

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

Ivana Sušac

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, listopada 2009.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatica **Ivana Sušac**

predala je izrađen diplomski rad dana 5. listopada 2009.

Povjerenstvo u sastavu:

dr.sc. Tomislav Matusinović, red. prof. FKIT

dr.sc. Neven Ukrainczyk, viši asistent FKIT

dr.sc. Gordana Matijašić, docentica FKIT

prihvatilo je izrađeni diplomski rad dana:

Diplomski ispit održati će se dana: 30. listopada 2009.

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

MATERIJALI, Silikati

Ivana Sušac

MODEL HIDRATACIJE KALCIJ - ALUMINATA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr.sc. Tomislav Matusinović, red. prof. FKIT-a
Neposredni voditelj: dr. sc. Neven Ukrainczyk , viši asistent FKIT-a

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr. sc. Tomislav Matusinović, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije
dr. sc. Neven Ukrainczyk, viši asistent Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije
dr. sc. Gordana Matijašić, doc. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, listopada 2009.

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Tomislavu Matusinoviću na stručnim savjetima i sugestijama. Zahvaljujem dr. sc. Nevenu Ukrainczyk na nesebičnoj pomoći pri izradi ovog rada.

Hvala svima koji su na bilo koji način pomogli tijekom realizacije ovog rada. Od srca zahvaljujem mojoj obitelji na podršci.

Hvala mojim prijateljima i kolegama sa kojima sam sve ovo prošla.

Sažetak

Abstract

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. GRAĐEVNI MATERIJALI	3
2.1.1. PODJELA GRAĐEVINSKIH MATERIJALA	3
2.2. CEMENT	4
2.2.1. PODJELA CEMENTA	4
2.3. ALUMINATNI CEMENT	5
2.4. HIDRATACIJA ALUMINATNOG CEMENTA	6
2.4.1. HIDRATACIJA POJEDINIH MINERALNIH FAZA	8
2.4.2. VOLUMNE PROMJENE PRI HIDRATACIJI	9
2.4.3. NASTANAK PUKOTINA U CEMENTNOM MATERIJALU	10
2.4.4. UZROCI NASTANKA PUKOTINA	11
2.4.5. AUTOGENO SKUPLJANJE	11
2.5. KEMIJSKO SKUPLJANJE	11
2.5.1. GUSTOĆA CEMENTNOG MATERIJALA	14
2.5.2. KEMIJSKO SKUPLJANJE ČISTIH MINERALA CEMENTA	15
2.6. PREGLED METODA MJERENJA KEMIJSKOG SKUPLJANJA	15
2.6.1. GRAVIMETRISKA METODA MJERENJA KEMIJSKOG SKUPLJANJA	17
2.6.2. SEDIMENTACIJA	17
2.6.3. VODA U CEMENTNOM MATERIJALU	18
2.7. DOSEG HIDRATACIJE	19
2.8. KINETIKA HIDRATACIJE CEMENTA	21
2.8.1. OSNOVNI MEHANIZMI	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. MATERIJALI	22
3.2. MJERENJE KEMIJSKOG SKUPLJANJA	22
3.3. PRIKUPLJANJE PODATAKA MJERENJA	25
3.4. ODREĐIVANJE TEMPERATURNE OVISNOSTI GUSTOĆE PARAFINSKOG ULJA	25
3.5. TERMOSTATIRANJE UZORKA TIJEKOM HIDRATACIJE	26
3.6. PLAN EKSPERIMENTA	26
4. REZULTATI	27
5. RASPRAVA	31
6. ZAKLJUČAK	35
7. LITERATURA	36
8. PRILOG	41

Životopis

SAŽETAK

U ovome radu detaljno je opisan kontinuirani postupak mjerenja kemijskog skupljanja cementne paste. Gravimetrijskom metodom kemijskog skupljanja istražena je hidratacija čiste mineralne faze: CA te aluminatnog cementa (AC) "ISTRA 40" pri raznim temperaturama ($T = 15, 30$ i $55\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nadalje, istražen je utjecaj starosti uzorka CA na hidrataciju. Predložen je pojednostavljeni matematički model kemijskog skupljanja aluminatnog cementa.

Tijekom ispitivanja kemijskog skupljanja uzorka cementa "ISTRA 40" koji sadrži više C_{12}A_7 uočeno je da dolazi do pucanja staklene posudice nosača uzorka. Preporuča se mjerenje kemijskog skupljanja u plastičnim posudicama. Hidratacija čistog CA ima puno izraženije razdoblje indukcije u odnosu na stari uzorak.

Ključne riječi: *aluminatni cement, kemijsko skupljanje, hidratacija, starost cementa*

ABSTRACT

In this work a continuous gravimetric method for measurement of chemical shrinkage on cement pastes is described. Hydration reactions of calcium aluminate cement (CAC) "ISTRA 40" and pure mineral mono-calciumaluminate, CA had been investigated at different temperatures ($T = 15, 30$ i 55 °C) by chemical shrinkage method. Furthermore, an influence of age on CA hydration had been investigated. A simple model for calculating chemical shrinkage during hydration was proposed.

During measurements of chemical shrinkage a breakage of glass sample holder was observed for the sample "ISTRA 40" that contains more $C_{12}A_7$. We recommend the use of plastic sample holders. The hydration of pure CA has an emphasised induction period in comparison to the aged sample.

Keywords: *calcium aluminate cement, chemical shrinkage, hydration, cement age*

1. UVOD

Primjena cementa kao graditeljskog materijala česta je i raznolika, a mora zadovoljiti brojne praktične zahtjeve u pogledu nosivosti konstrukcije, trajnosti¹⁻³ i otpornosti cementnog materijala pri različitim uvjetima uporabe. Iako je hidratacija aluminatnog cementa (AC) proces od temeljne industrijske i komercijalne važnosti, kemijske reakcije (procesi) pri hidrataciji nedovoljno su razjašnjene^{4,5}. 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^{4,5}.

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^{6,7,8}. Veliki dio topline oslobađa se između 3 – 6 h od početka dodatka vode, a oko 80 % topline se oslobađa unutar 24 h. Kako struktura nastalih produkata hidratacije uvelike ovisi o temperaturi, time su i svojstva materijala određena postignutom (maksimalnom) temperaturom materijala. U početnom razdoblju hidratacije ($T < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) nastaju metastabilni slojeviti hidrati⁹ 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.^{4-6,10}

U ranom razdoblju hidratacije postoji i realna opasnost da mehanička naprezanja uzrokovana gradijentima temperature i vlažnosti materijala dovedu do nastanka mikropukotina u cementnom materijalu^{11,12}. Nastale mikropukotine uzrokuju lošija mehanička svojstva, povećavaju vodopropustnost i povećavaju brzinu korozije. Stoga je njega cementnog materijala, posebice u ranom razdoblju hidratacije presudna za pripravu kvalitetnog materijala.

Tijekom hidratacije cementni materijal prelazi iz žitkog plastičnog stanja u čvrsto elastično tijelo, a pri tome se ostvaruje dobra fizička/mehanička veza između čestica cementa te sa česticama agregata. Reakcijom cementa i vode nastaje niz produkata, u osnovi kalcij-aluminat hidrata i kalcij-silikat hidrata u području veličina od nanometra do milimetra. Mala veličina nastalih čestica, u području veličine koloida, te sustav pora cementnog materijala, veličine od milimetra do nanometra, uzrokuju promjenu dimenzija cementnog materijala pri sušenju i vlaženju.

Volumne promjene tijekom ranog razdoblja dozrijevanja cementnog materijala se smatraju glavnim uzrokom nastanka pukotina koje uzrokuju pad čvrstoće betonskih konstrukcija. Hidratacija cementa egzotermni je proces, a velika količina razvijene topline ubrzava vezanje i očvršćavanje. Tijekom ovih procesa dolazi do stezanja i širenja cementnog materijala. Skupljenje u ranoj fazi je posebice važno jer dovodi do nastanka pukotina koje se tijekom više godina eksploatacije mogu proširiti te prouzročiti probleme. U ovom radu, mjereno je kemijsko skupljanje cementnog materijala gravimetrijskom metodom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. GRAĐEVNI MATERIJALI

Građevni materijali su svi materijali koji se koriste u građevinarstvu. U davnoj prošlosti su se upotrebljavali samo prirodni materijali (ilovača, drvo, kamen) koje je čovjek nalazio u svojoj neposrednoj blizini. Razvojem ljudskog stvaralaštva, razvijala se ne samo preradba i obrada pojedinih materijala nego i razvoj i proizvodnja novih građevinskih materijala. Danas postoje brojni i vrlo različiti građevinski materijali, a njihovo poznavanje jedan je od najvažnijih uvjeta za njihovu uspješnu primjenu pri projektiranju i gradnji građevinskih objekta.

Egipatska civilizacija je poznavala gradnju kamenom i sadrom. Stari narodi, Grci i Židovi su dodavali vapnu kao vezivom materijalu vulkanski pepeo i samljevenu pečenu opeku. Tehniku pravljenja hidrauličnog veziva usvojili su Rimljani, poboljšali njihovu kvalitetu i svojstva, pa su se građevine napravljene od takovih materijala održale sve do danas. U devetnaestom stoljeću počinju se usavršavati tehnike proizvodnje žbuka i mortova što je rezultiralo pronalaskom hidrauličnog vapna i proizvodnjom Portland cementa. Portland cement značio je prekretnicu u građevinarstvu, jer sa šljunkom i vodom daje beton, danas najvažniji konstrukcijski materijal¹³.

2.1.1. PODJELA GRAĐEVINSKIH MATERIJALA

Mogu se podijeliti prema:

- načinu proizvodnje,
- namjeni

Prema načinu proizvodnje građevinske materijale dijelimo na:

- prirodne:kamen, drvo, zemlja(glina), prirodni asfalt
- umjetne:staklo, keramika, vapno, gips, cement

Prema namjeni građevinske materijale dijelimo na:

- veziva
- konstrukcijske materijale
- izolacijske materijale

- materijale za oblaganje

Mineralna veziva su materijali koji služe za vezanje konstrukcijskih materijala, a imaju svojstvo da u određenom trenutku nakon primjene, određenim kemijskim procesima očvrstnu i na taj način povežu materijal s kojim su u doticaju. **Zračna veziva** pomiješana s vodom očvrstnu na zraku i nisu otporna na djelovanje vode (primjerice vapno, sadra). **Hidratna veziva** su veziva koja pomiješana s vodom stvrdnjavaju i na zraku i u vodi, a nakon otvrdnjavanja su otporna prema vodi (cementi, hidraulično vapno).

2.2. CEMENT

Cement je fino mljeveni praškasti materijal, koji primiješan sa vodom, kemijskim reakcijama i pratećim fizikalnim procesima prelazi u čvrstu 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 u običajno označavanje spojeva izvodi se pomoću kratica. Oznake za pojedine okside su sljedeće:

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

Zbog jednostavnosti prikazivanja formula nadalje će se koristiti navedeni simboli .

2.2.1. PODJELA CEMENTA

Cemente možemo podijeliti u dvije velike skupine:

- silikatne i
- aluminatne.

Silikatni cementi su oni cementi kod kojih su glavni klinkerski minerali silikati, primjerice portland-cement čist ili sa dodacima kao što su šljaka i pucolan, Ferrari cement, pucolanski cement i dr.

Aluminatni (boksitni) cementi su oni cementi čiji su glavni klinkerski minerali kalcij-aluminati.

2. 3. ALUMINATNI CEMENT

Aluminatni cement naziva se još boksitni taljeni, elektro cement ili La-Farge cement. Aluminatni cement predstavlja hidratno vezivo koje se dobiva mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera bez drugih dodataka, osim vode. Aluminatni cementni klinker dobiva se taljenjem vapnenca (cca 40 %) i boksita (cca 60 %) na 1500-1600 °C do staljivanja. Boja mu varira od svijetlo smeđe i svijetlo sive do sivkasto crne.

AC je jedini specijalni cement koji se, uz PC kontinuirano proizvodi. Prvenstveno zbog visoke cijene AC ne konkuriše 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).

