izreagiralog CA i C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> na temelju usporedbe difrakcijskih maksimuma hidratiziranog (žarenog na 500 °C) i početnog (nehidratiziranog) cementa. Temperatura raspada produkata hidratacije je odabrana na osnovi termogravimetrijskih i XRD analiza produkata hidratacije (opisano u poglavlju 4.2. i 5.2.)<sup>13</sup>. Sinteze potrebnih čistih mineralnih faza (CA i

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) opisane su u poglavlju **3.1.2**. Uzorci su usitnjeni i homogenizirani u ahatnom tarioniku uz dodavanje acetona u tri doze. Potrebne korekcije za uzimanje u obzir preklapanja difrakcijskih maksimuma detaljno su provedene na osnovi intenziteta eksperimentalnih difraktograma čistih faza.<sup>143</sup>

### 3.3.3. FTIR

Temperaturno programirana FTIR spektroskopija (engl. *Temperature prograded FTIR*) obavljena je na uzorcima raspršenim u KBr matricu pomoću ABB Bomem MB 102 spektrometra rezolucije 4cm<sup>-1</sup> (opremljenog s CsI optikom, DTGS detektorom i Specac 3000 visoko osjetljivim stabilizatorom temperature) na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Mjerenja su obavljena u zračnoj atmosferi.

### 3.3.4. <sup>27</sup>Al NMR u čvrstom stanju

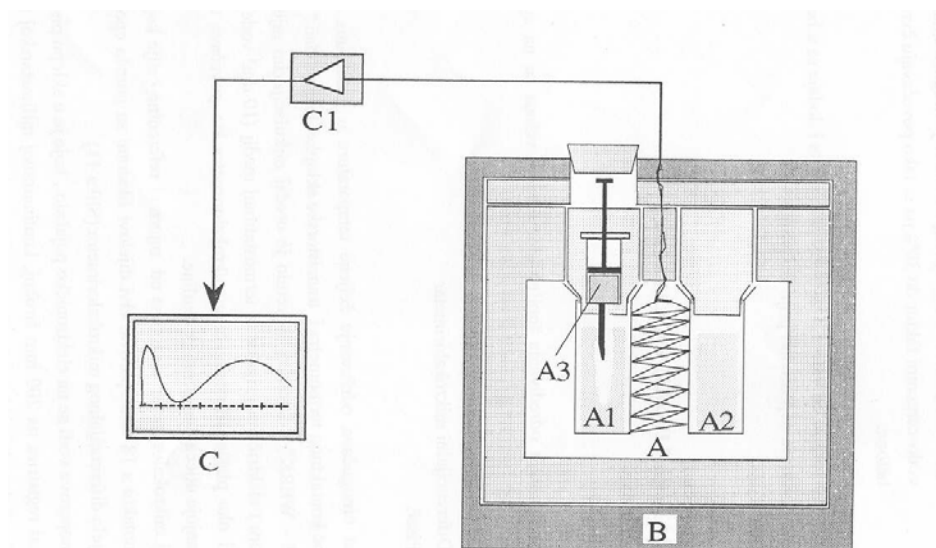
<sup>27</sup>Al NMR mjerenja obavljena su pomoću 600 MHz Varian Unity Inova spektrometru opremljenom s 5 mm Doty CPMAS sandom (10kHz pobuda) na Kemijskom Inštitutu u Ljubljani. Spektri su referencirani prema 1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

### 3.3.5. Diferencijalni mikro-kalorimetar

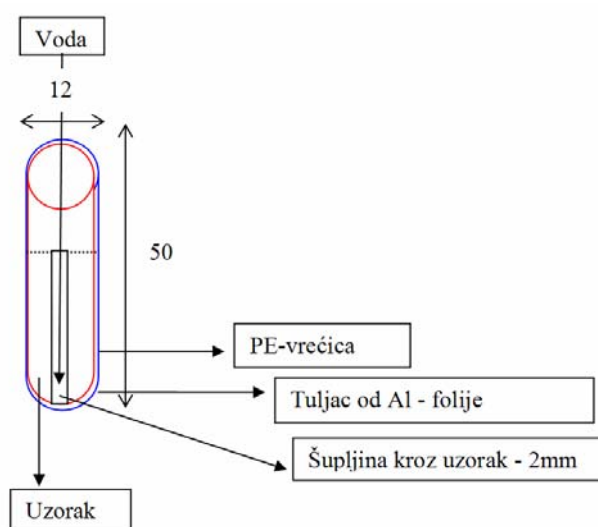
Razvoj topline hidratacije cementa određen je pomoću diferencijalnog mikrokalorimetra laboratorijske izvedbe na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu. Tijelo diferencijalnog mikrokalorimetra izrađeno je u Zavodu za građevinske materijale Građevinskog fakulteta u Budimpešti<sup>136</sup>. Sastoji se iz dvije ćelije, mjerne i referentne koje su međusobno spojene s 18 termoparova, **Slika 13**. Spojeni termoparovi čine termoslog, čija se elektromotorna sila, proporcionalna toku topline, prikuplja svakih 10 s pomoću mikrovoltmetra rezolucije 1μV (*Data logger Almemo-2390-8, with DC Millivolt Connectors, resolution 1μV*). Sam mikrokalorimetar pokazuje osobine i izoperibolnih i kondukcijskih mikrokalorimetara. Generacija topline u kalorimetrijskoj ćeliji u vremenu  $t$  računa se prema (**33** u **2.21.1.**). Porast temperature mjerne ćelije može se izračunati prema (**39**). Masa cementnog materijala od 4 g osigurava relativno mali temperaturni porast mjerne ćelije.

Porast temperature mjerne ćelije može se izračunati prema:

$$\Delta T = \Delta U / g \quad (39)$$



**Slika 13.** Pojednostavljeni prikaz aparature za određivanje topline hidratacije pomoću diferencijalnog mikrokalorimetra. A – diferencijalni mikrokalorimetar, B – termostad, C – računalo, A1 – mjerna ćelija, A2 – referentna ćelija, A3 – medicinska šprica s vodom, C1 – elektronički uređaj za prikupljanje signala termoparova.



**Slika 14.** Nacrt mjerne ćelije za mikrokalorimetriju (mjere u mm).

Da bi se izbjegao utjecaj temperature okoline na diferencijalni kalorimetar, on je dobro izoliran, te uronjen u vodu s kontroliranom konstantnom temperaturom u ultratermostatu. Uzorak cementnog materijala kvantitativno se prenosi u polietilensku vrećicu mjerne ćelije, te nakon termostatiranja tijekom noći (više od 12h) mjerenje započinje dodavanjem redestilirane vode pomoću šprice. Prije dodatka vode, kroz uzorak cementa (od vrha do dna) staklenim štapićem promjera 2 mm napravi se šupljina, **Slika 14**, radi dobrog kvašenja cijelog uzorka u trenutku dodavanja vode.

### 3.3.5.1. Izbor vodocementnog omjera, $v/c$

Pri mjerenju topline hidratacije diferencijalnom mikrokalorimetrijom odabran je omjer  $v/c = 1$ , 0,5 i 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 preporučuje  $v/c > 0,4$  kao razumne za ovu mjernu tehniku.

Mjerna nesigurnost mikrokalorimetrijskog mjerenja oslobođene topline ( $Q/Jg^{-1}$ , s 95 %-tnom pouzdanošću) je procijenjena na  $\pm 3 \%$ .

### 3.3.6. Praćenje sedimentacije cementne paste

Cementne paste uz  $v/c = 0,4$ ; 0,5 i 1,0, pripravljene su dodavanjem redestilirane vode na 4 g cementa koji se nalazio u staklenoj epruveti promjera 13 mm. Uvjeti hidratacije su pokušavali biti što sličniji uvjetima u mjernoj ćeliji mikrokalorimetra, **Slika 14**. Kroz uzorak cementa (od vrha do dna) staklenim štapićem promjera 2 mm napravljena je šupljina radi dobrog kvašenja uzorka u trenutku dodavanja vode. Nakon dodatka vode epruveta je dobro zatvorena gumenim čepom te učvršćena na stalak. Hidratacija se odvijala pri sobnoj temperaturi. Sedimentacija tijekom hidratacije je praćena vizualno te mjerenjem mase bistre otopine uzete iznad paste. Masa bistre vode je određena iz razlike odvaga epruvete s uzorkom prije i nakon njenog pažljivog uklanjanja.

### 3.3.7. Priprema hidratiziranog praškastog uzorka

Cementne paste prema **Tablici 23** u **3.2.**, pripravljene miješanjem redestilirane vode s 4 g cementa termostatirane su na željenoj temperaturi i hidratizirane u dobro zatvorenim malim plastičnim posudama u termostatiranoj kupelji. Uvjeti hidratacije su pokušavali biti tim sličniji uvjetima u mikrokalorimetru.

Uzorak za određivanje vezane vode pripremljen je usitnjavanjem u tarioniku uz dodatak acetona u suvišku kroz tri obroka, čime je uklonjena slobodna voda te prekinuta hidratacija. Pri tome treba obratiti pozornost na djelovanje  $CO_2$  iz zraka na vlažan i usitnjen uzorak.

### 3.3.8. Određivanje kemijski vezane vode u hidratiziranom materijalu

Količina vezane vode je određena kao gubitak žarenja na  $1000\text{ }^{\circ}C$  podijeljen s masom žarenog uzorka te korigiran za gubitak žarenja nehidratiziranog cementa.

### 3.3.9. Termostatiranje uzoraka tijekom hidratacije

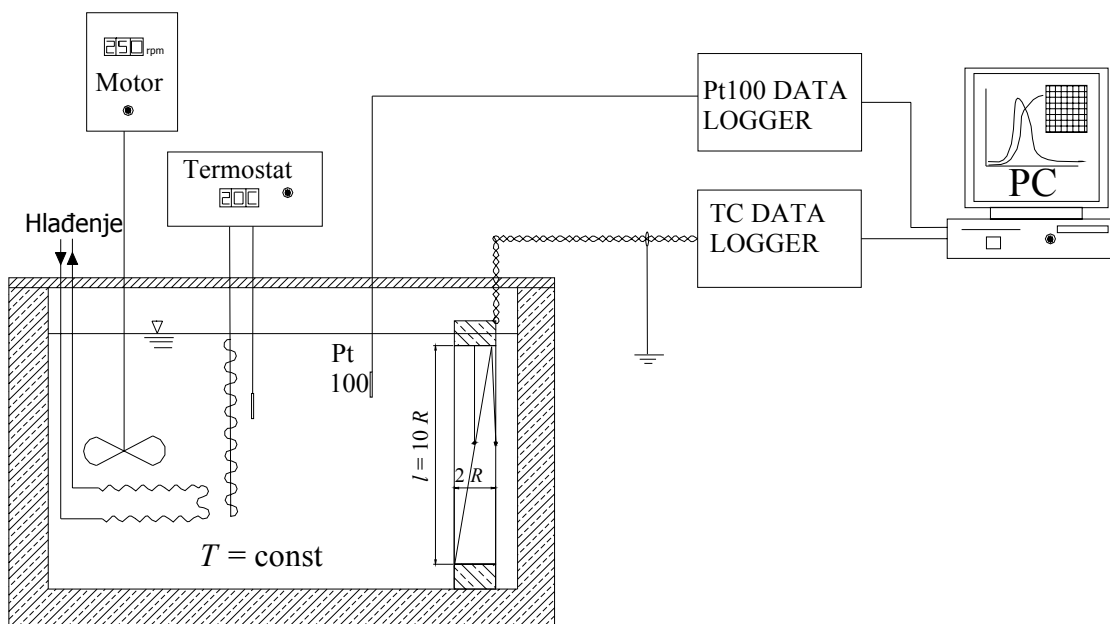
Hidratacija uzoraka se odvijala u termostatu, gdje je temperatura održavana  $\pm 0,03\text{ }^{\circ}C$ .

### 3.3.10. Mjerenje toplinske difuzivnosti izlaganjem materijala nagloj promjeni temperature stjenke

Mjerenje toplinske difuzivnosti izvodi se pomoću dvije vodene kupelji, bakrenih (ili aluminijskih)<sup>22</sup> cijevi, tankih termoparova i uređaja za akviziciju temperature (**Slika 15 i 16**). Prvo treba pripremiti uzorak. 1,4 kg cementne paste zamiješane u plastičnoj posudi puni se do vrha u bakreni cijevni kalup (uz vibriranje). Za kalup su uporabljene bakrene cijevi dimenzija: ( $2r = 51 \text{ mm}$ ,  $l = 250 \text{ mm}$ ,  $d = 1 \text{ mm}$ ) i ( $2r = 26 \text{ mm}$ ,  $l = 125 \text{ mm}$ ,  $d = 0,5 \text{ mm}$ ), **Slika 15**. U kalupu su postavljena 2 termopara tipa K (NiCr-AlCr,  $d = 0,2 \text{ mm}$ , *grounded twisted-shielded wiring*) na polovini cilindra, u os valjka i jedan na nutarnju stjenku bakrenog plašta. Valjak se zatvori, izolira na rubovima i uroni u termostat (**Slika 15**). Mjerne žice izlaze kroz gornju bazu valjka koja je iznad razine vode u termostatiranoj kupelji (**Slika 15**). Temperatura uzoraka tijekom hidratacije mjerena je termoparom K-tipa uređajem *PICO Logger* (20 bita) koji je povezan s računalom na kojem se zapisuje i prati (svakih 100 ms) pomoću programa *PicoLog for Windows* u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Hladno spojište termopara je spojeno na izotermni blok ulaznih konektora mjernog uređaja *PICO Logger*. Kako bi se ostvarila zadovoljavajuća kompenzacija hladnog spojišta spriječena je nagla promjena temperature izotermnog bloka.

Uzorci su izloženi skokovitoj promjeni temperature tijekom hidratacije, te je određena toplinska difuzivnost materijala,  $a / \text{m}^2\text{s}^{-1}$ , primjenom numeričkog rješenja matematičkog modela bilance topline u materijalu valjkaste geometrije jednolike početne temperature (vidi **5.4.2.**).

Na kraju serije eksperimenata na ispiljenom valjkastom uzorku cementnog materijala izmjeren je točan položaj vrha termopara te provjerena homogenost uzorka. Kod mjerenja s referentnim materijalima, točan aksijalni položaj termopara ( $r = 0 \pm 1 \text{ mm}$ ) osiguran je na slijedeći način. Termopar je smješten na polovici nategnute plastične žice (0,3 mm debljine) koja je poduprta dijagonalno pri bazama valjka, kako je prikazano na **Slici 15**.



**Slika 15.** Pojednostavljeni prikaz eksperimentalnog postava za određivanje toplinske difuzivnosti.



**Slika 16.** Dvije vodene kupelji uporabljene za mjerenje toplinske difuzivnosti.

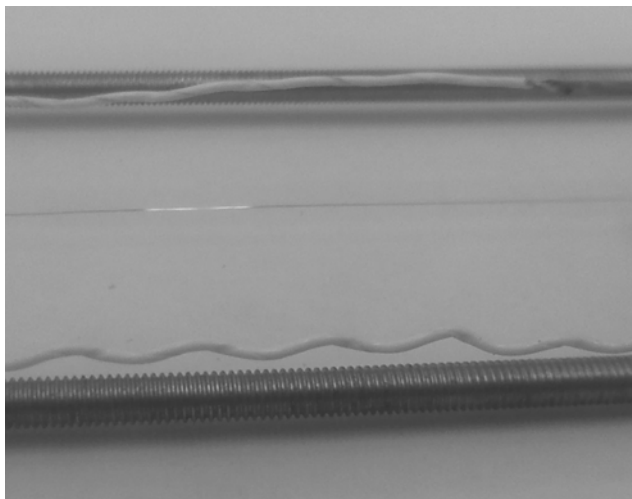
### 3.3.11. Mjerenje toplinske vodljivosti metodom vruće žice

Mjerenja i akvizicija podataka obavljena su računalno vođenim prototip uređajem *HotWire* posebno napravljenim na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Samo srce uređaja čini Microchipov mikrokontroler PIC 16F877 opskrbljen 8 kanalnim 10 bitnim A/D pretvaračem i elektronički riješenim RS232 protokolom. Cjelokupno upravljanje uređajem obavlja program s grafičkim sučeljem na osobnom računalu putem serijske komunikacije sa mikrokontrolerom. Komunikacija se obavlja posebno razrađenim protokolom kako bi se mogla iskoristiti puna brzina prijenosa podataka. Detaljan opis uređaja *HotWire* je dan u radovima<sup>18,24</sup>. Uređaj 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 *HotWire* 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. Uređaj *HotWire* karakterizira fleksibilnost rada ostvarena preko korisničkog sučelja, a mjerenja su ponovljiva uz vrlo dobar odnos signal/šum.

Za kalup je korišten plastični valjak polumjera  $r = 23,5$  mm duljine 300 mm, ili bakreni valjak ( $r = 25,5$  mm,  $l = 250$  mm) **Slika 17**. 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 uporabljena 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 (**Slika 17**).

1,4 kg paste zamiješane u plastičnoj posudi puni se do vrha u kalup, koji se izolira na rubovima i uрони 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 prototip uređajem kućne izrade *HotWire*.<sup>18,24</sup>

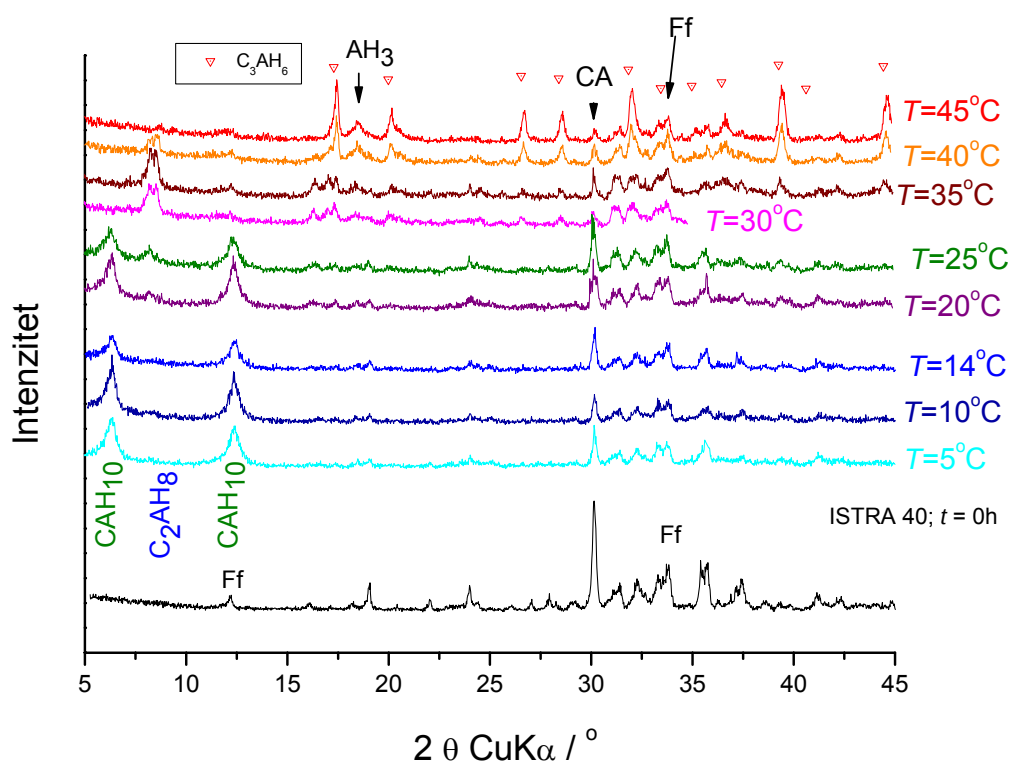
Toplinska vodljivost je određena ugađanjem traženog parametra prema eksperimentalnim rezultatima na osnovu analitičkog modela vruće žice (**31**).



**Slika 17.** Eksperimentalni postav pri mjerenju toplinske vodljivosti materijala metodom vruće žice.

## 4. REZULTATI

Hidratacija komercijalnog AC Istra 40 praćena je rendgenskom difrakcijskom analizom materijala pripravljenog prekidanjem hidratacije aluminatnog cementa usitnjavanjem uzorka u tarioniku pod acetonom (3.3.7). Rezultati rendgenske difrakcijske analize prikazani su na **Slici 18**. Rendgenska difrakcijska analiza čistog aluminatnog cementa ukazuje na nazočnost monokalcij-aluminata(CA) i feritne faze, kao glavnih komponenti. Maseni udjeli CA i  $C_{12}A_7$  su određeni QXRD analizom (vidi 2.22.1.2.1. Metoda po Chung-u i 3.3.2.1. QXRD) uporabljenog cementa i iznose  $w(CA) = 41\%$  i  $w(C_{12}A_7) = 4\%$ . Mjerna nesigurnost određivanja udjela minerala u AC QXRD analizom iznosi  $\pm 3\%$ .



**Slika 18.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzoraka AC te hidratiziranog AC pri temperaturama  $5^{\circ}C < T < 45^{\circ}C$ ,  $v/c = 0,4$   $t = 30h$  (Ff – feritna faza).

U **Tablici 25** prikazani su rezultati određivanja kemijski vezane vode, topline hidratacije te udjela proreagiranih minerala prema QXRD analizi (vidi 2.22.1.2.1. Metoda po Chung-u i 3.3.2.1. QXRD).

**Tablica 25.** Rezultati određivanja količine kemijski vezane vode, topline hidratacije te udjela proreagiranih minerala prema QXRD analizi (3.3.2.1.).

| Uzorak       | $v.v./c$ ,<br>g/g AC | $Q$<br>J/g AC | $\alpha_{CA}$ | $\alpha_{C_{12}A_7}$ | $\alpha_{C_4AF}$ |
|--------------|----------------------|---------------|---------------|----------------------|------------------|
| <b>5C03</b>  | 0,2591               | -             | 0,500         | 0,50                 | 0,05             |
| <b>5C04</b>  | 0,3278               | 190,6         | 0,620         | 0,60                 | 0,06             |
| <b>5C04t</b> | 0,3159               | 187,2         | 0,610         | 0,50                 | 0,06             |
| <b>5C05</b>  | 0,3783               | 216,6         | 0,715         | 0,65                 | 0,07             |
| <b>10C04</b> | 0,3450               | 199,5         | 0,655         | 0,60                 | 0,06             |
| <b>10C05</b> | 0,3980               | 229,9         | 0,750         | 0,70                 | 0,07             |
| <b>10C10</b> | 0,4412               | 257,3         | 0,840         | 0,75                 | 0,08             |
| <b>14C04</b> | 0,3498               | 207,5         | 0,670         | 0,55                 | 0,07             |
| <b>14C05</b> | 0,3995               | 243,2         | 0,790         | 0,65                 | 0,08             |
| <b>20C04</b> | 0,3462               | 214,4         | 0,690         | 0,60                 | 0,07             |
| <b>20C05</b> | 0,4049               | 255,1         | 0,800         | 0,75                 | 0,08             |
| <b>20C10</b> | 0,4330               | 286,0         | 0,870         | 0,85                 | 0,09             |

Daljnji rezultati istraživanja hidratacije AC u ovome radu podijeljeni su na potpoglavlja prema odgovarajućim zadanim ciljevima navedenim u **Uvodu**.

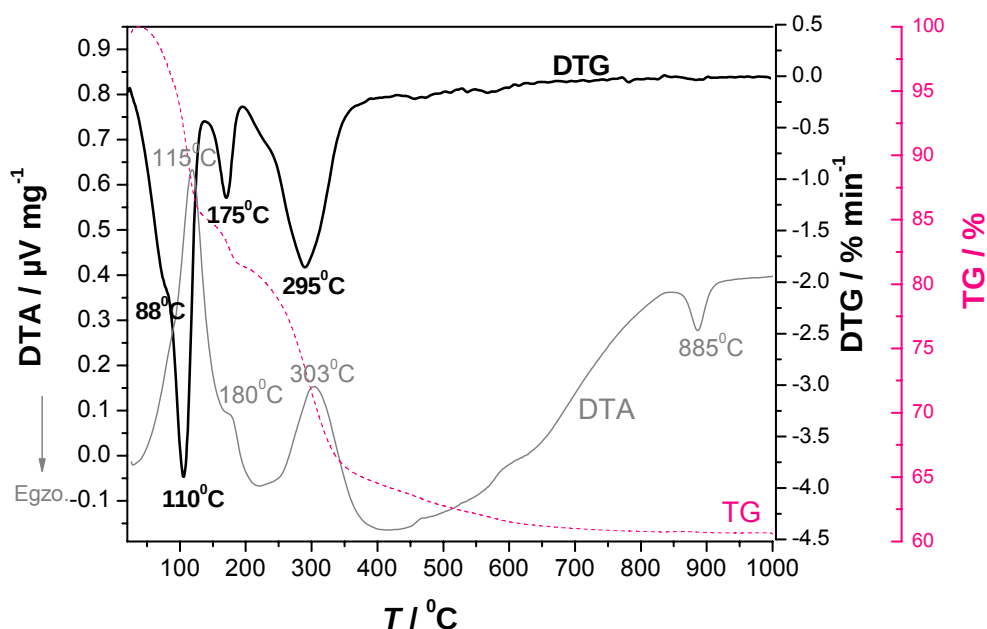
#### 4.2. Dehidratacija $C_2AH_8$

Spoj  $C_2AH_8$  je uspješno pripremljen prema reakciji (38). Nastali produkt hidratacije je kristalinični  $C_2AH_8$ . Na **Slici 19** prikazani su rezultati DTA/TG analize temperaturnog raspada uzorka  $C_2AH_8$ . Dehidratacija  $C_2AH_8$  je endotermni proces koji se odvija u tri glavna koraka, kod 110, 175 i 300°C, **Slika 19**. DTA vrhovi kasne oko 5-8 °C za DTG uslijed razlike inercija metoda. Prednost DTG metode prema DTA je ravna bazna linija. Rezultati XRD analize, **Slika 20**, pokazuju da je pripremljen čisti  $C_2AH_8$ , dobre kristaliničnosti bez vidljivih drugih produkata ili zaostalih reaktanata. Zagrijavanjem pripremljenog praha  $C_2AH_8$  nastaju slijedeći produkti  $C_2AH_5$  i  $C_2AH_4$ , prikazano na **Slici 20** pri 85 i 190 °C. Da bi se istražio kristalizacijski vrh DTA pri 885 °C uzorci  $C_2AH_8$  su žareni na 800 i 1000 °C. Rezultati XRD analize, **Slika 21**, pokazuju nastanak  $C_{12}A_7$  kao glavne kristalne faze uz malu količinu  $CaO$  i  $C_3A$ . Ova analiza potvrđuje stehiometriju  $C_2A$  sintetiziranog  $C_2AH_8$ . Početni sastav pripremljenog  $C_2AH_x$  te razvoj stehiometrije  $C_2AH_y$  pri zagrijavanju je izračunat prema gubitku mase iz TG analize<sup>13</sup>. Stehiometrija početnog pripremljenog uzorka je  $C_2AH_{7,82}$ , a uzorka tretiranog u visokom vakuumu je  $C_2AH_5$  (**Slika 22**).

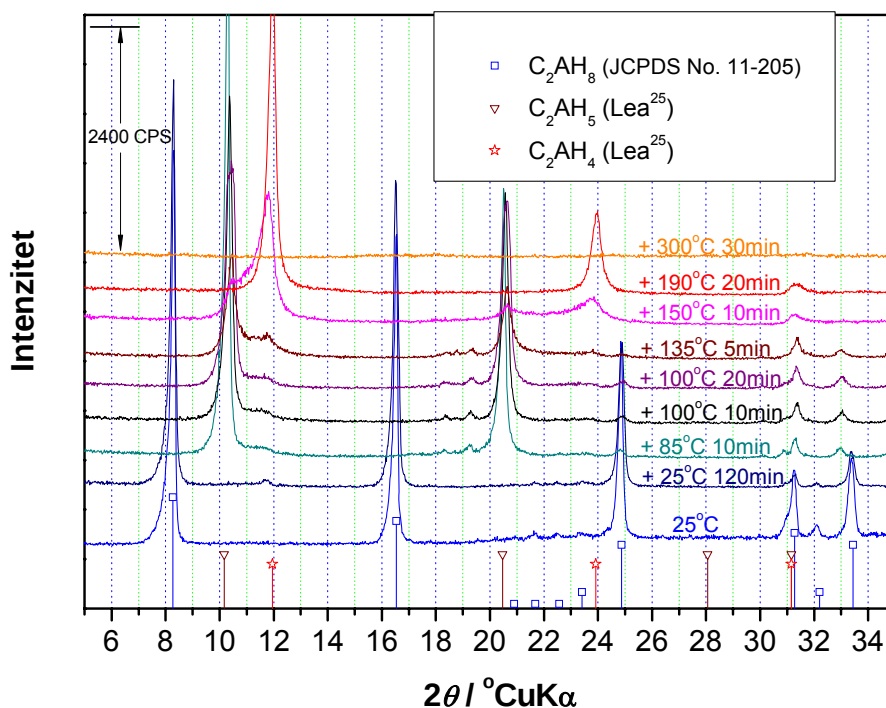
Rezultati istraživanja dehidratacije  $C_2AH_8$  dinamičkom temperaturnom FT-IR spektroskopijom prikazani su na **Slici 23**. Absorpcijska vrpca pri 1400  $cm^{-1}$  ukazuje na manje nečistoće uzrokovane karbonatizacijom uzorka tijekom pripreme i analize (IC mjerenja su obavljena u zračnoj atmosferi). Rezultati FTIR spektroskopije, **Slika 23**, na pokazuju mjerljive količine ni

CaO (C prema cementnoj nomenklaturi), niti  $C_{12}A_7$  ili  $C_3A$ , u slaganju s rezultatima XRD, **Slika 23**. Na **Slici 24** su prikazani XRD rezultati ponovne hidratacije i karbonatizacije uzorka  $C_2AH_4$  izlaganjem 100 %-tne r.v. (22 °C) tijekom 48h.

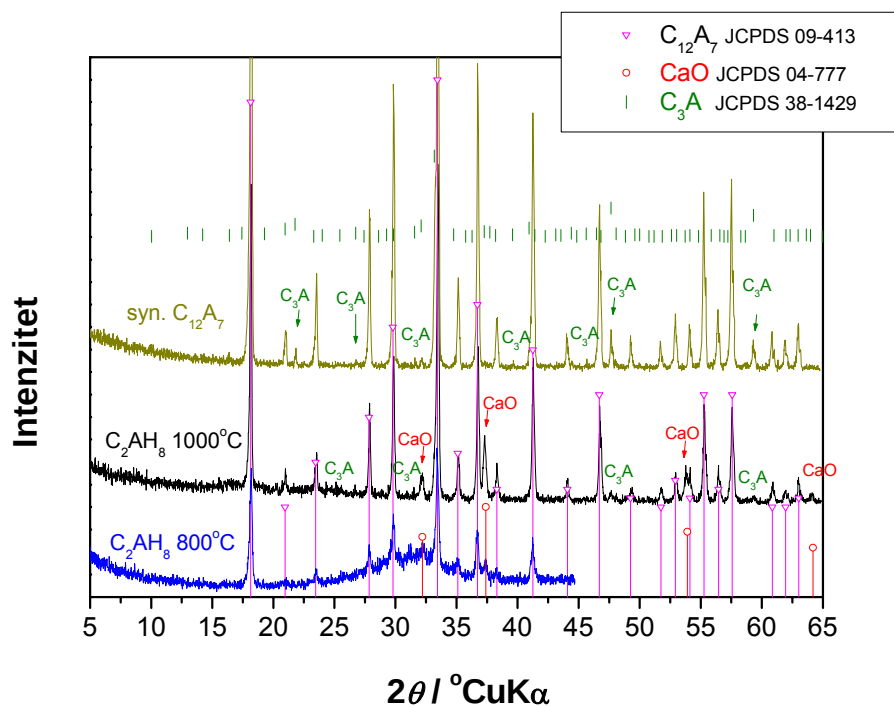
$^{27}Al$  MAS NMR rezultati pripravljenog  $C_2AH_8$  prikazani su na **Slici 25**.



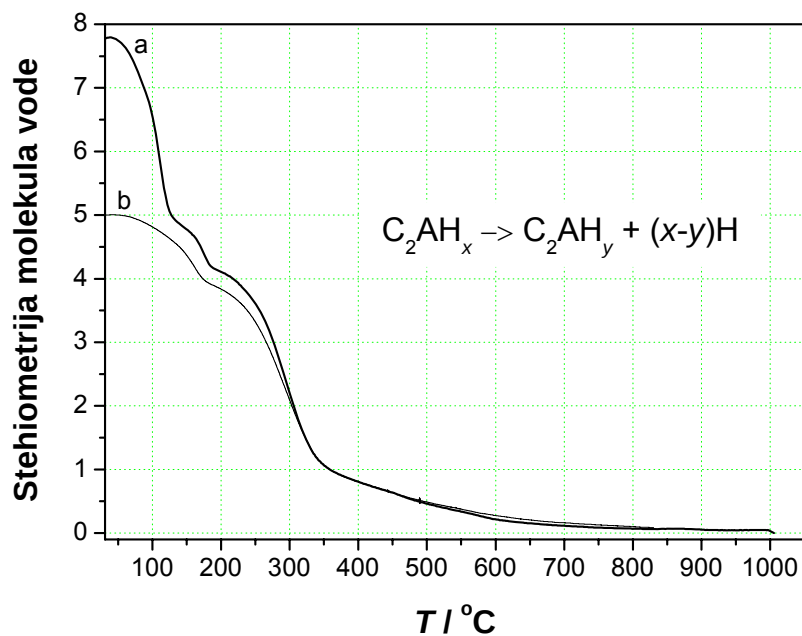
**Slika 19.** Rezultati TG/DTA analize pripravljenog  $C_2AH_8$  pri zagrijavanju  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



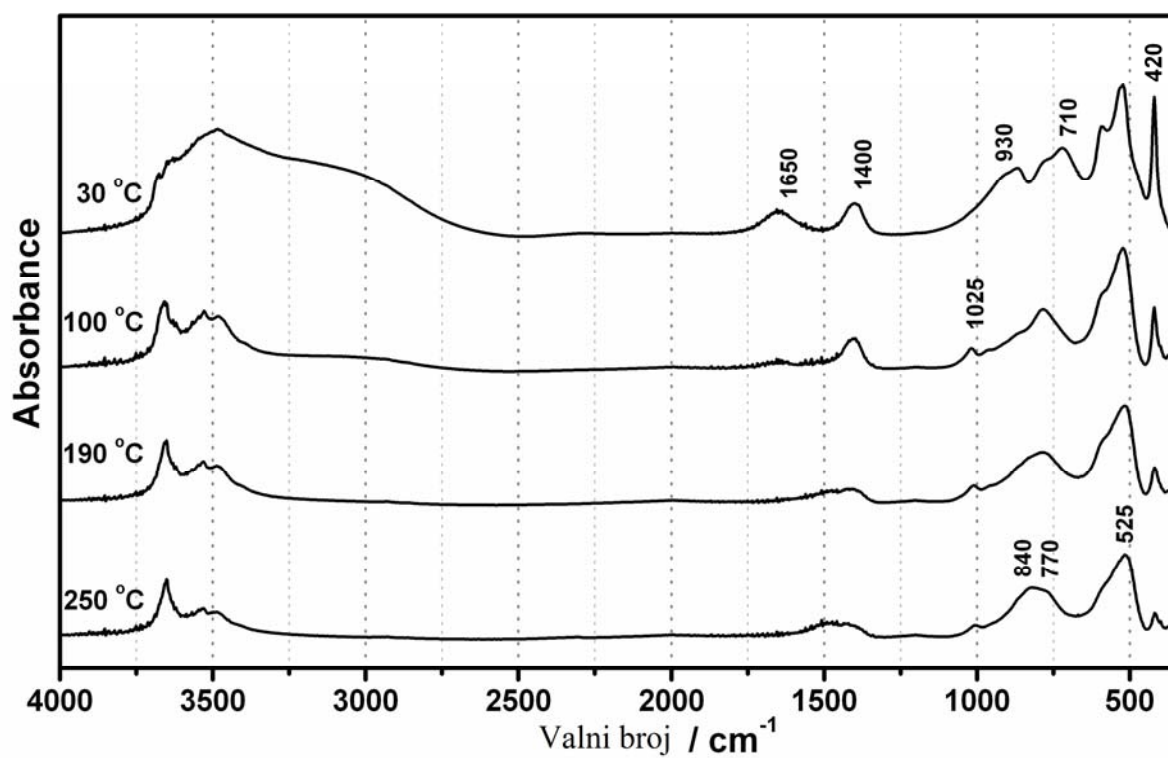
**Slika 20.** Rezultati XRD analize pripravljenog  $C_2AH_8$  izloženog temperaturama 25-300 °C.



