

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

Suzana Sabo

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2010.

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

MATERIJALI, Silikati

Suzana Sabo

**IZRADA DIFERENCIJALNOG KALORIMETRA ZA
ODREĐIVANJE HIDRATACIJE CEMENTA**

DIPLOMSKI RAD

Službeni mentor rada: dr.sc. Nevenka Vrbos, doc.

Neposredni voditelj: dr. sc. Neven Ukrainczyk, viši asistent

Članovi povjerenstva:

dr.sc. Nevenka Vrbos, docent, FKIT

dr.sc. Neven Ukrainczyk, viši asistent, FKIT

dr.sc. Mirela Leskovac, izv. prof., FKIT

Zagreb, srpanj 2010.

*Zahvaljujem svojoj mentorici dr.sc. Nevenki Vrbos,
te doc. dr. sc. Nevenu Ukrainczyk na stručnoj pomoći i
savjetima prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Hvala obitelji koja mi je bila financijska i moralna
potpora tijekom svih godina studiranja.*

*Zahvaljujem i svim svojim kolegicama i kolegama
s fakulteta bez kojih studiranje ne bi bilo isto.*

*Na posljetku, hvala mom dečku Božidaru koji je bio
uz mene, te dijelio sa mnom sve lijepe i ružne trenutke.*

SAŽETAK

U ovome radu predložen je relativno jednostavan laboratorijski postupak izrade diferencijalnog kalorimetra za određivanje topline hidratacije cementa. Toplina hidratacije aluminatnog cementa (ISTRA 40) određena je uporabom semi-adijabatskog kalorimetra i izrađenim diferencijalnim kalorimetrom. Za opis nestacionarnih toplinskih procesa u kalorimetru primijenjen je model s usredotočenim parametrima. Određeni su parametri oba kalorimetra: konstanta propusnosti topline, konstanta hlađenja i toplinski kapacitet te konstanta proporcionalnosti temperatura-napon za termoslog diferencijalnog kalorimetra.

Ključne riječi: diferencijalni kalorimetar, hidratacija, aluminatni cement, semi-adijabatski kalorimetar, konstanta propusnosti topline, konstanta hlađenja, toplinski kapacitet, termoslog, model usredotočenih parametara

ABSTRACT

This paper proposes a process of differential calorimeter production in laboratory, designed to enable scientific research into the process of cement hydration. Hydration heat of calcium aluminate cement (ISTRA 40) is measured with semi-adiabatic and differential calorimeter made in the laboratory. Transient heat transfer processes in the calorimeters are modeled by employing lumped system analysis. The parameters estimated for both calorimeters are: heat loss constant, cooling constant, heat capacity of the calorimeter and voltage to temperature conversion constant for the thermopile in the differential calorimeter.

Key words: differential calorimeter, hydration, calcium aluminate cement, semi-adiabatic calorimeter, heat loss constant, cooling constant, heat capacity, thermopile, lumped system analysis

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Aluminatni cement	2
2.1.1. Svojstva aluminatnog cementa.....	2
2.1.2. Hidratacija aluminatnog cementa.....	3
2.2. Metode određivanja topline hidratacije cementa	5
2.2.1. Hidratacija AC.....	6
2.2.2. Diferencijalna mikrokalorimetrija.....	8
2.3. Model vođenja topline u kalorimetru	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
3.1. Semi-adijabatski kalorimetar.....	12
3.2. Diferencijalni mikro-kalorimetar	14
3.3. Konstanta proporcionalnosti za pretvorbu napona u temperaturu	16
3.4. Izbor vodocementnog omjera, v/c	16
3.5. Određivanje parametara kalorimetra.....	16
3.5.1. Konstanta hlađenja kalorimetra.....	17
3.5.2. Toplinski kapacitet	19
4. REZULTATI	21
4.1. Semi-adijabatski kalorimetar.....	21
4.2. Diferencijalni kalorimetar	24
5. RASPRAVA.....	30
5.1. Semi-adijabatski kalorimetar.....	31
5.2. Diferencijalni kalorimetar	32
6. ZAKLJUČAK.....	36
7. LITERATURA	37
8. PRILOG	39
8.1. Popis oznaka.....	39
Životopis.....	40

1. UVOD

Proces hidratacije minerala cementa je egzoterman, a količina oslobođene topline izražena po gramu nehidratiziranog cementa naziva se topline hidratacije¹⁻⁵. Kvantitativno određivanje topline pri hidrataciji cementa pokazalo se kao vrlo vrijedna i praktična metoda za analizu hidratacije cementa.

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

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

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

Mikrokalorimetri mogu biti izvedeni kao uređaji s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. Ovi s dvije kalorimetrijske jedinice su tzv. diferencijalni mikrokalorimetri, DMK a karakterizira ih vrlo visoka osjetljivost i preciznost. 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 mjernoj ćeliji se odvija hidratacija, dok je u referentnoj ćeliji inertni uzorak. Na ovaj način kompenzira se utjecaj promjene temperature okoliša.

2. OPĆI DIO

2.1. Aluminatni cement

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

Glavni konstituenti klinkera su:

CA – monokalcij-aluminat (oko 50 %)

CA₂ – kalcij-dialuminat

C₂AS – dikalcij-aluminat-silikat

C₁₂A₇ – dodekakalcij-hepta aluminat

C₂S – dikalcij-silikat

Ff – feritna faza

2.1.1. Svojstva aluminatnog cementa

Boja

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

Visoka rana čvrstoća

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

Otpornost na kemijsku agresiju

Hidratizirani aluminatni cement ne sadrži Ca(OH)₂. Zbog toga, kao i zbog prisutnosti inertnog aluminatnog gela, aluminatni cement je otporan prema sulfatima. Također je otporan na slabije otopine kiselina (pH>3,5) koje se mogu naći u otpadnim vodama. Jače kiseline kao što su HCl, HF, HNO₃ ipak razaraju aluminatni cement.

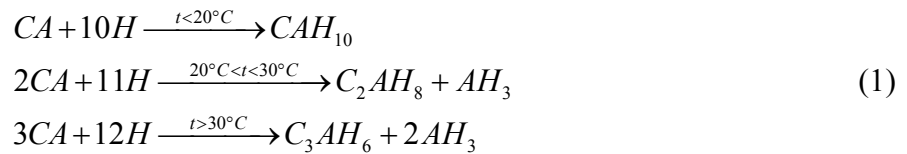
Vatrostalna svojstva

Reakcijom hidratacije aluminatni cement očvršćava, odnosno nastaje hidraulična veza koja se pri višim temperaturama (300-500°C). Porastom temperature iznad 700°C nastaje

keramička veza koja daljim porastom temperature i napredovanjem reakcije postaje sve jača. Ta keramička veza odgovorna je za dobra vatrostalna svojstva aluminatnog cementa.