Povećanjem udjela aluminija u cementima Vicat je 1846. g. pripremio cement otporan na agresivno djelovanje sulfatnih voda. Kasnije, 1908. g., Bied je patentirao proizvodni proces u kojem se boksit ili koji drugi materijal bogat aluminijem i željezom sinterira s vapnencom.

Najzastupljeniji oksidi u AC su CaO, Al₂O₃ i Fe₂O₃ (FeO), no u određenim količinama zastupljeni su i SiO₂, MgO, TiO₂, pa se i na njih mora obratiti pažnja. Uobičajeni kemijski sastav AC bogatog željezovom komponentom prikazan je u **Tablici 1**, a minerološki (fazni) sastav je prikazan u **Tablici 2**¹⁴.

Tablica 1. Uobičajeni kemijski sastav AC bogatog željezom (maseni udjeli oksida u %) ¹⁵.

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

Tablica 2. Uobičajeni mineraloški sastav AC bogatog željezom.

Mineralna faza	Kemijski sastav određen EDX-analizom
monokalcijev aluminat (CA)	$CA_{0,95}F_{0,05}$
feritna faza (C_4AF)	$C_4AF-C_6AF_2$
Spinel	(M,f)(A,F) MF
titanova faza	C_4f_2T
Pleochroit (Q-faza)	$C_{20}f_3A_{13}S_3$
Belit	C_2S
Mayenit	$C_{12}A_7$

Materijali na osnovi aluminatnog cementa nakon 24 h postižu 80% svoje konačne čvrstoće. Čvrstoća materijala ovisi o temperaturi i vodocementnom faktoru. U usporedbi s portland cementom, vrijeme početka vezanja AC je dulje, no brzina hidratacije i razvoja čvrstoće je znatno veća što može biti prednost pri radu na niskim temperaturama, ali i nedostatak kod velikih volumena betona budući da toplinska generacija doseže i preko 40 kW/m^3 .

2.4. HIDRATACIJA ALUMINATNOG CEMENTA

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. U prvim satima brzina hidratacije je najveća, što dovodi do brzog oslobađanja velike količine topline, zbog toga je sa aluminatnim cementom moguće raditi pri niskim temperaturama.

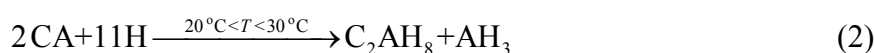
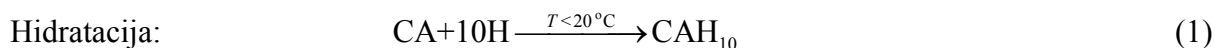
Tablica 3. Topline hidratacije u J/g cementa.¹⁶

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

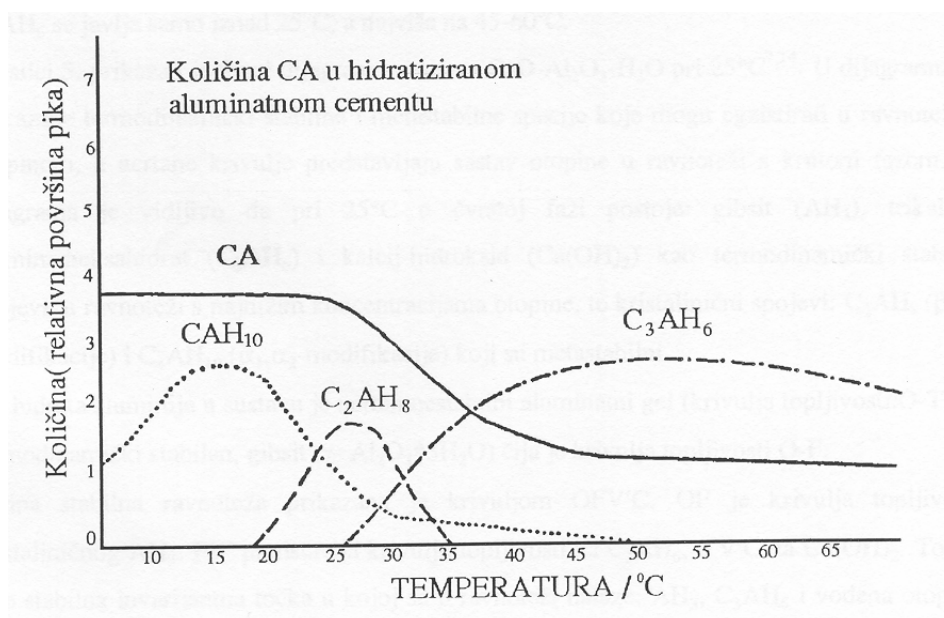
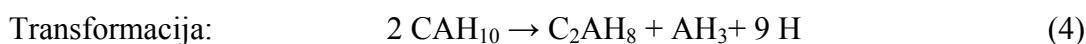
Hidratacija AC se odvija u tri stupnja:

- 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 mikro strukture, 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 jednačbe



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:



Slika 1. Produkti hidratacije aluminatnog cementa u ovisnosti o temperaturi hidratacije.

Ove reakcije odvijaju se istodobno, a količina nastalih produkata bitno ovisi o temperaturi i bazičnosti okoline. CAH_{10} nastaje u intervalu temperatura od $0-50^\circ\text{C}$, 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**).

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 mikro strukture.

2.4.1. HIDRATACIJA POJEDINIH 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.

Hidratacijom CA nastaje CAH_{10} te mala količina C_2AH_8 i aluminatnog gela.

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

- **$C_{12}A_7$** je prisutan u manjim količinama što ovisi o omjeru CaO i Al_2O_3 (porastom omjera raste udio $C_{12}A_7$). 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.



- **CA_2 , monokalcij dialuminat**, nalazi se u cementima sa niskim omjerom CaO i Al_2O_3 te pri nepotpunoj homogenizaciji taline. Vrlo sporo hidratizira što se ubrzava povišenjem temperature ili pH-vrijednosti (vapnenom vodom), a rezultira i većim čvrstoćama.

- **C_2AS , dikalcij alumosilikat** (gelenit), javlja se u AC s većim sadržajem silikata. Njegova hidratacija se također pospješuje dodatkom vapnene vode.

- **β - C_2S , dikalcij silikat** (belit), posjeduje hidratna svojstva, ali hidratizira relativno sporo te hidrauličnim svojstvima betona pridonosi tek u kasnijem razdoblju očvršćavanja.

- **C_3A trikalcij aluminat** – nalazi se u portland cementu (ne u AC), ima vrlo brzu hidrataciju.



- " C_4AF " – čvrsta otopina feritne faze čija je hidratacija još uvijek prilično nejasna, a nastali produkti čine čvrstu otopinu s produktima hidratacije CA ¹⁷:

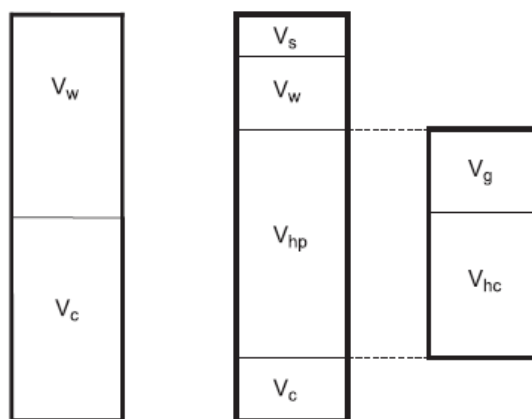
2.4.2. VOLUMNE PROMJENE PRI HIDRATACIJI

Terminologija:

- 1) Kemijsko skupljanje (engl. *Chemical shrinkage*): smanjenje apsolutnog volumena cementnog uzorka povezano s hidratacijom cementnog uzorka.
- 2) Autogena deformacija (engl. *Autogenous deformation*): ukupna makroskopska promjena zatvorenog, izotermnog sustava cementnog uzorka, bez utjecaja vanjskih sila.
- 3) Autogena relativna promjena vlažnosti (engl. *Autogenous relative humidity change*): promjena unutarnje relativne vlažnosti zatvorenog, izotermnog sustava cementnog uzorka, bez utjecaja vanjskih sila.
- 4) Samosušenje (engl. *Self-desiccation*): relativna promjena vlažnosti sustava cementnog uzorka uzrokovano kemijskim skupljanjem.
- 5) Skupljanje samosušenjem (engl. *Self-desiccation shrinkage*): autogena deformacija sustava cementnog uzorka nakon vezivanja, uzrokovano samosušenjem te djelovanjem kapilarnih sila.

Volumne promjene u ranoj fazi dozrijevanja cementnog materijala uzimaju se u obzir kao glavni mehanizam koji vodi do ranog pucanja, a za posljedicu ima gubitak čvrstoće u betonskim konstrukcijama. Hidratacija cementa egzotermni je proces, a znatna se toplina razvija u samom početku što ubrzava vezanje i očvršćavanje. Tijekom ovih procesa dolazi do promjene volumena vezujuće cementne mase, što može rezultirati stezanjem ili širenjem mase. Do volumnih promjena dolazi prvenstveno iz razloga što su volumeni reaktanata i produkata koji nastaju tijekom hidratacije različiti. **Powers i Brownjar**¹⁸ su bili prvi koji su sustavno istraživali reakcije između vode i cementa, te opisali razvoj cementne paste. Kasnih 1940-ih predstavili su model kojim se povezuje količina prostalog cementa, slobodne vode, volumen produkata hidratacije i kemijsko skupljanje¹⁸. Razlikuje se tri faze unutar cementne paste: kapilarna voda, neizreagirani cement i cementni gel. Cementni gel sastoji se od hidratiziranog cementa i gelske vode, a hidratizirani cement se sastoji od reagiranog cementa

i kemijski vezane vode. Sve nabrojene komponente utječu, svojim specifičnim volumenom i gustoćom, na ukupnu promjenu volumena (**Slika 2**).



a) Početna situacija, $t=0$ h, b) Nakon hidratacije.

Slika 2. Raspodjela produkta hidratacije portland cementa (c -cement, w -voda, hp -produkti hidratacije, hc -produkti hidratacije bez gel pora, g -gel pore, s -para).

2.4.3. NASTANAK PUKOTINA U CEMENTNOM MATERIJALU

Tijekom vremena dolazi do pucanja cementnog materijala, što smanjuje vijek trajanja betonskih konstrukcija, a sve to zbog volumnih promjena. Ove volumne promjene često se pripisuju sušenju betona tijekom dužeg vremenskog razdoblja, no nedavna istraživanja ipak su usmjerena na ranu fazu, tj. sušenje plastične cementne mase. Najjednostavnije rješenje koje bi smanjilo promjene u ranoj fazi, bilo bi izbjeći isušivanje pravilnim rukovanjem cementne paste tijekom prvih nekoliko sati nakon izljevanja.

Skupljanje cementnog materijala odvija se u dva različita razdoblja:

- rano razdoblje (< 24 sata)
- kasno razdoblje (> 24 sata)

Rano razdoblje hidratacije često se definira kao prvi dan, dok još uvijek nastaje struktura betona i on počinje očvršćavati. Rano pucanje može rezultirati pukotinama veličine onih koje

nastaju nakon nekoliko godina. Čak i ako su pukotine unutrašnje i mikroskopskih veličina, daljnje skupljanje tijekom godina, može ih otvoriti i proširiti te uzrokovati ozbiljne probleme.