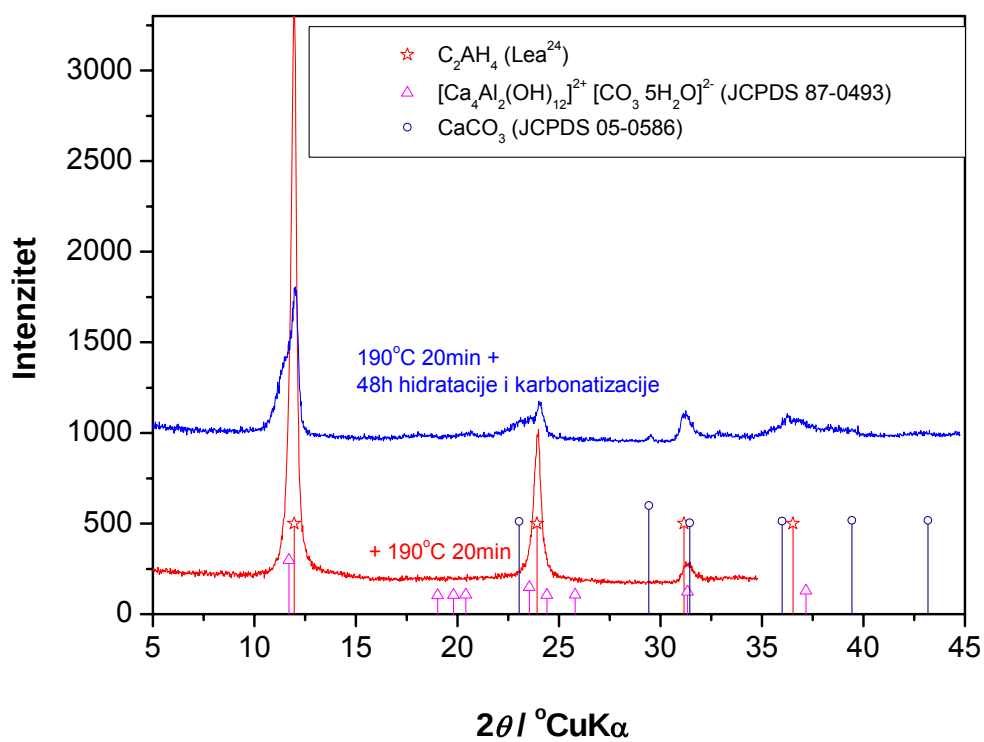
**Slika 21.** Rezultati XRD analize pripravljenog C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> žarenog pri 800 and 1000 °C te polaznog reaktanta C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>.



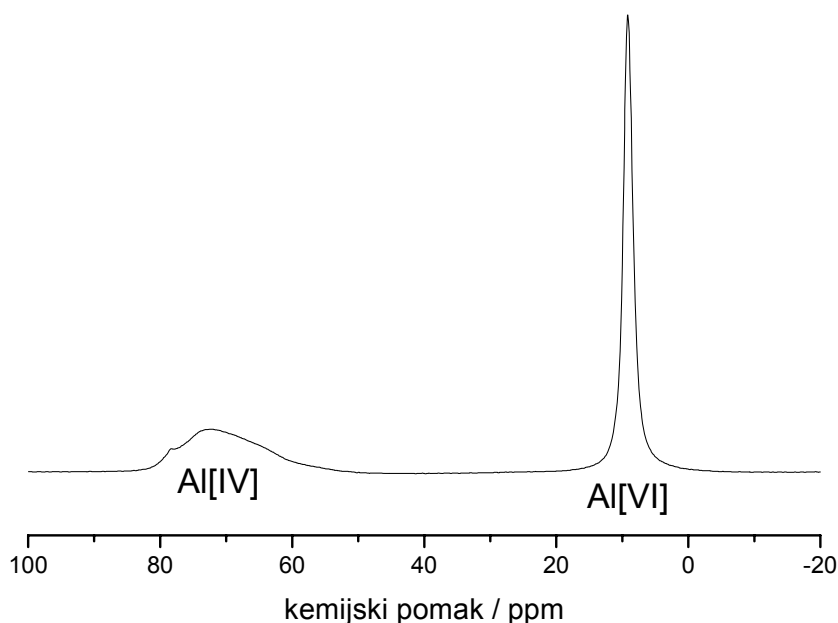
**Slika 22.** Razvoj stehiometrije C<sub>2</sub>AH<sub>y</sub> tijekom dehidracije: a) C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> i b) uzorka izloženog visokom vakuumu (tj. C<sub>2</sub>AH<sub>5</sub>).



Slika 23. Rezultati dinamičke temperaturne IC spektroskopije uzorka  $C_2AH_8$  pri zagrijavanju 1 K/min.



Slika 24. Rezultati XRD analize  $C_2AH_4$  i istog izloženog 100 % r.v. 48 h.



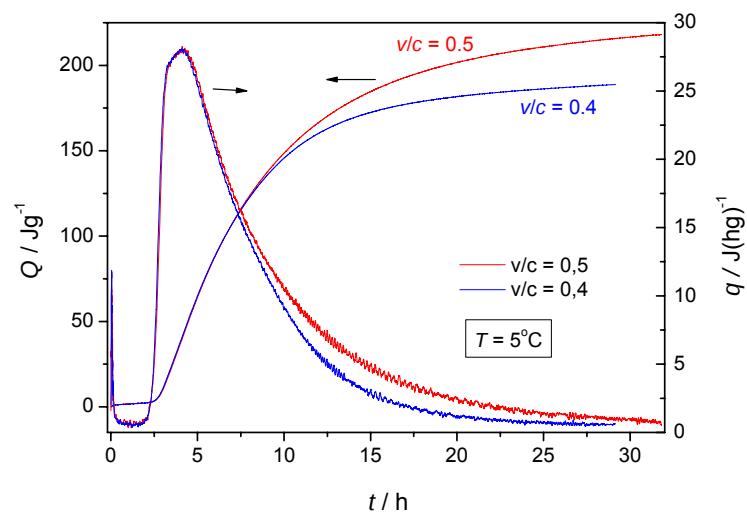
**Slika 25.** Rezultat  $^{27}\text{Al}$  (165.252MHz) MAS NMR spektroskopije  $\text{C}_2\text{AH}_8$  uzorka.

#### 4.3. Kinetika hidratacije

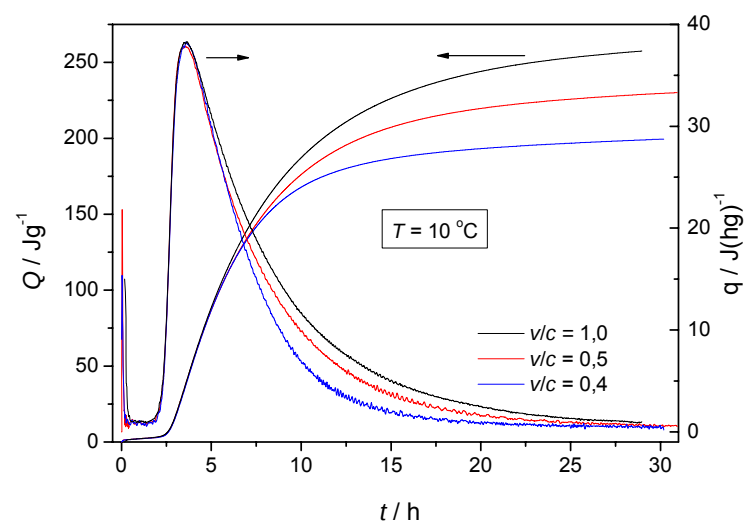
U ovome poglavlju izloženi su rezultati istraživanja hidratacije AC prema planu eksperimenta (vidi **Tablicu 23** u **3.2.1.**) praćene diferencijalnim mikro-kalorimetrom. Na kraju prikazani su i rezultati praćenja sedimentacije cementne paste. Metode istraživanja opisane su u **Metodici**.

Mikro-kalorimetrijski mjerni podaci, tj. promjena diferencijalnog naponskog signala tijekom hidratacije, obrađeni su prema (**33** u **2.21.1.**) pomoću računalnog programa napisanom u **OriginPro 7.5 SRO**. Obrađeni rezultati mjerenja mikro-kalorimetrom, prikazuju toplinu ( $Q$ ,  $\text{Jg}^{-1}$ ) i/ili brzinu generacije topline ( $q=dQ/dt$ ,  $\text{J h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) na **Slikama 26 – 29**.

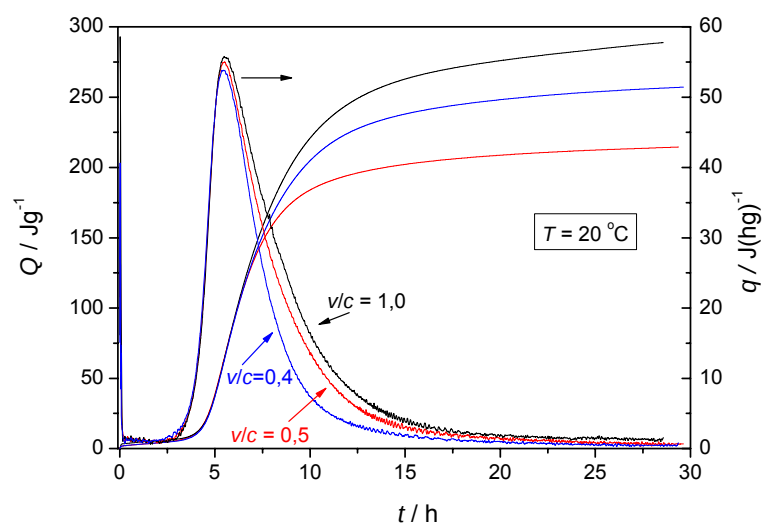
Rezultati praćenja sedimentacije cementne paste izraženi u gramima bistre vode iznad cementne paste nakon oko 2 h te nakon 30 h hidratacije prikazani su u **Tablici 26**.



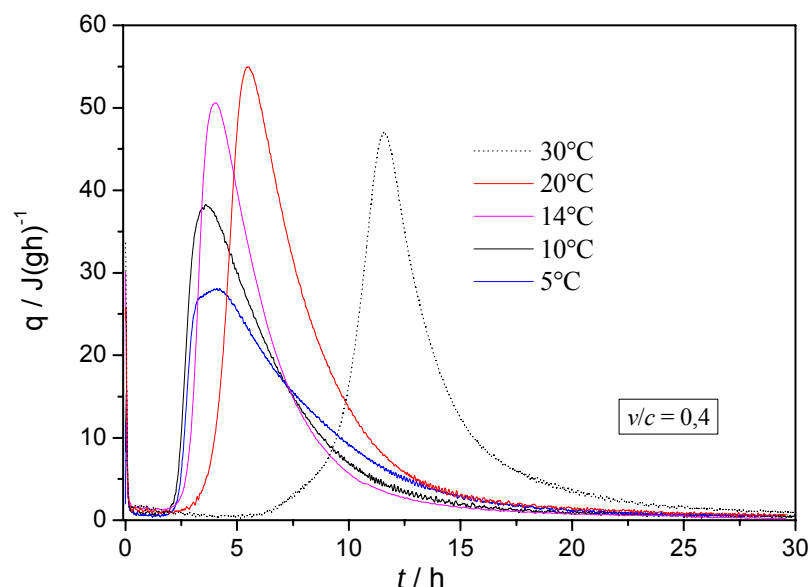
**Slika 26.** Utjecaj  $v/c$  omjera na razvoj topline tijekom hidratacije pri 5 °C.



**Slika 27.** Utjecaj  $v/c$  omjera na razvoj topline tijekom hidratacije pri 10 °C.



**Slika 28.** Utjecaj  $v/c$  omjera na razvoj topline tijekom hidratacije pri 20 °C.



**Slika 29.** Utjecaj temperature na generaciju topline tijekom hidratacije pri  $v/c=0,4$ .

**Tablica 26.** Rezultati praćenja sedimentacije cementne paste (grama bistre vode iznad paste) pripremljene s 4 grama cementa u epruveti promjera 13 mm.

| $v/c$ | $t \sim 2h$ | $t = 30h$ |
|-------|-------------|-----------|
| 0,4   | 0           | 0         |
| 0,5   | 0,5         | 0         |
| 1,0   | 2,5         | 1,9       |

#### 4.4. Toplinska svojstva

##### 4.4.1. Vrednovanje metoda referentnim materijalima

Toplinska vodljivost je određena ugađanjem traženog parametra prema eksperimentalnim rezultatima na osnovu analitičkog modela vruće žice (31 u 2.19.2.2.). U model je prethodno pretpostavljena vrijednost toplinske difuzivnosti (prethodno određena neovisnom metodom 3.3.10 ili literaturna vrijednost), a eksponencijalni integral (32 u 2.19.2.2.) je izračunat nizom od 8 članova. Uporabljena je metoda optimiranja *Levenberg-Marquart* (pomoću računalnog programa **Origin Pro 7.5 SRO**).

Uređaj *HotWire* i metoda određivanja toplinske vodljivosti materijala vrednovana je na tri referentna materijala. Prema literaturnim navodima kao referentni materijali odabrani su glicerol, kvarcni pijesak visoke čistoće i definirane granulacije (Ottawa) te voda gelirana agar-agarom (0,7 % Agar Biolife).

Na temelju izmjerene električne vodljivosti (Lab 960 Schott) agar-agar gela i cementne paste (1h nakon mješanja) određen je otpor ispitivanog materijala u definiranoj geometriji te je utvrđeno sustavno odstupanje manje od 0,6% (Tablica 27). Dakle, odabranom geometrijom materijala i parametrima razvijenog uređaja moguće je mjerenje toplinske vodljivosti cementne paste.

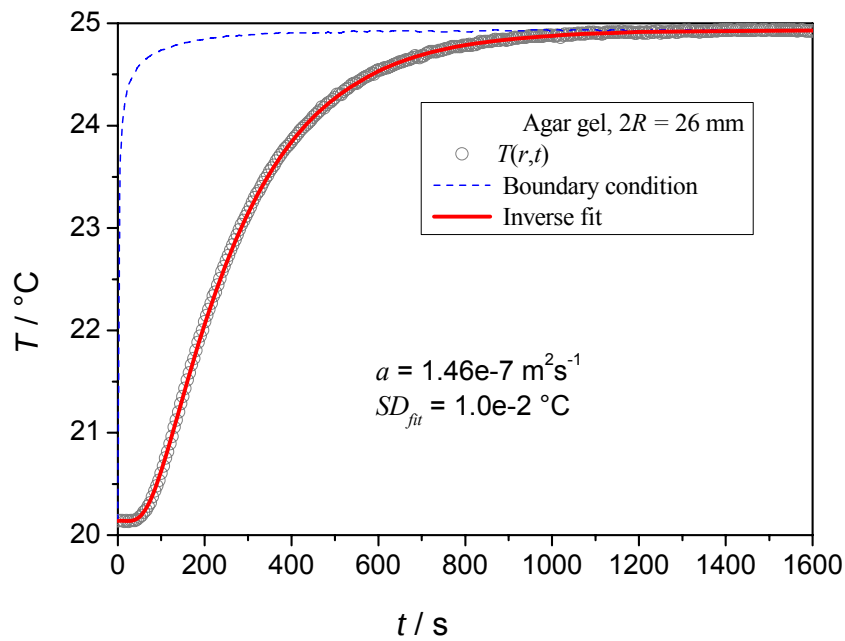
Na **Slici 30 i 31** dan je primjer rezultata procjene toplinske difuzivnosti na temelju mjerenog odziva referentnih materijala i radijalnog modela vođenja topline prema (**58 i 59 u 5.4.2.2.**).

Izmjerena gustoća čvrste faze pijeska (potapanje poznate mase pijeska u vodi uz mjerenje promjene volumena vode) iznosi  $2.69 \text{ g/cm}^3$ , što se dobro slaže s publiciranom<sup>144</sup> vrijednošću  $2.65 \text{ g/cm}^3$ . Prividna gustoća pijeska određuje njegova toplinska svojstva (gustoća pakiranja zrnaca pijeska). Izmjerena prividna gustoća pijeska ( $1.650 \text{ g/cm}^3$ ) je blizu publicirane vrijednosti<sup>145</sup>  $1.615 \text{ g/cm}^3$ . Podaci o toplinskoj vodljivosti Ottawa pijeska (u zraku) su lagano dostupni u literaturi<sup>145</sup> iako ne postoji određen standard. Međutim, toplinska difuzivnost *Ottawa* pijeska nije pronađena u dostupnoj literaturi. Stoga su izmjerene vrijednosti uspoređene s vrijednostima za kvarcni pijesak općenito<sup>130-133</sup>. Literaturne<sup>97,129,130-133,145</sup> vrijednosti toplinske vodljivosti i toplinske difuzivnosti odabranih referentnih materijala pri  $T = 22,5 \text{ °C}$  su prikazane u **Tablici 20 (u 2.20.)**.

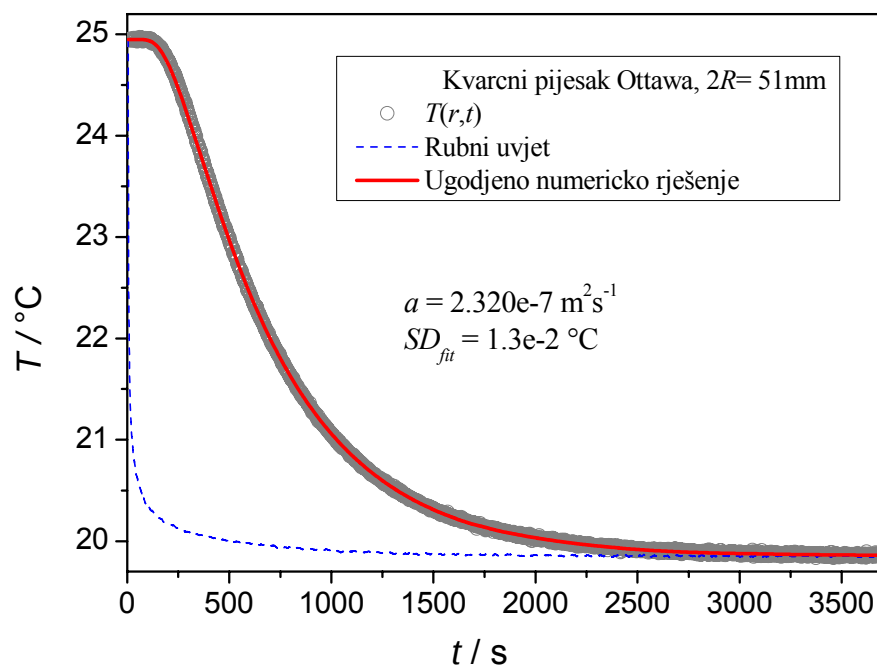
Na referentnim materijalima mjerenja su ponavljana 10 puta. Srednje vrijednosti toplinske difuzivnosti referentnih materijala i preciznost uz 95%-tnu pouzdanost su dane u **Tablici 28**. Srednje vrijednosti toplinske vodljivosti referentnih materijala i preciznost uz 95%-tnu pouzdanost su dane u **Tablici 29**.

**Tablica 27.** Odstupanje otpora vruće žice uslijed električne vodljivosti materijala.

| Materijal                | $\kappa / \mu\text{Scm}^{-1}$ | $R_{\text{uzorka}} = \rho l / S / \text{k}\Omega$ | $R_{\text{uk}} = 1 / (1 / R_{\text{uzorka}} + 1 / R_{\text{Pt}}) / \Omega$ | $R_{\text{Pt}} / \Omega$ | 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                                                                             |
| Cementna pasta $v/c=0,3$ | 1098                          | 1,4                                               | 6,9652                                                                     | 7,0                      | 0,50                                                                             |



**Slika 30.** Primjer rezultata procjene toplinske difuzivnosti na temelju mjerenog odziva (uzorak gelirane vode,  $2R=26\text{mm}$ ) i radijalnog modela vođenja topline prema (58 i 59).



**Slika 31.** Primjer rezultata procjene toplinske difuzivnosti na temelju mjerenog odziva (uzorak kvarenog pijeska Ottawa,  $2R=51\text{mm}$ ) i radijalnog modela vođenja topline prema (58 i 59).

**Tablica 28.** Usporedba dobivenih rezultata procjene toplinske difuzivnosti s literaturnim vrijednostima pri  $T = 22.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

| Uzorak                   | $2R /$<br>mm | Mjereno | Preciznost <sup>#</sup> | $a \cdot 10^7 / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |  | Točnost |
|--------------------------|--------------|---------|-------------------------|-------------------------------------------|--|---------|
|                          |              |         |                         | Literatura                                |  |         |
| Gelirana voda (Agar)     | 26           | 1,459   | 0,6 %                   | 1,444 <sup>129</sup>                      |  | 1,0 %   |
| Glicerol                 | 26           | 0,966   | 0,7 %                   | 0,958 <sup>97</sup>                       |  | 0,8 %   |
| Kvarcni pijesak (Ottawa) | 51           | 2,320   | 0,7 %                   | 2,33 <sup>* 130-133</sup>                 |  | 0,4 %   |

<sup>#</sup> 95 % razina sigurnosti

\* kvarcni pijesak općenito

**Tablica 29.** Usporedba dobivenih rezultata procjene toplinske vodljivosti s literaturnim vrijednostima pri  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

| Materijal                | Mjereno | Preciznost <sup>#</sup> | $\lambda / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ |  | Točnost |
|--------------------------|---------|-------------------------|-------------------------------------------|--|---------|
|                          |         |                         | Literatura                                |  |         |
| Gelirana voda (Agar)     | 0,615   | 0,7 %                   | 0,5985 <sup>129</sup>                     |  | 3 %     |
| Glicerol                 | 0,290   | 0,6 %                   | 0,285 <sup>97</sup>                       |  | 2 %     |
| Kvarcni pijesak (Ottawa) | 0,315   | 0,5 %                   | 0,306 <sup>145</sup>                      |  | 3 %     |

<sup>#</sup> 95 % razina sigurnosti

#### 4.4.2. Hidratacija AC

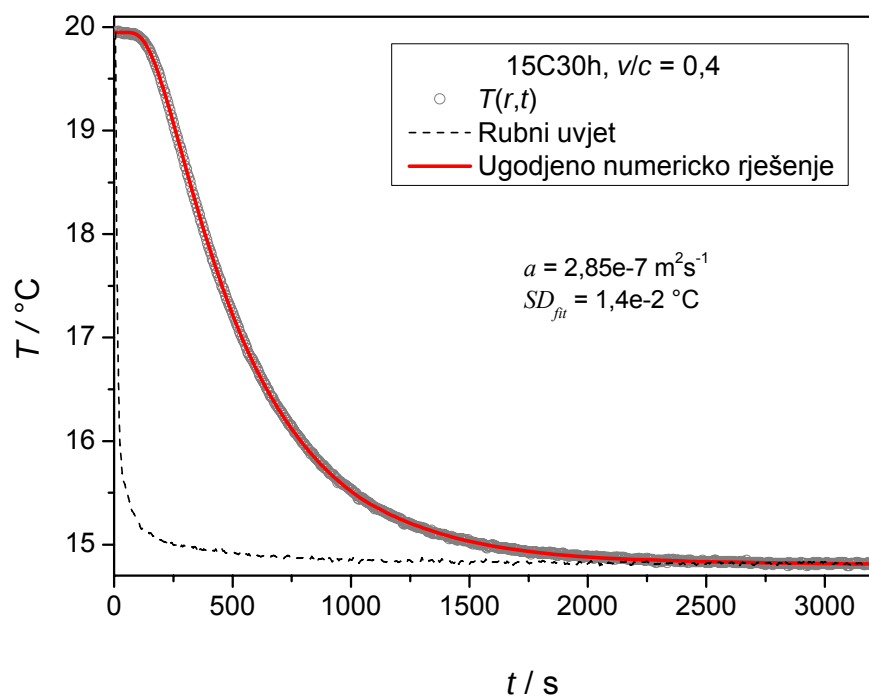
Sa svrhom istraživanja toplinskih svojstva tijekom hidratacije AC prilikom nastajanja produkata različite morfologije i strukture osmišljen je eksperimentalnim program prikazan u **Tablici 24** (u **3.2.2.**). Istraživani su uzorci AC pripremljeni s  $v/c = 0,3$  i  $0,4$ , a rezultati su prikazani u **Tablici 30**.

Na **Slici 33** dan je primjer rezultata procjene toplinske difuzivnosti na temelju mjerenog odziva (uzorak **15C30h**  $v/c = 0,4$ ) i radijalnog modela vođenja topline prema (**58** i **59** u **5.4.2.2.**).

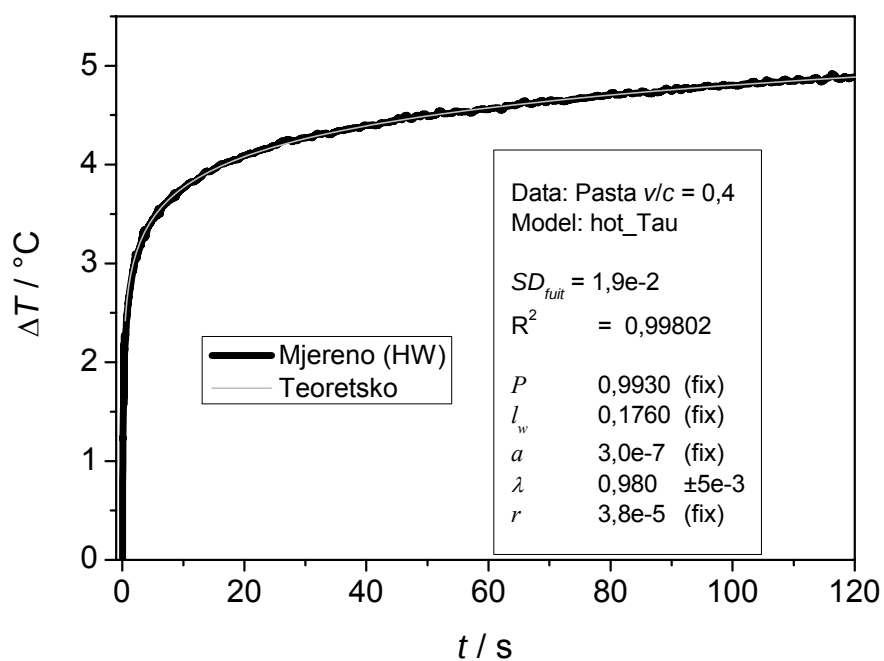
Na **Slici 33** i **34** dan je primjer rezultata procjene toplinske vodljivosti na temelju mjerenog odziva (uzorak **Konv70C**  $v/c = 0,4$ ) i radijalnog modela vođenja topline prema (**58** i **59**).

**Tablica 30.** Rezultati istraživanih toplinskih svojstava uzoraka pri  $T = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Toplinski kapacitet je računat prema (**22**).

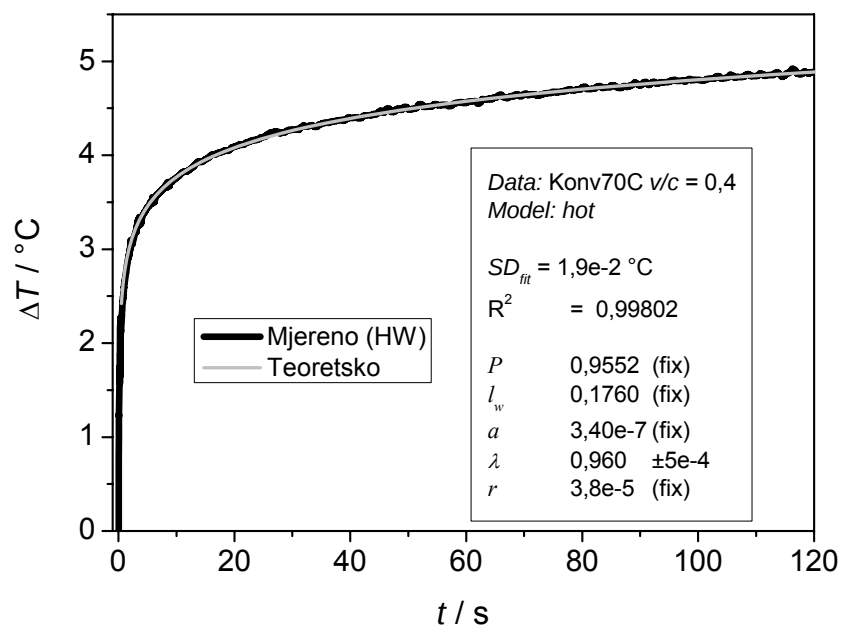
| Uzorak         | $\lambda / \text{W(m K)}^{-1}$ |       | $a \cdot 10^7 / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |       | $c_p / \text{J(g K)}^{-1}$ |       |
|----------------|--------------------------------|-------|-------------------------------------------|-------|----------------------------|-------|
|                | $v/c$                          | $v/c$ | $v/c$                                     | $v/c$ | $v/c$                      | $v/c$ |
|                | 0,4                            | 0,3   | 0,4                                       | 0,3   | 0,4                        | 0,3   |
| <b>Pasta</b>   | 0,98                           | 1,06  | 2,97                                      | 3,30  | 1,69                       | 1,52  |
| <b>15CTmax</b> | -                              | -     | 2,93                                      | 3,25  | -                          | -     |
| <b>15C30h</b>  | 0,97                           | 1,06  | 2,85                                      | 3,19  | 1,74                       | 1,57  |
| <b>30CTmax</b> | -                              | -     | 3,02                                      | 3,40  | -                          | -     |
| <b>30C30h</b>  | 0,96                           | 1,05  | 3,12                                      | 3,55  | 1,57                       | 1,40  |
| <b>Konv70C</b> | 0,96                           | 1,05  | 3,40                                      | 3,82  | 1,44                       | 1,30  |



**Slika 32.** Primjer rezultata procjene toplinske difuzivnosti na temelju mjerenog odziva (uzorak **15C30h**  $v/c = 0,4$ ) i radijalnog modela vođenja topline prema (58 i 59).



**Slika 33.** Primjer rezultata procjene toplinske vodljivosti na temelju mjerenog odziva (**Pasta**) i radijalnog modela vođenja topline prema (31).



**Slika 34.** Primjer rezultata procjene toplinske vodljivosti na temelju mjerenog odziva (uzorak **Konv70C**  $v/c = 0,4$ ) i radijalnog modela vođenja topline prema (31).

## 5. RASPRAVA

### 5.1. Prijedlog stehiometrijskog modela hidratacije AC

Čvrstoća AC je primarno uzrokovana hidratacijom CA, iako i druge mineralne faze također sudjeluju u procesu očvršćavanja, a pogotovo pri dugotrajnom doprinosu čvrstoći<sup>6</sup>. Za AC bogat željezom, najreaktivnije faze su CA i C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Manje hidratno aktivne faze C<sub>2</sub>AS, C<sub>2</sub>S i C<sub>4</sub>AF nemaju značajnu reaktivnost tijekom ranog razdoblja hidratacije (prvih 48 h)<sup>6</sup>. Međutim, iako se reaktivnost C<sub>4</sub>AF uobičajeno zanemaruje u istraživanjima hidratacije AC, zbog njenog visokog sadržaja (do 30% mas. AC) treba biti oprezan glede njenog utjecaja (posebice pri promatranju dugotrajne hidratacije,  $t \gg 48h$ ). C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> je prisutan u mnogo manjoj količini (~2-5%) od CA (40-60%). Glavni utjecaj C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> je ubrzanje procesa otapanja i nukleacije te pojavljivanje male količine C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>. Hidratacija C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> daje slične produkte kao hidratacija CA (vidi reakcije (1-3, i 6) u 2.2.1.), pa se u prvom približenju hidratacija C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> obuhvaća zajedno s hidratacijom CA, tako da se udio CA uveća za udio C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Kako se uobičajeno 70% - 90% topline hidratacije oslobodi tijekom prvih 24 h hidratacije<sup>7,9</sup>, razumno je postaviti pojednostavljeni stehiometrijski model<sup>26</sup> ranog razdoblja hidratacije temeljen na stehiometriji reakcija hidratacije CA (1-3), (te C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (6) i C<sub>4</sub>AF (7)). Ulazni podaci za takav model su maseni udjeli aktivnih minerala u AC, v/c omjer, a stehiometrija reakcija hidratacije (1-3, 6 i 7) te pripadajuće reakcijske topline (Tablica 6 u 2.7.) su poznate.

U ovom radu uspoređeni su stehiometrijski modeli temeljeni na dvije različite pretpostavke:

- 1) CA je jedina hidratno aktivna faza, a hidratizira prema (1),
- 2) istodobno odvijanje više reakcija hidratacija: CA (1), C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (6) i C<sub>4</sub>AF (7).

Slijedi generaliziran matematički opis predloženog stehiometrijskog modela.

Doseg hidratacije AC se izračuna iz udjela izreagiranih aktivnih minerala:

$$\alpha = \frac{\sum_i \alpha_i w_i}{\sum_i w_i} \quad (40)$$

gdje se sumira za sve aktivne minerale  $i = CA, C_{12}A_7$  i C<sub>4</sub>AF.

Kako feritna faza najsporije reagira s vodom od odabranih hidratno aktivnih faza, relativna brzina odvijanja reakcija pojedinih minerala određena je omjerima dosega reakcije  $i$  prema dosegu hidratacije najsporije reakcije:

$$\begin{aligned}
o_{CA} &= \frac{\alpha_{CA}}{\alpha_{\text{najsporiji}}} \\
o_{C_{12}A_7} &= \frac{\alpha_{C_{12}A_7}}{\alpha_{\text{najsporiji}}} \\
\alpha_{\text{najsporiji}} &= \alpha_{C_4AF}
\end{aligned} \tag{41}$$

Tada iznosi  $o_{CA}$  i  $o_{C_{12}A_7}$  definiraju koliko je puta reakcija brža u odnosu na reakciju (potrošnje) najslabije hidratno aktivnog minerala.

U praksi hidratacija cementa nikad nije potpuna ( $\alpha \rightarrow 1$ ), već je često prilično manja. Teorijska količina vode za potpunu reakciju prema stehiometriji (1-3, 6 i 7) hidratno aktivnih minerala uz nastanak odgovarajućih produkata je izračunata prema:

$$steh = \sum_i (v/c_i)_{steh} w_i R_i \tag{42}$$

$$R_i = \frac{\alpha_i}{\alpha} \tag{43}$$

$$(v/c_i)_{steh} = \frac{M_H v_H}{M_{c_i} v_{c_i}} \quad \text{za } i = CA, C_{12}A_7, C_4AF \tag{44}$$

gdje je:  $(v/c_i)_{steh}$  – maseni omjer vode i hidratno aktivnog minerala  $i$  za stehiometrijsku reakciju,

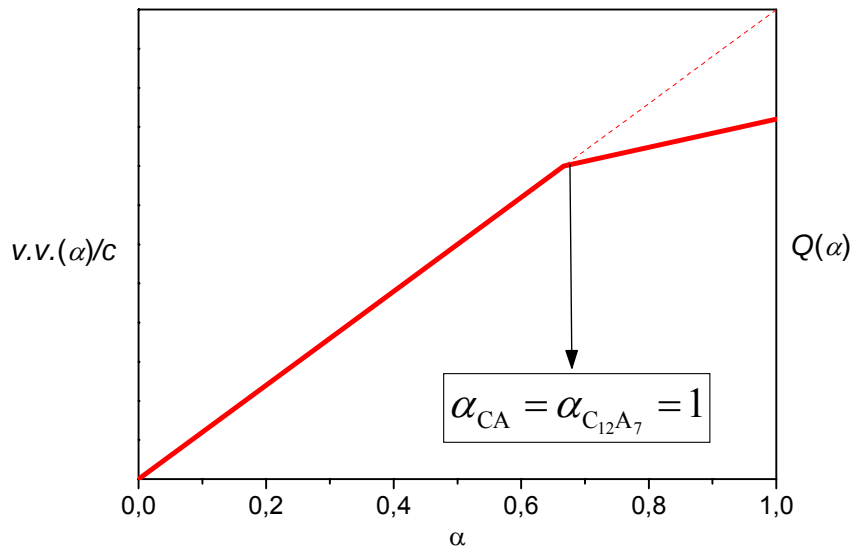
$M$  – molarna masa,

$v$  – stehiometrijski koeficijent,

$R_i$  – omjer dosega reakcije minerala  $i$  prema ukupnom dosegu hidratacije  $\alpha$ .

Kako u praksi hidratacija CA i  $C_{12}A_7$  (koji pri prvom pojednostavljenom opisu reagiraju jednoliko:  $o_{CA} = o_{C_{12}A_7}$ ) nije potpuna ( $\alpha_{CA} < 1$ ) omjer  $R_i$  se ne mijenja s napredovanjem hidratacije. Uvrštavanjem (40) i (41) u (43), omjer  $R_i$  uz uvjet  $\alpha_{CA} = \alpha_{C_{12}A_7} < 1$  iznosi:

$$\begin{aligned}
R_{CA} &= \frac{\alpha_{CA}}{\alpha} = \frac{\sum_i w_i}{w_{CA} + w_{C_{12}A_7} o_{C_{12}A_7}/o_{CA} + w_{C_4AF}/o_{CA}} \\
R_{C_4AF} &= \frac{\alpha_{C_4AF}}{\alpha} = \frac{R_{CA}}{o_{CA}}
\end{aligned} \tag{45}$$



**Slika 35.** Ovisnost vezane vode i oslobođene topline opisana primjenjenim stehiometrijskim modelom (uz pretpostavku da je  $\alpha_{CA} = \alpha_{C_{12}A_7} = 1$ ).