2.1.2. Hidratacija aluminatnog cementa

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



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

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

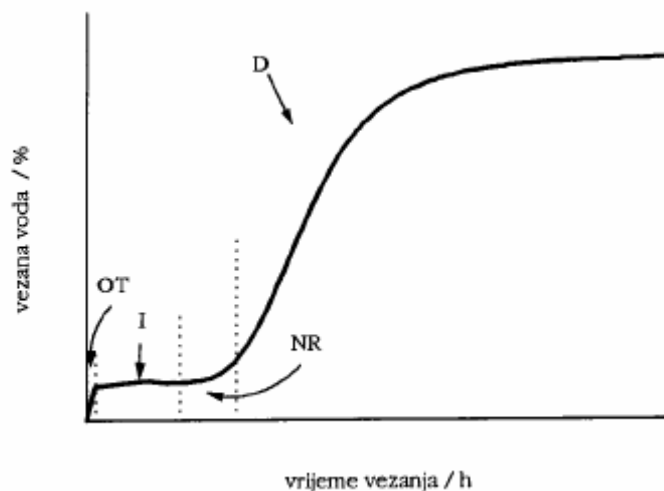
Kvantitativno je moguće opisati razvoj i raspodjelu temperature u cementnom materijalu rješavajući jednadžbu bilance topline (oblika: Akumulacija = Ulaz – Izlaz + Generacija), odnosno Fourierov zakon za nestacionarno vođenje topline i unutrašnju generaciju⁸ koji u cilindričnom koordinatnom sustavu uz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

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

Za rješavanje jednadžbe (3) potrebno je poznati cijeli niz parametara: ovisnost toplinske vodljivosti, gustoće, toplinskog kapaciteta i toplinske difuzivnosti o temperaturi i sastavu

materijala, te početne i rubne uvjete. Potrebno je poznavati i član generacije topline – koji je posljedica samog procesa hidratacije koji se istražuje.

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



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

Početno razdoblje, otapanja i taloženja ($t < 5$ min.) karakterizirano je količinom vezane vode od 1,5 – 3%. Zatim slijedi razdoblje indukcije tijekom kojeg količina vezane vode polagano raste. Na razdoblje indukcije nadovezuje se razdoblje nukleacije i rasta kalcij-aluminat-hidrata karakterizirano ubrzanjem reakcije i eksponencijalnim porastom količine vezane vode.

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

2.2. Metode određivanja topline hidratacije cementa

Razvoj topline koji se javlja u materijalu kao posljedica egzotermnih kemijskih reakcija pri hidrataciji cementa, važan je podatak pri kontroli tehnološkog procesa proizvodnje cementa i primjeni cementnog materijala. Takav je podatak potreban za optimiranje procesnih uvjeta i bolju kontrolu kvalitete, realističnu simulaciju raspodjele temperature u materijalu, a važan je i za bolje razumijevanje utjecaja dodataka, razvoja mikrostrukture i mehaničkih naprezanja u materijalu, te predviđanje čvrstoća materijala.

Adijabatski⁹, semi-adijabatski kalorimetri¹⁰, kalorimetrijska metoda otapanja¹¹, te izotermni mikro-kalorimetri^{9,12,13} najčešće se upotrebljavaju za eksperimentalno određivanje razvoja topline reakcije. Priprava uzorka za mikro-kalorimetrijsko mjerenje razlikuje se od priprave materijala u primjeni, uporabljena količina materijala je vrlo mala (1 – 10 g), a radi heterogenosti i anizotropnosti materijala na mikro razini reprezentativni uzorak bi trebao biti znatno većih dimenzija. Rezultate dobivene u izotermnim mikro-kalorimetrima teško je prenijeti u primjenu cementnih materijala. Nadalje, nedostaci mikrokolorimetrije su visoka cijena i sofisticiranost opreme, umjeravanje, rad uz visoki vodocementni maseni omjer ($v/c > 0,5$) potreban za kvašenje, te segregacija uzorka. Između semi-adijabatske kalorimetrije i metode otapanja, kao dvije standardizirane metode određivanja razvoja topline hidratacije koje se koriste u tehnologiji cementa, postoje velika odstupanja.

Izotermne metode obično se primjenjuju za čiste cementne paste i omogućuju mjerenje količine topline razvijene u uzorcima pri konstantnoj temperaturi. Adijabatske metode koriste kalorimetre za mjerenje porasta temperature u istraživanom uzorku, u adijabatskim uvjetima (bez izmjene topline sa okolinom). Semi-adijabatske metode koriste kalorimetre gdje je izmjena topline s okolinom ograničena. Kalorimetrijska metoda otapanja je indirektna metoda i temelji se na mjerenju topline otapanja nehidratiziranog i hidratiziranog cementa u smjesi kiselina HF i HNO₃. Ova razorna metoda se koristi za određivanje topline hidratacije nakon dugog razdoblja hidratacije koje kontinuirane metode zbog nedovoljne osjetljivosti nisu više u stanju mjeriti. Nedostaci standardne metode otapanja su nemogućnosti potpunog otapanja nekih cementa (npr. aluminatni i pucolani) i produkta hidratacije do istog stanja te karbonatizacija hidratiziranog cementa tijekom usitnjavanja (reakcija sa CO₂ iz zraka).

Izotermna mjerenja ne uzimaju u obzir promjene u reaktivnosti minerala cementa s promjenom temperature, pa je iz tih rezultata vrlo teško predvidjeti promjenu temperature u masivnim cementnim materijalima. Izotermni uvjeti ne odražavaju uvijete u realnim strukturama gdje se temperatura neprestano mijenja, ali su pogodni za sustavna laboratorijska (znanstvena) istraživanja.

U primjeni cementnih materijala adijabatske i semi-adijabatske metode su u prednosti, ali potrebno je napomenuti da ni uvjeti u kojima su rađeni testovi tim metodama ne odražavaju uvijete u realnim strukturama gdje se gubitak topline stalno mijenja i bilo bi gotovo nemoguće takve uvijete postići u laboratoriju.

Ukupna količina topline hidratacije PC približno je jednaka zbroju toplina hidratacije njegovih konstituenata (minerala cementa), tako da je moguće iz poznatog mineralnog sastava cementa procijeniti njegovu toplinu hidratacije za potpunu reakciju. U literaturi nema podataka da li ovo aditivno svojstvo vrijedi za AC.

2.2.1. Hidratacija AC

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^{14,15}. Veliki dio topline oslobađa se između 3 – 6 h od početka dodatka vode, a oko 80 % topline se oslobađa unutar 24 h. Koliko će se osloboditi topline hidratacijom ovisi prvenstveno o uvjetima hidratacije te o sastavu cementnog materijala.

Ključni parametar koji određuje tijek hidratacije AC, tj. sastav produkata hidratacije, je temperatura materijala. Tako svojstva AC materijala bitno ovise o postignutoj temperaturi materijala tijekom hidratacije. U početnom razdoblju hidratacije AC ($T < 30\text{ °C}$) 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.

S inženjerskog gledišta, pri uporabi AC važno je predvidjeti utjecaj transformacije hidrata na svojstva materijala (čvrstoća, trajnost, ...). Pri temperaturama iznad 30 °C hidratacija postaje izrazito temperaturno aktivirana ($E_a = 120\text{ kJ/mol}$) što u masi materijala uzrokuje vrlo nagli porast temperature (i preko 100 °C).