2.4.4. UZROCI NASTANKA PUKOTINA

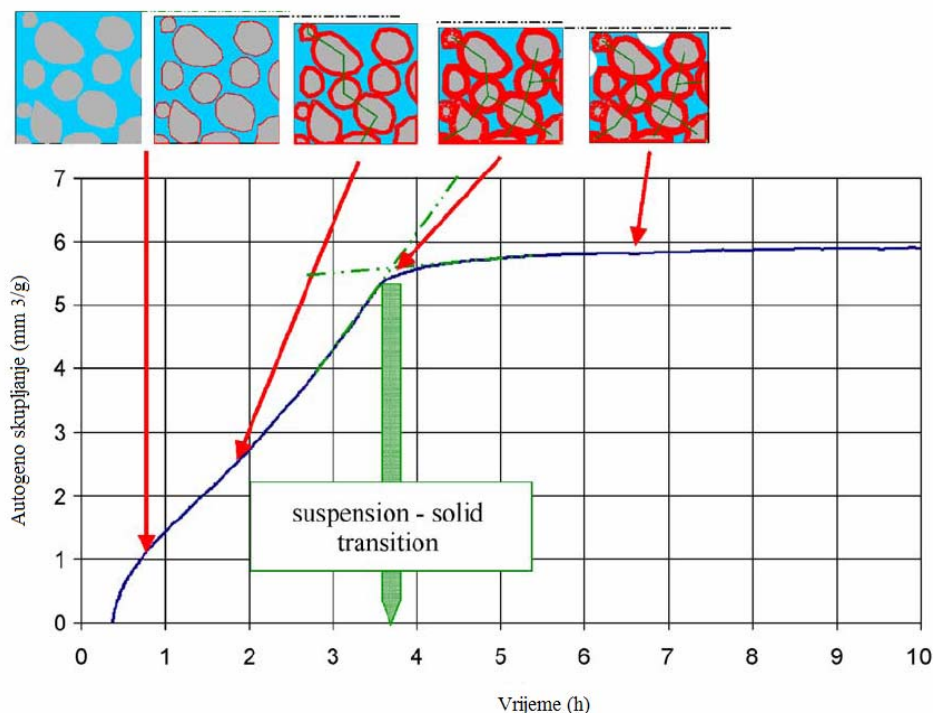
Vodeće sile tijekom ranog pucanja povezane su sa mikrostrukturnim promjenama i kemijskim reakcijama koje se intenzivno odvijaju prvih nekoliko dana. Dakle, kinetika i priroda reakcije hidratacije, kao i fizikalna svojstva upotrijebljenog cementa (v/c omjer, raspodjela veličine čestica) osnovni su procesi i parametri koji izravno utječu na ranu deformaciju¹⁹.

2.4.5. AUTOGENO SKUPLANJE

Općenito, kada govorimo o skupljanju materijala, razlikujemo autogeno skupljanje i kemijsko skupljanje cementnog materijala. Autogeno skupljanje se definira kao vanjsko-makroskopsko smanjenje volumena. Tijekom prvih nekoliko sati glavna pokretačka sila autogenog skupljanja je kemijsko skupljanje. Kemijsko skupljanje je opisano u 2.5.

2.5. KEMIJSKO SKUPLJANJE

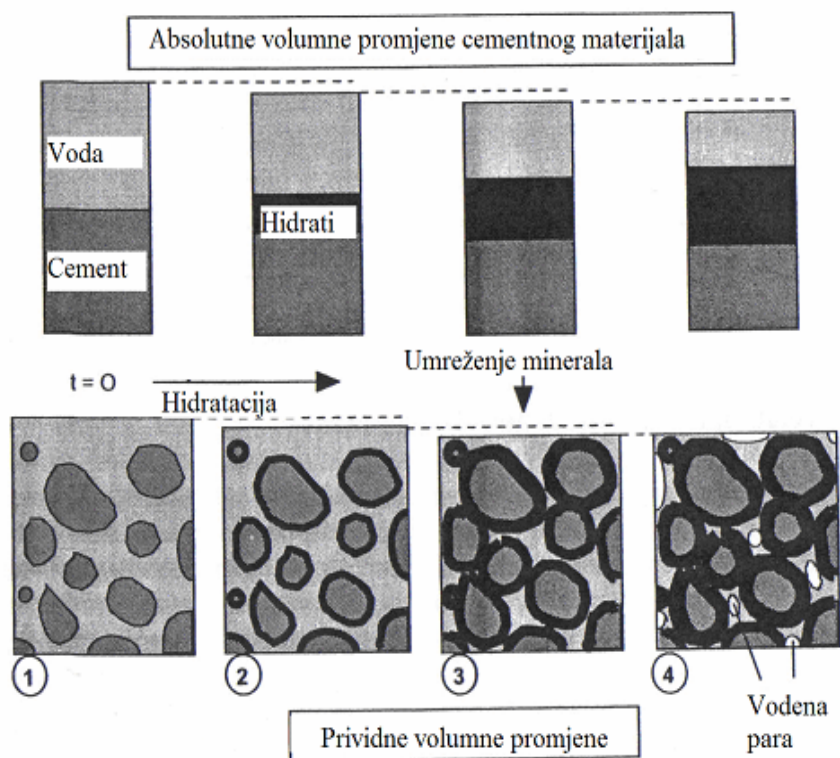
Kemijsko skupljanje je unutrašnje-mikroskopsko smanjenje volumena, a rezultat je reakcija između cementa i vode (manji volumen produkata hidratacije od zbroja volumena cementa i vode: $v_{ph} < v_c + v_H$).). Osnovne reakcije hidratacije izražavaju se reakcijama glavnih minerala klinkera: CA, $C_{12}A_7$ 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 zahtjevaju 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 i dana (Slika 3)²⁰.



Slika 3. Autogeno skupljanje cementne paste ($v/c=0.30$).

Le Chatelier²¹ je prvi uočio da hidratacija cementa uzrokuje smanjenje apsolutnog volumena cementne paste. Prvi rezultati kemijskih skupljanja su korišteni za kvantifikaciju opsega kemijske reakcije koja se dogodila. Na primjer, Powers²² je uzeo vrijednosti kemijskih skupljanja (tj. vrijednosti koje je nazvao apsorpcija) kao "indeks tijeka reakcije". Knudsen i Geiker²³, su povezali kemijsko skupljanje s razvojem tlačne čvrstoće. Nedavno su istraživači počeli upotrebljavati kemijsko skupljanje kao indikator veličine autogenog skupljanja do kojeg može doći u betonu. Iako su se mjerenja kemijskog skupljanja kod svakog od ovih testova radila prema sličnom konceptu, tek je tijekom prošle godine u Sjevernoj Americi razvijen standardni postupak testiranja kemijskog skupljanja⁵².

Primarni cilj svakog ispitivanja kemijskog skupljanja je kvantifikacija promjene u volumenu koja nastaje kod reakcije hidratacije. Kemijsko skupljanje se u pravilu kvantificira mjerenjem količine vode koju upije zasićena cementna pasta.



Slika 4. Samосушенje (engl. *self-desiccation*) kao posljedica kemijskog skupljanja^{24,25}.

Na temelju istraživanja vezivanja cementne paste mjerenjem ultrazvuka, kemijskog i autogenog skupljanja, Bercelo i sur.⁵¹ su opisali prelazak cementne paste iz suspenzije u krutinu. Uočili su slijedeće četiri faze, prikazane na **Slici 4**. Tijekom razdoblja suspenzije (faza **1** i **2** na **Slici 4**) krute čestice su izolirane u tekućoj fazi. Uzorak nije otporan na promjene volumena, pa je kemijsko i autogeno skupljanje identično. Taj period može biti vrlo kratak, osobito kod pasti s niskim v/c omjerom. Tijekom **3.** faze krutost uzorka postepeno se povećava kako se hidratacija nastavlja. U toj fazi dolazi do povezivanja krutih čestica produktima hidratacije koje tvore tzv. linije krutine (engl. *solid path – percolation*) u cementnoj pasti (1D). Ova, tzv. granica umrežavanja minerala (engl. *percolation threshold*) može se otkriti ultrazvučnom tehnikom ispitivanja, a odgovara trenutku kada se iznos autogenog skupljanja počne razlikovati od kemijskog skupljanja. Uslijed umrežavanja minerala otežavaju se daljnje promjene vanjskih dimenzija uzorka pa se brzina autogenog skupljanja usporava i postaje niža od kemijskog skupljanja. Između **3.** i **4.** faze dolazi do prijelaza iz tekućeg u kruti oblik. U **4.** fazi pojavljuje se umrežavanje krute mreže u tri dimenzije. Od ove faze nadalje promjene kemijskog skupljanja su znatno veće od promjene vanjskih dimenzija uzorka te se u kapilarnim porama javljaju značajne količine pare. Pri niskim v/c omjerima (gdje unutarnja relativna vlaga pada ispod 100%), pojavljivanje parne

faze (samosušenje) dovodi do autogenog sušenja uslijed kapilarnih sila (skupljanje samosušenjem, vidi terminologiju).

Utvrđeno je da početne i završne vrijednosti vezivanja određene pomoću Vicat metode, tvore donju i gornju granicu prijelaza iz tekućeg u kruto stanje²⁶.

Justnes i sur.²² su utvrdili da je stupanj hidratacije potreban za započinjanje početnog vezanja (što se utvrđuje Vicat iglom) u pravilu bio 3-8% (2-7 nakon miješanja), time da je ta vrijednost bila niža kod niskog v/c omjera, te cementa veće finoće i/ili udjela C₃A.

Smatra se da do vezanja dolazi kad se postigne čvrstoća od 0.35 MPa. Utvrdili su da se vrijeme vezanja procijenjeno na ovaj način nalazi između početnih i završnih vremena vezanja, utvrđenih Vicat iglom.

2.5.1. GUSTOĆA CEMENTNOG MATERIJALA

Gustoće reaktanata i produkata prikazane su u **Tablici 4**. Poznata stehiometrija hidratacije omogućava računanje volumnih promjena pojedinih faza cementne paste tijekom napredovanja hidratacije.

Tablica 4. Gustoća komponenata cementnog materijala.^{12,13}

komponeta	gustoća / kgm ⁻³	Komponenta	gustoća / kgm ⁻³
voda (<i>l</i>) (25°C)	997,8	CAH ₁₀	1720
CA	2980	C ₂ AH ₈	1960
C ₄ AF	3770	C ₃ AH ₆	2520
C ₁₂ A ₇	2850	AH ₃	2440
C ₂ AS	3040	C ₄ AH ₁₃	2020
C ₂ S	3280	C ₄ AFH ₁₆	-
ISTRA 40	3100	AC@18°C*	2110
PC	3000	AC@45°C*	2640
CSH	2440	Cc	2710
kvarcni pijesak	2680	Staklasta faza	3000

* hidratizirana AC pasta sušena iznad CaCl₂ 4 H₂O

2.5.2. KEMIJSKO SKUPLJANJE ČISTIH MINERALA CEMENTA

Uz poznatu stehiometriju hidratacije cementnih minerala može se izračunati kemijsko skupljanje pojedinih cementnih faza za potpunu hidrataciju.

Prema definiciji kemijskog skupljanja direktna formula za njeno računanje za potpunu hidrataciju 1g CA glasi:

$$KS_{CA} = V_H + V_{CA} - V_{\text{produkt}} \quad (8)$$

gdje je:

$$V_{\text{products}} = \sum_h \left(\frac{M_h v_h}{M_{CA} v_{CA} \rho_h} \right)_{\text{products}} ; \quad V_H = \frac{M_H v_H}{M_{CA} v_{CA} \rho_H} ; \quad V_{CA} = \frac{1}{\rho_{CA}} \quad (9)$$

M_h – molarna masa h (h -produkti hidratacije; H-voda), g/mol

v_h – stehiometrijski koeficijent h

ρ_h - gustoća faze h

Tablica 5. Računske vrijednosti za kemijsko skupljanje prema odgovarajućim reakcijama hidratacije.