Međutim nakon što cijela količina CA reagira,  $R_i$  je funkcija doseg hidratacije (45), **Slika 35**.

Na temelju količine vezane vode i stehiometrijski potrebne količine vode (42) za potpunu hidrataciju, računa se doseg hidratacije:

$$\alpha = \frac{v.v./c}{steh} \quad (46)$$

Teoretski doseg hidratacije pri potpunoj potrošnji dodane slobodne vode (u izoliranim uvjetima) je:

$$\eta = \frac{v/c}{steh} \quad (47)$$

Na temelju rezultata u **Tablici 25** pretpostavljene su vrijednosti parametara stehiometrijskog modela, a prikazane su u **Tablici 31** za opis stehiometrijskog modela temeljen na reakciji hidratacije CA (1) te u **Tablici 32** za pretpostavku istodobnog odvijanja više reakcija hidratacije CA (1),  $C_{12}A_7$  (6) i  $C_4AF$  (7).

**Tablica 31.** Vrijednosti parametara za opis stehiometrijskog modela temeljen na reakciji hidratacije CA (1) ( $R_{CA}=1$ ,  $R_{C_{12}A_7}=0$ ,  $R_{C_4AF}=0$ ).

| Sastav AC                                              |                 |                  | Udjeli reakcija                   |
|--------------------------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------------------------|
| $w_{CA} + w_{C_{12}A_7}$                               | $w_{C_{12}A_7}$ | $w_{C_4AF}$      | $o_{CA} = o_{C_{12}A_7} = \infty$ |
| 0,45                                                   | 0,04            | 0,21             |                                   |
| Model reakcije hidratacije                             |                 | $(v/c_i)_{steh}$ | $R_i$                             |
| (1) $CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$                    |                 | 1,1385           | 1                                 |
| (6) $C_{12}A_7 + 60H \rightarrow 5C_2AH_8 + 2CAH_{10}$ |                 | 0,7785           | 0                                 |
| (7) $C_4AF + 16H \rightarrow C_4AFH_{16}$              |                 | 0,5925           | 0                                 |

**Tablica 32.** Vrijednosti parametara stehiometrijskog modela sa simultanim reakcijama hidratacije CA (1),  $C_{12}A_7$  (6) i  $C_4AF$  (7).

| Sastav AC                                              |                 |                  | Udjeli reakcija               |
|--------------------------------------------------------|-----------------|------------------|-------------------------------|
| $w_{CA}$                                               | $w_{C_{12}A_7}$ | $w_{C_4AF}$      | $o_{CA} = o_{C_{12}A_7} = 10$ |
| 0,41                                                   | 0,04            | 0,21             |                               |
| Model reakcije hidratacije                             |                 | $(v/c_i)_{steh}$ | $R_i$                         |
| (1) $CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$                    |                 | 1,1385           | 1,4013                        |
| (6) $C_{12}A_7 + 60H \rightarrow 5C_2AH_8 + 2CAH_{10}$ |                 | 0,7785           | 1,4013                        |
| (7) $C_4AF + 16H \rightarrow C_4AFH_{16}$              |                 | 0,5925           | 0,14013                       |

Sastav AC je određen kvantitativnom rendgenskom analizom (vidi 4.). Za stehiometrijski model sa više istodobnih reakcija hidratacije CA (1),  $C_{12}A_7$  (6) i  $C_4AF$  (7) pretpostavljeno je proporcionalno napredovanje hidratacije minerala CA,  $C_{12}A_7$  i  $C_4AF$ . Pretpostavka jednolike (kongruentne) hidratacije faza CA i  $C_{12}A_7$ , tj. da u istom vremenu reagira jednaki relativni udio  $C_{12}A_7$  kao i CA, poduprta je činjenicom da je dostupnost  $C_{12}A_7$  za hidrataciju ovisna o hidrataciji CA radi heterogenosti cementnih zrna i velike razlike u masenim udjelima. Stoga  $C_{12}A_7$  koji je zarobljen sraslim drugim fazama postaje aktivan kada uslijed hidratacije CA dođe u doticaj s vodom. Ovaj heterogeni efekt je statistički izraženiji za faze s relativno manjim masenim udjelima. Na temelju relativne usporedbe (površina ispod) difrakcijskih intenziteta, **Tablica 25**, pretpostavljeno je da hidratacija  $C_4AF$  napreduje tek oko 10 % od napredovanja hidratacije CA.

### 5.1.1. Toplina hidratacije

Pripadne entalpijske promjene reakcija hidratacija (1-7) mogu se izračunati uporabom termodinamičkih podataka o standardnoj entalpiji nastanka (**Tablica 4** poglavlje 2.2.2.) i toplinskih kapaciteta reaktanata i produkata (**Tablica 15** poglavlje 2.16.1.) prema sljedećoj jednadžbi (48) (Hessov zakon):

$$\begin{aligned} \nu_a A + \nu_b B &\rightarrow \nu_c C + \nu_d D \\ \Delta H &= \sum_{i=1}^{nKO} \nu_i \Delta H_i \end{aligned} \quad (48)$$

gdje je stehiometrijski koeficijent ( $\nu$ ) produkata pozitivan, a reaktanata negativan.

Napisan je računalni program u MATLAB-u za izračunavanje toplina hidratacije prema pojedinim reakcijama (**1-3, 6, 7**) pri zadanoj temperaturi (vidi **Prilog 8.2.**). Razvoj topline tijekom hidratacije AC ( $Q$ , J/g AC) računat je prema:

$$Q = - \sum_{i=1} \Delta H_i \alpha_i w_i \quad (49)$$

čime se zbrajaju doprinosi pojedinih aktivnih minerala,  $i = \text{CA}, \text{C}_{12}\text{A}_7$  i  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Uvid o razvoju hidratacije se može dobiti na temelju podataka o razvoju topline prema:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_m} \quad (50)$$

$$Q_m = \frac{Q(t_{\text{kraj\_exp}})}{\alpha(t_{\text{kraj\_exp}})} \quad (50a)$$

gdje se  $Q_m$  dobije prema (**50a**) iz vrijednosti eksperimentalno određene topline,  $Q(t_{\text{kraj\_exp}})$  u trenutku prekida kalorimetrijskog mjerenja,  $t_{\text{kraj\_exp}}$  i pripadnog dosega hidratacije određenog iz mjerenja vezane vode prema (**46** i **42**) uz vrijednosti parametara datih u **Tablici 31** te **32**. Treba napomenuti da toplina hidratacije  $Q_m$  računata prema izrazu (**50a**) ne odgovara toplini pri potpunoj hidrataciji  $Q_{\text{max}}$ , jer ovisnost  $Q = f(\alpha)$  nije linearna, **Slika 35**.

### 5.1.2. Vrednovanje predloženog modela

Vrednovanje modela obavljeno je pri temperaturama hidratacije  $T < 20^\circ\text{C}$ , kada nastaje uglavnom produkt hidratacije  $\text{CAH}_{10}$ . Sastavi produkata hidratacije uzoraka hidratiziranih prema planu eksperimenta (**Tablica 23** poglavlje **3.2.1.**) potvrdili su očekivani sastav produkata hidratacije prema literaturi<sup>4-7</sup>. Rezultati rendgenske difrakcijske analize prikazani su na **Slici 18**. Glavni produkt hidratacije uzorka pri  $T < 20^\circ\text{C}$  je  $\text{CAH}_{10}$  s tragovima  $\text{C}_2\text{AH}_8$  i  $\text{AH}_3$  čiji udio raste s porastom temperature.

Predloženi model (5.1.) vrednovan je usporedbom dosega hidratacije određenog mjerenjem kemijski vezane vode prema (46 i 42) s rezultatima određivanja udjela proreagiranih aktivnih minerala metodom kvantitativne rendgenske analize, QXRD (Tablica 33 i 34).

U Tablici 33 dana je usporedba dosega hidratacije određenog prema (46 i 42) uz odvijanje reakcije (1) (vidi Tablicu 31) s udjelom izreagiralog CA prema QXRD analizi.

U Tablici 34 dana je usporedba dosega hidratacije određenog prema (46 i 42) uz odvijanje istodobnih reakcija (1, 6 i 7) (vidi Tablicu 32) s udjelom izreagiranih aktivnih minerala prema (40) na temelju rezultata QXRD analize.

Za kvantitativnu XRD analizu uporabljena je metoda prema Chungu<sup>138</sup> (vidi poglavlje 2.22.1.2.1. Metoda po Chung-u) uz rutil (TiO<sub>2</sub>) kao standard (poglavlje 3.3.2.1. QXRD). Nadalje predloženi model (5.1.1.) vrednovan je i usporedbom eksperimentalnih toplina hidratacije s računskim toplotama hidratacije čistih minerala prema (49).

Rezultati mjerenja količine kemijski vezane vode (v.v./c, g/gAC) su prikazani u Tablici 33 i 34, a predstavljaju srednju vrijednost od najmanje 3 zasebna mjerenja za pojedine uvjete hidratacije. Na osnovi statističke analize mjerna nesigurnost rezultata mjerenja kemijski vezane vode iznosi  $\pm 2,5$  % (uz 95 %-tnu pouzdanost).

**Tablica 33.** Usporedba dosega hidratacije određenog prema (46 i 42) uz odvijanje reakcije (1) (vidi Tablicu 31) s udjelom izreagiralog CA prema QXRD analizi (vidi poglavlje 3.3.2.1. QXRD).

| Uzorak       | v.v./c,<br>g/g AC | $\alpha_{CA} \approx \alpha_{CA+C_{12}A_7}$ | $\alpha_{vv}$ | odstupanje,<br>% |
|--------------|-------------------|---------------------------------------------|---------------|------------------|
| <b>5C03</b>  | 0,2591            | 0,500                                       | 0,506         | 1,15             |
| <b>5C04</b>  | 0,3278            | 0,620                                       | 0,640         | 3,20             |
| <b>5C04t</b> | 0,3159            | 0,610                                       | 0,617         | 1,08             |
| <b>5C05</b>  | 0,3683            | 0,715                                       | 0,719         | 0,54             |
| <b>10C04</b> | 0,3380            | 0,655                                       | 0,660         | 0,72             |
| <b>10C05</b> | 0,3880            | 0,750                                       | 0,757         | 0,98             |
| <b>10C10</b> | 0,4272            | 0,840                                       | 0,834         | -0,73            |
| <b>14C04</b> | 0,3438            | 0,670                                       | 0,671         | 0,16             |
| <b>14C05</b> | 0,3995            | 0,790                                       | 0,780         | -1,29            |
| <b>20C04</b> | 0,3512            | 0,690                                       | 0,686         | -0,65            |
| <b>20C05</b> | 0,4119            | 0,800                                       | 0,804         | 0,50             |
| <b>20C10</b> | 0,4430            | 0,870                                       | 0,865         | -0,61            |

**Tablica 34.** Usporedba dosega hidratacije određenog prema (46 i 42) uz odvijanje reakcija (1, 6 i 7) (vidi Tablicu 32) s udjelom izreagiranih aktivnih minerala prema (40) na temelju rezultata QXRD analize (vidi Tablicu 25).

| Uzorak       | v.v./c,<br>g/g AC | $\alpha$ | $\alpha_v$ | odstupanje,<br>% |
|--------------|-------------------|----------|------------|------------------|
| <b>5C03</b>  | 0,2591            | 0,357    | 0,362      | 1,53             |
| <b>5C04</b>  | 0,3278            | 0,442    | 0,458      | 3,59             |
| <b>5C04t</b> | 0,3159            | 0,435    | 0,442      | 1,47             |
| <b>5C05</b>  | 0,3683            | 0,510    | 0,515      | 0,93             |
| <b>10C04</b> | 0,3380            | 0,467    | 0,473      | 1,11             |
| <b>10C05</b> | 0,3880            | 0,535    | 0,543      | 1,36             |
| <b>10C10</b> | 0,4272            | 0,599    | 0,597      | -0,35            |
| <b>14C04</b> | 0,3438            | 0,478    | 0,481      | 0,54             |
| <b>14C05</b> | 0,3995            | 0,564    | 0,559      | -0,92            |
| <b>20C04</b> | 0,3512            | 0,492    | 0,491      | -0,27            |
| <b>20C05</b> | 0,4119            | 0,571    | 0,576      | 0,88             |
| <b>20C10</b> | 0,4430            | 0,621    | 0,619      | -0,23            |

Maseni udjeli CA i  $C_{12}A_7$  su određeni QXRD analizom uporabljenog cementa i iznose  $w(CA) = 41\%$  i  $w(C_{12}A_7) = 4\%$  (vidi poglavlje 3.3.2.1. QXRD).

Napredovanjem hidratacije smanjuje se intenzitet difrakcijskog maksimuma monokalcij-aluminata (CA). Rezultati određivanja udjela proreagiralog minerala CA (vidi 3.3.2.1. QXRD) dani su u Tablici 25. Mjerna nesigurnost određivanja udjela minerala QXRD analizom u hidratiziranom materijalu iznosi  $\pm 3\%$  za CA te  $\pm 15\%$  za  $C_{12}A_7$ . Velika rasipanja rezultata proreagiralog  $C_{12}A_7$  mogu se, barem djelomično, pripisati njegovom malom udjelu u cementu (početno 4 %). Nadalje, poznato je da su zrnca cementa polimineralna<sup>75</sup> (Slika 8 poglavlje 2.12.), odnosno mnoge mineralne faze su srasle na različitim veličinskim razinama. Istraživanja hidratacije takovih zrna AC mikroskopijom<sup>75</sup> pokazuju da reagira uglavnom mineral CA, ostavljajući poroznu strukturu zrna. Dakle, rezultat velikog rasipanja proreagiralog  $C_{12}A_7$  na temelju ponavljane hidratacije može se dodatno objasniti i utjecajem heterogenosti (polimineralnosti) zrnaca AC. U prvom približenju može se pretpostaviti sumjerljiva (kongruentna) hidratacija faza CA i  $C_{12}A_7$ , tj. da reagira jednaki relativni udio  $C_{12}A_7$  kao i CA (Tablica 25) pa je prema (41) omjer  $\alpha_{CA} = \alpha_{C_{12}A_7}$ . Ova pretpostavka je poduprta činjenicom da je dostupnost  $C_{12}A_7$  za hidrataciju ovisna o hidrataciji CA zbog heterogenosti cementnih zrna i velike razlike u masenim udjelima. Stoga neaktivni  $C_{12}A_7$  koji je zarobljen sraslim drugim fazama<sup>75</sup> (Slika 8 poglavlje 2.12.) postaje aktivan uslijed hidratacije CA. Ovaj heterogeni efekt je statistički izraženiji za faze s relativno manjim masenim udjelima. Iz relativne usporedbe difrakcijskih intenziteta procijenjeno je da je izreagiralo 5-9 %  $C_4AF$ , s većim postotkom proreagiralosti pri višim temperaturama, Tablica 25. Iako se reaktivnost  $C_4AF$  uobičajeno

zanemaruje u istraživanjima AC hidratacije, ovi rezultati upućuju da treba biti oprezan glede njenog utjecaja (posebice pri promatranju dugotrajne hidratacije,  $t \gg 48\text{h}$  ili pri višim temperaturama). Pretpostavljeno je da hidratacija  $\text{C}_4\text{AF}$  napreduje tek oko 10 % od napredovanja hidratacije CA, tj. da je prema (41)  $\alpha_{\text{CA}} = 10$ . Međutim, veća stehiometrijska količina vode pripisana hidrataciji  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  pretpostavkom da  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  reagira kao CA (prema (1)  $v/\text{CA}_{\text{steh}} = 1,1385$  a (6)  $v/\text{C}_{12}\text{A}_7_{\text{steh}} = 0,7785$ ), otprilike kompenzira dodatnu vodu koja reagira sa  $\text{C}_4\text{AF}$  (7) ( $v/\text{C}_4\text{AF}_{\text{steh}} = 0,5925$ ), (usporedba odstupanja u **Tablicama 33 i 34**).

Predviđen doseg hidratacije prema predloženom pojednostavljenom stehiometrijskom modelu (46 i 42) na temelju izmjerene količine kemijski vezane vode je u dobrom slaganju s rezultatima izreagiralog CA dobivenih QXRD analizom (**Tablica 33**). Međutim uzimajući u obzir mjernu nesigurnost QXRD analize treba ih uzeti s većom dozom nesigurnosti. Odstupanja su više negativna pri višim temperaturama. To se može pripisati manjoj količini vode potrebne pri hidrataciji CA ako nastaje više  $\text{C}_2\text{AH}_8$  i  $\text{AH}_3$  pri višim temperaturama te većoj reaktivnosti drugih mineralnih faza (osim CA i  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ), primarno  $\text{C}_4\text{AF}$  zbog njegovog visokog udjela u cementu (~21 %) i zapažene reaktivnosti na temelju QXRD rezultata.

Dobiveni rezultati su u dobrom slaganju s rezultatima **George-a**<sup>31</sup> koji je primjenom QXRD analize na AC iste klase, no nažalost bez zabilježenih udjela CA i  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  u AC, dobio da nakon 30 h hidratacije izreagira 68 % CA pri 20°C odnosno 80 % pri 30 °C.

Računske vrijednosti topline hidratacije čistog CA u dobrom su slaganju s eksperimentalnim vrijednostima prema **Edmonds i Majumdar**<sup>42</sup> (Vidi **Tablica 6** poglavlje 2.7.).

U **Tablici 34** prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata topline hidratacije AC s računskim vrijednostima toplina hidratacije čistog minerala CA prema (49). Uočeno je odstupanje unutar  $\pm 3,5$  %. Uzimajući u obzir da mjerna nesigurnost određivanja udjela minerala CA QXRD analizom isto kao i mjerna nesigurnost mikrokolorimetra iznosi  $\pm 3\%$  ovo odstupanje je prilično dobro.

Odstupanja su više negativna pri višim temperaturama. To se može pripisati reaktivnosti drugih mineralnih faza osim CA i  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , primarno  $\text{C}_4\text{AF}$  zbog njegovog visokog udjela u cementu (~25 %) i zapažene reaktivnosti na temelju QXRD rezultata. Uz visoki  $v/c$  omjer ( $v/c = 1,0$ ), voda je u suvišku, pa je pri višim temperaturama za očekivati porast reaktivnost drugih mineralnih faza osim CA i  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ .

**Tablica 35.** Usporedba eksperimentalnih rezultata topline hidratacije s računskim vrijednostima dobivenih prema (49) uz odvijanje reakcije (1) (vidi Tablicu 31).

| Uzorak       | $\alpha_{CA} \approx \alpha_{CA+C_{12}A_7}$ | $Q$<br>J/g AC | $Q_{CA}$<br>J/g AC | odstupanje,<br>% |
|--------------|---------------------------------------------|---------------|--------------------|------------------|
| <b>5C03</b>  | 0,500                                       | -             | 156,4              | -                |
| <b>5C04</b>  | 0,620                                       | 190,6         | 193,9              | 1,73%            |
| <b>5C04t</b> | 0,610                                       | 187,2         | 190,8              | 1,91%            |
| <b>5C05</b>  | 0,715                                       | 216,6         | 223,6              | 3,24%            |
| <b>10C04</b> | 0,655                                       | 199,5         | 206,3              | 3,42%            |
| <b>10C05</b> | 0,750                                       | 229,9         | 236,3              | 2,76%            |
| <b>10C10</b> | 0,840                                       | 257,3         | 264,6              | 2,84%            |
| <b>14C04</b> | 0,670                                       | 207,5         | 212,0              | 2,15%            |
| <b>14C05</b> | 0,790                                       | 243,2         | 249,9              | 2,76%            |
| <b>20C04</b> | 0,690                                       | 214,4         | 219,8              | 2,53%            |
| <b>20C05</b> | 0,800                                       | 255,1         | 254,9              | -0,09%           |
| <b>20C10</b> | 0,870                                       | 286,0         | 277,2              | -3,08%           |

**Tablica 36.** Usporedba eksperimentalnih rezultata topline hidratacije s računskim vrijednostima dobivenih prema (49) uz odvijanje reakcija (1, 6 i 7 vidi Tablicu 32).

| Uzorak       | $Q$<br>J/g AC | $Q_{\text{rač}}$<br>J/g AC | odstupanje,<br>% |
|--------------|---------------|----------------------------|------------------|
| <b>5C03</b>  | -             | 161,3                      | -                |
| <b>5C04</b>  | 190,6         | 199,2                      | 4,53             |
| <b>5C04t</b> | 187,2         | 193,4                      | 3,31             |
| <b>5C05</b>  | 216,6         | 228,6                      | 5,53             |
| <b>10C04</b> | 199,5         | 210,7                      | 5,63             |
| <b>10C05</b> | 229,9         | 241,8                      | 5,17             |
| <b>10C10</b> | 257,3         | 269,9                      | 4,90             |
| <b>14C04</b> | 207,5         | 215,3                      | 3,74             |
| <b>14C05</b> | 243,2         | 253,7                      | 4,30             |
| <b>20C04</b> | 214,4         | 224,2                      | 4,55             |
| <b>20C05</b> | 255,1         | 261,5                      | 2,50             |
| <b>20C10</b> | 286,0         | 285,6                      | -0,13            |

U **Tablici 35** prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata topline hidratacije AC s računskim vrijednostima toplina hidratacije prema (49) uz odvijanje reakcija (1, 6 i 7 vidi **Tablicu 32**). Uočeno je odstupanje unutar 5 %.

Ustanovljeno je manje odstupanje (usporedbom **Tablice 35** i **34** te **33** i **32**) kod pojednostavljenog modela opisanog samo reakcijom CA (1) u odnosu na model koji uzima u obzir odvijanje više reakcija (1, 6 i 7 vidi **Tablicu 32**). Veće odstupanje složenijeg modela može se pripisati većem broju potrebnih parametara (vrijednosti reakcijskih toplina (6 i 7) su manje pouzdane od (1), **Tablica 6** u 2.7.) te slabom poznavanju razvoja međusobnih udjela pojedinih reakcija (parametri  $R_i$ ) koji su u zbilji funkcija dosega hidratacije.

#### 5.1.4. Daljnja istraživanja

U daljnjem radu treba primjeniti predloženu metodologiju za detaljniji opis svih triju reakcija hidratacija CA, dakle i pri višim temperaturama,  $T > 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (1-6)) zajedno s hidratacijom  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  i  $\text{C}_4\text{AF}$ . U takvom modelu simultanih reakcija treba odrediti niz parametara promjenjivih udjela pojedinih reakcija s napredovanjem hidratacije. Preporuča se više istraživanja u ovom području poradi dobivanja preciznijih vrijednosti potrebnih parametara.

Na temelju predloženog stehiometrijskog modela moguće je dalje opisati razvoj sastava i strukture tijekom hidratacije, tj. predvidjeti razvoj volumnih udjela produkata hidratacije, slobodne vode, neizreagiralog cementa i kemijskog skupljanja u ovisnosti o dosegu hidratacije.

Za daljnje vrednovanje modela razvoja sastava AC paste tijekom hidratacije potrebno je mjeriti promjenu volumnih udjela (kemijsko skupljanje, čvrsta faza i aktivnog cementa) s napredovanjem hidratacije.

#### 5.2. Model strukturnih transformacija tijekom dehidratacije $\text{C}_2\text{AH}_8$

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR rezultati pripravljenog  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , (Slika 25 poglavlje 4.2.), pokazuje oštar vrh pri 12 ppm i širok brijeg između 40 i 80 ppm.  $^{27}\text{Al}$  ima visoko osjetljivu jezgru sa spinom 5/2 (kvadropolarni) pa se širina signala povećava s asimetrijom okoliša. Vrh na 12 ppm je pripisan oktaedarskoj koordinaciji aluminija, a široko područje između 40 i 80 ppm ukazuje na postojanje izobličenih  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  tetraedara. Ovaj rezultat se razlikuje od rezultata Gessner i sur.<sup>60</sup> i Faucon i sur.<sup>71</sup>, ali je u skladu s rezultatima Richard i sur.<sup>58,59</sup>.

Rezultati FTIR spektroskopije (Slika 23 poglavlje 4.2.) su u skladu s NMR rezultatima. Tetraedarska koordinacija aluminija vidljiva je na FTIR rezultatima pri  $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ <sup>147</sup>, a oktaedarska koordinaciji aluminija pri  $500\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ <sup>147</sup>.

Na osnovi dobivenih rezultata i predložene strukture na Slici 36 niz zapaženih strukturnih transformacija objašnjene su otpuštanjem međuslojne vode pri nižim temperaturama, te procesom spajanja (kondenzacije, engl. *grafting*)<sup>67</sup> međuslojnog tetraedarskog aniona  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  s osnovnim oktaedarskim slojem, prikazano na Slici 36. Predloženi strukturni model procesa spajanja međuslojnih tetraedara na hidroksilirane oktaedre osnovnog sloja potvrđuju eksperimentalno utvrđeni gubitak jedne molekule vode, skupljanje međuslojnog razmaka i kvalitativne promjene FTIR spektra. Pomak osnovnog razmak  $d(00l)$  sa 10,7 na 8,7 Å i dalje na 7,4 Å pripisano je otpuštanjem međuslojne vode ( $10,7 \rightarrow 8,7\text{ Å}$ ), te spajanje međusloja s osnovnim slojem ( $8,7\text{ Å} \rightarrow 7,4\text{ Å}$ ). Razmak od  $d(00l) = 7,4\text{ Å}$  je premali za postojanje slobodnog  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  aniona. Spajanje aniona s osnovnim slojem uz gubitak vode i neutraliziranjem slojeva je jedina vjerojatna hipoteza<sup>67</sup> (engl. *grafting*). Novonastala faza je pripisana okso-hidroksi-soli

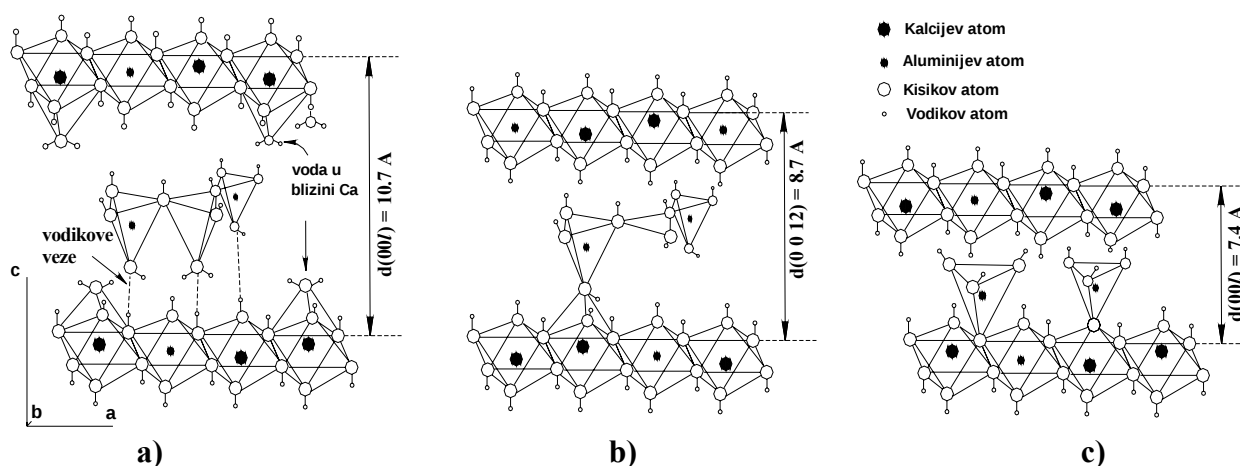
te ne pripada više klasi anionskih glina (LDH). Struktura  $C_2AH_4$  opisana je s uređenim tetraedarskim međuslojem, koji zadržava svoju  $C_3$  os simetrije okomitu na osnovni sloj, s jednim kisikom koji dijeli s osnovnim slojem te tri preostale OH grupe usmjerene prema OH grupama nasuprotnog osnovnog sloja tvoreći vodikove veze, **Slika 36c**. Ova kondenzacija je dodatno potvrđena kompatibilnom heksagonalnom simetrijom (**Slika 6** poglavlje **2.10.1.2.**) oba sloja (tetraedarskog i oktaedarskog) s pravilno smještenim OH grupama.

Prema rezultatima TG analize, (**Slika 22** poglavlje **4.2.**), stehiometrija gubitka vode uzorka je slijedeća: tri molekule vode izlaze iz strukture tijekom prvog dehidrationskog vrha oko 110 °C, jedna molekula vode je eliminirana procesom kondenzacije slojeva tijekom drugog vrha pri 175 °C, i četiri molekule vode izlazi tijekom trećeg vrha. Ovi rezultati su u skladu s strukturnim modelom prikazanim na **Slikama 6** (poglavlje **2.10.1.2.**) te **36(a, b i c)**.

Iznad 300 °C dolazi do nestanka difrakcijskih maksimuma, (**Slika 20** poglavlje **4.2.**), uslijed potpunog raspada međusloja. Oko 800 – 1000 °C dolazi do naknadne kristalizacije  $C_{12}A_7$ , C i  $C_3A$ .

Onemogućena ponovna hidratacija i karbonatizacija uzorka  $C_2AH_4$  dodatno potvrđuje hipotezu spajanja slojeva. Hidratacija i karbonatizacija je obavljena pri 100 % r.v. tijekom 48 h. Za razliku  $C_2AH_4$ ,  $C_2AH_5$  vrlo brzo prima vodu i karbonatizira pri izlaganju zraku 81 % r.v..<sup>62,63</sup>

Rezultati dinamičke temperaturne FTIR spektroskopije u području 30-100 °C (**Slika 23** poglavlje **2.10.1.2.**) pokazuju uklanjanje vode iz međusloja, 3400-3000 (OH vibracije istezanja (engl. *stretching*)), 1650 (HOH – savijanje (engl. *bending*)), 930, 710 i 420  $cm^{-1}$  (rotacijski mod molekule vode). Vrpca HOH – savijanja pri 1650  $cm^{-1}$  izravno predstavlja količinu molekula vode u uzorku. Općenito veliko i široko područje oko 3400-3000  $cm^{-1}$  odgovara OH vibracijama istezanja površinske i međuslojne vode (molekula), a pripisano je vodikovim vezama između međuslojne vode s međuslojnim anionima kao i s OH skupinama osnovnog sloja<sup>67</sup>. Prema IC spektrima 100 – 250 °C daljnje zagrijavanje  $C_2AH_8$  ukazuje na značajne promjene u osnovnom sloju. Vrpca HOH – savijanja pri 1650  $cm^{-1}$  potpuno nestaje kao i široko područje povezano s vodikovim vezama međuslojne vode (3400-3000  $cm^{-1}$ ), dok su vibracije istezanja OH skupina vezanih na slojeve nalaze kod >3400 $cm^{-1}$ . Zagrijavanjem, Me-O vrpce istezanja pokrivene širokim područjem 3400-3700 $cm^{-1}$  pomiču se prema višim valnim duljinama uz smanjenje intenziteta. Vrpce pri 1025, 770 i 525  $cm^{-1}$  su pridodjeljene vibracijama istezanja i savijanja Al-O veza. Promjena u vrpca kod valnog broja < 1100  $cm^{-1}$  pripisane Me-OH vibracijama potvrđuje rekonstrukciju strukture.



**Slika 36.** Predloženi model strukturnih transformacija tijekom dehidracije slojevitog produkta hidratacije -  $C_2AH_y$ . Pojednostavljeni prikaz strukture: **a)**  $C_2AH_8$ , **b)**  $C_2AH_5$ , i **c)**  $C_2AH_4$ .

### 5.3. Utjecaj temperature i vodocementnog omjera na kinetiku hidratacije

U ovome potpoglavlju opisan je predloženi kinetički model hidratacije AC, te provedena opsežna kinetička analiza utjecaja temperature i vodocementnog omjera,  $v/c$  na hidrataciju AC. Rezultati mjerenja topline hidratacije AC mikro-kalorimetrom (4.3.) i količine kemijski vezane vode u produktima hidratacije (4.) osnova su za kinetičku analizu procesa hidratacije. Kao polazište za dobivanje krivulja kinetike hidratacije AC uporabljen je stehiometrijski model ranog razdoblja hidratacije baziran na stehiometriji reakcija hidratacije glavnih minerala (vidi 5.1.) uz vrijednosti parametara datih u **Tablici 31**. Kinetički model obuhvaća istodobno odvijanje tri različita reakcijska mehanizma procesa (nukleacije i rasta kristala i/ili prijenosa tvari (NGk), kemijske reakcije (I) i prijenosa tvari (k)) s različitim brzinama.

#### 5.3.1. Kinetički model

Proces hidratacije sastoji se od niza uzastopnih reakcija i procesa, koji uključuju otapanje cementa, nukleaciju i rast hidratiziranih faza, reakciju između krute i tekuće faze i difuziju kroz sloj hidratacijskog produkta, **Slika 37**. Svaki od tih procesa odvija se po određenom kinetičkom zakonu, s time da brzina cjelokupne reakcije prvenstveno ovisi o kinetici najsporijeg procesa. Konačni efekti takvih procesa rezultanta su međudjelovanja svih pojedinačnih procesa.

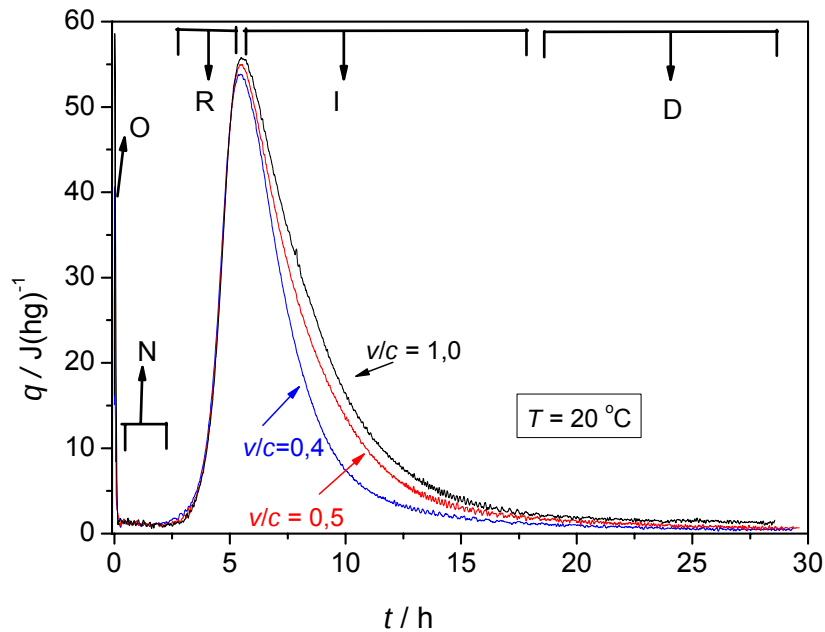
Postoje modeli hidratacije cementa predloženi za PC temeljeni na detaljnim kemijskim reakcijama pojedinih faza cementa, no oni su suviše kompleksni za djelotvornu primjenu u praksi. Kinetički model bi trebao biti jednostavan, a opet dovoljno fleksibilan da bi opisao utjecaj bitnih varijabli i parametara.

Kinetika hidratacije cementa je vrlo složen proces, te reakcija n-tog reda ili Avrami-Erofe'ev model nukleacije i rasta kristala ne može opisati trenutnu promjenu brzine hidratacije tijekom cijelog razdoblja hidratacije. Niti empirijski autokatalitički model ne daje zadovoljavajući opis kinetike hidratacije AC.

Za opis kinetike hidratacije koriste se modeli koji polaze od geometrijskog opisa čestice cementa, *modelom jezgre*<sup>86-88,90-93</sup> (**2.13.2.3.**). Međutim takvi modeli s fizikalnom slikom su i dalje vrlo idealizirani, ali daju osnovu za povezivanje s mikrostrukturom cementne paste. Proširenje takvog modela za opis utjecaja raspodjele veličine čestica koristi složene simulacijske programe i nije od praktične primjene za inženjere. Utjecaj poli-mineralnosti zrna još nije uzet primjereno u obzir pri modeliranju, iako predstavlja bitni čimbenik. Pretjerana parametrizacija takovih složenih, a opet približnih, modela procesa hidratacije ne zadovoljava zadane ciljeve primjene. S druge strane postoje jednostavni analitički empirijski kinetički modeli<sup>81,148,149</sup>, ali koji uzimaju u obzir samo jedan mehanizam procesa hidratacije (većinom proces kemijske reakcije).

U ovom radu za opis pojedinih mehanizama hidratacije korišteni su jednostavniji opći kinetički izrazi koji ne obuhvaćaju model mikrostrukture i polidisperznosti čestica cementa. Kako se pri proizvodnji cementa raspodjela veličina čestica bitno ne mijenja, u inženjerske svrhe opravdano je korištenje jednostavnijih empirijskih modela. Na njima je i dalje moguće istražiti utjecaj veličine čestica na konstante brzina reakcija. Nadalje, potrebno je istražiti i utjecaj promjene mineralnog sastava na kinetiku hidratacije AC. Uporabom predloženog modela moguće je naknadno opisati i geometrijsku promjenu mikrostrukture cementne paste postojećim modelima<sup>83,85,92,113</sup>.