Dakle, struktura nastalih produkata hidratacije AC uvelike ovisi o temperaturi, a 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. Nastale mikropukotine uzrokuju lošija mehanička svojstva, povećavaju vodopropustnost i povećavaju brzinu korozije. Stoga je njega (engl. *curing*) cementnog materijala, posebice u ranom razdoblju hidratacije presudna za pripravu kvalitetnog materijala.

Konačna temperatura cementne paste (morta) ovisi o nizu čimbenika, uključujući:

- sastav cementa (kemijsko/mineraloški)
- sastav cementne paste ili morta (v/c, pijesak p/c ...)
- toplinska svojstva cementne paste (morta)
- dodaci (pijesak, ubrzivači/usporivači,...)
- dimenzije i oblik kalupa
- početna temperatura mješavine
- toplinska svojstva okoline

Kako bi se smanjila opasnost od termalnog pucanja u betonskim elementima potrebno je poznavati očekivani rast temperature tijekom hidratacije cementa^{9,16}. Čimbenici koji utječu na brzinu rasta temperature, maksimalnu temperaturu i nastalu raspodjelu temperature u materijalu su brojni i složeni te uključuju:

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

2.2.2. Diferencijalna mikrokalorimetrija

Mikrokalorimetri mogu biti izvedeni kao uređaji s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. Ovi s dvije kalorimetrijske jedinice su tzv. diferencijalni mikrokalorimetri¹⁷, DMK a karakterizira ih vrlo visoka osjetljivost i preciznost. DMK mjeri temperaturnu razliku između mjerne i referentne ćelije, koji su međusobno termički odvojeni. Temperaturna razlika se mjeri slogom termoparova **slika 5**, koji se naslanjaju na mjernu i referentnu ćeliju DMK. U mjernoj ćeliji se odvija hidratacija, dok je u referentnoj ćeliji inertni uzorak. Na ovaj način kompenzira se utjecaj promjene temperature okoliša. Za mikrokalorimetar koji pokazuje osobine i semi-adijabatskog i kondukcijskog mikrokalorimetara, generacija topline u kalorimetrijskoj ćeliji u vremenu t računa se prema Tianu:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{c_{p,k}}{m g} \left(\frac{d\Delta U}{dt} + \beta \Delta U \right) \quad (4)$$

gdje je: ΔU – razlika potencijala (referentno prema baznoj liniji), μV ,

$c_{p,k}$ – efektivni toplinski kapacitet kalorimetra, $J/^{\circ}C$

b – konstanta proporcionalnosti za pretvorbu napona u temperaturu, $^{\circ}C/mV$

β – konstanta hlađenja kalorimetra, h^{-1}

m – masa cementa, g

2.3. Model vođenja topline u kalorimetru

Kad je tok topline u sustavu mnogo brži od prolaza topline kroz granice (stjenku) sustava može se primijeniti pojednostavljeni model s usredotočenim parametrima (engl. *lumped system analysis*)^{18,19}. Biotova bezdimenzijska značajka predstavlja omjer unutarnjeg i vanjskog (površinskog) otpora prijenosa topline promatranog sustava (tijela):

$$Bi = \frac{U l}{\lambda} \quad (5)$$

gdje je l , m karakteristična dimenzija sustava uobičajeno određena omjerom volumena i površine sustava ($l = V / S$), U je koeficijent prolaza topline sa sustava na okolinu, W/m^2K a λ je toplinska vodljivost sustava (cementne paste), $W/m^{\circ}C$. Pri računanju koeficijenta prolaza topline sa sustava

na okolinu, U može se zanemariti prijelaz topline sa stijenke izolacije kalorimetra na kupelj zbog osiguranog dobrog mješanja u kupelji:

$$U = \frac{1}{\left(\frac{d}{\lambda}\right)_{kond} + \left(\frac{1}{\alpha_k}\right)_{konv}} \quad (6)$$

gdje su d – debljina izolacijskog materijala, m; a α_k konvekcijski koeficijent prijelaza topline, $J/(m^2 \text{ } ^\circ\text{C h})$.

Vrijednosti Biotove značajke $Bi < 0.1$ ukazuju na neznatne temperaturne gradijente unutar sustava a pogreška pojednostavljenog nestacionarnog modela s usredotočenim parametrima je manja od 5 %.

Bez unutarnje generacije topline promjena akumulacije topline u kalorimetru jednaka je prenesenoj toplini u okolinu:

$$C_p \frac{d\Delta T}{dt} = \alpha \Delta T \quad (7)$$

gdje je α - konstanta propusnosti topline kalorimetra, $J/(^\circ\text{C h})$.

Dakle pretpostavka uniformne temperature $T(t)$ omogućuje primjenu Newtonowog zakona hlađenja:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \beta (T(t) - T_{okoline}) \quad (8)$$

gdje je konstanta hlađenja sustava, $\beta \text{ h}^{-1}$ zapravo recipročna vrijednost vremenske konstante:

$$\beta = \frac{1}{\tau} = \frac{\alpha}{C_p} \quad (9)$$

Analitičko rješenje diferencijalne jed. (8) glasi:

$$T(t) = T_{okoline} + (T_0 - T_{okoline}) e^{-\beta t} \quad (10)$$

gdje je T_0 temperatura sustava u trenutku $t = 0$.

Za mikrokolorimetar koji pokazuje osobine i izoperibolnog (semi-adijabatskog) i kondukcijskog (izotermnog) kalorimetra, generacija topline u kalorimetrijskoj ćeliji u vremenu t jednaka je sumi toplina Q_A i Q_K , tj.

$$Q = Q_A + Q_K \quad (11)$$

gdje je Q_A količina akumulirane topline koja daje porast temperature unutar kalorimetra:

$$Q_A(t) = C_p \Delta T(t) \quad (12)$$

a Q_K količina topline koja se izmjeni s okolinom:

$$Q_K(t) = C_p \beta \int_0^t \Delta T(t) \quad (13)$$

Uvrštavanjem (12 i 13) u (11) oslobođena toplina hidratacije po gramu cementa (J/g) iznosi:

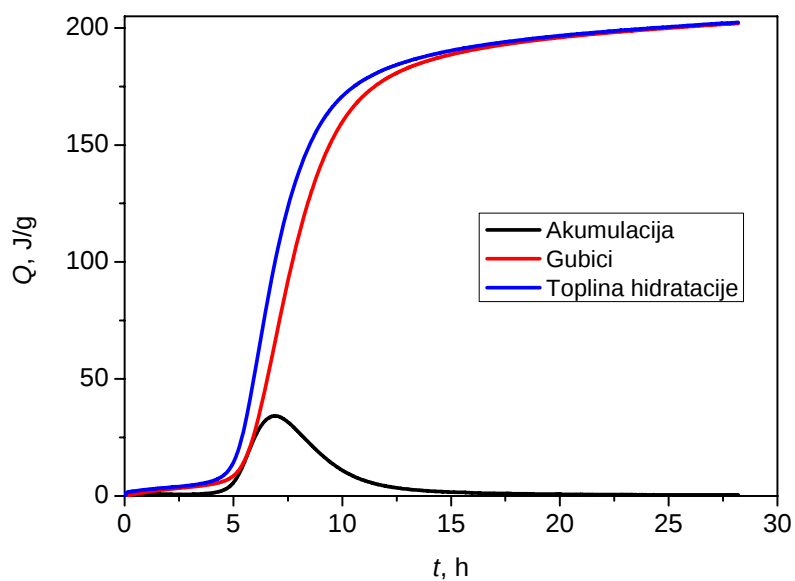
$$Q(t) = \frac{C_p}{m} \left(\Delta T(t) + \beta \int_0^t \Delta T(t) \right) \quad (14)$$

gdje je: C_p – efektivni toplinski kapacitet kalorimetra, J/°C

β – konstanta hlađenja kalorimetra, h⁻¹

m – masa cementa, g

Za velike temperaturne razlike ΔT i male brzine strujanja fluida okoline uz vanjsku stjenku kalorimetra za točniji proračun potrebno je uzeti u obzir i promjenu konstante hlađenja kalorimetra s temperaturom, $\beta = f(\Delta T)$.



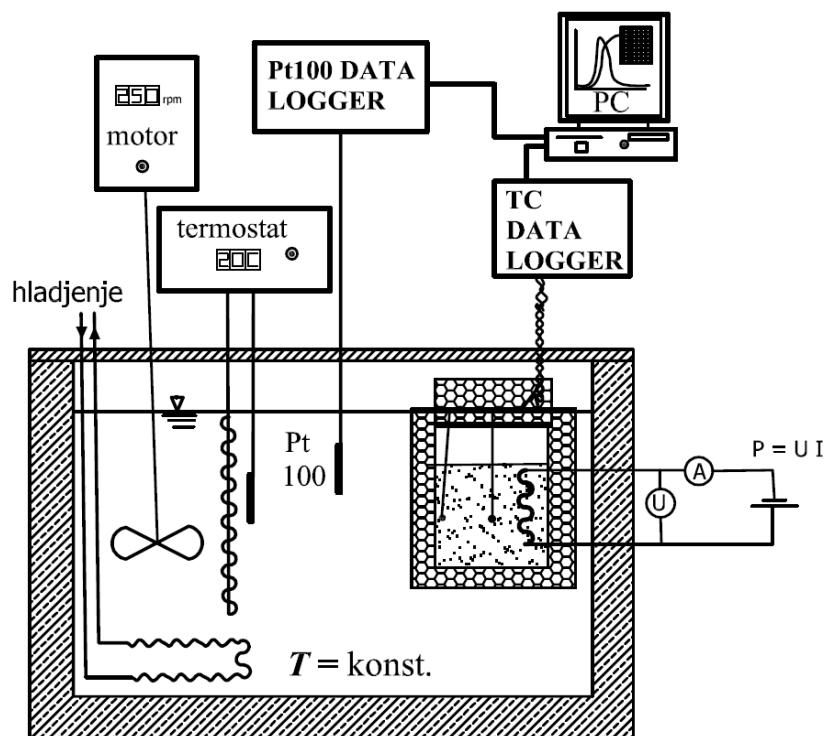
Slika 2. Primjer određivanja topline hidratacije izotermnim diferencijalnim mikrokolorimetrom.²⁰

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu napravljen je diferencijalni kalorimetar za određivanje topline hidratacije cementa. Korišten je aluminatni cement ISTRA 40 proizvođača Istra Cement, Pula, Hrvatska. Toplina hidratacije određena je uporabom diferencijalnog kalorimetra i semi-adijabatskog kalorimetra vodocementnog omjera, $v/c = 0,4$ pri $T=20^{\circ}\text{C}$.

3.1. Semi-adijabatski kalorimetar

Pojednostavljeni prikaz eksperimentalnog postava semi-adijabatskog kalorimetra^{10,20} prikazan je na **slici 3**. Semi-adijabatski kalorimetar sastoji se od polistirenske izolacije, temperaturnih osjetila te termostatisane kupelji. Tijelo kalorimetra od polistirena ($\lambda = 0,03\text{W/m}^{\circ}\text{C}$) čine tri čaše promjera $2R = 31\text{ mm}$, visine $h = 50\text{ mm}$ i debljine $0,7\text{ mm}$ te čepovi. Kalorimetar se puni do $\sim 2/3$ visine s cementnom pastom ($\lambda = 1,0\text{W/m}^{\circ}\text{C}$) odgovarajućeg v/c omjera te ostalih dodataka (npr. ubrzivača, usporivača, polimernih aditiva, plastifikatora) uz kontinuiranu primjenu vibracija. Temperaturno mjerno osjetilo (termopar) je smješteno u središte uzorka te na unutarnju stjenku kalorimetra, kako je to prikazano na **slici 3**. To je ostvareno postavljanjem tankog drvenog štapića ($1,3\text{ mm}$) u aksijalnu os posudice. Kalorimetar se zatvara poklopcem te postavlja vertikalno u termostatisanu kupelj ($\pm 0,03^{\circ}\text{C}$). Uporabljen je K-tip termopara. Temperatura uzoraka tijekom hidratacije mjerena je termoparom K-tipa ((NiCr-AlCr), debljine žice od $0,2\text{ mm}$) uređajem *PICO Logger* (20 bita, 8 kanala) koji je povezan s računalom pomoću programa *PicoLog for Windows* u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Hladno spojište termopara je spojeno na izotermni blok ulaznih konektora koji je sastavni dio mjernog uređaja *PICO Logger*. Za određivanje parametara kalorimetra (C_p , β) u uzorak cementne paste umetne se otpornička grijača žica ($R = 14\Omega$) pripremljena na tankoj izolacijskoj ljepljivoj traci.

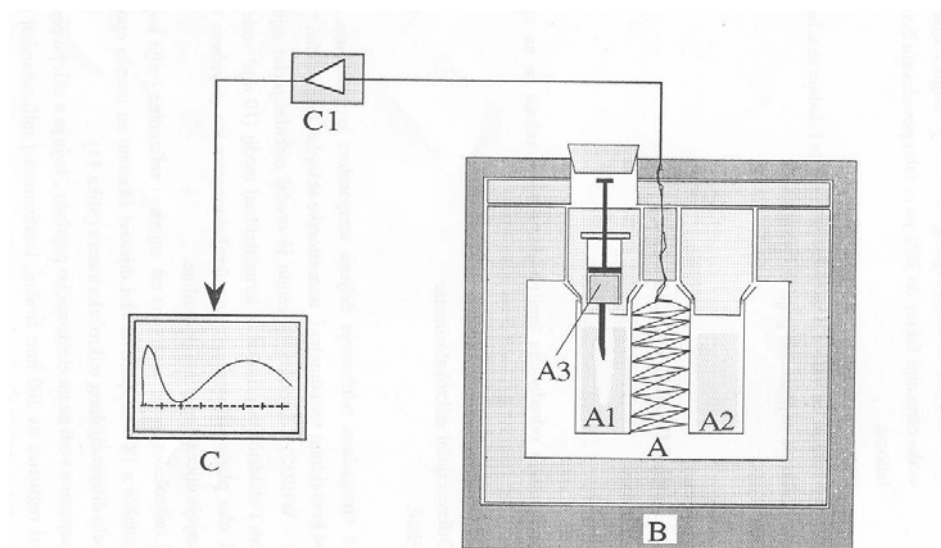


Slika 3. Pojednostavljeni prikaz eksperimentalnog postava semi-adijabatskog kalorimetra.²⁰