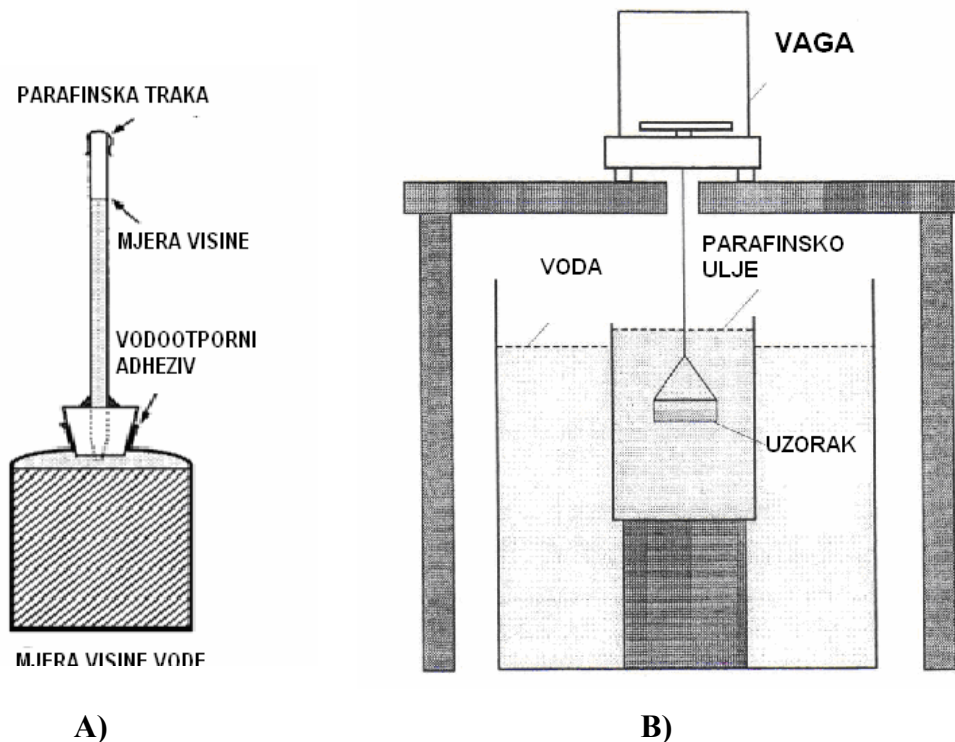
Mineral	Reakcija	$KS, \text{ cm}^3/\text{g}$
CA	(1)	0,2308
CA	(2)	0,1816
CA	(3)	0,2049
$C_{12}A_7$	(6)	0,1873
C_3A	(7)	0,175

U **Tablici 5.** Prikazane su računске vrijednosti za kemijsko skupljanje prema odgovarajućim reakcijama hidratacije.

2.6. PREGLED METODA MJERENJA KEMIJSKOG SKUPLJANJA

Premda se rana faza skupljanja u cementnim sustavima mjeri već preko jednog stoljeća, može se često pronaći niz postupaka mjerenja i interpretacije koji ne mogu u cijelosti obuhvatiti

proces skupljanja. Dat je pregled nekih od uobičajenih pristupa, koji su se koristili za mjerenje kemijskog i autogenog skupljanja. Pored navedenog, prikazana je i kritička rasprava kako bi se naglasili neki aspekti ovih ispitivanja, koji mogu dovesti do smetnji ili neusklađenih rezultata.



Slika 5. Metode mjerenje kemijskog skupljanja: **A)** volumetrijska, **B)** gravimetrijska.

Justnes i suradnici²² razlikuju tri glavne metode kojima se mjeri kemijsko skupljanje, to su: gravimetrijska, volumetrijska i piknometrijska, **Slika 5**. Kod volumetrijske metode mjeri se promjenu volumena tekućine u kontaktu sa cementnom pastom, dok se kod piknometrijske metode mjeri masa dodane vode potrebne za održavanje razine tekućine. Volumetrijska metoda se najčešće bazira na mjerenju promjene stupca vode u kapilarnoj cijevi iznad uzorka paste²⁹. Prednosti volumetrijske metode je cijena i jednostavnost, a nedostaci su dugotrajnost manualnog mjerenja visine vode koju je zahtjevno automatizirati, iako je Buil²⁹ opisao, a Geiker³⁰ iznio automatizaciju metode upotrebom fotoćelija.

Volumne promjene, tj. kemijsko skupljanje cementnog materijala, u ovom radu mjerene su gravimetrijskom metodom pa će iz tog razloga biti malo više riječi o toj metodi.

2.6.1. GRAVIMETRISKA METODA MJERENJA KEMIJSKOG SKUPLJANJA

Ova metoda se bazira na promjeni uzgona (gustoće materijala) do koje dolazi uslijed apsorpcije vode u hidratizirani uzorak. Te metode je opisao Rey³¹ i sažeo Geiker³⁰. Ovaj rad koristi mjerenja gustoće/uzgon, koji će biti detaljno opisani u 3.2..

Kemijsko skupljanje se određuje prema:

$$KS = \frac{\Delta V_{paste}(t)}{m_{cem}} = \frac{m(t) - m(24)}{\rho_{par} m_{cem}} \quad (11)$$

gdje je: ΔV_{paste} (ml) promjena volumena paste, m_{cem} (g) maseni udio cementa u cementnoj pasti, $m(t)$ (g) težina uronjene paste u vremenu t , $m(24)$ (g) je početna težina uronjene paste 24 min nakon uranjanja u parafinsko ulje, a ρ_{par} (g/cm³) gustoća parafinskog ulja pri temperaturi T (vidi 3.4.). Rezultati mjerenja kemijskog skupljanja u ovome su radu prikazani kao promjena volumena po gramu cementa u mješavini (cm³/g cementa)²⁹.

Treba imati na umu da, iako prividno jednostavne, ove metode ispitivanja imaju nekoliko eksperimentalnih poteškoća koje mogu dovesti do netočnih rezultata. Prvo, na rezultate utječe debljina uzorka, jer deblji uzorci (osobito uzorci sa niskim v/c omjerom) imaju slabiju poroznost i voda ne može putovati dovoljno brzo da ispunji parom-ispunjen prostor koji nastane kod kemijskog skupljanja. Pored toga, voda na površini uzorka može imati drugačiji kemijski sastav od tekućine u porama, što može rezultirati otapanjem. Razlike u temperaturi uzorka do kojih dolazi kod hidratacije također mogu utjecati na rezultate, osobito ako su uzorci veliki. Uz to, uzorci cementnih pasta pripremaju se uz vibriranje da se uklone preostali mjehurići zraka. Zaostali mjehurići zraka koji naknadno prelaze u parafin čine sustavnu pogrešku mjerenja.

2.6.2. SEDIMENTACIJA

Cementna pasta kao koncentrirana suspenzija čestica (> 40% volumne konc. krutoga) uslijed djelovanja sile teže sedimentira zonskom sedimentacijom^{32,33}. 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.

2.6.3. VODA U CEMENTNOM MATERIJALU

U nastaloj strukturi produkata hidratacije voda ima veliki utjecaj na svojstva očvrslе cementne paste odnosno očvrslоg 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 produkata hidratacije.

U cementnom materijalu voda se nalazi u sljedećim stanjima:

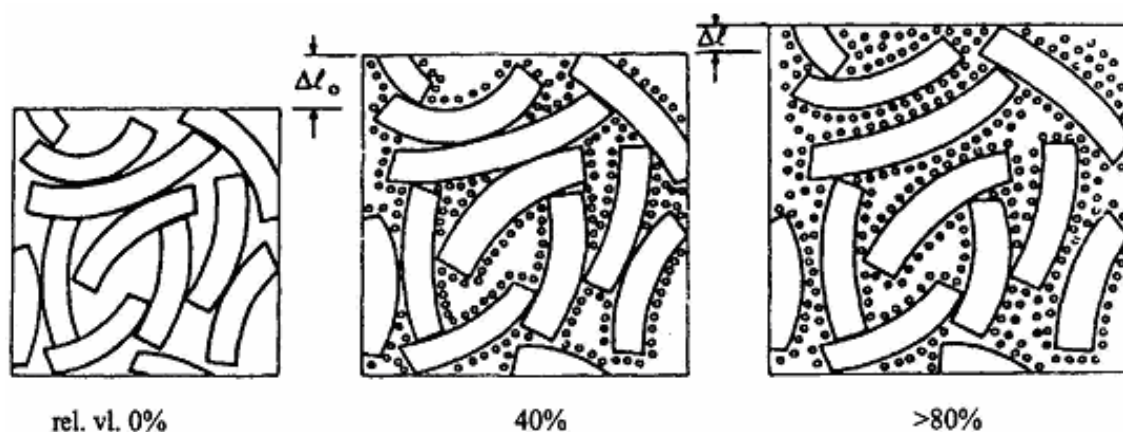
(a) Kemijski vezana voda. To je voda vezana jakim kemijskim vezama tijekom hidratacije, a naziva se još i voda za hidrataciju. Ona je sastavni dio produkata hidratacije, a naziva se još neisparljiva voda. Količina neisparljive vode određuje se zagrijavanjem na 1000°C i mjerenjem gubitka mase. Takvo zagrijavanje 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 je sastavni dio međuslojnih strukturnih prostora tzv. anionskih glina (engl. *Layered Double Hydroxide*). 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 modelu¹⁹ cementnog materijala (**Slika 6**) 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 g/cm³.

(d) **Slobodna voda.** Slobodna voda nalazi se u kapilarama i većim porama i dovoljno je daleko od čvrstih površina te ne dolazi do adsorpcije. Slobodna voda nalazi se pod djelovanjem kapilarnih sila uslijed površinske napetosti vode (odnosno kuta 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 6. Shematski prikaz bubrenja odnosno skupljanja uslijed promjena vlažnosti cementnog materijala zavisno od relativne vlažnosti okoline³⁴.

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

Tablica 6. Stehiometrija produkata hidratacije AC sušenih iznad P_2O_5 prema Scrivener i Tayloru (parcijalni tlak $H_2O = 1,33$ mPa).^{35,36}

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

2.7. DOSEG HIDRATACIJE

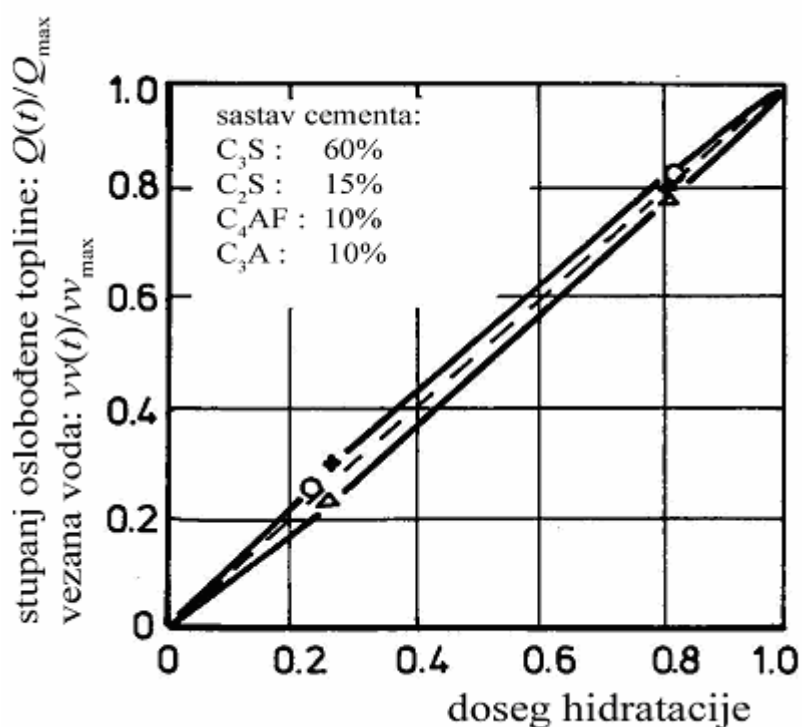
Stanje procesa hidratacije u vremenu t obično se opisuje dosegom hidratacije $\alpha(t)$. Parametri kojima se, između ostalih, služimo za određivanje dosega hidratacije su količina oslobođene

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 izreagiranog 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 7. Korelacija topline hidratacije (Δ) i količine kemijski vezane vode (o) o doseg reakcije (+).^{37,38.}

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 (engl. *Fly Ash*), doseg reakcije cementa i silicijske prašine značajno će se razlikovati. Kod većine takvih slučajeva količina oslobođene topline je dobar parametar za opisivanje stvarnog stanja procesa reakcije, čak i u slučaju da korelacija nije linearna. Preporučuje se više istraživanja na tom području.

2.8. KINETIKA HIDRATACIJE CEMENTA

Pojam kinetika hidratacije cementa podrazumjeva vremenske reakcijske promjene koje se događaju pri kontaktu cementa i vode. Najvažniji period hidratacije u kojem se reakcijski sustav cement-voda transformira iz početnog stanja suspenzije ili paste prema konačnom stanju cementnom kamenu, je period rane hidratacije.