Sveobuhvatna kinetika hidratacije nakon razdoblja indukcije opisana je predloženim kinetičkim modelom koji obuhvaća istodobno odvijanje ovih hidratacijskih procesa: nukleacije i rasta kristala i/ili prijenosa tvari (NRk), kemijske reakcije (I) i prijenosa tvari (k). Kako je pri reakciji nastajanja  $\text{CAH}_{10}$  ( $T < 25^\circ\text{C}$ ) limitirajući reaktant voda (**Slika 37**), kemijske reakcije (I) je opisana bimolekularnom reakcijom potrošnje vode i cementa. Obuhvaćanjem tih triju procesa u jednu matematičku jednadžbu, dobiveni model opisuje resultantno istodobno djelovanje pojedinih procesa s različitim brzinama.



**Slika 37.** Proces hidratacije sastoji se od niza mehanizama s označenom približnom podjelom na: otapanje cementa (O), nukleaciju (N) i rast hidratiziranih faza (R), reakciju između krute i tekuće faze (I) i difuziju kroz sloj hidratacijskog produkta (D).

### 5.3.2. Prijenos tvari i/ili nukleacija i rast kristala, NRk

Brzina otapanja cementa i nukleacija je određena brzinom prijenosa tvari kroz sloj produkata na površini cementa. Brzina otapanja se usporava zbog stvaranja tog sloja produkata. Naknadni porast brzine hidratacije, (Slika 37) nakon završetka indukcijskog razdoblja, opisan je procesom prijenosa tvari i/ili naknadnom nukleacijom i rastom produkata hidratacije.

$$r_{\text{NRk}} = k_{\text{NRk}} (\alpha - \alpha_0) \quad (51)$$

gdje je:

$k_{\text{NRk}}$  - konstanta procesa nukleacije i rasta kristala i/ili prijenosa tvari (NRk),  $\text{h}^{-1}$

$\alpha_0$  - parametar procesa NGk koji približno odgovara stupnju hidratacije pri kraju indukcijskog razdoblja

Brzina hidratacije se zatim usporava (Slika 37) uslijed trošenja reaktanata prema bimolekularnom izrazu kemijske reakcije.

### 5.3.3. Bimolekularna kemijska reakcije (interakcija na granici faza), I

Kako je pri hidrataciji ( $T < 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) limitirajući reaktant voda, (Slika 37) interakcija vode i aktivnih minerala cementa na granici faza opisana je bimolekularnom reakcijom potrošnje vode i cementa:

$$r_1 = k_1 (1 - \alpha)(1 - \alpha_H) \quad (52)$$

gdje je:  $k_1$  - konstanta interakcije,  $\text{h}^{-1}$   
 $\alpha_H$  - udio izreagiralog reaktanta vode

Ovisnost među reaktantima, cementa ( $\alpha$ ) i vode ( $\alpha_H$ ):

$$\alpha_H = \alpha / \eta \quad (53)$$

gdje je  $\eta = \alpha_{(\alpha_H=1)}$  teoretski doseg hidratacije pri potpunoj potrošnji slobodne vode (u izoliranim uvjetima) računat prema (46 i 42 u 5.1.).

Za opis brzine hidratacije kemijskom reakcijom, koristi se bimolekularni izraz<sup>148,149</sup>, gdje brzina nestajanja cementa ovisi o količini cementa i vode. **Wojcik i sur.**<sup>148</sup> uvjeravaju da je takav model razuman na temelju analogije reakcije hidratacije i reakcije bimolekularne nukleofilne supstitucije pri sol-gel procesima u proizvodnji keramike.

Hidratacija hidratno aktivnog cementa nije potpuna ako nema dovoljno vode za stehiometrijsku reakciju (voda je limitirajući reaktant). Time brzina hidratacije opada uslijed potrošnje vode, da bi prestala pri potpunom nestanku slobodne vode.

### 5.3.4. Prijenos tvari, k

U zadnjem razdoblju hidratacija je određena brzinom prijenosa tvari kroz sloj produkata koji prekriva neizreagirali cement. Za opis smanjenja propusnosti (permeabilnosti) sloja produkata uveden je promjenjivi efektivni koeficijent prijenosa tvari,  $k_e$  koji se smanjuje s dosegom hidratacije. Brzina procesa prijenosa tvari je opisana proporcionalno dosegom hidratacije ograničavajućeg reaktanta (za hidrataciju pri  $T < 25^{\circ}\text{C}$  ograničavajući reaktant je voda, vidi Sliku 18 u 4. i Tablicu 31 te reakcije (1-3) u 2.2.1.):

$$r_k = k_e \left(1 - \frac{\alpha}{\eta}\right) \quad (54)$$

$$k_e = k_k \left( \ln \frac{\eta}{\alpha} \right)^d \quad (55)$$

gdje je:  $k_e$  - efektivni koeficijent prijenosa tvari koji se mijenja s stupnjem hidratacije,  $\text{h}^{-1}$

$k_k$  - koeficijent prijenosa tvari,  $\text{h}^{-1}$

$d$  - eksponent za opis ovisnosti  $k_e = f(\alpha)$

Promjena efektivnog koeficijenta prijenosa tvari,  $k_e$  s stupnjem hidratacije opisana je empirijskim izrazom<sup>90-92</sup> (55). Konstantna vrijednost parametra  $d = 4$  određena je metodom pokušaja i pogreške.

### 5.3.5. Kinetički model procesa hidratacije

Ovisnost ukupne brzine hidratacije o doseg hidratacije nakon razdoblja indukcije opisana je modelom koji obuhvaća istodobno odvijanje triju gore izdvojenih (slijednih) procesa (51, 52, 54) s različitim brzinama.

$$r = \frac{1}{\frac{1}{r_{\text{NRk}}} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_k}} \quad (56)$$

gdje je doseg hidratacije  $\alpha$  izračunat prema (50 u 5.1.1.) a brzina hidratacije prema (14 u 2.13.).

Ovakav model opisuje istodobno odvijanje tri hidratacijska procesa s različitim brzinama.

Energije aktivacije za  $T < 30 \text{ }^\circ\text{C}$  nisu istraživane (određivane) u literaturi! Razlog tome je nemogućnost istraživanja temperaturne osjetljivosti bez podjele ukupne kinetike hidratacije na osnovne pojedinačne procese.

Obradeni rezultati mjerenja diferencijalnim mikro-kalorimetrom prema (33 u 2.21.1.), Slike 26 – 29 u 4.3., prikazuju ukupno oslobođenu toplinu ( $Q$ ,  $\text{Jg}^{-1}$ ) te brzinu generacije topline ( $q$  /  $\text{J(h g)}^{-1}$ ) istraživanih uzoraka. Prikazani rezultati razvoja topline su srednja vrijednost najmanje dviju izmjerenih krivulja. Mjerna nesigurnost mikrokolorimetrijskog mjerenja oslobođene topline ( $Q/\text{Jg}^{-1}$ , s 95 %-tnom pouzdanošću) je procijenjena na  $\pm 3 \%$ . Na Slikama 26 – 29 vidi se početno oslobađanje topline uslijed miješanja cementa s vodom koje je znatno manje od portland cementa. Ubrzo započinje indukcijsko razdoblje sa vrlo malom generacijom topline ( $q \sim 1 \text{ J(h g)}^{-1}$ ), čije je trajanje (2 – 4 h) određeno temperaturom, sastavom te  $v/c$  omjerom. Vrijeme vezivanja, tj. kraj obradljivosti materijala AC približno odgovara vremenu prekida indukcijskog razdoblja kada započinje nagli porast generacije topline uslijed masivne precipitacije hidrata. Maksimum

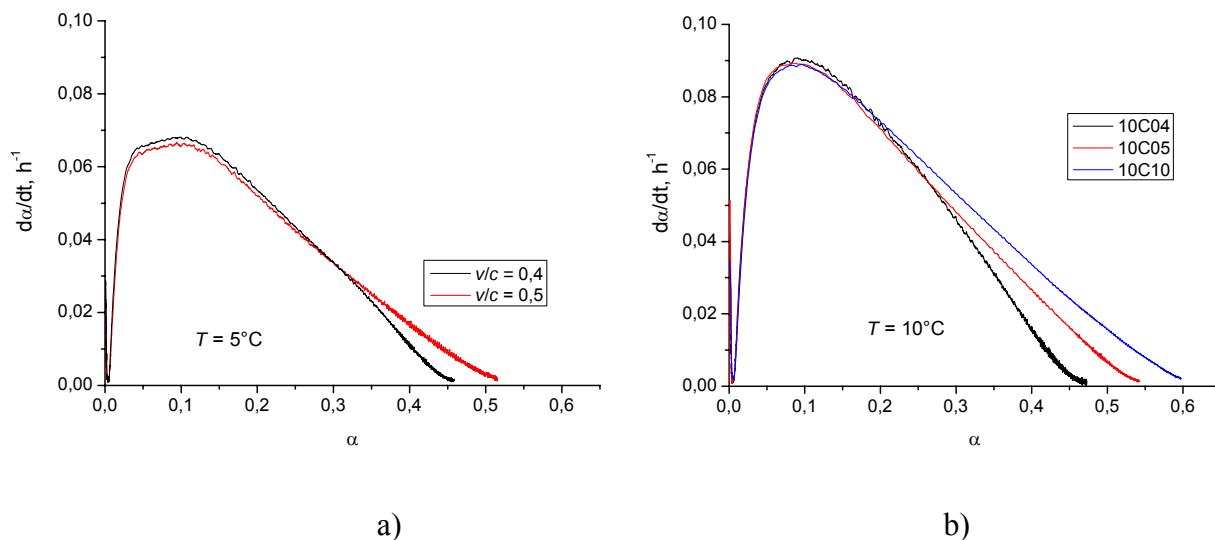
generacije topline pri 20 °C postiže se već nakon par sati od početka vezivanja, a iznosi do 55 J(h g)<sup>-1</sup>. U usporedbi s PC to je oko 6 puta veća specifična generacija, a oslobađa se u znatno kraćem vremenu. Pet sati nakon maksimuma generacija topline pada na ~1 J(h g)<sup>-1</sup> uslijed smanjenja količine vode i permeabilnosti cementne matrice (prijenos vode kroz sloj produkata hidratacije). Topline dobivene metodom diferencijalnog mikro-kalorimetra su u skladu s literaturnim podacima<sup>4,5,150</sup>. Treba napomenuti da količina topline ovisi o masenom udjelu hidratno aktivnih minerala (prvenstveno CA te C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), a tog podatka nema u navedenim radovima<sup>4,5,150</sup>.

Utjecaj  $v/c$  omjera na tijek hidratacije prikazan je na **Slikama 26 – 28**. Porastom  $v/c$  omjera povećava se ukupno oslobođena toplina (uslijed većeg dosega reakcije, **Slike 38 i 39**). Uzorci pripremljeni s više vode pokazuju veću generaciju topline pri kasnijoj hidrataciji (nakon glavnog maksimuma). Ovaj fenomen nije toliko izražen pri hidrataciji PC<sup>151</sup>, a u prvih 24 h  $v/c$  omjer gotovo da nema utjecaja na razvoj topline. Prema Powersovom modelu<sup>33-35</sup> za stehiometrijsku hidrataciju portland cementa potreban je  $v/c > 0,38$ . Za slučaj AC, pri  $T < 20^{\circ}\text{C}$  za stehiometrijsku hidrataciju potrebno je  $v/c_{tot} = 0,715$ . Dakle, utjecaj  $v/c$  omjera na tijek hidratacije AC moguće je objasniti činjenicom da je ograničavajući reaktant slobodna voda, kojoj se količina smanjuje napredovanjem hidratacije (u izoliranim uvjetima). Kasnija otežana dostupnost cementa vodi (difuzija), gotovo zaustavlja reakciju hidratacije. Utjecaj  $v/c$  omjera dolazi do izražaja ubrzo (oko 30 min) nakon maksimuma generacije topline, nakon čega brzina reakcije u pasti s manje vode (manji  $v/c$ ) brže opada.

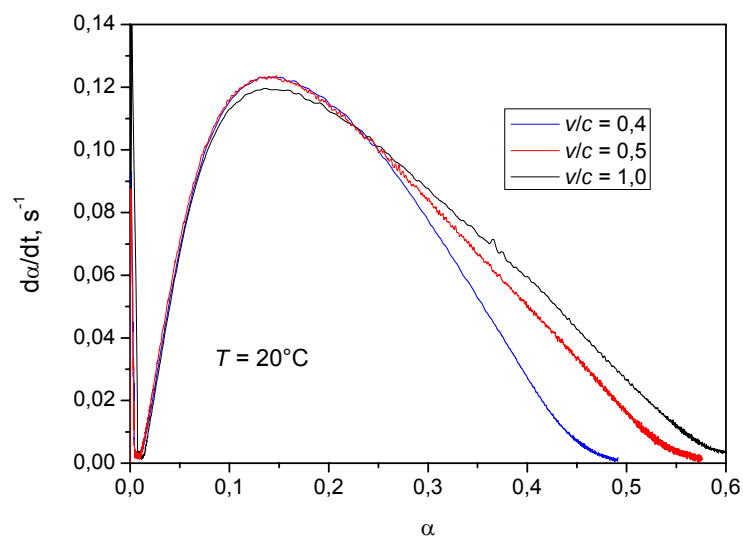
Utjecaj temperature na brzinu hidratacije je prikazan na **Slici 40**. Povišenjem temperature s 5 na 10 °C povećava brzinu nastajanja CAH<sub>10</sub>, ali iznad 14°C, niska razina prezasićenosti, spora brzina nukleacije CAH<sub>10</sub> i nastanak veće količine gela (AH<sub>3</sub>) usporava vrijeme vezivanja i brzinu hidratacije. Najveći iznos glavnog maksimuma brzine razvijanja topline,  $q_{max}$  je pri 20°C. Vidljiv porast iznosa  $q_{max}$  (28 - 55 J(h g)<sup>-1</sup>) s temperaturom hidratacije u području 5-20°C je u skladu s literaturom (**Bushnell i Banfill**)<sup>32,81</sup>. Međutim, nasuprot **Bushnell i Banfill**<sup>32,81</sup>, koji su zabilježili usporavanje stvaranja CAH<sub>10</sub> u temperaturnom području 5 – 10 °C, **Slika 8** jasno ukazuje ubrzanje nastajanja CAH<sub>10</sub>. Banfill zaključuje uporabom Avrami-Erofe'ev-og modela da su  $q_{max}$  i trenutak pri kojemu se ona pojavljuje,  $t(q_{max})$  pouzdani kinetički parametri za kvantificiranje brzine reakcije. U ovom radu dobiveni rezultati kinetike hidratacije nisu se mogli uspješno opisati Avrami-Erofe'ev-im modelom nukleacije i rasta. Kako brzina hidratacije nije određena samo nukleacijom i rastom, prikladnost korištenja Avrami-Erofe'ev-e analize, a posebice vremena pojavljivanja  $t(q_{max})$  za opisivanje cjelokupnog procesa hidratacije, je upitna.

Usporedbom **Slika 38 i 39** proizlazi da, sniženjem temperature (20-5 °C), utjecaj  $v/c$  omjera (usporenja brzine hidratacije uslijed potrošnje vode) dolazi do izražaja sve kasnije glavnog maksimuma  $t(q_{max})$ .

Na temelju rezultata mjerenja mikro-kalorimetrom i količine vezane vode napravljena je kinetička analiza procesa hidratacije u računalnom programu **OriginPro 7.5 SRO**. Doseg hidratacije izračunat je prema (50), a brzina hidratacije prema (14 poglavlje 2.13.).



**Slika 38.** Utjecaj  $v/c$  omjera na kinetiku hidratacije pri: **a)**  $T = 5^\circ\text{C}$  i **b)**  $T = 10^\circ\text{C}$ .

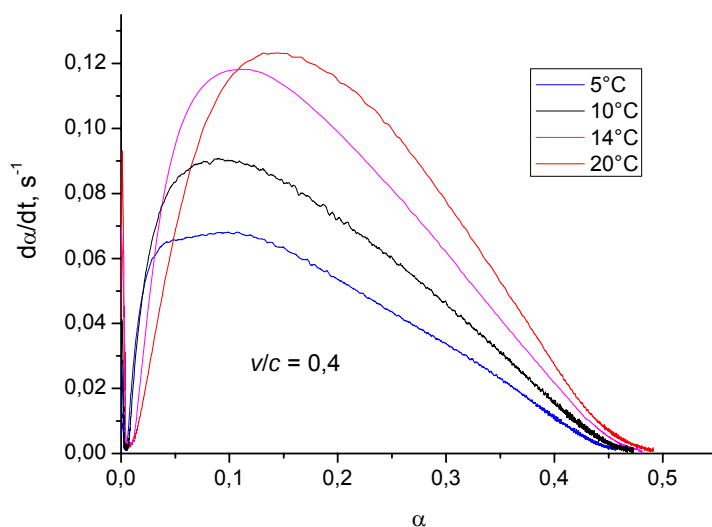


**Slika 39.** Utjecaj  $v/c$  omjera na kinetiku hidratacije pri  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Utjecaj  $v/c$  omjera na kinetiku (ovisnost brzine procesa hidratacije o dosegu) hidratacije prikazan je na **Slikama 38 i 39**. Porastom  $v/c$  omjera povećava se doseg hidratacije uslijed veće količine vode kao ograničavajućeg reaktanta. Pri istim temperaturama osim razdvajanja repova krivulja oblik početnog dijela krivulje je gotovo nepromjenjiv unutar mjerne nesigurnosti (preciznosti) kinetičke analize. Za usporedbu kinetičkih krivulja bitna je preciznost, koja je definirana

preciznošću kalorimetrijskog mjerenja i određivanja vezane vode. Kod razmatranja točnosti kinetičke analize treba još uzeti u obzir i točnost pretpostavljenog stehiometrijskog modela. Možda je samo još bitno za izdvojiti iz **Slika 38 i 39** lagani pad vrijednosti maksimalne brzine hidratacije s porastom omjera  $v/c$ .

Rezultati praćenja sedimentacije cementne paste izraženi u gramima bistre vode iznad paste tijekom hidratacije prikazani su u **Tablici 26** poglavlja 4.3.. Zbog utjecaja stjenke posude, na sedimentaciju suspenzija ima veliki utjecaj geometrija eksperimentalnog postava. Eksperimentalni uvjeti (geometrija) pratili su što bliže uvjete u kalorimetrijskoj ćeliji (vidi poglavlje 3.1.). Kako je pretpostavljeno da temperatura bitno ne utječe na flokuliranu sedimentaciju cementne paste, mjerenja su obavljena samo pri sobnoj temperaturi. Rezultati u **Tablici 5** poglavlja 4.3. pokazuju da se za uzorak pripravljen uz  $v/c = 1,0$  uslijed flokulirane sedimentacije čestica cementa još za vrijeme razdoblja indukcije ( $t \sim 2h$ ) na vrhu uzorka odvojila bistra otopina mase 2,5 g ispod koje se tada nalazi pasta približnog  $v/c$  omjera 0,5. Pri kraju eksperimenta  $v/c = 1,0$ ,  $t = 30$  h hidratacije, iznad hidratiziranog uzorka nalazilo se 1,9 g vode. Dakle, vidljiva je znatna upojnost vode u sedimentiranu pastu uslijed reakcije hidratacije. Hidratacija pri ovim uvjetima odgovara hidrataciji u uvjetima zasićenosti vodom. Nadalje, pri  $v/c = 0,5$  početna sedimentacija je iznosila 0,5 g na 4 g AC, a hidratizirani uzorak je djelovao mokro, no bez slobodne vode na njemu. Pri  $v/c = 0,4$  nije zamijećena početna sedimentacija, a hidratizirani uzorak je bio suh (hidratacija u izoliranim uvjetima). U ovim izoliranim uvjetima dolazi do izražaja nedostatak vode potrebne za hidrataciju i ispunjenje unutarnjih pora. Radi lakše usporedbe, prikazi kinetičke analize su svrstani u grupe prema  $v/c$  omjeru. Prva grupa rezultata analiza odgovara hidrataciji pri  $v/c = 0,4$ .



**Slika 40.** Utjecaj temperature na kinetiku hidratacije pri  $v/c = 0,4$ .

Na **Slici 40** je prikazan utjecaj temperature hidratacije na kinetiku hidratacije pri  $v/c = 0,4$ . S porastom temperature doseg hidratacije se lagano povećava, kao i oslobođena toplota, **Slika 26-28** poglavlje 4.3.. Nagib uzlaznog dijela krivulje nakon početka masivne precipitacije hidrata opada s porastom temperature hidratacije. U tom razdoblju brzina hidratacije određena je procesom nukleacije i rasta kristala i/ili prijenosom vode kroz sloj produkata. Pad brzine ovog procesa s porastom temperature objašnjava se padom razine prezasićenosti, usporavanjem nukleacije  $CAH_{10}$  te nastanakom veće količine gela  $(AH_3)^{6,32,81}$ . Nagib silaznog dijela krivulje je veći pri višim temperaturama. Iznos maksimalne brzine hidratacije raste s temperaturom hidratacije. To je i za očekivati, jer je u tom razdoblju brzina hidratacije određena procesom interakcije cementa i vode, tj. mehanizmom bimolekularne reakcije čija je brzina reakcije ovisna o temperaturi prema Arrhenius-ovom zakonu<sup>88,90,148,149</sup>. Iz usporedbe kinetike hidratacije pri raznim temperaturama vidimo da je za analizu nužno razdvajanje procesa hidratacije na najmanje dva navedena procesa. Kako je poznato da je kasnija hidratacija (pri donjem silaznom djelu krivulje) uvelike određena procesom prijenosa tvari poželjno je i nju uvrstiti za bolji fizikalni opis hidratacije. Pri 5 °C uočavamo nešto različitiji oblik oko maksimuma brzine hidratacije u odnosu na kinetiku hidratacije pri ostalim temperaturama.

Da bi se istražio utjecaj temperature na proces hidratacije određena je prividna energija aktivacije za cijelo područje dosega hidratacije:<sup>11,93</sup>

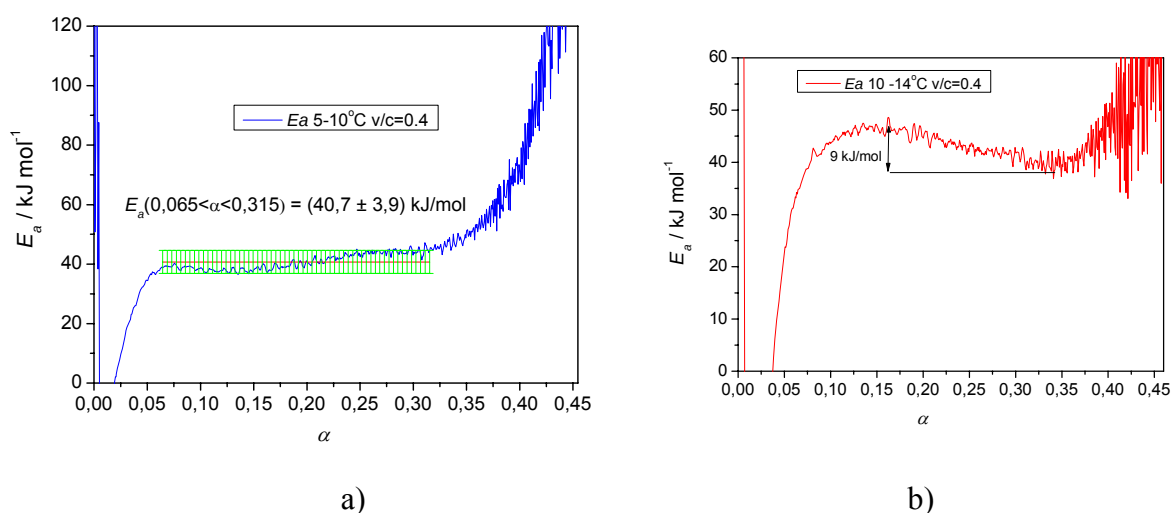
$$Ea(\alpha) = R \left[ \frac{T_1(\alpha)T_2(\alpha)}{T_1(\alpha) - T_2(\alpha)} \ln \left( \frac{\frac{d\alpha_1}{dt}(\alpha)}{\frac{d\alpha_2}{dt}(\alpha)} \right) \right] \quad (57)$$

gdje je temperatura  $T(\alpha)$  temperatura kupelji uvećana za temperaturni porast uzorka izračunat prema (39). Indeksi 1 i 2 predstavljaju hidrataciju pri stanovitoj temperaturi.

Prividna energija aktivacije (za iste  $v/c$  omjere) računata je prema (57) pomoću računalnog programa napisanog u **OriginPro 7.5 SRO**. Vrijednosti temperatura,  $T(\alpha)$  i brzina hidratacija,  $d\alpha(\alpha)/dt$  svedene su na jednake dosege  $0 \leq \alpha \leq \alpha_{\max}$  interpoliranjem eksperimentalnih kinetičkih krivulja u 600 točaka.

Promjena prividne energije aktivacije za raspon 5 – 10 °C pri  $v/c = 0,4$  je prikazan na **Slici 41a**. Računanje je provedeno u području napredovanja hidratacije od  $0,065 < \alpha < 0,315$ . Pri  $\alpha < 0,065$  brzina reakcije je pod kontrolom nukleacije i rastom kristala i/ili prijenosa tvari, a pri  $\alpha > 0,315$  brzina reakcije je pod kontrolom difuzije. U području velikog šuma metoda nije dovoljno osjetljiva za računanja zbog premale razlike brzina reakcija na pojedinim temperaturama pa šum

bitno utječe na izračun prividne energije aktivacije prema (57). Određena prividna energija aktivacije iznosi  $E_a(0,065 < \alpha < 0,315) = 40,7 \pm 3,9$  kJ/mol. Mjerna nesigurnost određivanja  $E_a$  procijenjena je na  $\pm 5$  % na temelju mjerne nesigurnosti mjerenja mikrokalorimetrom i određivanja vezane vode. Sama promjena  $E_a$  uslijed promjene mehanizma reakcije,  $\pm 9,6$  % je gotovo dvostruko veća od mjerne nesigurnosti određivanja  $E_a$  (procijenjeno na  $\pm 5$  %). Ta razlika se može objasniti različitim oblikom krivulje oko maksimuma brzine hidratacije pri 5°C, a i potrebom za razdvajanjem pojedinih procesa hidratacije koji istodobno djeluju na rezultatnu krivulju hidratacije. Pri računanju  $E_a$  pretpostavlja se samo jedan proces hidratacije čija se brzina povećava s temperaturom u stanovitom razdoblju hidratacije. Međutim, vidljivo smanjenje brzine hidratacije uzlaznog dijela krivulje (proces prijenosa tvari i/ili nukleacije i rasta kristala, NRk (51)) na **Slici 40** nije uzeto u obzir pri određivanju  $E_a$  slijedećeg procesa hidratacije (interakcije cementa i vode).



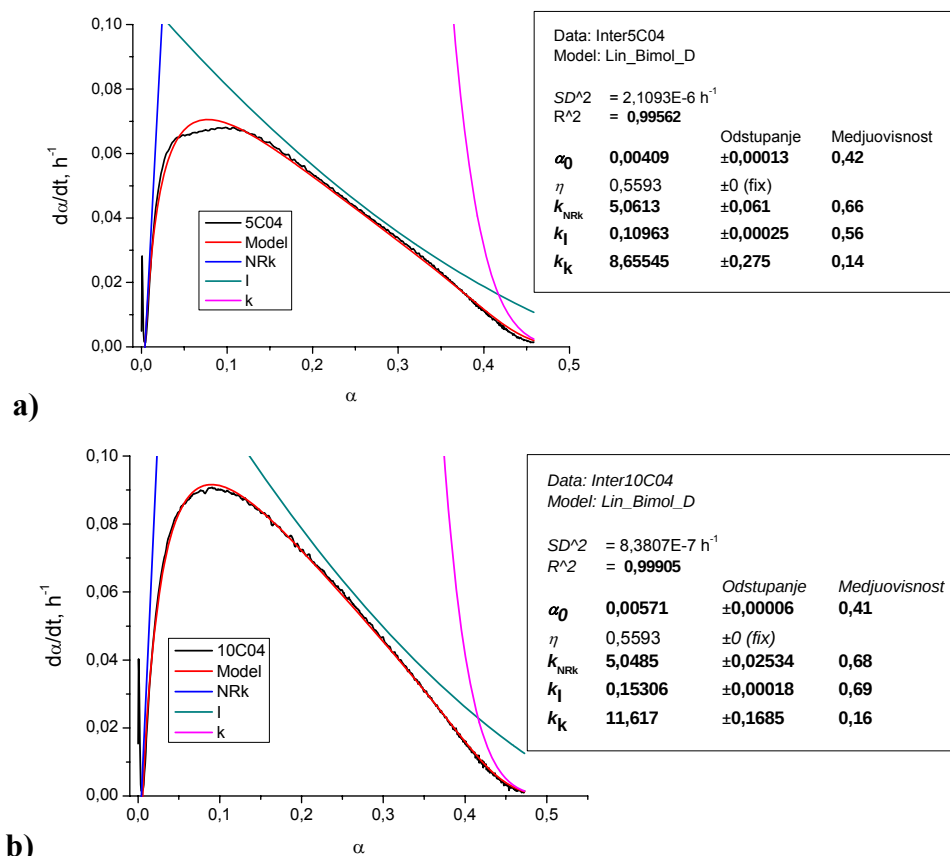
**Slika 41.** Prividna energija aktivacije prema (57) i **Slici 40** pri  $v/c=0,4$  u rasponu: **a)** 5 – 10 °C, **b)** 10 – 14 °C.

Rezultati prividne energije aktivacije za raspon 10 – 14 °C pri  $v/c = 0,4$  je prikazan na **Slici 41b**. Kako je proces nukleacije i rasta kristala i/ili prijenosa tvari sporiji pri 14 u odnosu na 10 °C, **Slika 40**, to rezultira velikim promjenama  $E_a$  sa dosegom hidratacije, naročito negativnom vrijednošću do oko 5 % dosega hidratacije. Te oscilacije nam ukazuju da je za određivanje  $E_a$  potrebno odvojiti pojedine procese hidratacije koji istodobnim djelovanjem rezultiraju ukupnu krivulju hidratacije.

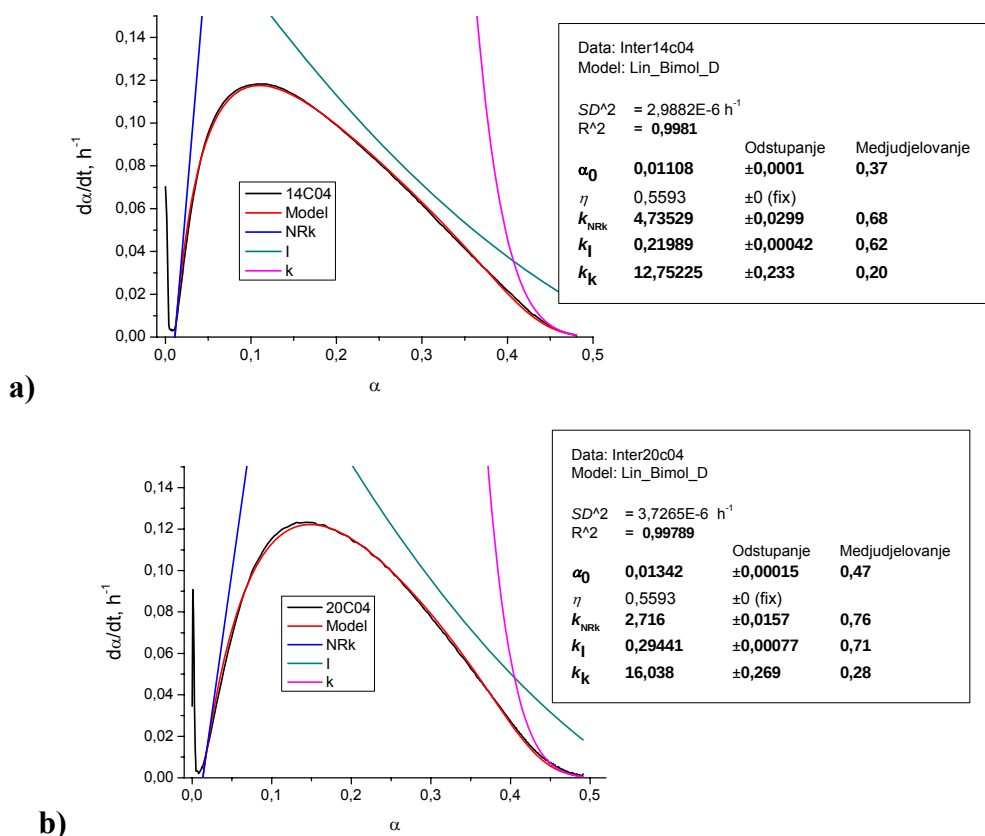
Razlika položaja maksimuma brzina hidratacije pri 14 i 20 °C, **Slika 40**, od  $\Delta\alpha = 0,05$  rezultira velikim promjenama  $E_a$  s stupnjem hidratacije (koju za ovaj slučaj nije imalo smisla računati). U uzlaznom djelu je  $E_a$  negativna, uslijed usporavanja procesa nukleacije i prijenosa tvari s

temperaturom, da bi kasnije bila visoko pozitivna. Te ogromne oscilacije nam ukazuju da je za određivanje  $E_a$  potrebno odvojiti pojedine procese hidratacije koji istodobno djeluju na ukupnu krivulju hidratacije.

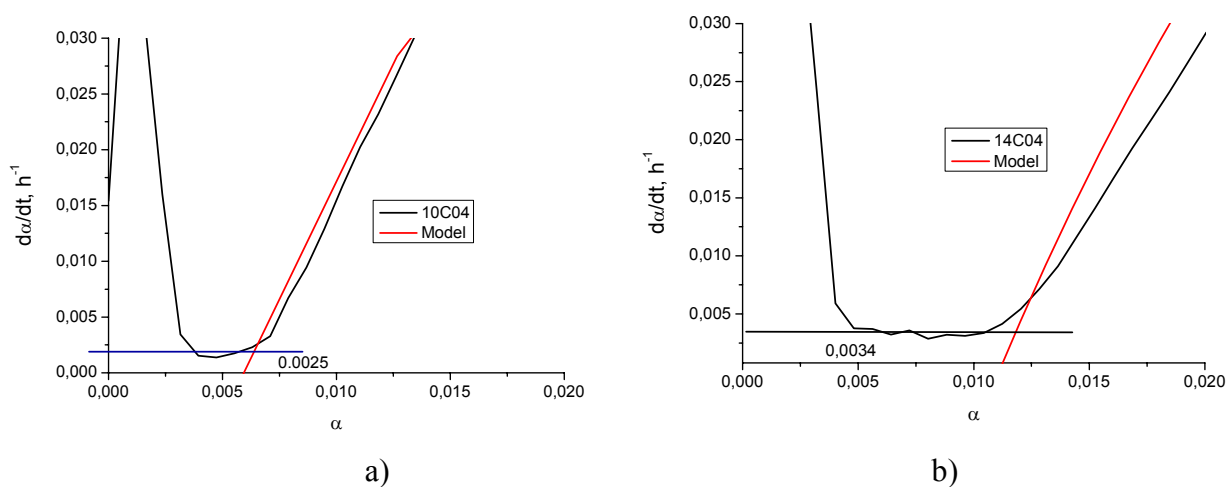
Kinetika hidratacije je opisana pomoću predloženog matematičkog modela hidratacije koji obuhvaća istodobno odvijanje tri reakcijska mehanizma s različitim brzinama. Detaljan opis razvoja primjenjenog modela hidratacije cementa je dan u poglavlju 5.3. Parametari modela su ugođeni *Levenberg-Marquardt*-ovom metodom optimiranja primjenom računalnog programa **OriginPro 7.5 SRO**. Ugađanje parametara je obavljeno na interpoliranim eksperimentalnim kinetičkim krivuljama u 600 točaka, radi ujednačenja broja točaka po koraku dosega hidratacije.



**Slika 42.** Usporedba modela i eksperimenta za hidrataciju pri  $v/c = 0,4$  i: **a)** 5 °C, **b)** 10 °C.



**Slika 43.** Usporedba modela i eksperimenta za hidrataciju pri  $v/c = 0,4$  i: **a)** 14 °C, **b)** 20 °C.



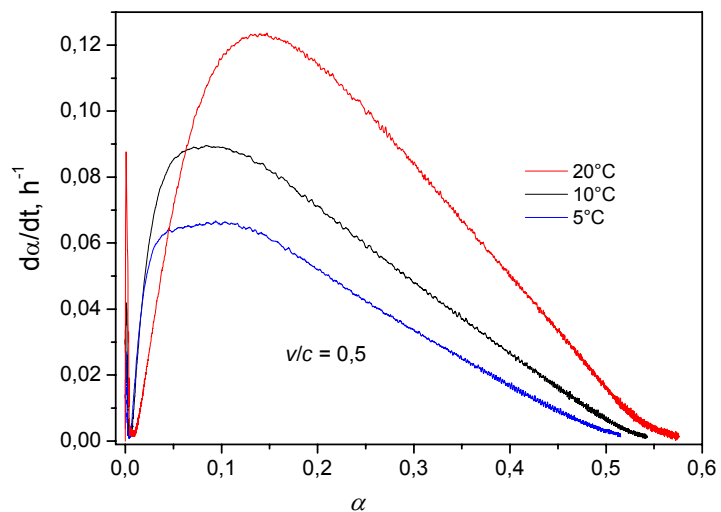
**Slika 44.** Opis procesa otapanja i indukcije: **a)** detalj slike 41b i **b)** detalj slike 42a.