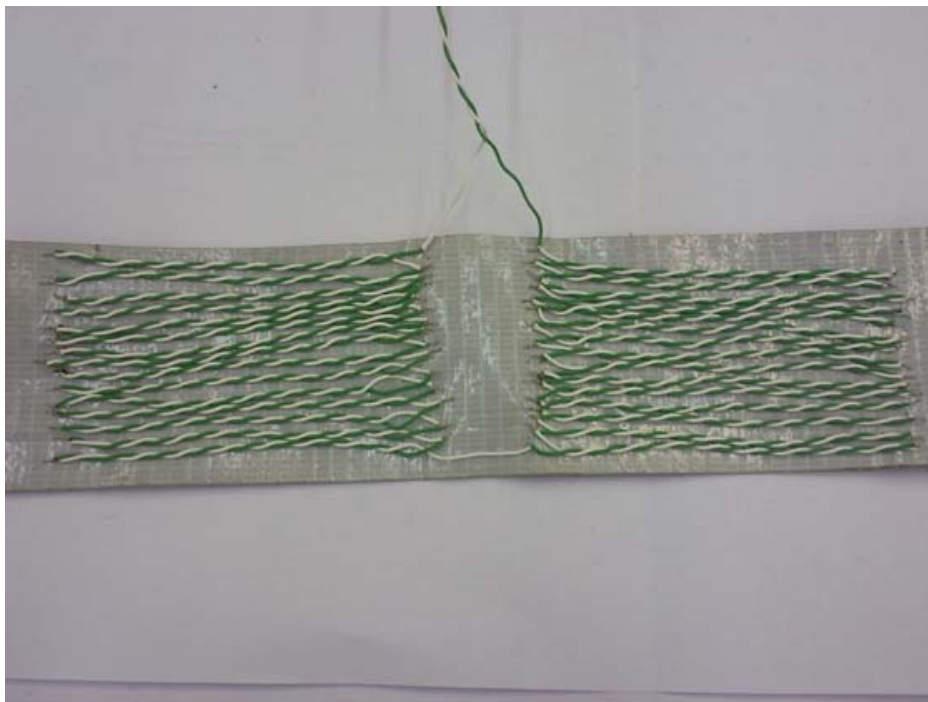
3.2. Diferencijalni mikro-kalorimetar

Razvoj topline hidratacije cementa određuje se pomoću diferencijalnog mikrokalorimetra¹⁷. Tijelo diferencijalnog mikrokalorimetra sastoji se iz dvije ćelije, mjerne i referentne koje su međusobno spojene s 30 termoparova, **slika 4**. Termoparovi su K-tipa ((NiCr-AlCr), debljine žice od 0,2 mm). Spojeni termopari čine termoslog **slika 5**, čija se elektromotorna sila, proporcionalna toku topline, prikuplja svakih 15 s rezolucije 1mV uređajem *PICO Logger* (20 bita, 8 kanala) koji je povezan s računalom pomoću programa *PicoLog for Windows* u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Hladno spojište termopara je spojeno na izotermni blok ulaznih konektora koji je sastavni dio mjernog uređaja *PICO Logger*. Termoslog spojen je s uređajem *PICO Logger* pomoću bakrenih žica i bakrenih konektora. Sam mikrokalorimetar pokazuje osobine i izoperibolnih i kondukcijskih mikrokalorimetara. Generacija topline u kalorimetrijskoj ćeliji u vremenu t računa se prema (4). Porast temperature mjerne ćelije može se izračunati prema (15). Masa cementnog materijala ($\lambda = 1,0\text{W/m}^\circ\text{C}$) od 10 g osigurava relativno mali temperaturni porast mjerne ćelije. Porast temperature mjerne ćelije može se izračunati prema:

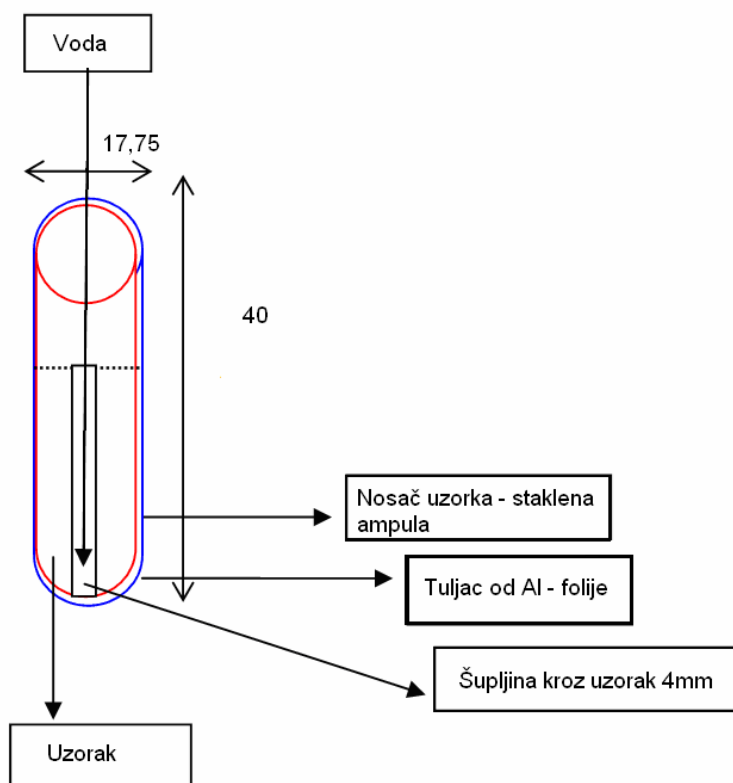
$$\Delta T = \Delta U / g \quad (15)$$



Slika 4. Pojednostavljeni prikaz aparature za određivanje topline hidratacije pomoću diferencijalnog mikrokalorimetra. A – diferencijalni mikrokalorimetar, B – termostat, C – računal, A1 – mjerna ćelija, A2 – referentna ćelija, A3 – medicinska šprica s vodom, C1 – elektronički uređaj za prikupljanje signala termoparova.^{21,22}



Slika 5. Slog termoparova.



Slika 6. Nacrt mjerne ćelije za mikrokalorimetriju (mjere u mm).