Kinetika hidratacije cementa predstavlja skupno odvijanje više paralelnih ili slijednih procesa gdje značajnu ulogu igraju i fizikalno-mehaničke značajke sustava kao što su disperznost i polifaznost. Konačni efekti takvih procesa rezultanta su svih pojedinačnih procesa zajedno s međudjelovanjem jednih na druge.

2.8.1. OSNOVNI MEHANIZMI

Klasični matematički kinetički modeli hidratacije cementa, razvijeni su na osnovi predodžbe o mehanizmu odvijanja reakcija u krutom stanju. Ovi modeli podrazumijevaju istodobno odvijanje više procesa, ali različitim brzinama u pojedinim vremenima hidratacije, te najsporiji proces u datom trenutku kontrolira kinetiku odvijanja hidratacije. Najvjerojatniji redoslijed procesa je sljedeći:

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

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Za pripravu smjesa ciljanog kemijskog sastava minerala aluminatnog cementa CA uporabljene su slijedeće sirovine: kalcit (CaCO_3) i gipsit (Al(OH)_3) proizvođača "Kemika" iz Zagreba. Čisti CA pripravljen je visokotemperaturnom reakcijom u čvrstom stanju stehiometrijske količine kalcita i gipsita pri $1350\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 3h. Pripravljeni materijal je usitnjen u korundnom tarioniku, a rendgenskom difrakcijskom analizom pokazano je da se radi o gotovo potpuno čistom kalcij-aluminatu, CA (tj. CaAl_2O_4). Smjesa CA čuvana je u trostrukoj PE vrećici u laboratoriju oko 2 godine. Ovaj ishodni (stari) CA nanovo je žaren pri $1350\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 3h, te ponovo usitnjen.

Korišten je također i komercijalni aluminatni cement **ISTRA 40** (Istra Cement d.d., Pula, dio *CALUCEM* grupe) oznake A i N. Za hidrataciju cementa uporabljena je demineralizirana voda. 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 analizom³⁶ uporabljenog cementa i iznose za uzorak A: $w(\text{CA}) = 41\%$ i $w(\text{C}_{12}\text{A}_7) = 4\%$, a za uzorak N: $w(\text{CA}) = 39\%$ i $w(\text{C}_{12}\text{A}_7) = 6,5\%$. Mjerna nesigurnost određivanja udjela minerala u AC QXRD analizom iznosi $\pm 3\%$.

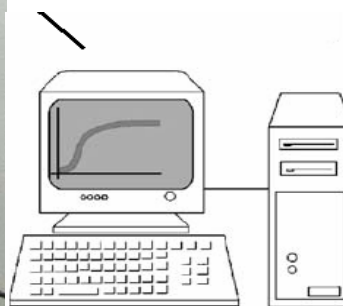
Za mjerenje kemijskog skupljanja uporabljeno je komercijalno parafinsko ulje (iz Gradske ljekarne).

3.2. MJERENJE KEMIJSKOG SKUPLJANJA

U ovom je radu mjereno kemijsko skupljanje cementne paste praćenjem promjene uzgona uzoraka uronjenih u parafinsko ulje. Uređaj za ispitivanje je prikazan na **Slici 8.** Uzorci cementne paste su pripremljeni vaganjem cementa (4 ili 8g) u nosaču uzorka (staklena ili

plastična posudica), **Slika 8b**, te dokapavanjem odgovarajuće količine demineralizirane vode (vaganjem) uz $v/c = 0,5$. Smjesa je pomiješana tankim metalom te vibrirana. Zatim je dodatno dokapavana voda na uzorak paste, $v/c = 1,0$ odnosno $1,7$ po rubu stijenke nosača uzorka (staklene posudice) da se postigne bistra zona vode iznad cementne paste²³.

Treba napomenuti da je 10 g vode odabrano iz dva razloga. Potrebna je dostatna količina tekućine za kompenzaciju otprilike 7-10 % promjene volumena koja se može očekivati tijekom hidratacije. Time se osigurava da cijela površina cementne paste bude prekrivena vodom tijekom ispitivanja. Nakon što je voda dodana na površinu paste, dodano je parafinsko ulje kap po kap, sve dok nije pokrilo cijelu površinu vode u posudi. Nakon toga je dodano još parafinskog ulja, sve dok posuda nije bila skoro puna te je nosač uzorka uronjen u termostatisiranu laboratorijsku čašu od 400mL s parafinskim uljem, **Slika 8**





Slika 8. Prikaz eksperimentalnog postava za mjerenje kemijskog skupljanja.



Slika 9. Mjerenje temperature termoparom tijekom hidratacije uzorka.

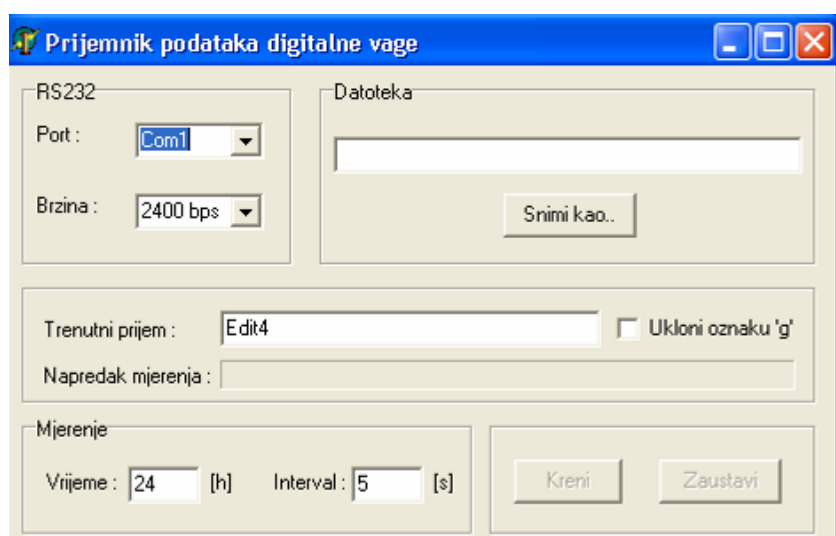
Na nosač uzorka je postavljena omča od metalne žice koja je ovješena o metalnu žicu (**Slika 8**) debljine 0,5 mm. Metalni ovjes je spojen na ploču precizne vage (0,1mg). Kako bi se održala konstantna temperatura uzorka, spremnik s parafinskim uljem je uronjen u vodenu kupelj s reguliranom temperaturom ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) u kojoj voda cirkulira i koja sadrži oko 15 litara destilirane vode.

Osjetljivost vage je 0,1 mg, što za rezultat ima nazivnu točnost izmjerenog kemijskog skupljanja od oko $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ cementa, uzimajući u obzir karakteristične veličine uzoraka korištenih u ovom istraživanju. Stvarna mjerna nesigurnost je približno 10 puta veća, što ovisi o nizu faktora, uključujući vibracije i mjernu nesigurnost gustoće parafinskog ulja.

Brzina akvizicije podataka je 15 s.

3.3. PRIKUPLJANJE PODATAKA MJERENJA

Prividna masa uzorka tijekom hidratacije mjerena je analitičkom vagom KERN ALS 220-4 koja je povezana sa računalom koje svakih 15 s bilježi promjenu prividne mase. Korisničko sučelje pruža kontrolu nad vremenom ukupnog odvijanja mjerenja te učestalosti primanja podataka, a prikazano je na **Slici 10**.



Slika 10. Prikaz slike korisničkog sučelja na zaslonu monitora.

3.4. ODREĐIVANJE TEMPERATURNE OVISNOSTI GUSTOĆE PARAFINSKOG ULJA

Temperaturna ovisnost gustoće parafinskog ulja određena je Arhimedovom metodom uporabom staklenog ronila (standardni pribor uz vagu KERN ALS 220-4) primjenom novo osmišljene kompjuterizirane izvedbe.

Parafinsko ulje je zagrijano/ohlađeno na 70°C odnosno 15 °C u termostatu. Prekidom rada termostata parafinsko ulje je uspostavljalo ravnotežu s okolinom čime se vrlo polagano grijalo/hladilo. Za vrijeme uspostavljanja ravnoteže temperatura parafinskog ulja mjerena je temperaturnim osjetilom Pt100 preko uređaja Pt-104 (Pico Technology) istovremeno (sinkronizirano) s mjerenjima vage. Na temelju podataka temperatura-masa i poznavanjem volumena ronila dobivena je ovisnost gustoće kapljevine o temperaturi:

$$\rho_{par}(T) = \frac{m_{Zrak} - m_{par}(T)}{V_R} + \rho_{Zrak} \quad (13)$$

gdje je: ρ_{par} - gustoća parafina; ρ_{Zrak} - gustoća zraka (0,0012 g cm⁻³)

m_{Zrak} – masa ronila u zraku

m_{par} – masa ronila u parafinu

T – temperatura parafinskog ulja

V_R – volumen ronila (10,4920 cm³)

3.5. TERMOSTATIRANJE UZORKA TIJEKOM HIDRATACIJE

Hidratacija uzoraka se odvijala u termostatu, gdje je temperatura održavana $\pm 0,03$ °C.

3.6. PLAN EKSPERIMENTA

Plan eksperimenta za istraživanje hidratacije kontinuiranom metodom mjerenja kemijskog skupljanja (3.2.) i određivanja količine vezane vode (3.4.) prikazan je u **Tablici 7**.

Tablica 7. Sastav cementnih pasti i temperatura hidratacije.

Oznaka	Uzorak	Napomena	$T/^{\circ}\text{C}$	v/c
A15	AC, A	ISTRA 40	15	1,0
N15	AC, N	ISTRA 40	15	1,0
CAs15	CA	Odstajao ~ 2 godine	15	1,7
CA15	CA	CA ponovo žaren	15	1,7
A30	AC, A	ISTRA 40	30	1,0
N30	AC, N	ISTRA 40	30	1,0
CAs30	CAs	Odstajao ~ 2 godine	30	1,7
CA30	CA	CAs ponovo žaren	30	1,7
A55	AC, A	ISTRA 40	55	1,0
N55	AC, N	ISTRA 40	55	1,0
CAs55	CA	Odstajao ~ 2 godine	55	1,7
CA55	CA	CA ponovo žaren	55	1,7

U **Tablici 7** pregledno su prikazani detalji uvjeta eksperimenta: vrsta cementnog materijala, temperatura hidratacije, vodocementni omjer. Uporabljena je čista mineralna faze: CA pripravljene sintezom pri visokoj temperaturi (**3.1.**), dok su uzorci komercijalnog aluminatnog cementa ISTRA 40 uzeti od proizvođača: „ISTRA CEMENT“, Pula, Hrvatska.

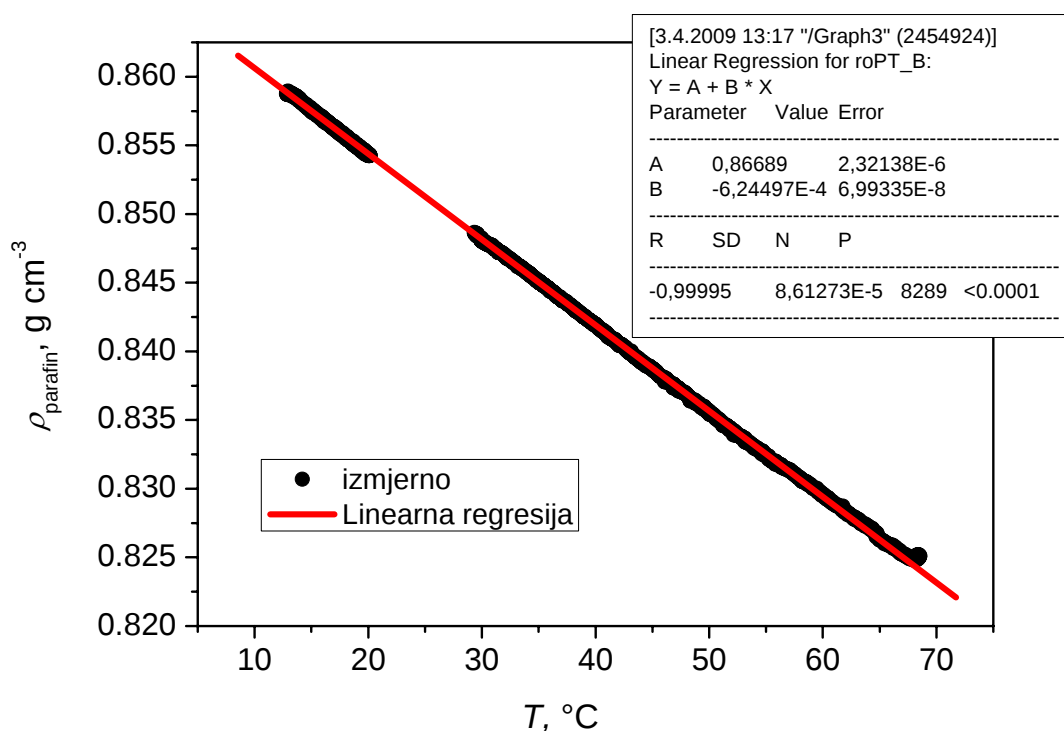
4. REZULTATI

Na **Slici 11** prikazano je određivanje temperaturne ovisnosti gustoće uporabljenog parafinskog ulja.