Slaganje modela s eksperimentalnim podacima za hidrataciju pri  $v/c = 0,4$  prikazano je na **Slikama 42 i 43** s vrijednostima ugođenih parametara modela. Posebno su prikazane i pripadne pojedinačne brzine procesa (**51**, **52** i **54**). Vidimo odlično slaganje eksperimentalnih podataka s modelom za ukupnu brzinu hidratacije. Nešto veće odstupanje je vidljivo pri 5°C uslijed drukčijeg oblika krivulje oko glavnog maksimuma brzine hidratacije. Početno razdoblje kvašenja i otapanje cementa (tijekom prvih 15 minuta hidratacije) te razdoblje indukcije nije opisano

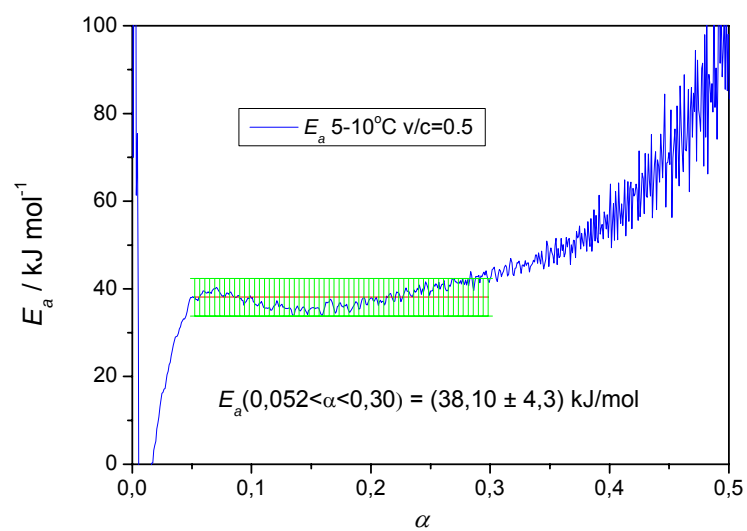
predloženim modelom, a u primjeni se zadovoljavajuće može opisati konstantno niskom vrijednosti brzine hidratacije (reda veličine  $3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ ), **Slika 44** (u razdoblju do kraja perioda indukcije oslobodi se oko 1 % topline u odnosu na 30 h hidratacije). Na slikama usporedbe eksperimenta i modela su istaknute i pripadne brzine procesa hidratacije (**51**, **52** i **54**). Nakon induksijskog razdoblja, tijekom kojeg na cementu nastaje nepropustan film produkata<sup>72,73</sup>, nastupa proboj filma i/ili daljnja nukleacija i rast (NR) pri čemu je brzina tog procesa (prijenosa tvari i/ili NR) proporcionalna dosegu hidratacije (**51**). Brzina hidratacije se zatim usporava uslijed trošenja reaktanata prema bimolekularnom izrazu kemijske reakcije (**52**). Nakon glavnog maksimuma brzina hidratacije je glavninom određena procesom interakcije cementa i vode. Područje oko glavnog maksimuma opisano je istodobnim (prijelaznim) djelovanjem ova dva procesa. Tako npr. u točki gdje su brzine oba procesa jednake, ukupna brzina procesa je jednaka polovici vrijednosti parcijalne brzine (prema jednadžbi za sumu otpora slijednih procesa (**56**)). Kraj repa krivulje kinetike hidratacije je određen procesom prijenosa tvari. Brzina procesa prijenosa tvari je opisana proporcionalno dosegu hidratacije limitirajućeg reaktanta (u praktičnim uvjetima – voda) s promjenjivim efektivnim koeficijentom prijenosa tvari,  $k_k$  koji se smanjuje s napredovanjem hidratacije radi opisa smanjenja propusnosti vode kroz sloj produkata do neizreagiralog cementa te rast novih produkata u otopini.

Druga grupa analize odgovara hidrataciji pri  $v/c = 0,5$ . Na **Slici 45** prikazan je utjecaj temperature hidratacije na kinetiku hidratacije (pri  $v/c = 0,5$ ). Promjena prividne energije aktivacije tijekom hidratacije pri  $v/c = 0,5$  je prikazana na **Slici 46**. Za računanje je uzet središnji dio  $0,052 < \alpha < 0,300$  koji odgovara mehanizmu reakcije koji nije kontroliran nukleacijom i rastom kristala i/ili prijenosom vode,  $\alpha < 0,052$ , te difuzijom,  $\alpha > 0,300$ . Izvan ovog središnjeg dijela metoda nije dovoljno osjetljiva za računanja zbog premale razlike brzina reakcija na pojedini temperaturama pa šum bitno utječe na izračun prividne energije aktivacije prema (**57**). Određena prividna energija aktivacije iznosi  $Ea(0,052 < \alpha < 0,300) = 38,10 \pm 4,3 \text{ kJ/mol}$ . Sama promjena  $Ea$  uslijed promjene mehanizma reakcije,  $\pm 11,3 \%$  je više nego dvostruko veća od mjerne nesigurnosti određivanja  $Ea$  (procijenjeno na  $\pm 5 \%$ ). Kao i pri  $v/c = 0,4$  i za ovaj slučaj ( $v/c=0,5$ ) odstupanje se može objasniti različitim oblikom krivulje oko maksimuma kinetike hidratacije pri  $5^\circ\text{C}$ , a i potrebom za razdvajanjem pojedinih procesa hidratacije koji istodobnim djelovanjem utječu na ukupnu krivulju hidratacije.

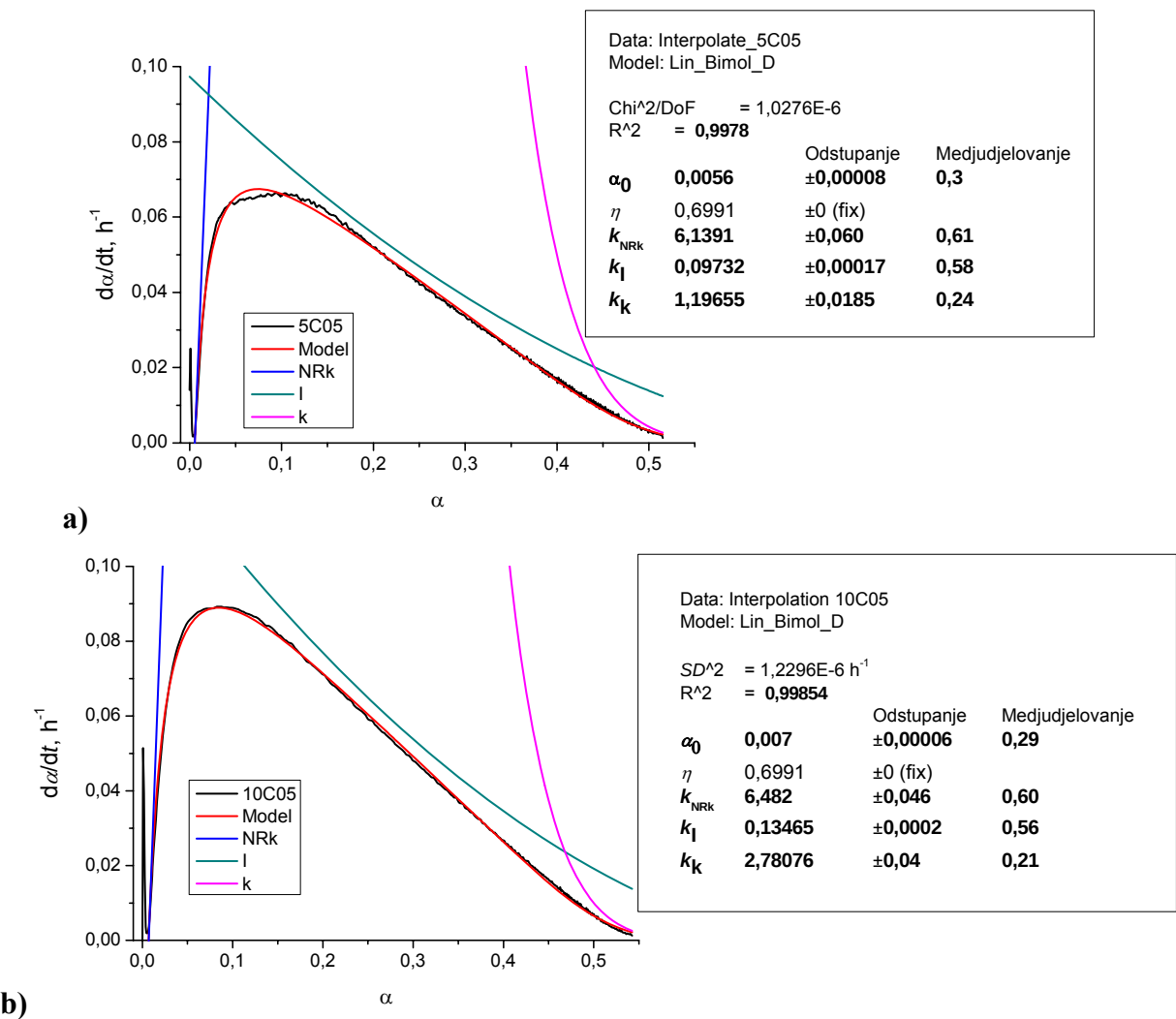
Razlika položaja maksimuma brzina hidratacije pri 10 i  $20^\circ\text{C}$ , **Slika 45**, od  $\Delta\alpha = 0,05$ , rezultira velikim promjenama  $Ea$  s stupnjem hidratacije (koju za ovaj slučaj nije imalo smisla računati). U uzlaznom djelu je  $Ea$  negativna da bi kasnije bila visoko pozitivna. Te ogromne oscilacije nam ukazuju da je za određivanje  $Ea$  potrebno odvojiti pojedine procese hidratacije koji istodobnim djelovanjem utječu na ukupnu krivulju hidratacije.



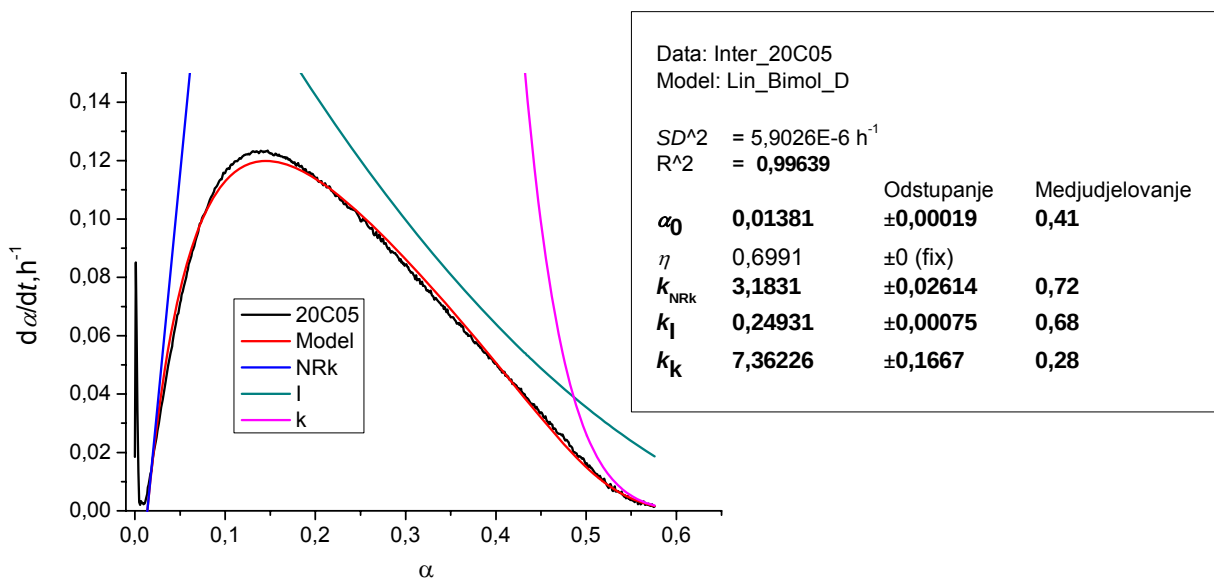
**Slika 45.** Utjecaj temperature na kinetiku hidratacije pri  $v/c = 0,5$ .



**Slika 46.** Prividna energija aktivacije prema (57) i Slici 45 u rasponu 5 – 10 °C pri  $v/c=0,5$ .

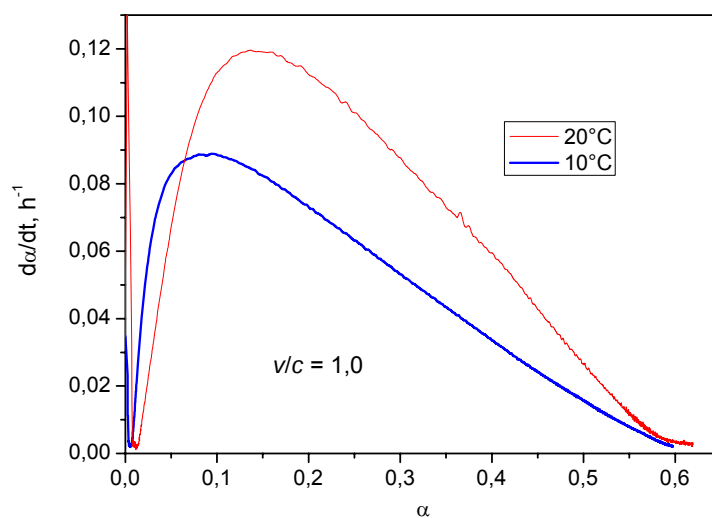


**Slika 47.** Usporedba modela i eksperimenta za hidrataciju pri  $v/c = 0,5$ : **a)** 5 °C, **b)** 10 °C.

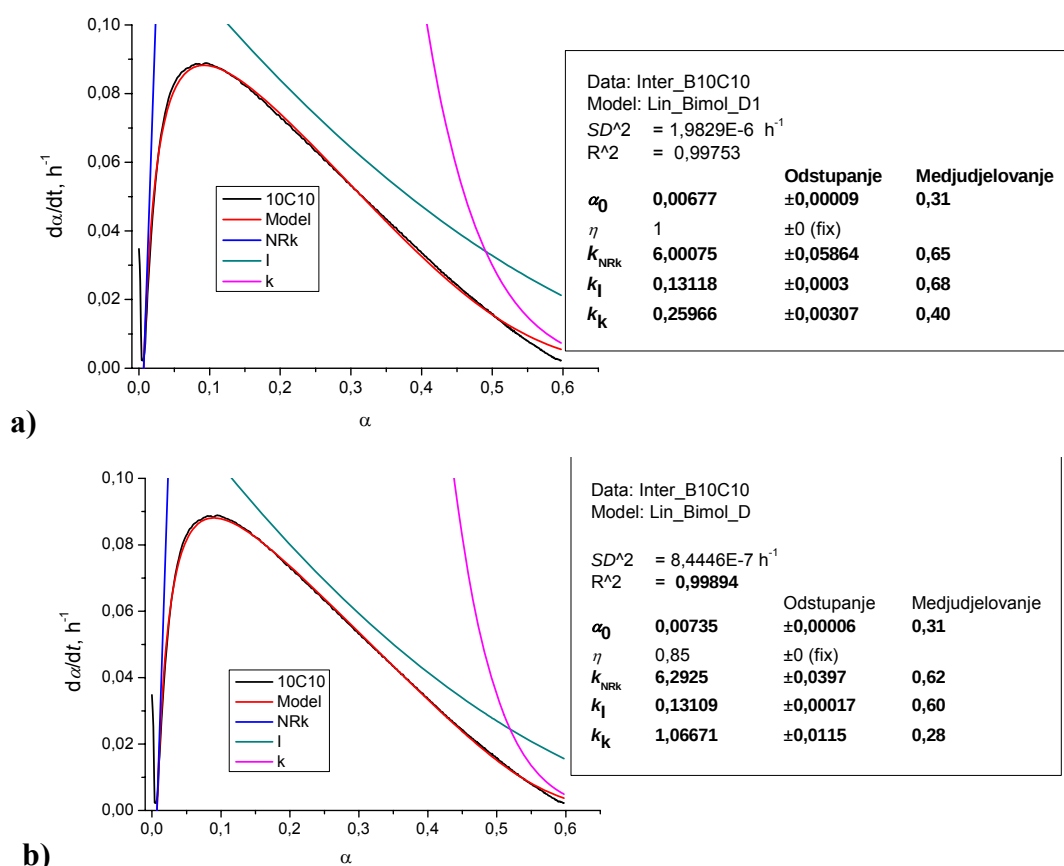


**Slika 48.** Usporedba modela i eksperimenta za hidrataciju pri 5 °C,  $v/c = 0,5$ .

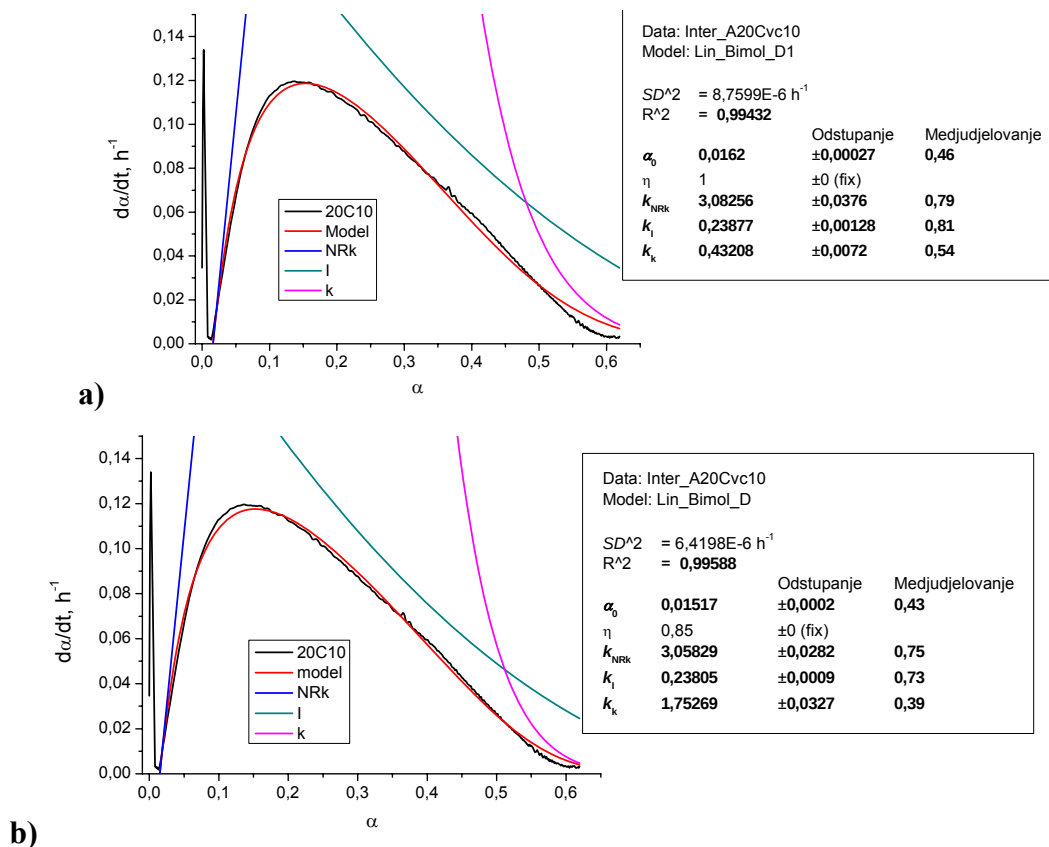
Na **Slikama 47 i 48** prikazane su vrijednosti ugođenih parametara modela, pojedinačne brzine procesa i slaganje modela s eksperimentalnim podacima, za hidrataciju pri  $v/c = 0,5$ . Vidljiv je odličan opis eksperimentalnih vrijednosti s predloženim modelom.



**Slika 49.** Utjecaj temperature na kinetiku hidratacije pri  $v/c = 1,0$ .



**Slika 50.** Usporedba modela i eksperimenta pri 10 °C,  $v/c = 1,0$ : a)  $\eta = 1$ ; b)  $\eta = 0,85$



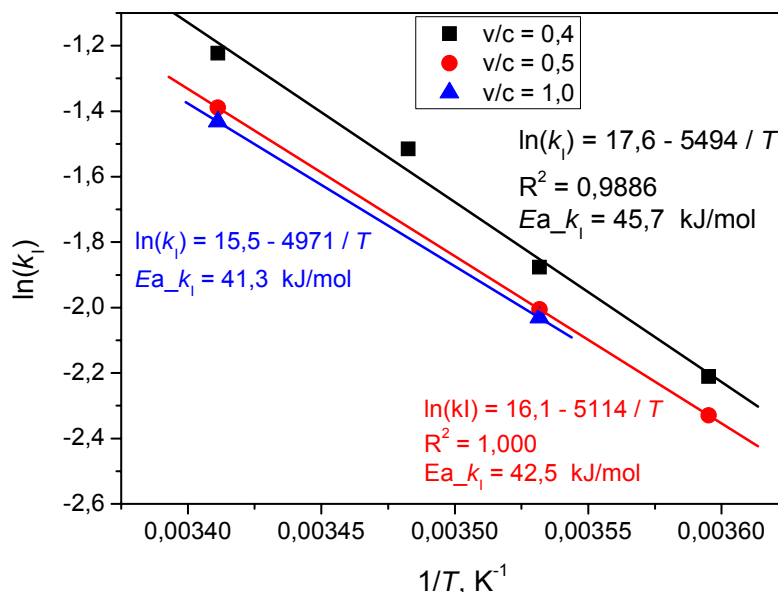
**Slika 51.** Usporedba modela i eksperimenta pri 20 °C,  $v/c = 1,0$ : **a)**  $\eta = 1$ ; **b)**  $\eta = 0,85$

Zadnja grupa prikaza analiza odnosi se na hidrataciju pri  $v/c = 1,0$ . Na **Slici 49** prikazan je utjecaj temperature hidratacije na kinetiku hidratacije pri  $v/c = 1,0$ . Na **Slikama 50 i 51** prikazane su vrijednosti ugođenih parametara modela, pojedinih brzina procesa i slaganje modela s eksperimentalnim podacima, za hidrataciju pri  $v/c = 1,0$ . Iako je slaganje još uvijek zadovoljavajuće, vidljiv je slabiji opis kraja procesa hidratacije, tj. procesa prijenosa tvari.

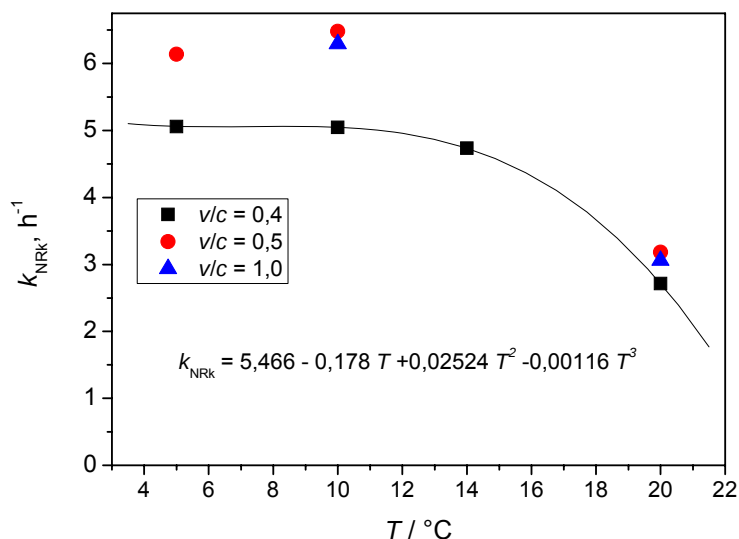
Razlog toga je visoki  $v/c$  omjer, koji se u primjeni rijetko koristi, a prema modelu (46 i 42) omogućava teoretsku potpunu hidrataciju cementa. Međutim, pri tako visokom  $v/c$  omjeru osigurani su eksperimentalni uvjeti zasićenosti vodom. Potpunu hidrataciju nije za očekivati jer uslijed ispunjavanja slobodnog prostora produktima hidratacije, nepropusnosti slobodne vode kroz sloj produkata i/ili zarobljenosti aktivnih minerala u zrnu cementa. Stoga je granica da brzina hidratacije postiže vrijednost nula tek kada sav cement izreagira, suviše pretjerana, pa model procesa prijenosa tvari trne presporo u odnosu na eksperimentalne podatke (vidi rep krivulja na **Slikama 50 i 51**). Model pokazuje znatno bolje slaganje za niže vrijednosti  $\eta$  u (52 i 53). Proizvoljno je odabrana vrijednost  $\eta = 0,85$ .

Slijedi pregledna analiza ugođenih kinetičkih parametara predloženog modela. Na **Slici 52** prikazano je određivanje energije aktivacije bimolekularne reakcije pri  $v/c = 0,4$ ; 0,5 i 1,0.

Dobivene vrijednosti se slažu s prethodno procijenjenim vrijednostima prema **Slici 41** i **46**. Uočen je lagani pad vrijednosti  $Ea$  s  $v/c$  omjerom.



**Slika 52.** Određivanje energije aktivacije bimolekularne reakcije pri  $v/c = 0,4$ ;  $0,5$  i  $1,0$ .



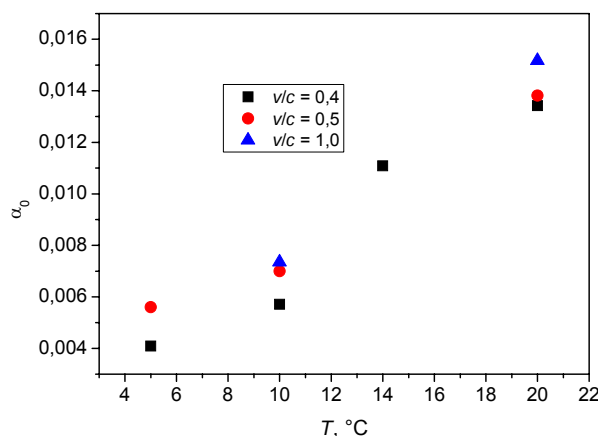
**Slika 53.** Promjena konstante brzine nukleacije,  $k_{NRk}$  s temperaturom pri  $v/c = 0,4$ ;  $0,5$  i  $1,0$ .

Na **Slici 25** prikazana je temperaturna promjena konstante brzine nukleacije i/ili prijenosa tvari ( $k_{NRk}$ ) pri  $v/c = 0,4$ ;  $0,5$  i  $1,0$ . Niska prezasićenost, spora brzina nukleacije  $CAH_{10}$  i nastanak veće količine gela ( $AH_3$ ) usporava vrijeme vezivanja i brzinu nukleacije i/ili prijenosa tvari ( $NRk$ )<sup>32,157</sup>. U području  $5 - 10$  °C konstanta brzine procesa NRk je približno konstantna da bi daljnjim povišenjem temperature počela naglo padati. Proizlazi da su vrijednosti konstante procesa NRk nešto manje pri hidrataciji uz  $v/c = 0,4$ . Međutim, iz eksperimentalnih podataka jasan je obrnuti trend, tj. da je uzlazni dio krivulje hidratacije (koji je opisan procesom NRk)

strmiji za manje  $v/c$  omjere, što se objašnjava većom koncentracijom iona u otopini. Vidimo da, iako je slaganje modela zadovoljavajuće u opisu cijelog procesa hidratacije, model nije dovoljno precizan u opisu procesa NRk. Naime, opis uzlaznog dijela krivulje procesom NRk prema (54) omogućuje dobro slaganje, no prijelazni dio oko maksimuma brzine hidratacije nije dovoljno dobro opisan predloženim modelom. Ovaj nedostatak opisa prijelaza procesa NRk u I kompenziran je uglavnom preugađanjem parametara procesa NRk. Time je i manje precizan opis prvog procesa NRk. U ovom smjeru potrebno je daljnje unapređenje modela.

Treba napomenuti da je opis cjelokupnog procesa hidratacije predloženim modelom ipak zadovoljavajući. Model upotrebljuje četiri promjenjiva parametra ( $\alpha_0$ ,  $k_{NRk}$ ,  $k_I$  i  $k_k$ ) s relativno povoljnom međuovisnošću. Osjetljivost parametra i njihovu interakciju moguće je opisati vrijednošću od 0 do 1 za svaki parametar. Vrijednost blizu 1 ukazuje na nepovoljnu međuovisnost parametara tj. pre-parametrizaciju modela. Međuovisnost parametra modela je manja od 0,6 za  $k_{NRk}$  i  $k_I$ , te manja od 0,25 za  $\alpha_0$  i  $k_k$ .

Promjena parametra  $\alpha_0$  s temperaturom pri  $v/c = 0,4$ ; 0,5 i 1,0 prikazana je na **Slici 54**. Vidljivo je da s porastom temperature završetak induksijskog razdoblja se odvija pri većim dosezima hidratacije.

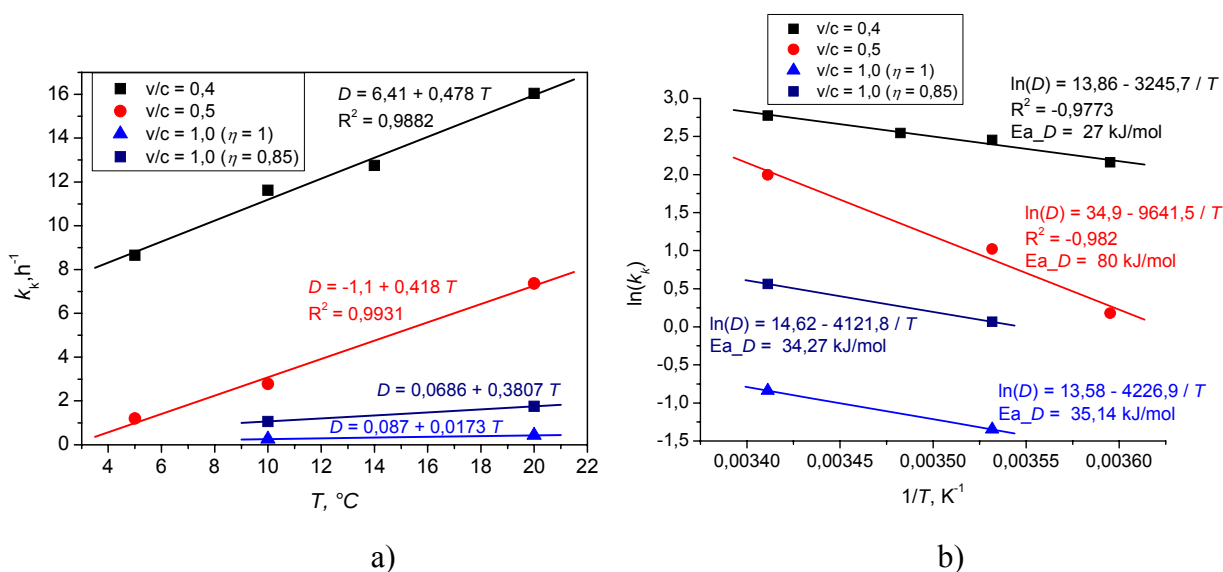


**Slika 54.** Promjena parametra  $\alpha_0$  s temperaturom pri  $v/c = 0,4$ ; 0,5 i 1,0.

Analiza konstanti brzina prijenosa tvari,  $k_k$  s temperaturom pri  $v/c = 0,4$ ; 0,5 i 1,0 prikazana je na **Slici 55**. Vidimo da je konstanta brzine difuzije veća za manje  $v/c$  omjere. Treba napomenuti da je difuzija opisana relativno prema maksimalnom dosegu hidratacije,  $\eta$ , koji ovisi o  $v/c$  omjeru, a ne kako je uobičajeno prema potpunoj hidrataciji cementa. Time je brzina procesa prijenosa tvari opisana proporcionalno dosegu hidratacije limitirajućeg reaktanta (u praktičnim uvjetima - voda) (vidi izvod kinetičkog modela u poglavlju 5.3.). Dakle, za istu vrijednost  $k_k$  i različite  $v/c$  omjere imamo srodne krivulje brzine procesa prijenosa tvari koje su samo međusobno translahirane za stanovitu vrijednost u smjeru dosega hidratacije. Smanjenjem  $v/c$  omjera brzina prijenosa tvari raste jer limitirajući reaktant relativno brže (lakše) reagira, odnosno njegov nestanak je relativno

brži te se hidratacija zaustavlja vrlo blizu stehiometrijskom doseg. Nasuprot, pri visokim  $v/c$  omjerima reakcija, uslijed slabog prijenosa tvari, se usporava i zaustavlja prilično daleko od stehiometrijskog dosega hidratacije cementa. Za veće  $v/c$  omjere za očekivati je relativno bržu difuziju kroz sloj produkata uslijed više slobodnog prostora, no istovremeno dalji doseg hidratacije uz više vode čini kompaktniji sloj produkata, a i manja je dostupnost aktivnog minerala u poli-mineralnom zrnju cementa (**Slika 8** poglavlje 2.12.). Stoga je opisom procesa prijenosa tvari prema (52) pretpostavljen isti mehanizam smanjenja efektivnog koeficijenta prijenosa tvari,  $k_k$  s napredovanjem hidratacije (vidi razvoj modela procesa prijenosa tvari u poglavlju 5.3.). Usporedbom **Slika 55 a) i b)** proizlazi da linearna ovisnost brzine prijenosa tvari o temperaturi daje bolje slaganje od Arrhenius-ove relacije. Vidljiva je i različita osjetljivost procesa prijenosa tvari pri različitim  $v/c$  omjerima.

Predloženi kinetički model treba primjeniti te dodatno vrednovati (uz detaljnije podešavanje parametara) pri predviđanju temperaturnog toka u polu-adijabatskim uvjetima. Pri tome se Fourierov opis vođenja topline, u kojem je generacijski član određen predloženim kinetičkim izrazom i ukupnom reakcijskom toplinom prema (14 u 2.13.), rješava simultano numeričkim metodama (iterativno).



**Slika 55.** Temperaturna osjetljivost konstante brzine prijenosa tvari,  $D$  pri  $v/c = 0,4; 0,5$  i  $1,0$ : **a)** linearna ovisnost; **b)** Arrhenius-ova relacija.

## 5.4. Toplinska svojstva

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 toga procesa (odvođenja topline hidratacije), potrebno je točnije poznavati i toplinska svojstva cementnog materijala (toplinsku vodljivost,  $\lambda/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  i toplinsku difuzivnost,  $a/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ).

Za određivanje toplinske vodljivosti primjenjena je eksperimentalna metoda "vruće žice" pomoću izrađenog prototip uređaja *HotWire*. Za određivanje toplinske difuzivnosti materijala uporabljena je unaprijeđena eksperimentalna metoda temeljena na praćenju temperaturnog odziva valjkastog uzorka pri nagloj promjeni temperature stijenke materijala<sup>19-22</sup> (poglavlje 5.4.2.). Obje aparature i metode vrednovane su primjenom referentnih materijala (vidi 5.4.3.).

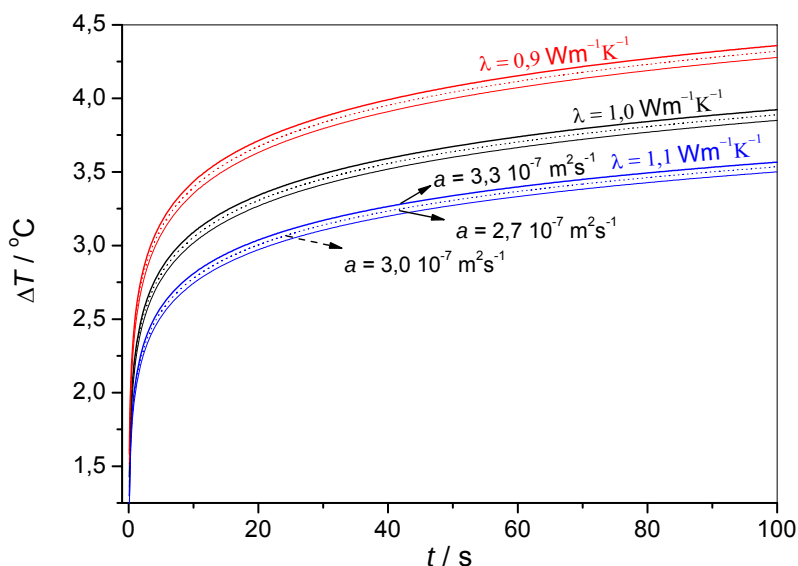
### 5.4.1. Mjerenje toplinske vodljivosti prototip uređajem *HotWire*

Za mjerenje toplinske vodljivosti materijala uporabljen je prototip *HotWire* uređaj 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. Nadalje, druge izvedbe metode vruće žice zahtijevaju točno poznavanje udaljenosti temperaturnog osjetila od grijala, što u slučaju terenske primjene gotovo i nije moguće postići.