Da bi se izbjegao utjecaj temperature okoline na diferencijalni kalorimetar, on je dobro izoliran poliesterskom smolom ($\lambda = 0,17 \text{ W/m}^\circ\text{C}$) u stirenu (proizvođač COLPOLY) debljine 19mm, te uronjen u vodu s kontroliranom konstantnom temperaturom u termostatu. Uzorak cementnog materijala kvantitativno se prenosi u staklenu ampulu (nosač uzorka) u mjerne ćelije, te nakon termostatiranja tijekom noći (više od 12h) mjerenje započinje dodavanjem termostatirane destilirane vode pomoću šprice. Staklena ampula se prije unosa u mjernu ćeliju premaže termovodljivom pastom radi boljeg prijenosa topline. Prije dodatka vode, kroz uzorak cementa (od vrha do dna) staklenim štapićem promjera 4 mm napravi se šupljina, **slika 6**, radi dobrog kvašenja cijelog uzorka u trenutku dodavanja vode.

3.3. Konstanta proporcionalnosti za pretvorbu napona u temperaturu

Konstanta proporcionalnosti²⁰ za pretvorbu napona u temperaturu diferencijalnog kalorimetra određuje se pomoću mjernog osjetila temperature Pt-100 tako da se u mjernu ćeliju stavi vruća voda a u referentnu termostatirana voda. Osjetilo temperature mjeri temperaturu u svakoj ćeliji dok elektromotornu silu termoparova očitava uređaj *PICO Logger* (20 bita, 8 kanala) koji je povezan s računalom pomoću programa *PicoLog for Windows* u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Rezultati se obrađuju i prikazuju grafički u programu *Origin Pro 7.5*. Linearnom regresijom na baždarni pravac u području od $0\text{--}4^\circ\text{C}$ odredi se konstanta proporcionalnosti za pretvorbu napona u temperaturu, b , $^\circ\text{C/mV}$

3.4. 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 miješanja. Stoga literatura preporučuje $v/c > 0,4$ kao razumne za ovu mjernu tehniku.

3.5. Određivanje parametara kalorimetra

Parametri kalorimetra^{17,20} su efektivni toplinski kapacitet, C_p i konstanta hlađenja kalorimetra β . Za određivanje ovih parametara kalorimetra u mjernu ćeliju se postavlja električni grijač

poznatog otpora R koji je namotan oko aluminijskog bloka ili hidratiziranog cementnog uzorka. Poznata količina (Joule-ove) topline koja se pomoću grijača unosi u kalorimetar određena je Joule-ovim izrazom:

$$Q = U I t = I^2 R t = \frac{U}{R} t \quad (16)$$

gdje je I – jakost struje, A; R – električni otpor grijača, Ω ; t – vrijeme prolaza struje, s; a Q oslobođena Joule-ova topline, J.

3.5.1. Konstanta hlađenja kalorimetra

U ustaljenom stanju dovedena Joule-ova toplina jednaka je gubitku topline u okolinu te je konstanta propusnosti topline kalorimetra²⁰, α , J/(°C h):

$$\alpha = \frac{I^2 R}{\Delta T} \quad (17)$$

Teorijsko određivanje vremenske konstante:

$$\alpha_{teor} = UA \quad (18)$$

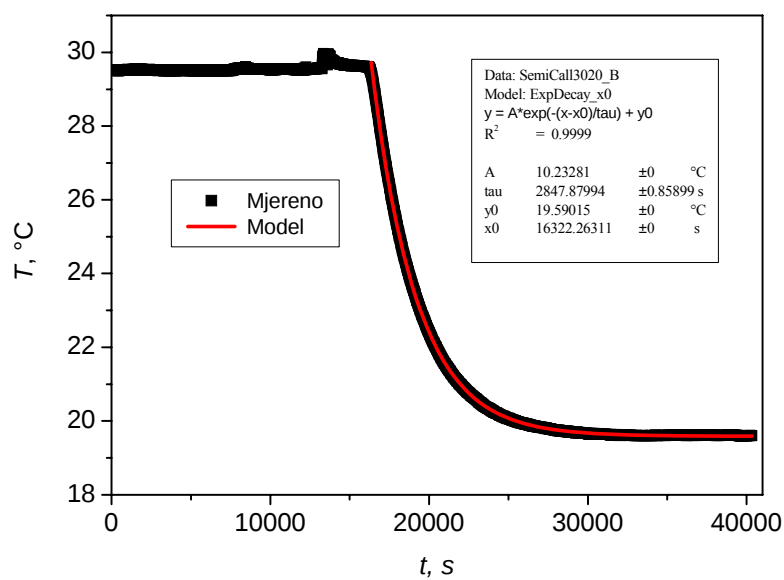
Gdje se A površina plašta kalorimetra koja se računa preko srednjeg polumjera nosača uzorka i vanjske dimenzije kalorimetra a U koeficijent prolaza toplina koji se računa po (6).

Konstanta hlađenja kalorimetra²⁰ uz poznati efektivni toplinske kapacitet računa se prema jed. (10).

Ovisnost $\alpha = f(\Delta T)$ određuje se iz niza eksperimentalnih podataka dobivenih pri raznim snagama grijanja i postignutoj temperaturnoj razlici ΔT .

Konstanta hlađenja se može odrediti i iz dinamičkog praćenja hlađenja kalorimetra nakon isključivanja grijača u stanju toplinske ravnoteže. Nelinearnom regresijom procjenjuje se

parametar β u jednadžbi (10). Primjer određivanja vremenske konstante kalorimetra prikazan je na **slika 7**.



Slika 7. Primjer određivanja vremenske konstante kalorimetra.²⁰

3.5.2. Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet²³ cementnog materijala ovisi o toplinskim kapacitetima njegovih konstituenata, iz čega slijedi da je on funkcija sastava cementnog materijala i vrste pijeska. U **tablici 1** se nalaze literaturni podaci o toplinskom kapacitetu komponenata koje se javljaju pri hidrataciji aluminatnog cementa.

Tablica 1. Toplinski kapacitet tvari, prema Mchedlovu i Petrosjanu²⁴ opisan je funkcijom oblika:

$$c_p / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = a + bT + c/T^2 \text{ (T/K)}.$$

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

Toplinski kapacitet smjese

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

$$\overline{c_p} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i c_{p_i}}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (19)$$

Toplinski kapacitet kalorimetra

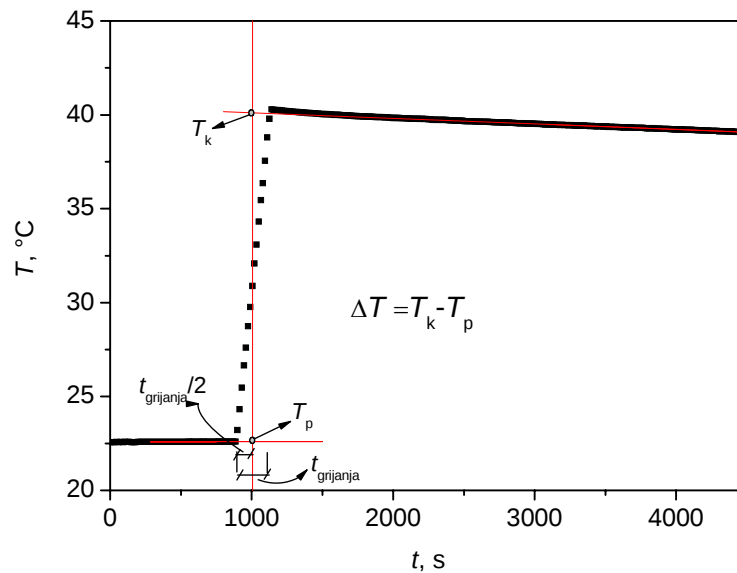
Iz poznate količina Joule-ove topline (jed. (16)) koja se pomoću grijača unosi u kalorimetar stanovito vrijeme t izračuna se efektivni toplinski kapacitet kalorimetra²⁰:

$$C_p = \frac{I^2 R t}{\Delta T} = \frac{U^2 t}{R \Delta T} \quad (20)$$

Toplinski kapacitet praznog kalorimetra $C_{p,k}$ [J/°C] određuje se iz izmjerenog efektivnog toplinskog kapaciteta punog kalorimetra C_p i poznatog toplinskog kapaciteta uzorka u kalorimetru $C_{p,u}$ prema:

$$C_{p,k} = C_p - C_{p,u} \quad (21)$$

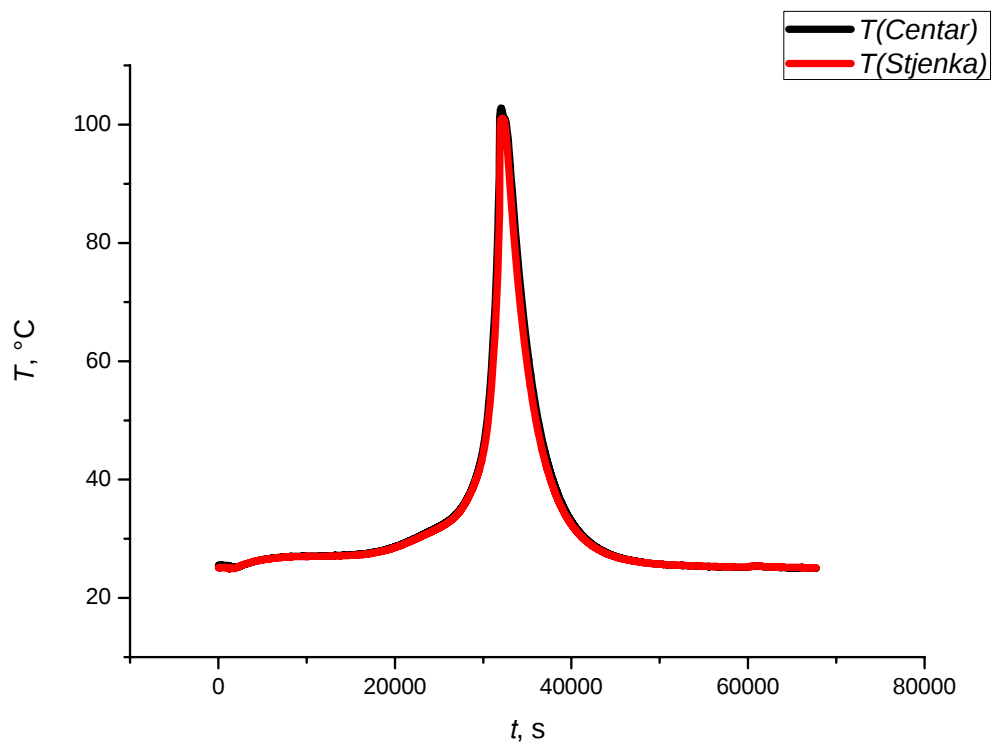
Efektivni toplinski kapacitet kalorimetra se može odrediti i prema jed. (9) uz poznate vrijednosti konstanta propusnosti topline kalorimetra, α (određene u ustaljenom stanju, jed. (17)) i konstante hlađenja, β (određene iz dinamičkog hlađenja kalorimetra, **slika 7**).



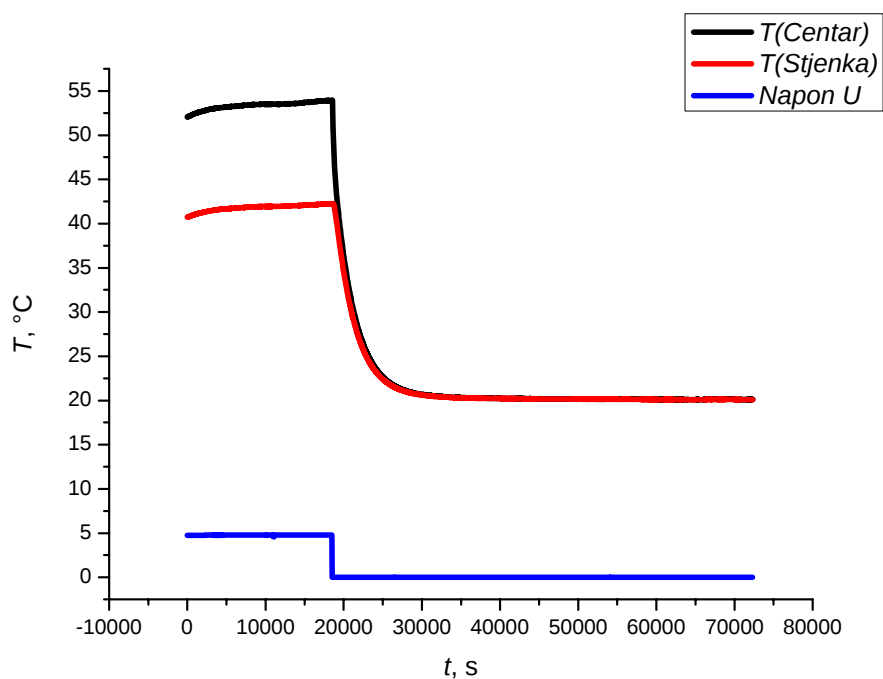
Slika 8. Primjer određivanja temperaturnog porasta za računanje toplinskog kapaciteta prema jednadžbi (20).²⁰