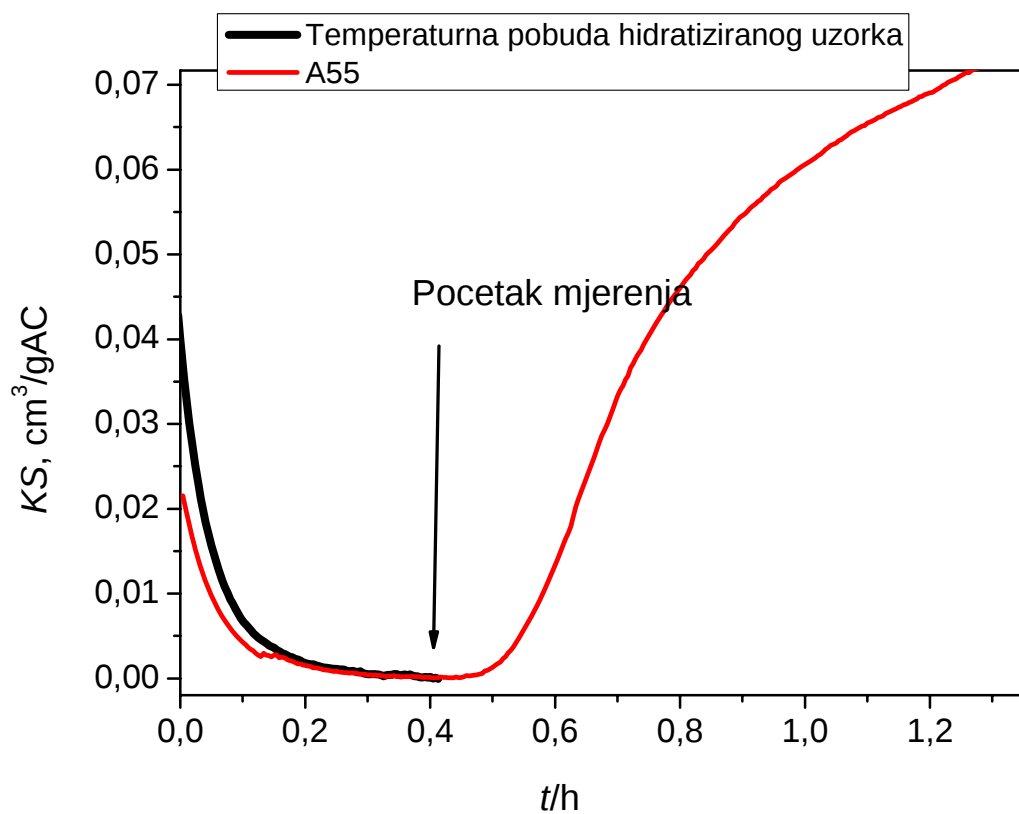
Na **Slikama 13-16** prikazani su obrađeni rezultati mjerenja kemijskog skupljanja (11) istraživanih uzoraka cementnog materijala (**Tablica 7**). Izvorni podaci mjerenja sastoje se od parova točaka (odvaga, vrijeme), a zapisani su kao datoteka na tvrdi disk osobnog računala.

U **Tablici 8** dani su rezultati određivanja količine kemijski vezane vode (prema **3.4**).

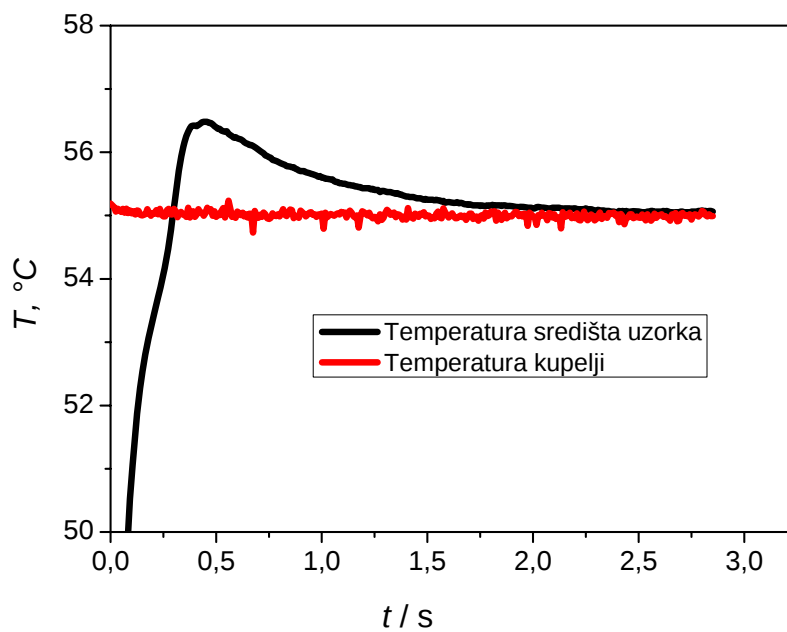
Tijekom ispitivanja kemijskog skupljanja uzorka cementa N uočeno je da dolazi do pucanja staklene posudice nosača uzorka (označeno strelicom na **Slici 16**). Razlog tome je autogeno širenje cementnog materijala pri hidrataciji^{32,33}. Stoga su ponovljena mjerenja uz uporabu plastične posudice (**Slika 13-16**).



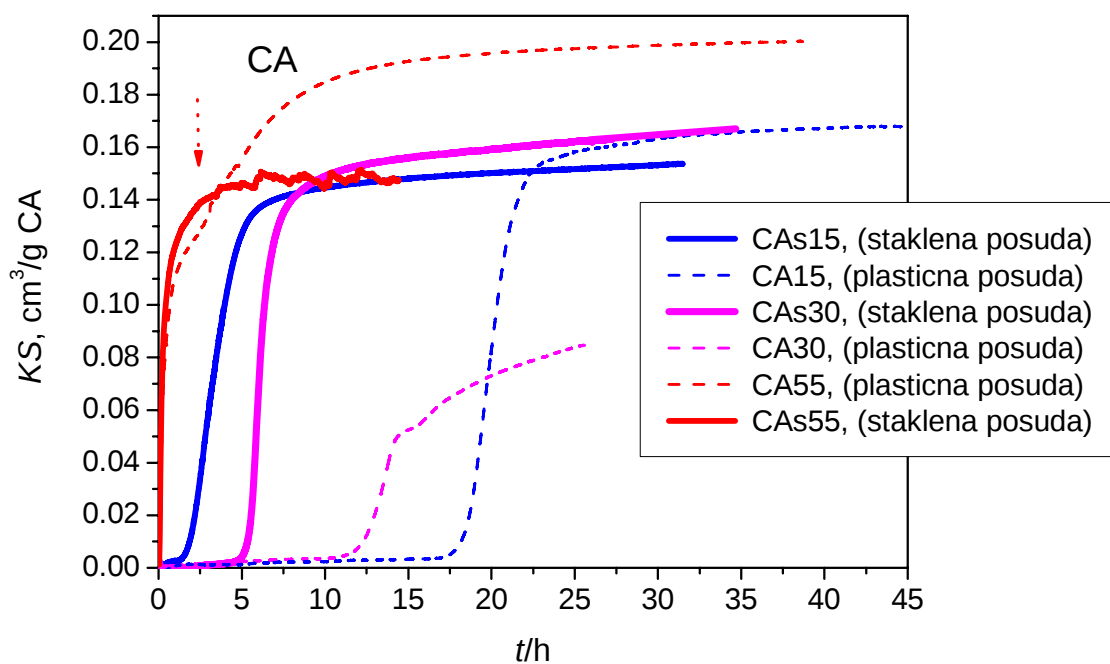
Slika11 . Određivanje temperaturne ovisnosti gustoće uporabljenog parafinskog ulja.



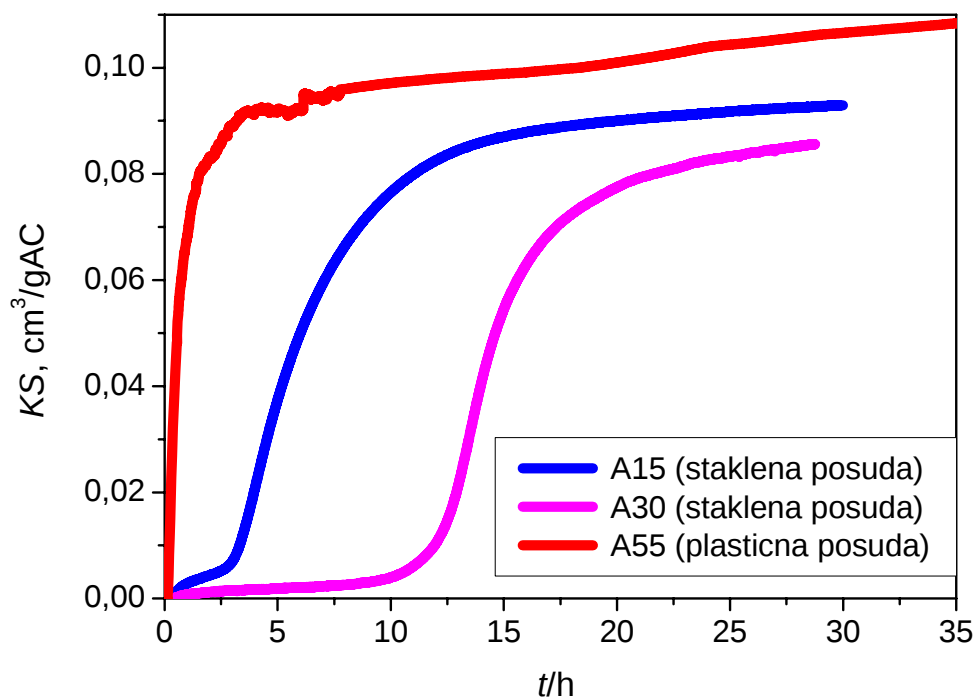
Slika 12. Određivanje referentne vrijednosti kemijskog skupljanja nakon temperaturne stabilizacije uzorka.