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 malsimalnog vremena tajanja 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 istraživanih procesa korišten je MATLAB, a numerički je istražena i osjetljivost parametara modela na točnost procjene toplinske vodljivosti materijala.

Toplinska vodljivost je određena ugađanjem traženog parametra prema eksperimentalnim rezultatima na osnovu analitičkog modela vruće žice (31 u 2.19.2.2.). U model je prethodno pretpostavljena vrijednost toplinske difuzivnosti (prethodno određena neovisnom metodom 3.3.10 ili literaturna vrijednost) a eksponencijalni integral (32 u 2.19.2.2.) je izračunat nizom od

8 članova. Uporabljena je metoda optimiranja *Levenberg-Marquart* (pomoću računalnog programa **Origin Pro 7.5 SRO**). Jednostavna analiza osjetljivosti parametara modela (31), **Slika 56**, ukazuje da mjerna nesigurnost uporabljene vrijednosti toplinske difuzivnosti ima mali (gotovo neznatan) utjecaj na procjenu toplinske vodljivosti.



**Slika 56.** Analiza osjetljivosti parametara. Utjecaj  $\pm 10\%$ -tne promjene vrijednosti toplinske vodljivosti i toplinske difuzivnosti na teoretski temperaturni odziv (31).

#### 5.4.2. Unaprijeđena metoda određivanja toplinske difuzivnosti poroznih materijala

U općem djelu (2.18.) su izneseni princip mjerenja te prednosti izabrane metode određivanja toplinske difuzivnosti AC materijala. Međutim, materijali koji se ne daju oblikovati ili zahtijevaju ispitivanje pri izoliranim uvjetima (cementni i općenito porozni materijali) zahtijevaju uparabu tankog metalnog (bakarenog ili aluminijskog) cijevnog kalupa. Na točnost procjene toplinske difuzivnosti znatno utječe odstupanje između stvarnog i idealnog (skokovitog) rubnog uvjeta promjene temperature stijenke materijala. Stoga je za točnije i preciznije određivanje toplinske difuzivnosti na uzorcima koji zahtijevaju uporabu kalupa potrebno uporabiti numeričko rješenje 1D modela vođenja topline.<sup>23</sup> Takav numerički model zamjenjuje pretpostavku idealne skokovite promjene temperature stijenke (prema postojećoj metodi), sa *izmjerenom* promjenom temperature stijenke materijala.

Predložena metoda određivanja toplinske difuzivnosti poroznih materijala sastoji se od unaprijeđene eksperimentalne metode (opisane u 3.3.10.) i numeričke obrade rezultata. Razvijena numerička metoda obuhvaća iterativno rješavanje nestacionarnog modela vođenja topline (II Fourier-ov zakon) te *Levenberg-Marquardt*-ov algoritam optimiranja. Za jednostavnu numeričku obradu rezultata, te u svrhu lake dostupnosti i popularizacije metode širem krugu

mjeritelja napisan je računalni program u MATLAB-u s razvijenim grafičkim sučeljem (engl. *Graphical User Interface*) (**Slika 57**).

Ulazni podaci u takav numerički model su: tablica podataka (vektori) temperatura-vrijeme tj.  $T(r = R, t)$  i  $T(r \sim 0, t)$ , zajedno s početnim uvjetom  $T(r, t = 0) = \text{konst.}$  Kako bi se ubrzalo iterativno računanje, tablica podataka (vektori) temperatura-vrijeme su reducirani na slijedeći način. Prvo je određen točan početak pobude iz sirovih podataka sakupljenih učestalošću od 100 ms. Zatim je temperaturni zapis smanjen na oko 1000 točaka po mjernom mjestu. Rezultat numeričkog modela je procijena toplinske difuzivnosti prikazano na **Slici 30-32** u poglavlju 4.4.. Deset iteracija na tako uređenim podacima obavljenih na računalu Intel® Pentium® 4 CPU 3.00 GHz, 1 GB RAM, traje oko 40s.

#### 5.4.2.1. Izrađeno grafičko sučelje

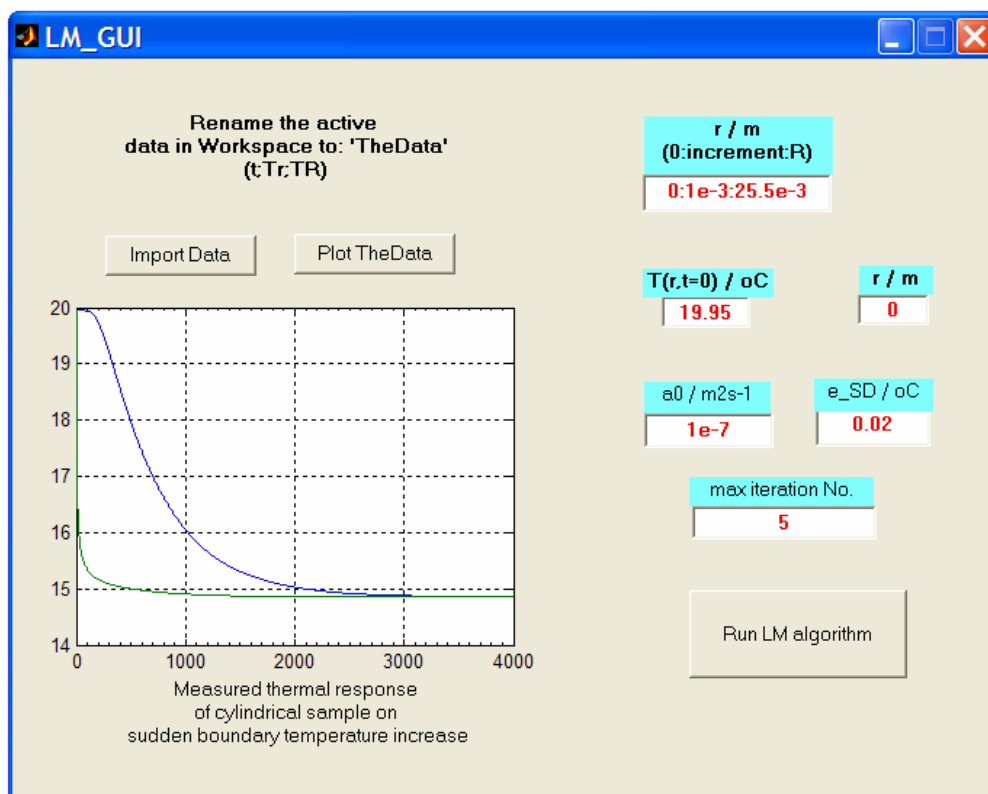
Za jednostavnu numeričku obradu rezultata, te u svrhu lake dostupnosti i popularizacije metode širem krugu mjeritelja napisan je računalni program u MATLAB-u s razvijenim grafičkim sučeljem (engl. *Graphical User Interface*) koji je pridružen javnoj domeni.

Na temelju izrađenog grafičkog sučelja i jednostavnih uputa, razvijenu numeričku metodu procjene toplinske difuzivnosti mogu koristiti i novi korisnici MATLAB-a, primjerice inženjeri i studenti, koji još nemaju dovoljno potrebnih znanja o algoritmima optimizacije i njihove primjene (programiranje računala).

Za razliku od korištenja programa preko samih programskih skripti, programi koji sadrže grafičko sučelje su mnogo jednostavniji za savladavanje i primjenu.

Na temelju izrađenog grafičkog sučelja, prikazanog na **Slici 57**, i jednostavnih uputa, razvijenu numeričku metodu procjene toplinske difuzivnosti mogu koristiti i novopečeni korisnici MATLAB-a koji nemaju nikakva znanja o programiranju računala.

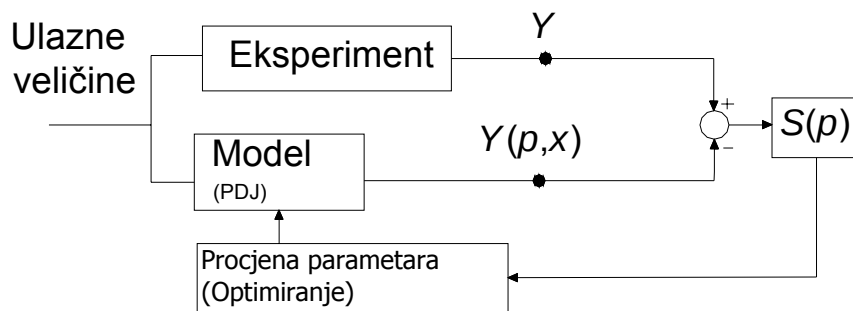
Nakon unosa i prikaza mjernih podataka sljedeći ulazni podaci koji se unose u grafičko sučelje su (poredani prema **Slici 57**): radijalna mreža  $r / \text{m}$  (određena aksijalnom početnom točkom (uvijek nula), korakom te unutarnjim polumjerom cijevi), početni uvjet  $T(r, t = 0) = T^0$ , radijalni položaj 'aksijalnog' termopara, početna pretpostavka  $a^0/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ , tolerancija za prekid iteracije  $e$  (vidi 2.18.1.2.5.) i maksimalni broj iteracija. Rezultat numeričkog modela je procijena toplinske difuzivnosti kako je prikazano na **Slici 30-32** u poglavlju 4.4..



**Slika 57.** Prikaz izrađenog grafičkog sučelja (engl. *graphical user interface*) koji omogućava jednostavnu uporabu razvijene numeričke metode procjene toplinske difuzivnosti materijala.

#### 5.4.2.2. Numerička metoda procjene toplinske difuzivnosti

Toplinska difuzivnost,  $a$  određena je metodom procjene parametara<sup>16</sup> za postavljeni model nestacionarnog prijenosa topline u beskonačnom valjkastom uzorku. Pri takvoj procjeni parametara potrebno je rješavanje parcijalnih diferencijalnih jednačbi (PDJ) numeričkim metodama. Na **Slici 58** prikazan je pojednostavljeni prikaz metodologije procjene parametara. Ulazne veličine ( $x$ ) opisuju promjenu akumulacije u procesu (materijalu). Konkretno, u slučaju procjene parametra toplinske difuzivnosti opisanom metodom veličina  $p$  je toplinska difuzivnost, a ulazna veličina je promjena temperature stijenke materijala. Ostali parametri koji definiraju proces (geometrija, ...) potpuno opisuju sam eksperiment i pripadni model. Uspoređivanjem mjerene izlazne veličine (temperature u osi valjkastog uzorka) s predviđanjem modela definira se funkcija cilja,  $S(a)$ . Traženje minimuma odstupanja provodi se metodama optimiranja.



**Slika 58.** Pojednostavljeni prikaz metodologije procjene parametara.

*Levenberg-Marquardt*-ova (LM) iterativna metoda<sup>152,153</sup> za nelinearno optimiranje je prilično stabilna, efikasna i relativno jednostavna, te ima široku primjenu. Ovaj postupak teži *Gauss*-ovoj metodi u blizini minimuma funkcije cilja, a metodi najbržeg silaska (engl *Steepest descent method*) u blizini početnih pretpostavki za iterativni postupak<sup>16,152,153</sup>.

Procjena parametara *Levenberg-Marquardt*-ovom (LM) metodom pri rješavanju prijenosa topline sastoji se od slijedećih koraka:

- Rješavanje PDJ
- Iteracijski postupak LM metode
- Kriterij zadovoljene točnosti za prekid iteracije
- Računalni dijagram toka

U daljnjem tekstu prikazani su detalji pojedinih koraka primijenjenih pri procjeni parametara postavljenog matematičkog modela (58 i 59), Slika 12 u poglavlju 2.15.2.. Za uspješan opis procesa prijenosa topline što jednostavnijim matematičkim modelom definirana je geometrija beskonačnog valjkastog uzorka, što je praktično postignuto velikim odnosom visine i polumjera valjka ( $l/r > 10$ ), a krajevi valjaka zatvoreni su izolacijskim materijalom.

Na osnovu eksperimentalnog postava pretpostavljeno je da raspodjela temperature u uzorku slijedi jednodimenzionalni model nestacionarnog prijenosa topline u beskonačnom valjkastom uzorku (za slučaj temperaturno neovisnih svojstava materijala)<sup>96</sup>:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} + \frac{q_v}{\lambda} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} T(r,t=0) &= f(r), & \text{pocetni uvjet} \\ T(r=R,t) &= g(t), & \text{rubni uvjet} \\ \frac{\partial T}{\partial r}(r=0,t) &= 0, & \text{simetrija} \end{aligned} \quad (59)$$

Za materijale u kojima se ne odvijaju kemijske reakcije ili fazne promjene, volumetrijski izraz generacije topline  $q_v$  ( $\text{Wm}^{-3}$ ) u (58) je nula. Početno, materijal ima određenu raspodjelu temperature  $T(r, t = 0) = f(r)$ . Nakon odgovarajućeg razdoblja stabilizacije temperature te bez generacije topline u materijalu se postiže uniformna temperatura  $T(r, t = 0) = T^0$ . Za rubni uvjet postavljena je mjerena promjena temperature stijenke materijala.

#### 5.4.2.2.1. Rješavanje PDJ

Pri rješavanju gore postavljenog matematičkog modela (58 i 59) toplinska difuzivnost  $a$  je poznata, a određuje se vremenski ovisna raspodjela temperatura u materijalu,  $T(r, t)$ .

#### 5.4.2.2.2. Iteracijski postupak *Levenberg-Marquardt*-ove metode

Metodom optimiranja procjenjuje se toplinska difuzivnost materijala na temelju izmjerenih temperatura u vremenu  $t_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, I$ , na položaju  $r \sim 0$  i  $r = R$ .

Traženi parametar procjenjuje se na temelju minimiziranja funkcije cilja,  $S$  (sumom kvadrata odstupanja):

$$S(a) = [\mathbf{T} - \mathbf{u}(a)]^{Tr} [\mathbf{T} - \mathbf{u}(a)] \quad (60)$$

gdje je  $\mathbf{T}$  vektor izmjerenih temperatura,  $\mathbf{u}$  vektor teorijski (numerički) procijenjenih temperatura, a indeks  $Tr$  označava transponirani vektor. Vrijednosti teorijski procijenjenih temperatura dobivene su rješavanjem PDJ (58 i 59) uz pretpostavljenu vrijednost traženih parametara.

Tako funkcija cilja, suma kvadrata odstupanja (60) drugačije napisano izgleda:

$$S(a) = [\mathbf{T} - \mathbf{u}(a)]^{Tr} [\mathbf{T} - \mathbf{u}(a)] = \sum_{i=1}^I [T_i - u_i(a)]^2 \quad (61)$$

gdje se indeks  $i$  odnosi na vrijeme  $t_i$ ,  $i = 1, \dots, I$ .

Nužan uvjet minimalizacije sume kvadrata odstupanja  $S(a)$  postiže se izjednačavanjem parcijalne derivacije  $S(a)$  (u odnosu na traženi parametar) s nulom,

$$\frac{\partial S(a)}{\partial a} = 0 \quad (62)$$

Odnosno u vektorskom prikazu,

$$\nabla S(a) = 2 \left[ -\frac{\partial \mathbf{u}^{Tr}(a)}{\partial a} \right] [\mathbf{T} - \mathbf{u}(a)] = 0 \quad (63)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}^{Tr}(a)}{\partial a} = \left[ \frac{\partial}{\partial a} \right] [T_1 T_2 \dots T_l] \quad (64)$$

Vektor osjetljivosti (*Jacobian*),  $\mathbf{J}(a)$ , se definira kao transponirani vektor (64), tj.,

$$\mathbf{J}(a) = \left[ \frac{\partial \mathbf{u}^{Tr}(a)}{\partial a} \right]^{Tr} \quad (65)$$

odnosno

$$\mathbf{J}(a) = \left[ \frac{\partial \mathbf{u}^{Tr}(a)}{\partial a} \right]^{Tr} = \begin{bmatrix} \frac{\partial T_1}{\partial a} \\ \frac{\partial T_2}{\partial a} \\ \vdots \\ \frac{\partial T_l}{\partial a} \end{bmatrix} \quad (66)$$

Elementi vektora osjetljivosti, odnosno koeficijenti osjetljivosti, definirani su kao prve derivacije teorijski procjenjenih temperatura za vrijeme  $t_i$  s obzirom na traženi parametar:

$$J_i = \frac{\partial T_i}{\partial a} \quad (67)$$

Procjena parametara je vrlo neprecizna (širok interval mjerne nesigurnosti procjene) za slučaj malih vrijednosti iznosa koeficijenta osjetljivosti  $J_i$  jer velike promjene parametara uzrokuju male promjene temperature  $u_i$ . Procjena parametara modela prijenosa topline je nepovoljno uvjetovano (engl. *ill conditioned*)<sup>16</sup>, posebice u blizini početnih pretpostavki traženih parametara, što čini poteškoće pri primjeni *Gauss*-ove metode. *Levenberg-Marquardt*-ova metoda olakšava te poteškoće primjenom sljedećeg iterativnog postupka:

$$a^{k+1} = a^k + (\mathbf{J}^k)^{Tr} [\mathbf{T} - \mathbf{u}(a^k)] \left[ (\mathbf{J}^k)^{Tr} \mathbf{J}^k + \mu^k \Omega^k \right]^{-1} \quad (68)$$

gdje je  $\mu^k$  pozitivni skalar, a  $\Omega^k$  *Levenberg-Marquardt*-ov parametar.

Ukoliko je potrebno postavljanjem izraza  $\mu^k \Omega^k$  velikim u odnosu na  $\mathbf{J}^{Tr}\mathbf{J}$  postiže se stabilno prigušenje oscilacija pri rješavanju iterativnog postupka.

#### 5.4.2.2.3. Određivanje koeficijenata osjetljivosti

Postoji nekoliko pristupa za računanje koeficijenata osjetljivosti (elemenata vektora  $\mathbf{J}(a)$ ), uključujući: analitičko rješenje, rješavanje PDJ osjetljivosti te aproksimacija konačnim razlikama<sup>16</sup>.

U ovom radu, PDJ osjetljivosti dobivena je deriviranjem originalne PDJ (58 i 59) s obzirom na traženi parametar  $a$ :

$$\frac{1}{a} \frac{\partial J_a(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 J_a(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial J_a(r, t)}{\partial r} + \frac{1}{a^2} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} \quad (69)$$

$$J_a(r, t = 0) = 0 \quad (70)$$

$$J_j(r = R, t) = 0$$

#### 5.4.2.2.4. Statistička analiza

Standardno odstupanje ugođenog temperaturnog odziva,  $SD_{fit}$  računa se iz kvadratnog odstupanja,  $S(a)$  prema:

$$SD_{fit} = \sqrt{\frac{S(a)}{N-1}} \quad (71)$$

Standardno odstupanje procjenjene toplinske difuzivnosti,  $SD_a$  određuje se iz vektora osjetljivosti  $\mathbf{J}(a)$  i poznatog standardnog odstupanja mjerenja temperaturnim osjetilom,  $SD_T$  prema:

$$SD_a = SD_T \sqrt{[\mathbf{J}^{Tr}\mathbf{J}]^{-1}} \quad (72)$$

#### 5.4.2.2.5. Kriterij zadovoljene točnosti za prekid iteracije

Iteracijski postupak LM metode se prekida nakon zadovoljenja sljedećeg kriterija:

$$SD_{fit}(a^{k+1}) < e \quad (73)$$

gdje je  $e$  tolerancija reda veličine  $SD_T$ . Ovaj kriterij proizlazi iz činjenice da je kvadratno odstupanje zadovoljavajuće malo prilikom konvergencije metode<sup>154</sup>.

#### 5.4.2.2.6. Računalni dijagram toka

Ovisno o odabiru LM parametra  $\Omega$  i obliku promjene parametra  $\mu$ , postoje razne inačice *Levenberg-Marquardt*-ove metode<sup>16</sup>. Ovdje koristimo postupak s  $\Omega$  postavljenim kao:

$$\Omega^k = (\mathbf{J}^k)^{Tr} \mathbf{J}^k \quad (74)$$

Postave se: početna procjena  $a^0$ , maksimalni broj iteracija  $k_{\max}$ ,  $k = 1$  te  $\mu^0 = 10^{-4}$ . Tada je:

**Korak 1.** Rješavanje PDJ (58 i 59) s pretpostavljenom procjenom  $a^k$  poradi dobivanja temperaturnog vektora  $\mathbf{u}(a^k) = [u_1, u_2, \dots, u_I]$ .

**Korak 2.** Računanje kvadratnog odstupanja  $S(a^k)$  prema (61).

**Korak 3.** Računanje vektora osjetljivosti  $\mathbf{J}^k$  prema (69 i 70), zatim vrijednosti  $\Omega^k$  prema (74), uporabom trenutnih vrijednosti  $a^k$ .

**Korak 4.** Rješavanje sljedećeg linearnog sustava algebarskih jednadžbi, iterativnog postupka *Levenberg-Marquardt*-ove metode:

$$\Delta a^k = (\mathbf{J}^k)^T [\mathbf{T} - \mathbf{u}(a^k)] [(\mathbf{J}^k)^T \mathbf{J}^k + \mu^k \Omega^k]^{-1} \quad (75)$$

**Korak 5.** Računanje nove procjene:

$$a^{k+1} = a^k + \Delta a^k \quad (76)$$

**Korak 6.** Rješavanje PDJ (58 i 59) s novom procjenom  $a^{k+1}$  poradi dobivanja temperaturnog vektora  $\mathbf{u}(a^{k+1})$ . Računanje kvadratnog odstupanja  $S(a^{k+1})$ , prema (61).

**Korak 7.** Ako je  $S(a^{k+1}) \geq S(a^k)$ , zamjena  $\mu^k$  s  $10\mu^k$  te povratak na **Korak 4**.

**Korak 8.** Ako je  $S(a^{k+1}) < S(a^k)$ , prihvatanje nove procjenu  $a^{k+1}$  i zamjena  $\mu^k$  s  $0.1\mu^k$ .

**Korak 9.** Prekid iterativnog postupka ukoliko je zadovoljen kriterij (73), a ako ne zamjena  $k$  sa  $k+1$  te povratak na **Korak 3**. Ako je  $k = k_{\max}$  prekinu postupak.

### 5.4.3. Vrednovanje metoda referentnim materijalima

Uređaj *HotWire* i metoda određivanja toplinske vodljivosti materijala te unaprijeđena metoda određivanja toplinske difuzivnosti vrednovana je na tri referentna materijala. Prema literaturnim navodima kao referentni materijali odabrani su glicerol, kvarcni pijesak visoke čistoće i definirane granulacije (Ottawa) te voda gelirana agar-agarom (0,7 % Agar Biolife).

Agar tvori gel oko 35°C koji se ne raspada ispod 85°C. Takav gel sliči krutini, a ima sastav vrlo blizu čiste kapljevine. Na taj način ostvaren je prijenos topline kroz agar isključivo vođenjem (bez prirodne konvekcije).

Ottawa kvarcni pijesak se sastoji od sferičnih zrnaca visoke čistoće definirane granulacije (600-850µm).

Mala temperaturna promjena uzorka je poželjna poradi smanjenja utjecaja prirodne konvekcije, radijacije i/ili razvijanje pare. S druge strane, veća temperaturna promjena poboljšava odnos signala i šuma te omogućuje preciznije mjerenje temperature. Na referentnim materijalima primjenjen je temperaturni porast (pobuda) od 5 °C, uz srednju apsolutnu temperaturu 22,5°C. Samo je na mjerenjima toplinskih svojstava glicerola pobuda smanjena na 3 °C radi smanjenja utjecaja prirodne konvekcije.

Na **Slici 30** dan je primjer rezultata procjene toplinske difuzivnosti na temelju mjerenog odziva (uzorak gelirane vode,  $2R=26\text{mm}$ ) i radijalnog modela vođenja topline prema (**58 i 59**).

Vidimo odlično slaganje ugođenog numeričkog rješenja s eksperimentalnim rezultatima ( $SD_{fit} \sim 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ °C}$ ).

Za materijale s većim vrijednostima toplinske difuzivnosti potreban je veći promjer ispitivanog valjka kako bi se povećala osjetljivost metode, tj. koeficijent osjetljivosti  $J_{ia}$  definiran s (**67**). Prema (**67 i 72**) na taj je način ostvarena bolja preciznost i točnost procjene.

Na **Slici 31** dan je primjer rezultata procjene toplinske difuzivnosti na temelju mjerenog odziva uzoraka kvarcnog pijeska Ottawa,  $2R=51\text{mm}$  i radijalnog modela vođenja topline prema (**58 i 59**).

Dobro slaganje ugođenog numeričkog rješenja s eksperimentalnim rezultatima ( $SD_{fit} \sim 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ °C}$ ) vrednuje primjenjeni model vođenja topline za opis prijenosa topline istraživanog (poroznog) materijala.

Na referentnim materijalima mjerenja su ponavljana 10 puta. Srednje vrijednosti toplinske difuzivnosti referentnih materijala i preciznost uz 95%-tnu pouzdanost su dane u **Tablici 28**. Rezultati vrednovanja uporabljene unaprijeđene metode za određivanje toplinske difuzivnosti poroznih materijala na referentnim materijalima pokazali su odstupanje od 1 %, **Tablica 27**.

Srednje vrijednosti toplinske vodljivosti referentnih materijala i preciznost uz 95%-tnu pouzdanost su dane u **Tablici 29**. Rezultati vrednovanja uporabljene metode vruće žice na referentnim materijalima pokazali su odstupanje od 3 %, **Tablica 29**.

Uočeno je dobro slaganje između dobivenih eksperimentalnih vrijednosti i izvora dostupnih podataka. Ovo slaganje vrednuje točnost i preciznost uporabljanih metoda i uređaja.

Da bi se pokazao utjecaj toplinske inercije cijevnog nosača uzorka (kalupa), uspoređeni su rezultati dobiveni primjenom mjerene i idealne skokovite promjene temperature stijenke materijala. Pretpostavka skokovite (idealne) promjene temperature stijenke materijala rezultira sustavnom pogreškom od 7,5 (2R = 51 mm, *Ottawa* pijesak) i 9,4 % (2R = 26 mm, Agar gel) nižom procjenom toplinske difuzivnosti.

#### **5.4.4. Hidratacija AC**

Sa svrhom istraživanja toplinskih svojstva tijekom hidratacije AC prilikom nastajanja produkata različite morfologije i strukture osmišljen je eksperimentalnim program prikazan u **Tablici 24** u poglavlju **3.2.2.**. Istraživani su uzorci AC pripremljeni s  $v/c = 0,3$  i  $0,4$ , a rezultati su prikazani u **Tablici 30** u poglavlju **4.4.2.**.

##### **5.4.4.1. XRD**

Sastav produkata hidratacije uzoraka hidratiziranih prema planu eksperimenta (**Tablica 24**) potvrdili su očekivani sastav produkata hidratacije prema literaturi<sup>4-7</sup>. Rezultati rendgenske difrakcijske analize prikazani su na **Slici 18** poglavlja **4.**. Glavni produkt hidratacije uzorka **15CTmax** i **15C30h** je  $CAH_{10}$  s tragovima  $C_2AH_8$  i  $AH_3$ . Sastav produkata hidratacije uzoraka **30CTmax** i **30C30h** je uglavnom  $C_2AH_8$  i  $AH_3$  s tragovima  $CAH_{10}$  i  $C_3AH_6$ . Transformirani uzorci pokazuju  $C_3AH_6$  i  $AH_3$  kao jedine produkte hidratacije. Difrakcijski maksimum metastabilnih produkata hidratacije su vrlo široki, pokazujući na njihovu slabu kristaliničnost, dok stabilni produkti pokazuju dobru kristaliničnost.

##### **5.4.4.2. Mjerenje toplinskih svojstava**

Kako je već navedeno u planu eksperimenta (**3.2.2.**) mjerenja su provedena nakon i tijekom razdoblja zadovoljavajuće konstantne brzine hidratacije (kontrolirano mjerenjem temperature). Tijekom razdoblja indukcije 1,5 – 2,5 h od trenutka dodatka vode te nakon 30 h kada je glavna reakcija završila, brzina hidratacije je konstantno vrlo mala s iznosom generacije topline oko  $1 \text{ Jh}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (vidi **Slike 26-29** poglavlja **4.3.**)<sup>9</sup>. Time je omogućen konstantni iznos generacije topline u (**73**) i stabilizacija temperature prije pobude dinamičkog mjerenja.

Mjerenja toplinske difuzivnosti tijekom razdoblja vrlo male brzine hidratacije provedena su na uzorcima radijusa 51 mm.

#### 5.4.4.2.1. Toplinska difuzivnost

Na **Slici 32 (4.4.2.)** dan je primjer rezultata procjene toplinske difuzivnosti na temelju mjerenog odziva (uzorak **15C30h**  $v/c = 0,4$ ) i radijalnog modela vođenja topline prema (**73 i 74**). Dobro slaganje ugođenog numeričkog rješenja s eksperimentalnim rezultatima ( $SD_{fit} \sim 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) vrednuje primjenjeni model vođenja topline za opis prijenosa topline istraživanog (mokrog i poroznog) materijala. Rezultati istraživanja toplinske difuzivnosti su dani u **Tablici 30 (4.4.2.)**. Vrijednosti toplinske difuzivnosti za cementnu pastu tijekom indukcijskog razdoblja (uzorak Pasta) uz  $v/c = 0,3$  je 11 % viša od  $v/c = 0,4$ . Utjecaj sastava hidratiziranog materijala je slijedeći. Uzorci koji sadrže uglavnom  $\text{CAH}_{10}$  kao produkt hidratacije (**15C30h**,  $v/c = 0,3$  and  $0,4$ ) imaju najniže vrijednosti toplinske difuzivnosti, čak niže od cementne paste tijekom indukcijskog razdoblja. Transformirani materijal (**Konv70C**) ima najviše vrijednosti toplinske difuzivnosti (14,5 % više u odnosu na cementnu pastu tijekom razdoblja indukcije).

Usporedbom s dostupnim podacima na brzoočvršćavajućem PC, vrijedi napomenuti da su **Hansen i sur.**<sup>20</sup> zabilježili porast  $\alpha$  tijekom hidratacije ( $v/c = 0,5$  pri  $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) od  $2.36 \cdot 10^{-7}$  do  $2.92 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , što je konzistentno (niža vrijednost za veći  $v/c$ ) s dobivenim podacima u ovom radu.

#### 5.4.4.2.2. Toplinska vodljivost

Na **Slici 33 i 34 (4.2.2.)** dan je primjer rezultata procjene toplinske vodljivosti na temelju mjerenog odziva (uzorak **Konv70C**  $v/c = 0,4$ ) i radijalnog modela vođenja topline prema (**73 i 74**).

Dobro slaganje ugođenog numeričkog rješenja s eksperimentalnim rezultatima ( $SD_{fit} \sim 1.9 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) vrednuje primjenjeni model vođenja topline za opis prijenosa topline istraživanog (mokrog i poroznog) materijala. Rezultati istraživanja  $\lambda$  su dani u **Tablici 30 (4.4.2.)**.

Vrijednosti toplinske vodljivosti uzorka **Pasta** pri  $v/c = 0,3$  je 8 % viša u odnosu na  $v/c = 0,4$ . Cementna pasta tijekom indukcijskog razdoblja (i uzorak **15C30h**  $v/c = 0,3$ ) ima najvišu toplinsku vodljivost, a transformirani materijal ima oko 1 % (2%) nižu vrijednost za  $v/c = 0,3$  (0,4).

Dobivene vrijednosti u dobrom su slaganju s dostupnim literaturnim podacima za PC: prema **Bentz-u**<sup>105</sup>  $\lambda(v/c=0,4) = 0.97 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  odnosno  $\lambda(v/c=0,3) = 0.99 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , te posebice prema **Mounanga i sur.**<sup>103</sup>  $\lambda(v/c=0,348) = 1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

**Hansen i sur.**<sup>20</sup> su dobili pad toplinske vodljivosti tijekom hidratacije ( $0.88 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  -  $0.78 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , vidi **Tablicu 17** u **2.16.2.**) dok su **Mounanga i sur.**<sup>103</sup> dobili porast.

Prema Hashin-Shtrickman (HS) modelu<sup>103,105,118</sup> granice toplinske vodljivosti dvokomponentnog kompozita računaju se prema (**27** u **2.16.2.1.**).

$$\lambda_d = \lambda_H + \frac{\varphi_{AC}}{\frac{1}{\lambda_{AC} - \lambda_H} + \frac{\varphi_H}{3\lambda_H}} \quad (77)$$

$$\lambda_g = \lambda_{AC} + \frac{\varphi_H}{\frac{1}{\lambda_H - \lambda_{AC}} + \frac{\varphi_{AC}}{3\lambda_{AC}}} \quad (78)$$

gdje je  $\varphi_H$  volumni udio vode,  $\varphi_{AC} = 1 - \varphi_H$  volumni udio cementne komponente,  $\lambda_H$  je toplinska vodljivost vode<sup>129</sup> a  $\lambda_{AC}$  cementne komponente.

Toplinsku vodljivost cementa kao jedne komponente moguće je procijeniti prema HS modelu i eksperimentalnih rezultata pri različitim omjerima komponenata<sup>105</sup>. Vrijednost toplinske vodljivosti AC komponente,  $\lambda_{AC} = 1.55 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  određena je na način da HS granice (najbolje) obuhvaćaju eksperimentalne rezultate dobivene na uzorcima **Pasta** pri  $v/c = 0,3$  i  $0,4$ .

Ovako određen parametar HS modela,  $\lambda_{AC}$  omogućuje predviđanja toplinske vodljivosti kompozita cementne paste (tijekom indukcijskog razdoblja) s različitim volumnim udjelima vode.

#### 5.4.4.2.3. Toplinski kapacitet

Rezultati toplinskog kapaciteta prikazani u **Tablici 30** (**4.4.2.**) dobiveni su mjerenjem gustoće, toplinske vodljivosti i difuzivnosti prema (**22** u **2.16.**). Mjerna nesigurnost određivanja toplinskog kapaciteta procijenjena je (prostiranje mjerne nesigurnosti)<sup>156</sup> oko 4 % s 95 %-tnom pouzdanošću.

Toplinski kapacitet cementne paste tijekom indukcijskog razdoblja je predviđen modelom smjese (**24**):

$$c_p(\text{Pasta}) = c_p(\text{H}) m(\text{H}) + c_p(\text{AC}) m(\text{AC}) \quad (79)$$

gdje su  $m(\text{H})$  i  $m(\text{AC})$  maseni udjeli vode i cementa u cementnoj pasti. Toplinski kapacitet vode je poznati<sup>129</sup> ( $4,184 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pri  $20^\circ\text{C}$ ). Toplinski kapacitet AC procijenjen je na osnovi

literaturne<sup>30</sup> vrijednosti za mineral CA. Primjenom (79) predviđeni toplinski kapacitet cementne paste tijekom induksijskog razdoblja iznosi  $c_p(v/c=0,4) = 1,75 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  odnosno  $(v/c=0,3) = 1,56 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Usporedbom ovih predviđanja s eksperimentalnim vrijednostima u **Tablici 30 (4.4.2.)** dobivamo odstupanje od 3,8 % ( $v/c=0,4$ ) i 2,8 % ( $v/c=0,3$ ) koje je unutar mjerne nesigurnosti određivanja toplinskog kapaciteta. Time je potvrđena primjenjivost ovog modela (toplinskog kapaciteta smjese) za predviđanje toplinskog kapaciteta cementne paste tijekom induksijskog razdoblja.

Rezultati na hidratiziranim uzorcima dobivenih hidratacijom pri 15 °C pokazuju nešto veću vrijednost toplinskog kapaciteta (ispod preciznosti određivanja, tj. < 4 % ) u odnosu na induksijsko razdoblje. Hidratacijom pri 30 °C dobiveni materijal ima 7 % ( $v/c=0,4$ ) odnosno 8 % ( $v/c=0,3$ ) niži toplinski kapacitet od paste tijekom induksijskog razdoblja. Potpuno transformirani materijal ima 15 % niži toplinski kapacitet od paste tijekom induksijskog razdoblja. Ovi interesantni rezultati ukazuju na relativno visoki toplinski kapacitet produkata hidratacije pri 15 °C ( $\text{CAH}_{10}$ ). Treba naglasiti da  $\text{CAH}_{10}$  sadrži 6 molekula voda i ima slabo kristaliničnu strukturu. Anomalno visoki toplinski kapacitet vode objašnjava se energijom potrebnom za savijanje i lomljenje (savladavanje) vodikovih veza. Stoga hidratacijom pri viši temperaturama dolazi do izraženog smanjenja toplinskog kapaciteta uslijed sve više kemijski i fizikalno vezane vode u produktima hidratacije. Produkti hidratacije nastali pri višim temperaturama sadrže više kristalne vode ( $\text{OH}^-$ ) ( $\text{CAH}_{10}$  4 kristalne vode,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  – 5, a  $\text{C}_3\text{AH}_6$  – 6) a manje molekula vode ( $\text{CAH}_{10}$  6 molekula vode,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  – 3, a  $\text{C}_3\text{AH}_6$  – 0). Nadalje, doseg hidratacije je veći pri višim temperaturama hidratacije zbog manje stehiometrijski potrebne vode za reakcije pri višim temperaturama (prema reakciji (1, poglavlje 2.2.)  $v/\text{CA}_{\text{tot}} = 1,1385$ , prema (2)  $v/\text{CA}_{\text{tot}} = 0,6262$ , prema (3)  $v/\text{CA}_{\text{tot}} = 0,4557$ )<sup>6,31,155</sup>.