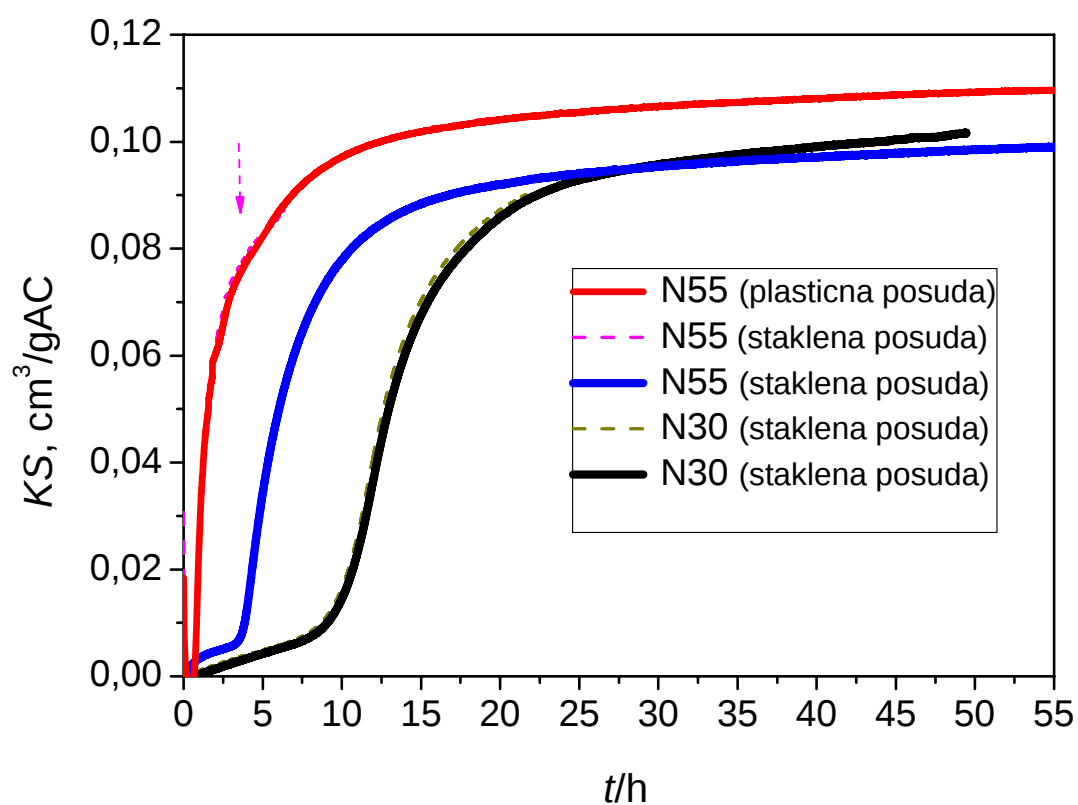
Slika 13. Promjena temperatura uzorka tijekom hidratacije u eksperimentalnim uvjetima za mjerenje kemijskog skupljanja.



Slika 14. Rezultati mjerenja kemijskog skupljanja tijekom hidratacije CA i CAs pri različitim temperaturama.



Slika 15. Rezultati mjerenja kemijskog skupljanja tijekom hidratacije AC uzorka A pri različitim temperaturama.



Slika 16. Rezultati mjerenja kemijskog skupljanja tijekom hidratacije AC uzorka N pri različitim temperaturama.

5. RASPRAVA

Početno kemijsko skupljanje uslijed kvašenja i otapanja cementa eksperimentalno nije moguće odrediti jer na rezultat utječe stabilizacija temperature uzorka. Vrijeme za stabilizaciju uzorka određeno je mjerenjem kemijskog skupljanja pri temperaturnoj pobudi hidratiziranog uzorka sa sobne temperature na $T = 55^{\circ}\text{C}$, **Slika 16**, i iznosi 24 min za uzorke s masom cementa od 8 g. Kako se u razdoblju do kraja perioda indukcije oslobodi oko 1 % topline u odnosu na 30 h hidratacije pri $T = 20^{\circ}\text{C}$ uz $v/c = 1,0$ ³⁶, u ovome radu pretpostavljeno je da je $KS = 0 \text{ cm}^3/\text{g}$ nakon postignute stabilizacije temperature uzorka, **Slika 16**. Pretpostavljena sustavna pogreška od 1% je manja od ukupne preciznosti mjerenja koja je procijenjena na $\pm 3\%$ (s 95 %-tnom pouzdanošću).

Nakon početnog otapanja cementa započinje indukcijsko razdoblje sa vrlo malom brzinom hidratacije³⁶, čije je trajanje (0,5 – 17 h) određeno temperaturom i sastavom cementa. Vrijeme vezivanja, tj. kraj obradljivosti materijala AC približno odgovara vremenu prekida indukcijskog razdoblja kada započinje nagli porast brzine hidratacije uslijed masivne precipitacije produkata hidratacije. Treba napomenuti da iznos kemijskog skupljanja ovisi o masenom udjelu hidratno aktivnih minerala (prvenstveno CA te C_{12}A_7).

Utjecaj temperature na brzinu hidratacije je prikazan na **Slikama 13-15**. Povišenjem temperature iznad 5°C usporava se brzina nastajanja CAH_{10} ³⁶, ali iznad 14°C , niska razina prezasićenosti, spora brzina nukleacije CAH_{10} i nastanak veće količine gela (AH_3) usporava vrijeme vezivanja i brzinu hidratacije. Vidljiv porast trajanja indukcijskog razdoblja u području $15\text{--}30^{\circ}\text{C}$ te njegovo ponovno ubrzavanje na 55°C je u skladu s literaturom (Bushnell i Banfill)^{39,40,36}.

Usporedbom hidratacije AC uzoraka A i N, **Slika 14 i 15**, uočava se veća brzina hidratacije uzorka N tijekom indukcijskog razdoblja. Strmiji nagib početnog dijela krivulje hidratacije uzorka N ($T=15$ i 30°C) možda se može se pripisati većem udjelu minerala C_{12}A_7 u cementu (6,5% u odnosu na 4 %). Kraće vrijeme vezivanja⁴⁰ uzorka N u odnosu na A je posljedica većeg udjela minerala C_{12}A_7 .

Na **Slici 13** prikazan je utjecaj starosti uzorka cementa i temperature hidratacije na kemijsko skupljanje tijekom hidratacije CA. Polazna smjesa CAs čuvana je u trostrukoj PE vrećici u laboratoriju oko 2 godine. Vidi se da je stari CAs djelomično hidratizirao, te da je olakšana

nukleacija (engl. *seeding effect*), **Slika 13**. Ovaj ishodni (stari) CAs nanovo je žaren pri 1350 °C tijekom 3h, te ponovo usitnjen, uzorak CA. Hidratacija čistog CA ima puno izraženije razdoblje indukcije u odnosu na stari uzorak CAs.

Razliku između eksperimentalno određenog kemijskog skupljanja uzoraka cemenata pri raznim temperaturama tumačimo razlikama u nastalim produktima hidratacije (vidi **Tablicu 5**) te postignutim dosegom reakcije.

Istražuje li se hidratacija čiste hidratno aktivne mineralne faze, te ako je dobro poznata reakcija i nastali produkti, mjerenjem kemijskog skupljanja možemo kvantitativno pratiti napredovanje hidratacije. Ako bi se istodobno odvijalo više reakcija ili u slučaju hidratacije više mineralnih vrsta, rezultat mjerenja kemijskog skupljanja je rezultanta svih procesa. Tada nije moguće razlučiti doprinos pojedinog procesa jer se oni općenito odvijaju različitim brzinama. Rezultate mjerenja u ovom radu, moguće je usporediti u slučaju hidratacije CA, jer odabirom temperature hidratacije nastaju ciljano produkti hidratacije prema reakciji (1, 2 ili 3). Dakle, može se pretpostaviti odvijanje samo jedne reakcije hidratacije (1, 2 ili 3)⁴¹. Ovu pretpostavku potrebno je potvrditi rezultatima rendgenske difrakcijske analize (XRD) i termogravimetrijskim metodama (TG/DSC).

Ukupno kemijsko skupljanje komercijalnog AC može se približno izračunati na temelju reakcija hidratacije čistih mineralnih faza (vidi **2.5.2.**).

Čvrstoća AC je primarno uzrokovana hidratacijom CA, iako i druge mineralne faze također sudjeluju u procesu očvršćavanja, a pogotovo pri dugotrajnom doprinosu čvrstoći⁴². Za AC bogat željezom, najreaktivnije faze su CA i C₁₂A₇. Manje hidratno aktivne faze C₂AS, C₂S i C₄AF nemaju značajnu reaktivnost tijekom ranog razdoblja hidratacije (prvih 48 h)⁴². C₁₂A₇ je prisutan u mnogo manjoj količini (~2-5%) od CA (40-60%). Hidratacija C₁₂A₇ daje slične produkte kao hidratacija CA (vidi reakcije (1-3, i 6) u 2.4 i 2.4.1.), pa se u prvom približenju hidratacija C₁₂A₇ obuhvaća zajedno s hidratacijom CA, tako da se udio CA uveća za udio C₁₂A₇. Kako se uobičajeno 70% - 90% topline hidratacije oslobodi tijekom prvih 24 h hidratacije^{43,44}, razumno je postaviti pojednostavljeni stehiometrijski model⁴⁵ ranog razdoblja hidratacije temeljen na stehiometriji reakcija hidratacije CA (1-3).

Za 1g AC približno kemijsko skupljanje tijekom hidratacije može se izračunati prema:

$$KS(\alpha) = KS_{CA} \alpha w_m \quad (14)$$

gdje je; KS_{CA} – ukupno kemijsko skupljanje minerala CA prema (8)

α – doseg hidratacije minerala CA

w_{CA} - maseni udio CA u AC

Za usporedbu predloženog pojednostavljenog modela s rezultatima kemijskog skupljanja potrebno je poznavati doseg hidratacije. Doseg hidratacije je moguće dobiti određivanjem kemijske vezane vode termogravimetrijskom metodom (TG/DSC) i/ili kvantitativnom rendgenskom difrakcijom (QXRD).

Pri temperaturama oko 20 °C brzina reakcija feritne faze (C_4AF) je zanemariva tijekom ranog razdoblja hidratacije ($t < 48h$). Međutim, porastom temperature hidratacije na 30-38 °C, moguća je proreagiralost feritne faze i od preko 80 % nakon nekoliko mjeseci hidratacije⁴⁶. Veliki utjecaj temperature na reaktivnost hidratacije feritne faze su potvrdila istraživanja Scrivener and Houghton^{47,48,27}. Pokazali su malo dokaza o reakciji ove faze pri 20-40 °C. Nasuprot, pri 70-90 °C uočen je popriličan doseg reakcije već nakon prvih nekoliko sati hidratacije. Međutim, detalji reakcije hidratacije feritne faze u AC još nisu dovoljno istraženi²⁷.

Tijekom ispitivanja kemijskog skupljanja uzorka cementa N uočeno je da dolazi do pucanja staklene posudice nosača uzorka. Razlog tome je autogeno širenje cementnog materijala pri hidrataciji. Ideker i sur.^{49,50} su istraživanjem kemijskog skupljanja AC (klase s 50 % Al_2O_3) također uočili pucanje staklenih posudica tijekom hidratacije pri $T > 38$ °C. Isti autori^{49,50} su istraživanjem autogenog skupljanja mikro-betona (zrno agregata < 8 mm) s AC (klase s 50 % Al_2O_3) ukazali na skupljanje materijala pri izotermnoj hidrataciji od $T < 30^\circ C$ kada dominira nastajanje CAH_{10} . Nasuprot tome pri hidrataciji $T > 30^\circ C$ (nastanak C_2AH_8 i C_3AH_6) dolazi do ekspanzije materijala.

Kod uporabe PC vrlo je izraženo (često) pucanje materijala uslijed većih temperaturnih gradijenata.

Zanimljivo je napomenuti da u primjeni veliki temperaturni gradijenti materijala (uzrokovani velikom brzinom reakcije) tijekom hidratacije AC rijetko dovode do nastanka pukotina. Ovo

pozitivno svojstvo se može povezati s ekspanzijom materijala tijekom hidratacije pri višim temperaturama⁵⁰.

U ovom radu pucanje staklenog nosača uočeno samo za AC uzorak N.

6. ZAKLJUČAK

U ovom je radu razrađen i opisan kontinuirani postupak mjerenja kemijskog skupljanja cementne paste. Metoda se temelji na praćenju promjene uzgona uzoraka uronjenih u parafinsko ulje. Temperaturna ovisnost gustoće parafinskog ulja određena je Arhimedovom metodom uporabom predložene jednostavne i brze eksperimentalne metode.

Istražena je hidratacija komercijalnog aluminatnog cementa te čistog kalcij-aluminata pri temperaturama 15, 30 i 55°C.

Kod svih uzoraka utjecaj temperature na hidrataciju je dvojak: porast trajanja induksijskog razdoblja u području 15-30°C te ponovno ubrzavanje nukleacije na 55°C.

Hidratacija čistog CA ima puno izraženije razdoblje indukcije u odnosu na stari uzorak.

Tijekom ispitivanja kemijskog skupljanja uzorka cementa s većim sadržajem $C_{12}A_7$ uočeno je da dolazi do pucanja staklene posudice nosača uzorka pa se preporuča uporaba plastičnih posudica. Kod uzorka aluminatnog cementa s većim udjelom minerala $C_{12}A_7$ uočeno je kraće vrijeme vezivanja i brža nukleacija i rast produkata hidratacije.

Predložen je pojednostavljeni matematički model kemijskog skupljanja aluminatnog cementa. Za vrednovanje predloženog modela potrebno je odrediti doseg hidratacije cementa kvantitativnom rendgenskom difrakcijom (QXRD) i/ili na temelju kemijski vezane vode dobivene termogravimetrijskim mjerenjem.

7. LITERATURA

1. N. Ukrainczyk, V. Ukrainczyk, A Neural Network Method for Analyzing Concrete Durability, *Magazine of Concrete Research* **60** (7) (2008) 475-486.
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. K. L. Scrivener, J.L. Cabiron and R. Letourneux, High-performance concretes from calcium aluminate cements, *Cement and Concrete Research*, **29** (1999) 1215-1223
6. C.M. George, Industrial aluminous cements, *Structure and Performance of Cements* (ed. P.Barnes), Applied Science, London, (1983) 415-470.
7. 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>)
8. H. Fryda, K.L. Scrivener, G. Chanvillard, Relevance of Laboratory Tests to Field Applications of Calcium Aluminate Cement Concretes, in R.J. Mangabhai and F.P. Glasser, Eds., "Calcium Aluminate Cements 2001", IOM Communications, London (2001) 227-246.
9. 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.
10. T. Matusinović, N. Vrbos, J. Šipušić, Rapid setting and hardening calcium aluminate cement materials, *Zement-Kalk-Gips International* **5** (2005) 72-79.

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. T. Matusinović: Inženjerstvo mineralnih veziva, Interna skripta FKIT, Zagreb, 2001.
14. Wilson Nunes dos Santos, Effect of moisture and porosity on the thermal conductivity of a conventional refractory concrete, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 745-755.
15. R.J. Mangabhai, F.P. Glasser, Ed, *Proc. Int. Conf. on CAC*, Edinburgh, UK, 2001
16. K. Mishima: Relation between the Hydration of Alumina Cement Mortars and their Strength in the Early Ages, 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. 3 (1968), 167-174.
17. J. Bensted, Calcium Aluminate Cements, in *Structure and Performance of Cements*, 2nd ed., (ed. Bensted J, Barnes P), London, 2002. 114-138.
18. H.J.H. Brouwers, *Cem. Concr. Res.* **34** (2004) 1697-1716.
19. L. Barcelo, Chemical Shrinkage, in: „Early Age Cracking in Cementitious Systems“, A. Bentur Ed., RILEM Report 25, RILEM Publications S.A.R.L. ISBN: 2-912143-33-0
20. E. Holt, *Cem. Concr. Res.* **35** (2005) 464-472.
21. W. J. Weiss, Chapter 6.1 – Experimental Determination of the ‘Time-Zero’, Early Age Cracking In Cementitious Systems“ – RILEM State of the Art Report TC-EAS, ed A. Bentur, 2002.
22. H. Justnes, F. Clemmens, P. Depuydt, D. Van Gemert, Sellevold, E.J., (2000) Correlating the deviation point between external and total chemical shrinkage with setting time and other characteristics of cement pastes, *Proc. Shrinkage 2000 – Int. RILEM Workshop on Shrinkage of Concrete*, Paris 2000, pp. 55-73.
23. S. Boivin, P. Acker, S. Rigaud, B. and Clavaud, (1998) „Experimental Assessment of Chemical Shrinkage of Hydrating Cement Paste,“ *Autoshrink’98 Proceedings of the International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete*, ed. E. Tazawa, p. 77-88.
24. M. Buil, Comportement physico-chimique du systeme ciment – fumées de silice, in *Annales de L’LTBTP* (1990) 19-29.
25. C. Hua, Analyses et modelisation du retrait d'autodessiccation de la pate de ciment et mortiers a tres jeune age, PhD Thesis of Ecole Nationale des Ponts Chaussees: Paris (1995) 159.

26. S.Boivin, PhD Thesis, Division of structural engineering, The Norwegian University of Science and Technology, Norway, 1999.].
27. F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd Ed., Edward Arnold, London, 1970, pp. 204-235.
28. H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, 2nd edn, Thomas Telford, London & San Diego (1997).
29. Y. Yamazaki, T. Monji, K. and Sugiura, (1976) *Early age expanding behavior of mortars and concretes using expansive additives of system*, *Sixth International Congress on the Chemistry of Cement*, Moscow, September 1974, Stroyizdat, Moscow III-5 (1976) 192-195.
30. M. Geiker, *Studies of Portland Cement Hydration: Measurements of Chemical Shrinkage and a Systematic Evaluation of Hydration Curves by Means of the Dispersion Model*, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Copenhagen, Denmark, 1983.
31. M. Rey, *Nouvelle metode de mesure de l'hydratation des liantes hydrauliques*, *Publikation du Centre d' Etudes et Recherches de l' Industrie des Liants Hydrauliques*, *Revue des Materiaux*, numero special 1950 (na francuskom).
32. 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.
33. A. King, J.F. Raffle, Studies on the settlement of hydrating cement suspensions, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 9 (1976) 1425-1443.
34. F.H. Wittmann, Bestimmung physikalischer Eigenschaften des Zementsteins, DAfStb Heft 232, 1974
35. 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.
36. 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.
37. RILEM committee 42-CEA, Properties of Set Concrete at Early Ages State-of-the-Art-Report, *Materials and Structures*, **14** (84) (1981) 399-450.
38. S. Rohling, M. Nietner, A model to describe the kinetics of structure formation and strength development. Report submitted to the RILEM-TC 119 (1990).

39. 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.
40. P.F.G. Banfill, Superplasticizers for Ciment Fondu. Part2: Effect of temperature on the hydration reaction, *Advances in Cement Research*, 7 (1995) 151-157.
41. R.N. Edmonds, A.J. Majumdar, The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures, *Cem Concr Res* 18 (1988) 311-320.
42. J. Bensted, Calcium Aluminate Cements, in *Structure and Performance of Cements*, 2nd ed., (ed. Bensted J, Barnes P), London, 2002. 114-138.
43. C.M. George, Industrial aluminous cements, *Structure and Performance of Cements* (ed. P.Barnes), Applied Science, London, (1983) 415-470.
44. N. Ukrainczyk, J. Šipušić, P. Dabić, T. Matusinović, Microcalorimetric Study On Calcium Aluminate Cement Hydration, . *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>)
45. 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)
46. B.Cottin, C.M. Georg Reactivity of industrial aluminous cements: an analysis of the effect of curing conditions on strength development, in *Proceedings of the International Seminar on Calcium Aluminates*, Turin, 1982 160-70
47. S.J.Houghton. Hydration and Durability of calcium aluminate cements, PhD thesis, University of London, 1996.
48. S.J. Houghton, K.L. Scrivener microstructural study of a 60 year old calcium aluminate cement concrete. In *Proceedings of the 3rd CANMET/ACI International Conference on the Durability of Concrete*, Nice, 1994. 133-46.
49. J.H. Ideker, K.J. Folliard, M.D.A. Thomas, *Early-age properties of calcium aluminate cement concrete with rigid cracking and free shrinkage frames: isothermal testing, Calcium aluminate cements: proceedings of the centenary conference*, Avignon, 30 june – 2 july 2008. Fentiman C.H., Mangabhai R.J., Scrivener K.L. (Eds). HIS BRE Press, 2008, EP94. pp. 141-158, ISBN 978-1-84806-045-6. www.ihsbrepres.com.
50. J.H. Ideker, Early-Age Behavior of Calcium Aluminate Cement Systems, PhD thesis, The University of Texas at Austin, May 2008.

51. L. Barcelo i sur., Early-age shrinkage of concrete: back to the physical mechanisms, UEF conference in Advances in Concrete and Cement, Mt-Tremblant, Canada, August, 2000.
52. ASTM C1608, Test Method for Cemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste, The American Society of Testing and Materials, USA (u postupku publikacije)

8. PRILOG

1. Popis oznaka

AC	-	Aluminatni cement
CA	-	Monokalcij-aluminat
KS	-	Kemijsko skupljanje, $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
m	-	Masa, g
M	-	Molarna masa, g mol^{-1}
PC	-	Portland cement
Q	-	Količina topline
t	-	Vrijeme, h
T	-	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$
v/c	-	Vodo cementni faktor
V	-	Volumen, m^3
α	-	Doseg hidratacije
ρ	-	Gustoća, kg m^{-3}
ν	-	Stehiometrijski koeficijent
w_{CA}	-	Maseni udio CA u AC

PRILOG 2. Molarne mase komponenata cementnog materijala.

Spoj	Mr, g mol ⁻¹
CA	158,1
C ₁₂ A ₇	1387
C ₄ AF	485,9
C ₂ S	172,2
C ₂ AS	274,2
CT	135,9
C ₃ FT	407,6
Q-faza	2747,0
F	71,85
C ₃ A	270
CAH ₁₀	338,1
C ₂ AH ₈	358,2
C ₃ AH ₆	378,3
AH ₃	156,0

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 6. kolovoza 1981. u Zagrebu. Završila sam osnovnu školu „Vladimir Nazor“ i srednju farmaceutsku u Varaždinu. 2000. godine sam upisala Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilišta u Zagrebu, i diplomirala 2004. godine. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, upisala sam 2004. godine. Nakon treće godine studiranja opredijelila sam se za smjer Materijali, modul Silikati. Aktivno se bavim slikarstvom. Iza sebe imam niz skupnih izložaba i dvije samostalne.

Sažetak

Abstract

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. GRAĐEVNI MATERIJALI	3
2.1.1. PODJELA GRAĐEVINSKIH MATERIJALA	3
2.2. CEMENT	4
2.2.1. PODJELA CEMENTA	4
2.3. ALUMINATNI CEMENT	5
2.4. HIDRATACIJA ALUMINATNOG CEMENTA	6
2.4.1. HIDRATACIJA POJEDINIH MINERALNIH FAZA	8
2.4.2. VOLUMNE PROMJENE PRI HIDRATACIJI	9
2.4.3. NASTANAK PUKOTINA U CEMENTNOM MATERIJALU	10
2.4.4. UZROCI NASTANKA PUKOTINA	11
2.4.5. AUTOGENO SKUPLANJE	11
2.5. KEMIJSKO SKUPLJANJE	11
2.5.1. GUSTOĆA CEMENTNOG MATERIJALA	14
2.5.2. KEMIJSKO SKUPLJANJE ČISTIH MINERALA CEMENTA	15
2.6. PREGLED METODA MJERENJA KEMIJSKOG SKUPLJANJA	15
2.6.1. GRAVIMETRISKA METODA MJERENJA KEMIJSKOG SKUPLJANJA	17
2.6.2. SEDIMENTACIJA	17
2.6.3. VODA U CEMENTNOM MATERIJALU	18
2.7. DOSEG HIDRATACIJE	19
2.8. KINETIKA HIDRATACIJE CEMENTA	21
2.8.1. OSNOVNI MEHANIZMI	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. MATERIJALI	22
3.2. MJERENJE KEMIJSKOG SKUPLJANJA	22
3.3. PRIKUPLJANJE PODATAKA MJERENJA	25
3.4. ODREĐIVANJE TEMPERATURNE OVISNOSTI GUSTOĆE PARAFINSKOG ULJA	25
3.5. TERMOSTATIRANJE UZORKA TIJEKOM HIDRATACIJE	26
3.6. PLAN EKSPERIMENTA	26
4. REZULTATI	27
5. RASPRAVA	31
6. ZAKLJUČAK	35
7. LITERATURA	36
8. PRILOG	41

Životopis