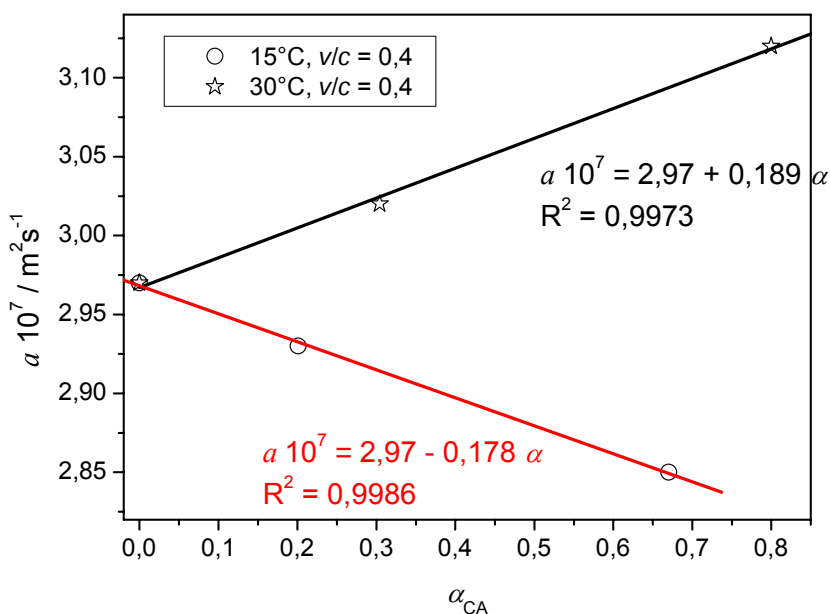
#### 5.4.4.3. Razvoj toplinskih svojstava napredovanjem hidratacije

Tijekom vremena, uslijed hidratacije cementa, dolazi do kontinuirane promjene faznog sastava materijala (sastav i udio komponenti, vidi 5.1.1.). U početnom trenutku, u sustavu se nalaze cement i voda, a kasnije, smanjuje se udio vode i cementa, a raste udio produkata hidratacije te unutarnje poroznosti (uslijed kemijskog skupljanja vidi 2.4. **Kemijsko skupljanje**).

Mjerenje razvoja toplinskih svojstava ( $\alpha$ ,  $\lambda$ ) napredovanjem hidratacije je izazovno, posebice za AC, uslijed utjecaja brze topline hidratacije koja je i temperaturno aktivirana. Tako je npr. temperaturni odziv vruće žice posljedica oslobođene topline i u grijaćoj žici i materijalu uslijed reakcije hidratacije.

Primjena jednostavnih aditivnih korekcija (oduzimanje temperaturnog porasta uslijed topline hidratacije od temperature žice) može rezultirati velikom pogreškom zbog promjene temperaturnog polja uslijed temperaturne osjetljivosti reakcija hidratacije. Da bi se smanjio taj utjecaj, temperaturni gradijenti uzrokovani hidratacijom i zagrijavanjem žice trebaju biti što niži. Iako je uloženo puno truda u ovome radu za određivanje toplinske vodljivosti u razdoblju maksimalne (konstantne) brzine hidratacije, trenutni postav prototip uređaja *HotWire* nije polučio zadovoljavajućim rezultatima. Međutim, određivanje toplinske difuzivnosti u razdoblju maksimalne (konstantne) brzine hidratacije je uspješno ostvareno odgovarajućom preinakom. Za smanjenje utjecaja temperaturne osjetljivosti reakcija hidratacije uporabljeni su uzorci manjih dimenzija,  $2R = 26$  mm, te manja temperaturna pobuda,  $\Delta T \sim 3$  °C. Rezultati dobiveni grijanjem i hlađenjem uzorka su unutar preciznosti mjernja. To potvrđuje da se generacija topline tijekom maksimalne brzine hidratacije nije značajno promijenila uslijed temperaturne osjetljivosti reakcija hidratacije.

U svrhu istraživanja relativne promjene toplinske difuzivnosti napredovanjem hidratacije eksperimentalni rezultati **Tablici 30 (4.4.2.)** su prikazani grafički u ovisnosti o doseg hidratacije, **Slika 59**. Doseg hidratacije je parametar stanja kojim se najbolje opisuje razvoj svojstava cementnih materijala<sup>104</sup>.



**Slika 59.** Promjena toplinske difuzivnosti sa dosegom hidratacije.

Doseg hidratacije pri maksimalnoj brzini hidratacije je određen na temelju kalorimetrijskih rezultata (**Slike 26-29** u **4.3.**) te iz publiciranog rada<sup>9</sup>. Iz **Slike 29** u poglavlju **4.3.** slijedi da je do glavnog maksimuma brzine hidratacije (pri  $T = 14$  °C,  $v/c=0,4$ ) oslobođeno 30 % topline oslobođene nakon 30 h hidratacije.

Nadalje, do glavnog maksimuma brzine hidratacije pri  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $v/c=0,4$ ), vidi publicirani rad<sup>9</sup>, oslobođeno je 35 % topline oslobođene nakon 30 h hidratacije. Doseg hidratacije nakon 30 h je procijenjen na osnovi rezultata izreagiralog CA (vidi **Tablicu 25** u **5.1.3.**).

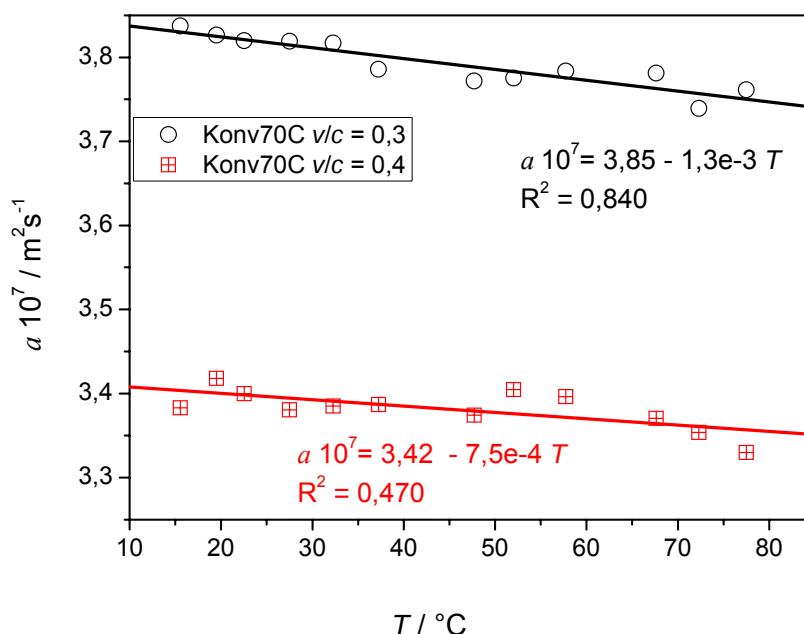
**Slika 59** prikazuje linearnu promjenu toplinske difuzivnosti s dosegom hidratacije. Tijekom hidratacije pri  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  toplinska difuzivnost raste linearno s dosegom hidratacije (4 % unutar 30 h), a pri  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  toplinska difuzivnost linearno opada (5 % unutar 30 h).

#### 5.4.4.4. Utjecaj temperature na toplinska svojstva hidratiziranog materijala

##### 5.4.4.4.1. Toplinska difuzivnost

Količina vode je glavni čimbenik koji određuje toplinska svojstva cementnih (i općenito poroznih) materijala<sup>108</sup>. Stoga je pri istraživanju utjecaja temperature na toplinska svojstva količina vode održavana konstantnim. Bilo kakav prijenos mase u okolinu valjka je onemogućen njegovim hermetičkim zatvaranjem, a dodatno je provjeren vaganjem prije i poslije ispitivanja.

Utjecaj temperature na toplinsku difuzivnost AC materijala je istražen na transformiranom uzorku **Konv70C**  $v/c = 0,3$  i  $0,4$  u temperaturnom području  $13\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Promjena temperature uzorka (pobuda) (**vidi 3.4.1.**) je  $\Delta T \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Rezultati na **Slici 60** su prikazani za srednju temperaturnu promjenu pri pojedinom ispitivanju. Rezultati brojnih ispitivanja (tri ponavljane serije) pokazuju za  $v/c = 0,4$  granično opadanje toplinske difuzivnost s temperaturom.



**Slika 60.** Utjecaj temperature na toplinsku difuzivnost za uzorak **Konv70C**;  $v/c = 0,4$  i  $0,3$ .

Usprkos rasipanju podataka za  $v/c = 0,3$  utvrđen je dobro definiran linearni trend s korelacijskim koeficijentom  $R^2 = 0.840$ . Ukupna promjena unutar ispitivanog temperaturnog područja iznosi 1,3 % za  $v/c = 0,4$  te 2 % za  $v/c = 0,3$  što je reda veličine ponovljivosti mjerenja ( $\pm 0,7$  % uz 95% pouzdanost). Linearna regresija vidljivo lošijeg trenda pri  $v/c = 0,4$  je rezultirala korelacijskim koeficijentom  $R^2 = 0.470$ .

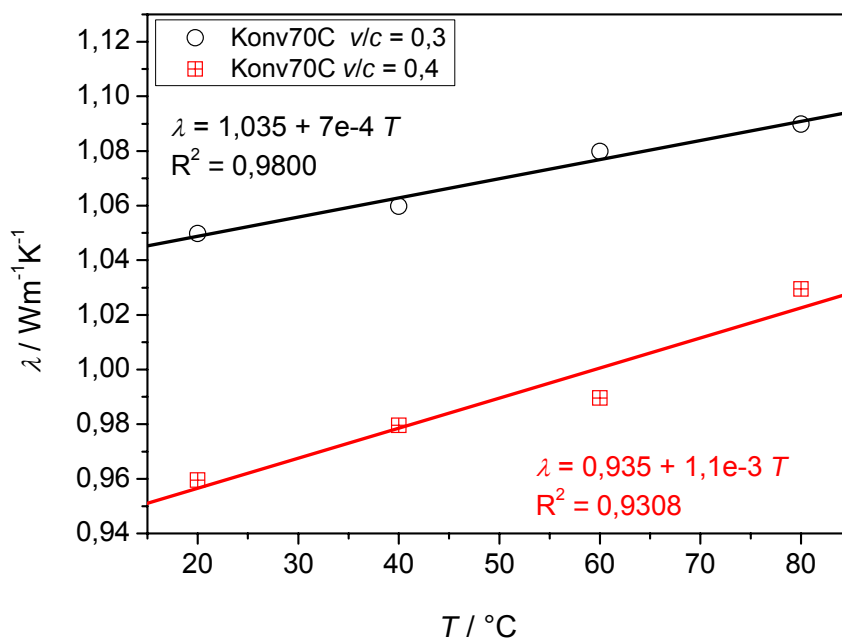
Za čiste cementne paste (bez drugih dodataka) **Espinoza-Paredes**<sup>119</sup> su dobili pad  $\alpha$  od 2 - 6 % unutar temperaturnog područja 25 – 80 °C.

#### 5.4.4.4.2. Toplinska vodljivost

Utjecaj temperature na toplinsku vodljivost AC materijala je istražen na transformiranom uzorku **Konv70C**  $v/c = 0,3$  i  $0,4$  u temperaturnom području 20-80 °C. Ponovo, količina vode u uzorku je održavana konstantnom (provjereno vaganjem prije i poslije ispitivanja).

Unutar ispitanog temperaturnog područja (20-80 °C) rezultati na **Slici 61** pokazuju 5,5 %-tni porast toplinske vodljivosti za  $v/c = 0,3$  te 4% za  $v/c = 0,4$ . Ovi rezultati se slažu s rezultatima **Espinoza-Paredes**<sup>119</sup> koji su za čiste cementne paste (bez drugih dodataka) dobili porast toplinske vodljivosti od 3 - 5 % unutar temperaturnog područja 25 – 80 °C.

Iz **Slike 61** vidljivo je lagano izraženiji utjecaj temperature za  $v/c = 0,4$  u odnosu na  $v/c = 0,3$ .



**Slika 62.** Utjecaj temperature na toplinsku vodljivost za uzorak **Konv70C**;  $v/c = 0,4$  i  $0,3$ .

#### 5.4.4.3. Toplinski kapacitet

Povezivanjem rezultata o temperaturnoj ovisnosti toplinske difuzivnosti i toplinske vodljivosti prema (22) slijedi porast toplinskog kapaciteta od 7,5 % za  $v/c = 0,3$  te 5,3 % za  $v/c = 0,4$ . Ovaj rezultat porasta toplinskog kapaciteta s temperaturom je očekivan i u dobrom slaganju s literaturnim podacima sličnih hidratiziranih materijala<sup>119,30</sup>. Za čiste cementne paste (bez drugih dodataka) **Espinoza-Paredes**<sup>119</sup> su dobili porast toplinskog kapaciteta od 2 – 6 % unutar temperaturnog područja 25 – 80 °C. Zanimljivo je napomenuti da se dobiveni manji porast toplinskog kapaciteta za veći sadržaj vode ( $v/c = 0,4$ ) slaže s činjenicom pada toplinskog kapaciteta vode s temperaturom<sup>129</sup>.

## 6. ZAKLJUČCI

Temperatura materijala tijekom hidratacije aluminatnog cementa (AC) ključan je parametar koji određuje strukturu i morfologiju produkata hidratacije, a time i svojstva ugrađenog materijala. U početnom razdoblju hidratacije pri temperaturi nižoj od 30 °C nastaju metastabilni slojeviti hidrati koji pri povišenoj temperaturi i vlažnosti prelaze u stabilne kubične produkte. Tom naknadnom transformacijom povećava se poroznost materijala, te slabi čvrstoća i trajnost materijala pripravljenog od AC. Stoga je u primjeni predviđanje napredovanja hidratacije i razvoja strukture cementnog materijala potrebno za planiranje izvedbe i njegovanja u ranom razdoblju hidratacije kako bi se postigla bolja trajnost i sigurna uporaba ugrađenog materijala. Rezultati istraživanja hidratacije AC podijeljeni su u četiri glavna potpoglavlja prema odgovarajućim zadanim ciljevima navedenim u **Uvodu**.

### 6.1. Stehiometrijski model hidratacije AC

Predložen je pojednostavljeni stehiometrijski model ranog razdoblja hidratacije temeljen na stehiometriji reakcija hidratacije glavnih minerala CA,  $C_{12}A_7$  i  $C_4AF$ .

Predloženi model vrednovan je za hidrataciju pri temperaturi nižoj od 20 °C usporedbom dosega hidratacije određenog mjerenjem kemijske vezane vode s rezultatima određivanja udjela proreagiranih aktivnih minerala metodom kvantitativne rendgenske difrakcijske analize (QXRD). Nadalje predloženi model vrednovan je i usporedbom eksperimentalnih toplina hidratacija s računskim toplotama hidratacije čistih minerala. Kod pojednostavljenog modela koji uzima u obzir samo reakciju glavnog minerala CA uočeno je slaganje od  $\pm 3,5$  % koje je unutar zbirne mjerne nesigurnosti eksperimentalnih metoda. Veće odstupanje (unutar 5 %) složenijeg modela, koji uzima u obzir odvijanje više istodobnih reakcija, može se pripisati većem broju potrebnih parametara.

#### 6.1.1. Prijedlog daljnjih istraživanja

U daljnjem radu treba primijeniti predloženu metodologiju i u slučaju odvijanja svih triju reakcija hidratacija CA, dakle i pri višim temperaturama,  $T > 20$  °C, **(1-6)**), te uzeti u obzir hidrataciju  $C_{12}A_7$  i  $C_4AF$ . U takvom modelu simultanih reakcija treba odrediti niz parametara promjenjivih udjela pojedinih reakcija s napredovanjem hidratacije. Preporuča se više istraživanja u ovom području poradi dobivanja preciznijih vrijednosti potrebnih parametara.

Na temelju predloženog stehiometrijskog modela moguće je dalje opisati razvoj sastava i strukture tijekom hidratacije, tj. predvidjeti razvoj volumnih udjela produkata hidratacije, slobodne vode, neizreagiralog cementa i kemijskog skupljanja u ovisnosti o doseg hidratacije. Za daljnje vrednovanje modela razvoja sastava AC paste tijekom hidratacije potrebno je mjeriti promjene volumnih udjela napredovanjem hidratacije: kemijskog skupljanja, čvrste faze i aktivnih cementnih minerala.

## 6.2. Model strukturnih transformacija tijekom dehidratacije $C_2AH_8$

Detaljno je opisana dehidratacija produkta aluminatnog cementa  $[Ca_2Al(OH)_6]^+ [Al(OH)_4 3H_2O]^-$  ( $C_2AH_8$  prema cementnoj notaciji) koji pripada klasi anionskih glina (engl. Layered Double Hydroxide), spojeva koji se u svjetskoj znanosti intenzivno istražuju. Predloženi model strukturnih transformacija tijekom otpuštanja strukturno različite vrste vezane vode eksperimentalno je potvrđen primijenjenim metodama. Strukturni model objašnjava i potvrđuje nastajanje spoja  $C_2AH_4$  čije je postojanje u literaturi bilo upitno, a u radu je riješena i literaturna dvojba o tetraedarskoj koordinaciji aluminija u međuslojevima spoja. Strukturne transformacije su objašnjene otpuštanjem međuslojne vode na nižim temperaturama, te spajanjem međuslojnog tetraedarskog aniona s osnovnim oktaedarskim slojem. Predloženi strukturni model procesa spajanja međusloja s osnovnim slojem objašnjava eksperimentalno utvrđen gubitak jedne molekule vode, daljnje smanjenje međuslojnog razmaka i kvalitativne promjene FT-IR spektra. Pri višim temperaturama dolazi do raspada kristalne strukture da bi kristalizirao u  $C_3A$  i  $C_{12}A_7$  pri 885 °C.

Ovi znanstveni rezultati doprinose boljoj interpretaciji kvalitativne i kvantitativne analize produkata hidratacije aluminatnog cementa (NMR, TG/DTA) i boljem razumijevanju procesa transformacije te odnosa strukture i svojstva AC materijala.

## 6.3. Utjecaj temperature i vodocementnog omjera na kinetiku hidratacije

Rezultati mjerenja topline hidratacije AC mikro-kalorimetrom i količine kemijski vezane vode u produktima hidratacije osnova su za kinetičku analizu procesa hidratacije. Na temelju analize niza kvazi- izotermnih kalorimetrijskih mjerenja izdvojeni su sljedeći važniji zaključci.

- a) **Početno razdoblje hidratacije:** Toplina oslobođena doticajem cementa i vode (kvašenje i otapanje) je znatno manja, a razdoblje indukcije izraženije je u usporedbi s portland cementom (PC).
- b) **Toplina oslobođena brzim očvršćavanjem:** Najveća generacija topline pri očvršćavanju AC nastupa već oko 3 h nakon početka vezivanja, a iznosi 28 – 55 J(h g)<sup>-1</sup> AC. U usporedbi s PC to je oko 6 puta veća specifična generacija topline.

- c) **Važnost vode kao ograničavajućeg reaktanta:** Porastom  $v/c$  omjera povećava se doseg reakcije hidratacije pa time i hidratacijom ukupno oslobođena toplina, daleko izraženije nego za PC. Takav utjecaj  $v/c$  omjera na tijek hidratacije AC objašnjen je činjenicom da je ograničavajući reaktant slobodna (nevezana) voda, koja nestaje kemijskim reakcijama hidratacije. U kasnijem razdoblju padajuće brzine hidratacije otežani prijenos tvari (difuzija vode kroz sloj produkata hidratacije) gotovo zaustavlja sve daljnje reakcije. Za potpunu hidrataciju prema stehiometriji kemijske reakcije glavno hidratno aktivnog minerala ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) pri  $T < 20^\circ\text{C}$ , AC ima puno veću potrebu za vodom,  $(v/c_{\text{tot}})_{\text{AC}} = 0,715$ , u odnosu na PC  $(v/c_{\text{tot}})_{\text{PC}} = 0,38$ . Veliki utjecaj  $v/c$  omjera na ukupno oslobođenu toplinu AC i vezanu vodu, pokazuje važnost vode kao ograničavajućeg reaktanta koji uslijed potrošnje rano usporava reakciju hidratacije.

Kvazi-izotermna kinetika hidratacije nakon razdoblja indukcije uspješno je opisana predloženim kinetičkim modelom u obliku sume otpora triju izdvojenih procesa. Porastom temperature od 5 do  $20^\circ\text{C}$  proces nukleacije i rasta kristala i/ili prijenosa tvari (NRk) se usporava, kemijska reakcija (I) cementa i vode (opisana bimolekularnim kinetičkim izrazom) se ubrzava prema Arrhenius-ovom zakonu ( $E_a \sim 43 \text{ kJ/mol}$ ), a proces prijenosa tvari (k) linearno ubrzava.

### 6.3.1. Prijedlog daljnjih istraživanja

Predloženi kinetički model treba primjeniti te dodatno vrednovati (uz detaljnije podešavanje parametara) pri predviđanju razvoja temperature materijala u polu-adijabatskim uvjetima. Pri tome se Fourieorov opis vođenja topline, u kojem je generacijski član određen predloženim kinetičkim izrazom i ukupnom reakcijskom toplinom prema (14 u 2.13.), rješava numeričkim metodama (iterativno).

### 6.4. Toplinska svojstva pripravljenog materijala tijekom hidratacije

Toplinska svojstva materijala na osnovi AC manje su istraživana, no posebice su interesantna radi velike brzine generacije topline uslijed brze hidratacije AC i mogućeg nastanka velikih gradijenata temperature u materijalu. Za točniji opis procesa hidratacije potrebno je bolje poznavati i promjenu toplinskih svojstava cementnog materijala tijekom hidratacije. Potrebni podaci nisu publicirani u literaturi, te su stoga istražena toplinska svojstva AC tijekom hidratacije u slučajevima nastanka produkata različite morfologije i strukture. Nadalje, istražen je utjecaj temperature na toplinska svojstva materijala. Istražena je i primjena modela toplinske vodljivosti i toplinskog kapaciteta kompozita za opis toplinskih svojstava cementne paste.

Za istraživanje toplinske difuzivnosti pripravljenog materijala uporabljena je unaprijedena metoda određivanja toplinske difuzivnosti poroznih materijala (**vidi dalje 6.4.1.**). Rezultati vrednovanja unaprijedene metode za određivanje toplinske difuzivnosti poroznih materijala na referentnim materijalima pokazali su odstupanje od 1 % te preciznost od 0,7%. Toplinska vodljivost AC materijala određena je uporabom prototip uređaja *HotWire* koji je na referentnim materijalima pokazao odstupanje od 3 % te preciznost od 0,7 %.

Na temelju rezultata izdvojeni su sljedeći važniji zaključci.

- a) **Početna toplinska svojstva materijala:** tijekom razdoblja indukcije toplinska difuzivnost i toplinska vodljivost paste AC pripravljene uz vodo-cementni omjer,  $v/c = 0,3$  je 11 %, odnosno 8 % veća od materijala pripravljenog s  $v/c = 0,4$ .
- b) **Ovisnost toplinskih svojstava materijala ( $v/c = 0,4$ ) o doseg hidratacije:** tijekom hidratacije pri 15 °C toplinska difuzivnost raste linearno s dosegom hidratacije (4 % unutar 30 h), a pri 30 °C toplinska difuzivnost linearno opada (5 % unutar 30 h). Transformirani materijal ima najviše vrijednosti toplinske difuzivnosti (14,5 % više u odnosu na cementnu pastu tijekom razdoblja indukcije).
- c) **Temperaturna ovisnost toplinskih svojstava materijala:** rezultati istraživanja temperaturne ovisnosti (20 – 80 °C) na transformiranom materijalu pokazuju 5,5 % ( $v/c = 0,3$ ) i 4 % ( $v/c = 0,4$ ) porasta toplinske vodljivosti. Toplinska difuzivnost opada 2 % ( $v/c = 0,3$ ) i 1.3 % ( $v/c = 0,4$ ) u temperaturnom području 20 – 80 °C.
- d) **Opis svojstava kompozita:** Uspješno je primjenjen Hashin-Shtrickman-ov model za opis toplinske vodljivosti cementne paste (tijekom indukcijskog razdoblja) s različitim udjelima vode. Uočeno je dobro slaganje izračunatog toplinskog kapaciteta cementne paste tijekom indukcijskog razdoblja s eksperimentalnim vrijednostima: pogreška od 3,8 % ( $v/c=0,4$ ) i 2,8 % ( $v/c=0,3$ ) unutar je mjerne nesigurnosti određivanja toplinskog kapaciteta.

#### **6.4.1. Unaprijedena metoda određivanja toplinske difuzivnosti poroznih materijala**

Za određivanje toplinske difuzivnosti istraživanih cementnih materijala uporabljena je i unaprijedena postojeća eksperimentalna metoda temeljena na praćenju temperaturnog odziva valjkastog uzorka pri nagloj promjeni temperature stijenke materijala. Za točnije i preciznije određivanje toplinske difuzivnosti na uzorcima koji zahtijevaju uporabu kalupa predložena je uporaba numeričkog rješenja jednodimenzionalnog (1D) modela vođenja topline. Takav numerički model zamjenjuje pretpostavku idealne skokovite promjene temperature stijenke (prema postojećoj metodi), sa *izmjerenom* naglom promjenom temperature stijenke materijala.

Predložena metoda određivanja toplinske difuzivnosti poroznih materijala sastoji se od unaprijedene eksperimentalne metode i numeričke obrade rezultata. Razvijena numerička metoda obuhvaća iterativno rješavanje nestacionarnog modela vođenja topline (parcijalna diferencijalna jednačba, II Fourier-ov zakon) s *Levenberg-Marquardt*-ovim algoritmom optimiranja. Za jednostavnu numeričku obradu rezultata, te u svrhu lake dostupnosti i popularizacije metode širem krugu mjeritelja napisan je računalni program u MATLAB-u s razvijenim grafičkim sučeljem (engl. *Graphical User Interface*) koji je pridružen javnoj domeni. Na temelju izrađenog grafičkog sučelja i jednostavnih uputa, razvijenu numeričku metodu procjene toplinske difuzivnosti mogu koristiti i novi korisnici MATLAB-a, primjerice inženjeri i studenti, koji još nemaju dovoljno potrebnih znanja o algoritmima optimizacije i njihove primjene (programiranje računala).

## 7. LITERATURA

1. N. Ukrainczyk, V. Ukrainczyk, A Neural Network Method for Analyzing Concrete Durability, *Magazine of Concrete Research* **60** (7) (2008) 475-486.
2. N. Ukrainczyk, I. Banjad Pečur, N. Bolf, Evaluating Rebar Corrosion Damage in RC Structures Exposed to Marine Environment Using Neural Network, *Civil Engineering and Environmental Systems* **24** (1) (2007) 15-32.
3. N. Ukrainczyk, M. Ukrainczyk, J. Šipušić, T. Matusinović, XRD and TGA Investigation of Hardened Cement Paste Degradation, *11. International Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'06*, ur. K. Grilec, (2006) 243-249.  
(<http://bib.irb.hr/datoteka/261303.261303.Ukrainczyk06.pdf.pdf>)
4. R.J. Mangabhai, F.P. Glasser, Ed, *Proc. Int. Conf. on CAC*, Edinburgh, UK, 2001.
5. R.J. Mangabhai, Ed, *Proc. Int. Conf. on CAC*, Chapman and Hall, London, 1990.
6. J. Bensted, Calcium Aluminate Cements, in *Structure and Performance of Cements*, 2nd ed., (ed. Bensted J, Barnes P), London, 2002. 114-138.
7. C.M. George, Industrial aluminous cements, *Structure and Performance of Cements* (ed. P.Barnes), Applied Science, London, (1983) 415-470.
8. K. L. Scrivener, J.L. Cabiron and R. Letourneux, High-performance concretes from calcium aluminate cements, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1215-1223.
9. N. Ukrainczyk, J. Šipušić, P. Dabić, T. Matusinović, Microcalorimetric Study On Calcium Aluminate Cement Hydration, *13. International conference on Materials, Processes, Friction and Wear - MATRIB'08*, Vela Luka, Croatia, June (2008) 382-388.  
(<http://bib.irb.hr/datoteka/360481.Ukrainczyk.pdf>)
10. 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) 227-246.
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, 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. N. Ukrainczyk, T. Matusinović, S. Kurajica, B. Zimmermann, J. Šipušić, Dehydration of a Layered Double Hydroxide- $C_2AH_8$ , *Thermochimica Acta* 464 (2007) 7-15.

14. T. Matusinović, N. Vrbos, J. Šipušić, Rapid setting and hardening calcium aluminate cement materials, *Zement-Kalk-Gips International* 5 (2005) 72-79.
15. D. A. De Vries, The Theory Of Heat And Moisture Transfer In Porous Media Revisited, *Int J Heat Mass Transfer*, **30** (1987) 1343-1350.
16. M.N. Ozisik, H.R.B. Orlande, Inverse Heat Transfer, Fundamentals and Applications, Taylor & Francis, New York and London, (2000) ISBN 1-56032-838-X
17. G.C. Glatzmaier, Ramirez W. F., 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.
18. N. Ukrainczyk, J. Alešković, J. Šipušić, Determination of Thermal Conductivity by Transient Hot Wire Method, *14. International conference on Materials, Processes, Friction and Wear - MATRIB'09*, Vela Luka, Croatia, June 2009
19. J.-L. Marechal, Determination simulance de la diffusivite et la conductivite thermique du beton pendant son hydratation, *Essais Mes.* 306 (1973), 95-96.
20. P.F. Hansen, J. Hansen, K. Hougaard, and E.J. Pedersen, 'Thermal Properties of Hardening Cement Paste', in Proceedings of RILEM International Conference on Concrete at Early Ages (RILEM, Paris, 1982) 23-36.
21. S. Tavman, I.H. Tavman, S. Evcin, Measurement of Thermal Diffusivity of Granular Food Materials, *Int. Comm. Heat Mass Transfer* **24** (7) (1997) 945-953.
22. A. Bairi, N. Laraqi, J.M. Garcia de Maria, Determination of thermal diffusivity of foods using 1D Fourier cylindrical solution, *Journal of Food Engineering* 78 (2007) 669-675.
23. N. Ukrainczyk, Thermal Diffusivity Estimation Using Numerical Inverse Solution For 1D Heat Conduction, *International Journal of Heat and Mass Transfer* (submitted May 2009.).
24. N. Ukrainczyk, T. Matusinović, Thermal Properties of Hydrating Calcium Aluminate Cement Pastes, *Cement and Concrete Research* (submitted May 2009.).
25. T. Matusinović, J. Šipušić, N. Vrbos, Porosity-strength relation in calcium aluminate cement pastes, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1801-1806.
26. N. Ukrainczyk, T. Matusinović, J. Šipušić, Microstructural Model of Calcium Aluminate Cement Hydration, *Minerals To Materials Conference - M2M08 Bridging the Gap between Minerals and Materials*: Central Metallurgical Research and Development Institute of Egypt, Cairo (2008) ([http://bib.irb.hr/datoteka/377077.Ukrainczyk\\_m2m08.pdf](http://bib.irb.hr/datoteka/377077.Ukrainczyk_m2m08.pdf))
27. K. Mishima: Relation between the Hydration of Alumina Cement Mortars and their Strength in the Early Ages, 5<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. 3 (1968), 167-174.

28. C.H. Fentiman, Hydration of carbo-aluminous cement at different temperatures, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 622-630.
29. R.N. Edmonds, A.J. Majumdar, The Hydration of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  at Different Temperatures, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 473-478.
30. V.I. Babushkin, G.N. Matvejev, O.P. Mchedlov-Petrosjan: Termodinamika Silikatov, Moskva 1972. (na Ruskom).
31. C.M. George, The Hydraton Kinetics of Refractory Aluminous Cements and their Influence on Concrete Properties, *Trans J Brit Ceram Soc*, 79 (1980) 82-90.
32. S.M. Bushnell-Watson, J.H. Sharp, The effect of temperature on the setting behaviour of refractory calcium aluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 16 (1986) 875-884.
33. T.C. Powers, Structure and Physical properties of Hardened Portland Cement, *J. American Ceramic Society* 41, (1958) 1-6.
34. T.C. Powers, T.L. Brownyard, Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, Bull. 22, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S.A., reprinted from J. Am. Concr. Inst. (Proc.), vol. 43 (1947). pp. 101- 132, 249- 336, 469- 505, 549- 602, 669- 712, 845-880, 933-992.
35. H.J.H. Brouwers, The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1, *Cem Concr Res* 34 (2004) 1697-1716.
36. E. Holt, Contribution of mixture design to chemical and autogenous shrinkage of concrete at early ages, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 464-472.
37. M. Yang, C.M. Neubauer, H.M. Jennings, Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions: Review and Results from Paste, *Advn Cem Bas Mat* 5 (1997) 1-7.
38. A. King, J.F. Raffle, Studies on the settlement of hydrating cement suspensions, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 9 (1976) 1425-1443.
39. S. Rohling, M. Nietner, A model to describe the kinetics of structure formation and strength development. Report submitted to the RILEM-TC 119 (1990).
40. H.F.W. Taylor, Modification of the Bogue calculation, *Advances in Cement Research*, 2 (1989) 73-77.
41. C. Wang, C. Dilger, Prediction of temperature distribution in hardening concrete, Proc RILEM Symp. Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, Munich (1994) 21-28.
42. R.N. Edmonds, A.J. Majumdar, The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures, *Cem Concr Res* 18 (1988) 311-320.
43. R.H. Mills, Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes, ACI-SP 60, Washington (1966) 406-424.

44. RILEM Report 15: Prevention of Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, State-of-the-Art Report prepared by Rilem TC 119, Ed. R. Springenschmid, London & NY (1998).
45. F.H. Wittmann, Bestimmung physikalischer Eigenschaften des Zementsteins, DAFStb Heft 232, 1974.
46. K.L. Scrivener, H.F.W. Taylor, Microstructural development in pastes of a calcium aluminate cement, u R.J. Mangabhai, Ed, *Proc. Int. Conf. on CAC*, Chapman and Hall, London, 1990.
47. S. J. Schneider, Effect of Heat-Treatment in the Constitution and Mechanical Properties of Some Hydrated Aluminous Cements, *J. Amer. Ceram. Soc.* 42 (1959) 184-193.
48. V.S. Ramachandran, Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry, Chemical Publishing Company, New York, 1969., Chapter VIII.2., pp. 206-212.
49. P.A. Barnes, J.H. Baxter, A critical analysis of the application of derivative thermogravimetry to the determination of the degree of conversion of HAC, *Thermochimica Acta* 24 (1978) 427-431.
50. D.E. Day, G. Lewis, Quantitative thermogravimetry of calcium aluminate compounds and cements after hydrothermal treatment, *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 58 (1979) 441-444.
51. M.I. Pope, M.D. Judd, Differential Thermal Analysis, Heyden & Son, London, 1980, pp. 147-155.
52. H.G. Midgley, Measurement of high-alumina cement-calcium carbonate reactions using DTA, *Clay Minerals* 19 (1984) 857-864.
53. S.M. Bushnell-Watson, J. H. Sharp, The detection of the carboaluminate phase in hydrated high alumina cements by differential thermal analysis, *Thermocim. Acta.* 93 (1985) 613-616.
54. S.K. Das, A. Mitra, P.K. Dad Padar, Thermal analysis of hydrated calcium aluminates, *J. Therm. Anal.* 47 (1996) 765-774.
55. F. Guirado, S. Gali, J.S. Chinchon, Thermal dehydration of  $\text{CAH}_{10}$ , *Cem Concr Res* **28** (1998) 381-390.
56. N. Schmitt, J.F. Hernandez, V. Lamour, Y. Berthaud, P. Meunier, J. Poirier, Coupling between kinetics and dehydration, physical and mechanical behaviour of high alumina castable, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1597-1607.
57. F.A. Cardoso, D.M.M. Innocentini, M.M. Akiyoshi and V.C. Pandolfelli, Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2073-2078.
58. N. Richard, N. Lequeux and P. Boch, Local environment of Al and Ca in  $\text{CAH}_{10}$  and  $\text{C}_2\text{AH}_8$  by X-ray absorption spectroscopy, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 32 (1995) 649-662.

59. N. Richard, N. Lequeux and P. Boch, EXAFS Study of Refractory Cement Phases:  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , *J. Phys. III France* 5 (1995) 1849-1864.
60. W. Gessner, D. Müller, H.-J. Behrens and G. Scheler, Zur Koordination des Aluminiums in den Calciumaluminathydraten  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , *Z. anorg. allg. Chem.* 486 (1982) 193-199.
61. N. Richard, N. Lequeux and P. Florian, Changes in Structure of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  during Heat Treatments: X-ray Absorption Spectroscopy and  $^{27}\text{Al}$  NMR Studies, in «Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials», P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni and P. Sozzani (Eds.), Springer, Berlin, 1998, pp. 321-329.
62. F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd Ed., Edward Arnold, London, 1970, pp. 204-235.
63. M. H. Roberts, New calcium aluminate hydrates, *J. Appl. Chem.* 7 (1957) 546– 5443.
64. T.R. Jensen, A.N. Christensen, J.C. Hanson, Hydrothermal transformation of the calcium aluminum oxide hydrates  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  investigated by in situ synchrotron X-ray powder diffraction, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2300– 2309.
65. S. Rashid , X. Turrillas, Hydration kinetics of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  using synchrotron energy-dispersive diffraction, *Thermochimica Acta* 302 (1997) 25-34.
66. Th. Scheller and H.J. Kuzel, Studies on dicalcium aluminate hydrates, The 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow (1974), Section II, Suppl. Paper.
67. V. Rives, Ed., Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Science Publishers, New York, 2001, pp. 18-139.
68. W. Dosch, C. Koestel, patent US. 4095989, 20 June, 1987, Stabilized Dicalcium Aluminate Hydrates.
69. M. Pérez, T. Vázquez, F. Triviño, Study of stabilized phases in high alumina cement mortars, Part II Effect of  $\text{CaCO}_3$  added to high alumina cement mortar subjected to elevated temperature curing and carbonation, *Cem. Concr. Res.* 14 (1984), 1-10.
70. M. Pérez, T. Vázquez, F. Triviño, Study of stabilized phases in high alumina cement mortars, Part I Hydration at elevated temperatures folowed by carbonation, *Cem. Concr. Res.* 13 (1983) 759-770.
71. P. Faucon, T. Charpentier, D. Bertrandie, A. Nonat, J. Virlet, and J. C. Petit, Characterization of Calcium Aluminate Hydrates and Related Hydrates of Cement Pastes by  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS NMR, *Inorg. Chem.* 37 (1998), 3726-3733.
72. X. Cong, R.J. Kirkpatrick, Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid-State  $^{27}\text{Al}$  NMR Study, *J Amer Ceram Soc* 76 (1993) 409-416.

73. K. Fujii, W. Kondo, H. Ueno, Kinetics of Hydration of Monocalcium Aluminate, *J Amer Ceram Soc* 69 (1986) 361-364.
74. D. Müller, W. Gessner, A. Samoson, E. Lippmaa, G. Scheler, Solid State  $^{27}\text{Al}$  NMR Studies of Polycrystalline Aluminates in the System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , *Polyhedron* 5 (1986) 779-785.
75. K.L. Scrivener, H.F.W. Taylor, Microstructural Development in Pastes of a Calcium Aluminate Cement, in R.J. Mangabhai, Ed, *Proc. Int. Conf. on CAC*, Chapman and Hall, London, 1990. 41-51.
76. J. Goske, H. Pollmann, H.G. Pankau, Hydration of high Alumina Cement Investigations with Low Temperature SEM (Cryo-Technique), in R.J. Mangabhai, F.P. Glasser, Ed, *Proc. Int. Conf. on CAC*, Edinburgh, UK, 2001. 189-196.
77. E. Hribernik: Aluminatni cement u praksi, Časopis industrije cementa Jugoslavije Cement IX, broj 4, 123-132.
78. E. Hribernik, Osobine taljenog aluminatnog cementa «Istrabrand», *Cement* (Zagreb) (1960) 62-68.
79. A.M. Neville, Properties of Concrete, 3rd Edit., Pitman Publishing, Ltd., London, 1981.
80. T.C. Hansen, Proceedings of the American Concrete Institute, Detroit, 67 (1970) 404.
81. P.F.G. Banfill, Superplasticizers for Ciment Fondu. Part2: Effect of temperature on the hydration reaction, *Advances in Cement Research*, 7 (1995) 151-157.
82. E. Samson, J. Marchand, J.J. Beaudoin, Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials An overview, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1895-1902.
83. H.M. Jennings, S.K. Johnson, Simulation of Microstructure Development During the Hydration of a Cement Compound, *J. Amer. Ceram. Soc.* 69 (1986) 79-95.
84. L. D'Aloia, G. Chanvillard, Determining the “apparent” activation energy of concrete  $E_a$ —numerical simulations of the heat of hydration of cement, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1277-1289.
85. D.P. Bentz, Three-dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 3-21.
86. A. Bezjak, I. Jelenic, On the Determination of Rate Constants for Hydration Processes in Cement Pastes, *Cem. Concr. Res.*, 10 (1980) 553-563.
87. A. Bezjak, Kinetics Analysis of Cement Hydration Including Various Mechanistic Concepts. I. Theoretical Development, *Cem. Concr. Res.* 13 (1983) 305-318.
88. P. Dabić, R. Krstulović, D. Rušić, A new approach in mathematical modelling of cement hydration development, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1017-1021.

89. T. Knudsen, On particle size distribution in cement hydration, 7<sup>th</sup> Congr. of the Chemistry of Cement, Paris, Vol. II (1980) 170-175.
90. F. Tomosawa, Development of a kinetic model for hydration of cement, in: F.S. Glasser, H. Justnes (Eds.), Proc. 10th Int. Cong. Chemistry of Cement Gothenburg, vol. II (1997) 2ii051 8 pp.
91. F. Tomosawa, Kinetic hydration model of cement, in Proc. Cem. and Concr., vol. 28, The Cement Association of Japan, (1974) 53-57.
92. K.B. Park, T. Noguchi, J. Plawsky, Modeling of hydration reactions using neural networks to predict the average properties of cement paste, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1676– 1684.
93. H. Kada-Benameur, E. Wirquin, B. Duthoit, Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 301–305
94. P. Freiesleben Hansen, E.J. Pedersen, Maturity computer for Controlling Curing and Hardening of Concrete, *Nordisk Betong* 19 (1977) 21-25
95. H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, 2nd edn, Thomas Telford, London & San Diego (1997).
96. S. Kakac, Y. Yener, Heat Conduction, 2<sup>nd</sup> ed., London, 1985.
97. J.H.V. Lienhard, J.H.I.V. Lienhard, A Heat Transfer Textbook, 3rd ed., Cambridge, MA: Phlogiston Press, 2006. (<http://web.mit.edu/lienhard/www/ahtt.html>)
98. D.A. De Vries, The Theory Of Heat And Moisture Transfer In Porous Media Revisited, *Int J Heat Mass Transfer*, **30** (1987) 1343-1350.
99. P. Mounanga, A. Khelidj, and G. Bastian, Experimental Study and Modelling Approaches for the Thermal Conductivity Evolution of Hydrating Cement Paste, *Advances in Cement Research* **16** (3) (2004) 95-103.
100. E. Tsotsas, H. Martin, Thermal Conductivity of Packed Beds: A Review, *Chem. Eng. Process.* 22 (1987) 19-37.
101. 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.
102. W.N. Santos, Effect of moisture and porosity on the thermal conductivity of a conventional refractory concrete, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 745-755.
103. P. Mounanga, A. Khelidj, and G. Bastian, Experimental Study and Modelling Approaches for the Thermal Conductivity Evolution of Hydrating Cement Paste, *Advances in Cement Research* **16** (3) (2004) 95-103.
104. G. De Schutter, and L. Taerwe, Specific Heat and Thermal Diffusivity of Hardening Concrete, *Magazine of Concrete Research* **47** (172) (1995) 203-208.

105. D.P. Bentz, Transient Plane Source Measurements of the Thermal Properties of Hydrating Cement Pastes, *Materials and Structures*, **40** (2007), 1073-1080.
106. 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.
107. T. Matschei, B. Lothenbach, F. Glasser, Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . *Cement and Concrete Research*, **37**(10) (2007), 1379-1410.
108. K.H. Kim, S.E. Jeon, J.K. Kim, and S. Yang, An Experimental Study on Thermal Conductivity of Concrete, *Cement and Concrete Research* **33** (2003) 363-371.
109. T.D. Brown, M. Y. Javadi, The thermal conductivity of fresh concrete, *Materials and Structures*, **3** (18), 1970, 411-416.
110. Löfquist B., Temperatureffekter i hardnande betong, Tekniskt Meddelande från Kungl Vattenfallsstyrelsen, **22** (1946) 195.
111. J.-L. Marechal, Determination simulante de la diffusivité et la conductivité thermique du béton pendant son hydratation, Reunion CIBW40, Holzkirchen (1972).
112. H.W. Reinhardt, J. Blaunwendraad, J. Jongendijk, Temperature development in concrete structures taking account of state dependent properties, in Proc, RILEM Int. Conf. On Concrete at Early Ages, Paris (1982) 211-218.
113. K. Van Breugel, Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, PhD thesis, Delft University of Technology (1991).
114. A. Bouguerra, J.P. Laurent, M.S. Goual, M. Queneudec, The measurement of the thermal conductivity of solid aggregates using the transient plane source technique, *J Phys D: Appl Phys* **30** (1997) 2900-2904.
115. Y. Xu, D.D.L. Chung, Effect of sand addition on the specific heat and thermal conductivity of cement, *Cement Concrete Res* **30** (2000) 59-61.
116. P. Morabito, Thermal properties of concrete: variations with the temperature and during the hydration phase. BE96-3843/2001 (2001) 18-4.
117. Bureau of Reclamation, Thermal properties of concrete, Boulder Canyon Project, Final Report, Bull. No. 1, Part VII, Denver, 1940.
118. Z. Hashin, and S. Shtrikman, A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials, *Journal of Applied Physics* **33** (1962) 3125-3131.

119. G. Espinosa-Paredes, A. Garcia, E. Santoyo, E. Contreras, J.M. Morales Thermal property measurement of Mexican geothermal cementing systems using an experimental technique based on the Jaeger method, *Applied Thermal Engineering* **22** (2002) 279–294.
120. E. Santoyo, A. Garcia, J.M. Morales, E. Contreras, G. Espinosa-Paredes, Effective thermal conductivity of Mexican geothermal cementing systems in the temperature range from 28°C to 200 °C, *Applied Thermal Engineering* **21** (2001) 1799-1812.
121. J.K. Carson, M. Noureldin, Measurements of the thermal diffusivity of linear-medium-density-polyethylene/aluminium composites using a transient comparative method, *International Communications in Heat and Mass Transfer* (2009) Article in Press, Corrected Proof (doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.02.007)
122. L. Vozar, and W. Hohenauer, Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements Using the Laser Flash Method, *International Journal of Thermophysics*, 26 (6) (2005) 1899-1915
123. B. Hay, J. R. Filtz, J. Hameury, and L. Rongione, Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements by Laser Flash Method, *International Journal of Thermophysics*, 26 (6) (2005) 1883-1898.
124. A. Bairy and N. Laraqi, Diagrams for fast transient conduction in sphere and long cylinder subject to sudden and violent thermal effects on its surface, *Applied Thermal Engineering* 23 (11) (2003), 1373–1390.
125. 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.
126. N.N. Mohsenin: Thermal properties of food and agricultural materials. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1980.
127. 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.
128. L. Vozar, A Computer-Controlled Apparatus for Thermal Conductivity Measurement by the Transient Hot Wire Method, *Journal of Thermal Analysis* 46 (1996) 495-505.
129. E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend, Thermophysical Properties of Fluid Systems, In NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
130. W.R.V. Wijk, Physics of plant environment. 1963, Amsterdam, New York: North Holland Pub. Co., Interscience Publishers. xvi, 382 p.

131. M.W. Chirdon, W. Aquino, K.C. Hover, A method for measuring transient thermal diffusivity in hydrating Portland cement mortars using an oscillating boundary temperature, *Cement and Concrete Research* 37 (5) (2007) 680–690.
132. M.W. Beck, M.E. Brown, Pyrotechnics, Proc.10th Int. Pyrotech. Sem., Karlsruhe, 1985, Fraunhofer Treib- und Explosivstoffe, paper 14.
133. M.W. Beck, M.E. Brown, Modification Of The Burning Rate Of Antimony/Potassium Permanganate Pyrotechnic Delay Compositions, *Combustion and Flame* 66 (1) (1986) 67-75.
134. 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>
135. R.I.A. Malek, Methods of Performing Adiabatic and Isothermal Calorimetry, 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, 1992, 148-154.
136. R. Krstulović, P. Krolo, T. Ferić, Microcalorimetry in the cement hydration process, *Periodica Polytechnica* 33(1982) 315-321.
137. E. Calvet, H. Prat, Recent Progress in Microcalorimetry, Ed. H.A. Skinner, Oxford, 1963.
138. F. H. Chung, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography* 7 (1974), 519–525.
139. H.P. Klug, L.E. Alexander, A X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, WileyBlackwell, 2nd Edition (1974)
140. <http://www.calucem.com/>
141. B.M. Mohamed, J.H. Sharp, Kinetics and mechanism of formation of monocalcium aluminate,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1595-1599.
142. B.M. Mohamed, J.H. Sharp, Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , *Thermochimica Acta* 388 (2002) 105-114.
143. J. Klobučar, DSC analiza kalcij-hidrata, Diplomski rad, rujan 2005.
144. ASTM Density OTTAWA sand C-190
145. NIST Standard Reference Database 81, Heat Transmission Properties of Insulating and Building Materials Database, ID 1023, (<http://srdata.nist.gov/insulation/>)
146. J.H. Ideker, K. J. Folliard, M.D.A., Evaluating Early-Age Properties of Calcium Aluminate Cement Concrete with Rigid Cracking and Free Shrinkage Frames: Isothermal Testing, *Calcium Aluminate Cements 2008: The Centenary Conference*, Avignon, France, June 30 – July 2, 2008, pp. 141-157.

147. P. Tarte, Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra and  $\text{AlO}_6$  octahedra, *Spectroch. Acta* 23A (1967) 2127-2143.
148. G.S. Wojcik, J.L. Plawsky, D.R. Fitzjarrald, The utility of a bimolecular expression to describe the heat generation and temperatures in curing Class HP concrete, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1847–1858.
149. D.P. Bentz, Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: Simple models based on spatial considerations, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 238 – 244.
150. J. Bensted, G.J. Audley, P.N. Aukett, Novel application of conduction calorimetry to calcium aluminate cement hydration, *Chemistry and Industry, London*, 10 (1992) 380-381.
151. D.P. Bentz, M.A. Peltz, and J. Winpiger, "Early-Age Properties of Cement-Based Materials: II. Influence of Water-to-Cement Ratio," submitted to *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*, 2008.
152. K. Levenberg, A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares, *Quarterly of Applied Mathematics* 2 (1) (1944) 164-168.
153. D.W. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *SIAM Journal on Applied Mathematics* 11 (2) (1963) 431–441.
154. J. Dennis, R. Schnabel, *Numerical Methods for Unconstrained Optimisation and Nonlinear Equations*, Prentice Hall, 1983.
155. C.M. George, Manufacture and Performance of Aluminous Cements: a New Perspective, u R.J. Mangabhai, Ed, *Proc. Int. Conf. on CAC*, Chapman and Hall, London, (1990), 181-207.
156. Y. Rabin, A general model for the propagation of uncertainty in measurements into heat transfer simulations and its application to cryosurgery, *Cryobiology* 46 (2003) 109–120.
157. D. Damidot, A. Rettel, D. Sorrentino, A. Capmas, Action of admixtures on Fondu cement: Part II Effect of lithium salts on the anomalous setting time observed for temperatures ranging from 18 to 35 °C, *Adv Cem Res* 9 (1997) 127-134.

## 8. PRILOG

### 8.1. Popis oznaka

U kemiji cementa usvojena je nomenklatura za označivanje pojedinih oksida pomoću jednoslovnih kratica. Oznake za pojedine okside su sljedeće:

|           |   |                                                            |           |   |                               |
|-----------|---|------------------------------------------------------------|-----------|---|-------------------------------|
| C         | - | CaO                                                        | M         | - | MgO                           |
| S         | - | SiO <sub>2</sub>                                           | K         | - | K <sub>2</sub> O              |
| A         | - | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | N         | - | Na <sub>2</sub> O             |
| F         | - | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | P         | - | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| T         | - | TiO <sub>2</sub>                                           | H         | - | H <sub>2</sub> O              |
| $\bar{S}$ | - | SO <sub>3</sub>                                            | $\bar{c}$ | - | CO <sub>2</sub>               |
| CSH       | - | složeni kalcijev silikat hidrat (gel) promjenjivog sastava |           |   |                               |
| f         | - | FeO                                                        |           |   |                               |

Popis drugih uporabljenih simbola:

|                  |   |                                                                                  |
|------------------|---|----------------------------------------------------------------------------------|
| $a$              | - | Toplinska difuzivnost, m <sup>2</sup> s                                          |
| AC               | - | Aluminatni cement                                                                |
| <sup>27</sup> Al | - | Izotop aluminija                                                                 |
| $c_p$            | - | Specifični toplinski kapacitet, J/(kgK)                                          |
| $c_{p,k}$        | - | Efektivni toplinski kapacitet kalorimetra, J/(kgK)                               |
| $CuK\alpha$      | - | Karakteristično zračenje bakrene anode                                           |
| D                | - | Difuzija                                                                         |
| $e$              | - | Kriterij zadovoljene točnosti za prekid iteracije, °C                            |
| $E_a$            | - | Prividna energija aktivacije kJ/ mol                                             |
| $E_i$            | - | Eksponencijalni integral                                                         |
| $\Delta G$       | - | Promjena gibsove energije, J                                                     |
| $g$              | - | Konstanta proporcionalnosti za pretvorbu napona u temperaturu, $\mu V/ ^\circ C$ |
| $\Delta H$       | - | Promjena entalpije, J                                                            |
| I                | - | Kemijska reakcija na granici faza                                                |
| $I$              | - | Broj elemenata vektora $T$                                                       |
| $J$              | - | Koeficijenti osjetljivosti (Jacobian)                                            |
| $J$              | - | Vektor koeficijenata osjetljivosti                                               |
| k                | - | Proces prijenosa tvari                                                           |
| $k_D$            | - | Konstanta difuzije                                                               |
| $k_I$            | - | Konstanta interakcije na granici faza, h <sup>-1</sup>                           |
| $k_{NR}$         | - | Konstanta nukleacije i rasta                                                     |
| $k_{NRk}$        | - | Konstanta nukleacije i rasta i/ili prijenosa mase, h <sup>-1</sup>               |
| $m$              | - | Masa cementa, g                                                                  |
| $M$              | - | Molartna masa, g mol <sup>-1</sup>                                               |
| $n$              | - | Parametar Avramijeva modela NR ovisan o dimenziji rasta kristala                 |

|            |   |                                                                                  |
|------------|---|----------------------------------------------------------------------------------|
| NR         | - | Nukleacija i rasta kristala                                                      |
| NRk        | - | Proces nukleacije i rasta kristala i/ili prijenosa tvari                         |
| PC         | - | Portland cement                                                                  |
| $Q$        | - | Toplina hidratacije, $Jg^{-1}$                                                   |
| $q$        | - | Brzina generacije topline, $J/(g\ h)$                                            |
| $q_{\max}$ | - | Glavni maksimum brzine razvijanja topline, $J/(g\ h)$                            |
| $Q_{\max}$ | - | Toplina oslobođena pri potpunoj hidrataciji cementa ( $\alpha = 1$ ), $J/g$      |
| $q_v$      | - | Volumetrijska generacija topline, $Wm^{-3}$                                      |
| $r_w$      | - | Radius vruće žice, m                                                             |
| $r_i$      | - | Kinetički izraz za brzinu odvijanja procesa $i = NRk, I, k, NR$ i $D$ , $h^{-1}$ |
| $R$        | - | Radius, m                                                                        |
| $R_i$      | - | Omjer dosega reakcije minerala $i$ prema ukupnom dosegu hidratacije              |
| $\Delta S$ | - | Promjena entropije, $JK^{-1}$                                                    |
| $S$        | - | Objektna funkcija kvadratnog odstupanja                                          |
| SD         | - | Standardno odstupanje                                                            |
| $steh$     | - | Količina vode za potpunu hidrataciju prema stehiometriji reakcija                |
| $t$        | - | Vrijeme, s                                                                       |
| $T$        | - | Temperatura, $^{\circ}C$                                                         |
| <b>T</b>   | - | Vektor mjerenih temperatura na položaju $r$                                      |
| <b>u</b>   | - | Vektor ugođenih temperatura na položaju $r$                                      |
| $U$        | - | Koeficijent prijelaza topline, $Wm^{-2}K^{-1}$                                   |
| UP         | - | Unutarnja poroznost                                                              |
| $V$        | - | volumen                                                                          |
| $v.v./c$   | - | količina vezane vode po gramu cementa, g/g AC                                    |
| $v/c$      | - | omjer mase vode i cementa                                                        |
| $v_c$      | - | Specifični volumen cementa, $cm^3/g$                                             |
| $v_H$      | - | specifični volumen vode, $cm^3/g$                                                |
| $v_{mp}$   | - | specifični volumen međuslojnog prostora slojevitog hidrata                       |
| $v_{ph}$   | - | specifični volumen produkata hidratacije, $cm^3/g$                               |
| $vv$       | - | Vezana voda, g                                                                   |
| $w$        | - | maseni udio                                                                      |
| $\Delta U$ | - | Razlika potencijala, $\mu V$                                                     |

#### Metode:

|      |   |                                                    |
|------|---|----------------------------------------------------|
| DMK  | - | diferencijalni mikrokalorimetar                    |
| DTA  | - | Diferencijalna termička analiza                    |
| DTG  | - | Derivirana termogravimetrija                       |
| LM   | - | <i>Levenberg-Marquart-ov</i> algoritam optimiranja |
| QXRD | - | Kvantitativna rendgenska difrakcijska analiza      |
| NMR  | - | Nuklearna magnetska rezonancija                    |
| SEM  | - | Skenirajući elektronski mikroskop                  |
| TG   | - | termogravimetrija                                  |
| XRD  | - | Rendgenska difrakcijska analiza                    |

Grčki znakovi:

|           |   |                                                               |
|-----------|---|---------------------------------------------------------------|
| $\alpha$  | - | Doseg hidratacije                                             |
| $\beta$   | - | konstanta hlađenja kalorimetra, s <sup>-1</sup>               |
| $\gamma$  | - | Euler-ova konstanta (0.5772156649...)                         |
| $\eta$    | - | Doseg hidratacije pri potpunoj potrošnji dodane slobodne vode |
| $\Lambda$ | - | valna duljina XRD zračenja                                    |
| $\lambda$ | - | Toplinska vodljivost, Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>        |
| $\mu$     | - | <i>Levenberg-Marquart-ov</i> parametar                        |
| $\nu$     | - | stehiometrijski koeficijent                                   |
| $\phi$    | - | Volumni udjel                                                 |
| $\Omega$  | - | <i>Levenberg-Marquart-ov</i> parametar                        |

## 8.2. Računalni potprogram (za Matlab) za procjenu toplinske difuzivnosti materijala prema unaprijedenoj eksperimentalnoj metodi

%Izradio: Neven Ukrainczyk, dipl. ing.

%*Eksperiment* – pobuda (nagla promjena temperature) na stjenci beskonačnog (1D) cilindra

%*Optimiranje* – napisan iteracijski računalni *kod* temeljen na Levenberg-Marquardt gradijentnoj %metodi.

%Rješavanje parcijalne diferencijalne jednačbe (fizičnog sustava i osjetljivosti-gradijenata) – %metodom konačnih razlika: potprogram MATLAB M-file pdepe

%1.KORAK rjesiti direktni problem s pretpostavljenim parametrima za dobivanje u(x,t)

%funkcija generacije S = 0

% parametri a

clear all

%mreža

x = linspace(0,13e-3,20); %!!!! \_\_\_\_

xmr = [3e-3]; % položaj osjetila na radijusu

tTizmjereno = [...]; % unesi tablicu podataka [TR, Tr, t]

Tr = tTizmjereno(:,3);

t = tTizmjereno(:,1);

xi = x; ti = t;

npodataka = length(t);

% parametri inicijacija

brojac = 2; miLM = 0.00001;

a(1) = 5.6803e-008;

deltaParametri(1) = 0;

a = parametri(a,deltaParametri,brojac);

ax = a(brojac);

% 2.KORAK izra?unati kvadratno odstupanje: T(x,t)-mjereno;

% mu(x,t)-model

%numericko rjesenje

```

u = pdestep(x,t,ax,ti,Tr); %!!! ____
usve = u;
uxmr_xint = interp1(x',u',xmr);
u = uxmr_xint';

dudt = gradient(usve',t(length(t))/(length(t)-1));

cc = 1;
for redakcc = 1:nodataka; %za sva tranzijentna mjerenja po 1 osjetilu
    for stupaccc = 1:length(xmr); % 1->r=0mm 3 radijusa na kojima se nalaze osjetila 4->r=20
        ux3r(cc) = u(redakcc,stupaccc); % T(p)!!!!!!!-3 x osjetilo x t [T1(t=0),T2(t=0),T3(t=0),...,1,2,3(t=1)]
        cc = cc + 1;
    end
end
ux3 = ux3r';

% vektor Temp Y-> 3 x osjetilo x t [T1(t=0),T2(t=0),T3(t=0),...,1,2,3(t=1)]
bb = 1;
for redakbb = 1:nodataka; %za sva tranzijentna mjerenja po 1 osjetilu
    for stupacbb = 2:length(xmr)+1; %1->t + 3 radijusa na kojima se nalaze osjetila
        Tx3(bb) = tTizmjereno(redakbb,stupacbb);
        bb = bb + 1;
    end
end
Tx3 = Tx3';

% u prvoj iteraciji svi težinski koeficijenti w(i,j) = 1;
LS(brojac) = sum((Tx3-ux3).^2);

kriterij = 0.003;
while LS(brojac) > kriterij
    if brojac == 8;
        kriterij = 2e200;
    end
    petlja = 1;

    %3.KORAK Izracunati matricu osjetljivosti za parametre
    %rješiti pocetnu PDJ diff po a

    %3.1. JA: PDJ diff po a;

    %numericko rjesenje
    Ja = pdeJA(x,t,ax,dudt,xi,ti);
    Jasve = Ja;
    Jaxmr_xint = interp1(x',Ja',xmr);
    Ja = Jaxmr_xint';

    dd = 1;
    for redakdd = 1:nodataka; %za sva tranzijentna mjerenja po 1 osjetilu
        for stupacdd = 1:length(xmr); % 3 radijusa na kojima se nalaze osjetila 1->r=0;5->r=20
            Jax3(dd) = Ja(redakdd,stupacdd); % T(p)!!!!!!!-3 x osjetilo x t [T1(t=0),T2(t=0),T3(t=0),...,1,2,3(t=1)]
            dd = dd + 1;
        end
    end

    %matrica osjetljivosti
    J = [Jax3]';

    % 4.KORAK L-M metoda
    % 4.1. korak za A: Anovo=Astaro+deltaA; T(x,t)-mjereno; u(x,t)-model

```

```

%miLM = 0.001;
brojack = 1;
brojac = brojac + 1
LS(brojac) = 1000000000;
while LS(brojac) >= LS(brojac-1) % smanjuje korak deltaParametri
    petlja = 2;
    omegaLM = zeros(1,1);
    diagonalOmega = diag(J'*J);
    for k = 1:1
        omegaLM(k,k) = diagonalOmega(k);
    end
    deltaParametri = (J'*J + miLM*omegaLM)\(J*(Tx3-ux3));

% 5.KORAK novi parametri
a = parametri(a,deltaParametri,brojac);
ax = a(brojac);

% 6.KORAK PDJ sa Pnovo
%numericko rjesenje
u = pdestep(x,t,ax,ti,Tr); %!!!____
uxmr_xint = interp1(x',u',xmr);
u = uxmr_xint';

%ux1 = u(:,4); % za r = 3mm, drugi red
cc = 1;
for redakcc = 1:npodataka; %za sva tranzijentna mjerenja po 1 osjetilu
    for stupacce = 1:length(xmr); % 1->r=0mm 3 radijusa na kojima se nalaze osjetila 4->r=20
        ux3r(cc) = u(redakcc,stupacce); % T(p)!!!!!!!!!!!!-3 x osjetilo x t [T1(t=0),T2(t=0),T3(t=0),....1,2,3(t=1)]
        cc = cc + 1;
    end
end
ux3 = ux3r';
% 6.1.KORAK izra?unati kvadratno odstupanje: T(x,t)-mjereno; u(x,t)-model s težinskim koeficijentima!!!
w(i,j) = 1/sigma_q(uk?)(i,j)
z = 1;

    % zz = 1;
    %     for i = 1:npodataka
    %         for j = 1:3
    %             w(zz) = 1/sigma_q_corr(i,j);
    %             zz = zz + 1;
    %         end
    %     end
    %LS(brojac) = sum(w*(Tx3-ux3).^2);

LS(brojac) = sum((Tx3-ux3).^2);
LSSD(brojack) = LS(brojac);
brojack = brojack + 1;
if LS(brojac) >= LS(brojac-1)
    petlja2(brojac)=13;
    miLM = 10*miLM; %smanjuje korak deltaParametri !! Steepest Descent method POCETAK
end
if miLM > 1e20;
    'error miLM > 10e20!!!!'
    break
end
end
% 7. i 8. KORAK

miLM = 0.1*miLM; %Gauss method veci korak, blizu rjesenja
miLMbrojac(brojac-1) = miLM;
end

```

```
SD2 = LS/((3*npodataka)-4); %3*npodataka
```

```
%prikaz rjesenja
%exp vs. model
figure;
plot(t,u,'r',t,tTizmjereno(:,[2,3]),'b');
title('Measured temperatures and numerical solution');
ylabel('Temperature, {\itT} / ^{\circ}C ');
xlabel('Time, {\it t} / h');
text ( 2000,30,['a = ', num2str(a(length(a))), 'm^2/s '])
text ( 2000,29,['SD^2 = ', num2str(SD2(length(a))), '^{\circ}C'])
text ( 2000,28,['r = ', num2str(xmr), 'mm'])
```

### 8.3. Računalni potprogram (za Matlab) za izračunavanje topline hidratacije

%Izradio: Neven Ukrainczyk, dipl. ing.

```
function [H_CA_1, H_CA_2, H_CA_3, H_C12A7_60H, H_C12A7_51H, H_C4AF] = TD_H(T);
T_smjese = T ; %/K
syms T

% c12a7
Cp_c12a7 = 1263.4 + 274e-3*T + 231.4e5/T^2; %/ Jmol-1K-1
Ho_c12a7 = -19374; %/kJmol-1
H_c12a7 = Ho_c12a7*1e3 + int(Cp_c12a7,T,298,T_smjese);

%ca
Cp_ca = 150.7 + 41.76e-3*T - 33.3e5/T^2; %/ Jmol-1K-1
Ho_ca = -2321.3; %/kJmol-1
H_ca = Ho_ca*1e3 + int(Cp_ca,T,298,T_smjese);
%H_ca_p = Ho_ca*1e3 + 150.7*(T_smjese-298) + 41.76e-3*0.5*(T_smjese^2-298^2) + 33.3e5*(1/T_smjese-1/298);

%h
Cp_h = 33.18 + 70.92e-3*T + 11.2e5/T^2; %/ Jmol-1K-1
Ho_h = -285.8; %/kJmol-1
H_h = Ho_h*1e3 + int(Cp_h,T,298,T_smjese);
%H_h_p = Ho_h*1e3 + 33.18*(T_smjese-298) + 70.92e-3*0.5*(T_smjese^2-298^2) - 11.2e5*(1/T_smjese-1/298);

%cah10
% Cp_cah10_p = 504.6; %/ Jmol-1K-1 -> nije f(T)!
% Cp_cah10 = 2595*.3582; % Neven
Cp_cah10 = (151 + 1.113*T + 3200*T^(-0.5)); % Jmol-1K-1 f(T) Matschei !!!
% Cp_cah10 = 504.6; % (365.1656+(648.2097/1e3)*T+(-3.4757*1e6)/(T^2)+(-227.6727/1e6)*(T^2))/(1-1.1507/100); % Jmol-1K-1 f(T)
Ho_cah10 = -5291.9; %/kJmol-1
H_cah10 = Ho_cah10*1e3 + int(Cp_cah10,T,298,T_smjese);
%H_cah10_p = Ho_cah10*1e3 + 504.6*(T_smjese-298);

%c2ah8
% Cp_c2ah8 = 565.2; %/ Jmol-1K-1 -> f(T)!
Cp_c2ah8 = (397.0954 + (503.6658/1e3)*T + (-6.168*1e6)/(T^2) + (-102.8239/1e6)*(T^2))/(1 - 17.0918/100); %
Ho_c2ah8 = -5401.5; %/kJmol-1
H_c2ah8 = Ho_c2ah8*1e3 + int(Cp_c2ah8,T,298,T_smjese);
%H_c2ah8_p = Ho_c2ah8*1e3 + 565.2*(T_smjese-298)
```

```

% ah3
Cp_ah3 = (61.21 + 419.2e-3*T); % Jmol-1K-1
Ho_ah3 = -2567.7; % kJmol-1
H_ah3 = Ho_ah3*1e3 + int(Cp_ah3,T,298,T_smjese);

% c3ah6
Cp_c3ah6 = (258.1+585.3e-3*T); % Jmol-1K-1
Ho_c3ah6 = -5510.3; % kJmol-1
H_c3ah6 = Ho_c3ah6*1e3 + int(Cp_c3ah6,T,298,T_smjese);

% c4af ?!
Cp_c4af = (417.249 + (111.227/1e3)*T + (-8.6584*1e6)/(T^2) + (-50.4993/1e6)*(T^2)); % Jmol-1K-1
Ho_c4af = -5066.8; % kJmol-1
H_c4af = Ho_c4af*1e3 + int(Cp_c4af,T,298,T_smjese);

% c4afh16 ???
Cp_c4afh16 = 2*Cp_c2ah8; % Jmol-1K-1
Ho_c4afh16 = 2*Ho_c2ah8; % kJmol-1
H_c4afh16 = Ho_c4afh16*1e3 + int(Cp_c4afh16,T,298,T_smjese);

% Hess

'CA + 10 H -> CAH_10';
H_CA_1_s = (H_cah10 - 10*H_h - H_ca)/158.1; % J/g
H_CA_1 = double(H_CA_1_s);
% H_CA_1_p = (H_cah10_p - 10*H_h_p - H_ca_p)/158.1 % J/g

'2 CA + 11 H -> C_2AH_8 + AH_3';
H_CA_2_s = (H_c2ah8 + H_ah3 - 11*H_h - 2*H_ca)/2/158.1; % J/g
H_CA_2 = double(H_CA_2_s);

'3 CA + 12 H -> C_3AH_6 + 2 AH_3';
H_CA_3_s = (H_c3ah6 + 2*H_ah3 - 12*H_h - 3*H_ca)/3/158.1; % J/g
H_CA_3 = double(H_CA_3_s);

'C_12A_7 + 60 H -> 5 C_2AH_8 + 2 CAH_10';
H_C12A7_60H_s = (2*H_cah10 + 5*H_c2ah8 - H_c12a7 - 60*H_h)/1387.2; % J/g
H_C12A7_60H = double(H_C12A7_60H_s);

'C_12A_7 + 51 H -> 6 C_2AH_8 + AH_3';
H_C12A7_51H_s = (6*H_c2ah8 + 1*H_ah3 - H_c12a7 - 51*H_h)/1387.2; % J/g
H_C12A7_51H = double(H_C12A7_51H_s);

'C4AF + 16 H -> C4AFH16';
H_C4AF = -375; % J/g

```

## Životopis

Neven Ukrainczyk, dipl. ing., rođen je u Zagrebu 30.6.1979. godine gdje je završio osnovnu, srednju i muzičku školu «*Vatroslav Lisinski*», smjer klasična gitara. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije upisuje akademske godine 1998/99. gdje je i diplomirao na smjeru *Inženjerstvo* 2004. godine s prosječnom ocjenom 4.15. Dobitnik je Rektorove nagrade u akademskoj godini 2002/03. Uz sviranje klasične gitare, komponiranje i aranžiranje glazbe za dvije gitare, hobi mu je sport, pjevanje i digitalno snimanje glazbe. Od 1.9.2004. zaposlen je na radnom mjestu znanstvenog novaka u suradničkom zvanju asistenta na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale. Sudjeluje u izvođenju nastave na vježbama u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale i u Zavodu za fizikalnu kemiju. Bio je neposredni voditelj 9 studenata tijekom Vježbi iz inženjerstva materijala te pri izradi 6 diplomskih radova.

Objavio je 11 znanstvenih radova (3 u časopisima referiranim u *Current Contents*, 8 u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom) te je koautor na 1 radu objavljenom u zborniku skupova s međunarodnom recenzijom. Obavio je jednu recenziju znanstvenog rada.