4. REZULTATI

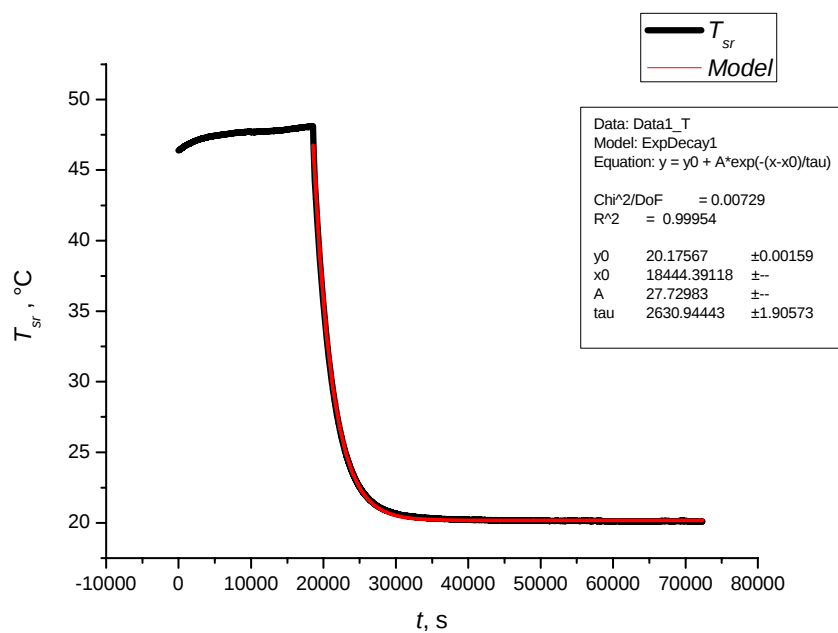
4.1. Semi-adijabatski kalorimetar



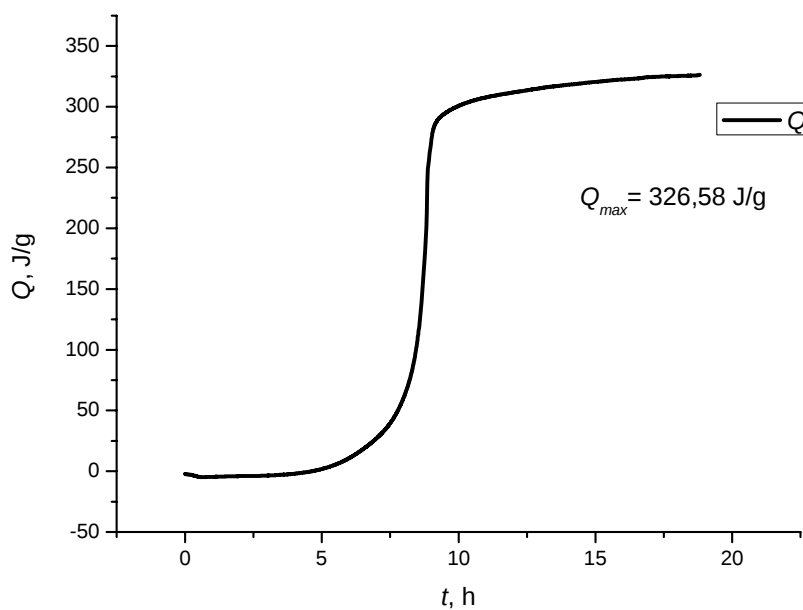
Slika 9. Primjer hidratacije aluminatnog cementa, $v/c = 0,4$ pri $T=20^{\circ}\text{C}$.



Slika 10. Primjer promjena temperature u centru i na stijenci kod semi-adijabatskog kalorimetra u cementu kada je upaljen grijač i kada je ugašen, $v/c = 0,4$; $T = 20^\circ\text{C}$.



Slika 11. Primjer određivanja konstante hlađenja semi-adijabatskog kalorimetra aluminatnog cementa, $v/c = 0,4$; $T = 20^\circ\text{C}$.

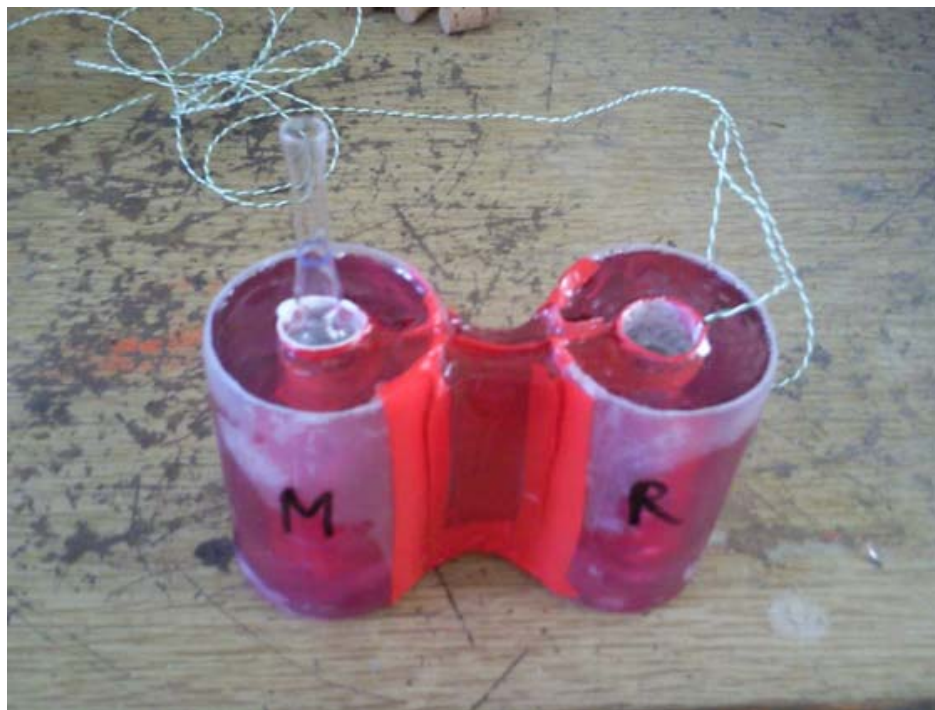


Slika 12. Primjer ovisnosti topline hidratacije Q aluminatnog cementa o vremenu, t ,
 $v/c = 0,4$; $T=20^{\circ}\text{C}$.

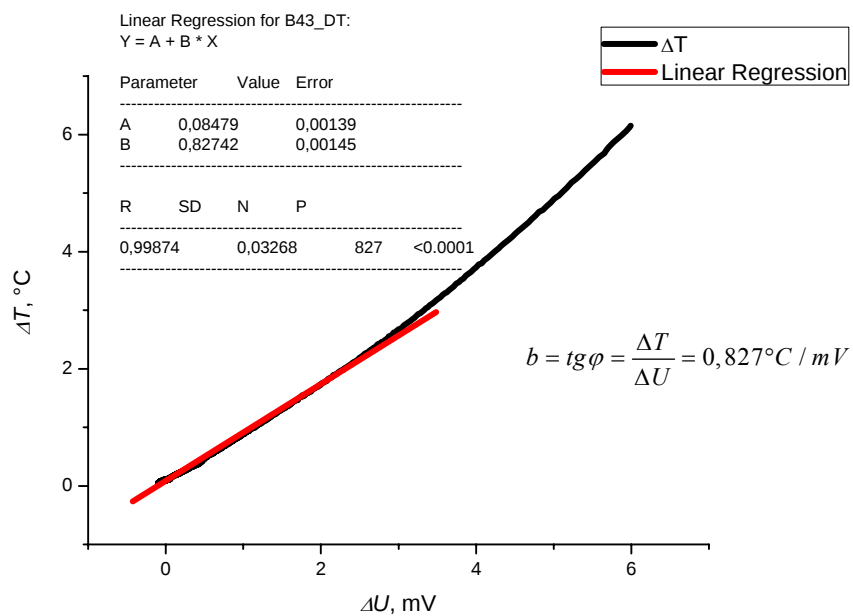
Tablica 2. Parametri semi-adijabatskog kalorimetra

α , J/°Ch	266,04
α_{teor} , J/°Ch	248,76
β , h ⁻¹	1,368
C_p , J/°C	194,42
Bi	0,14

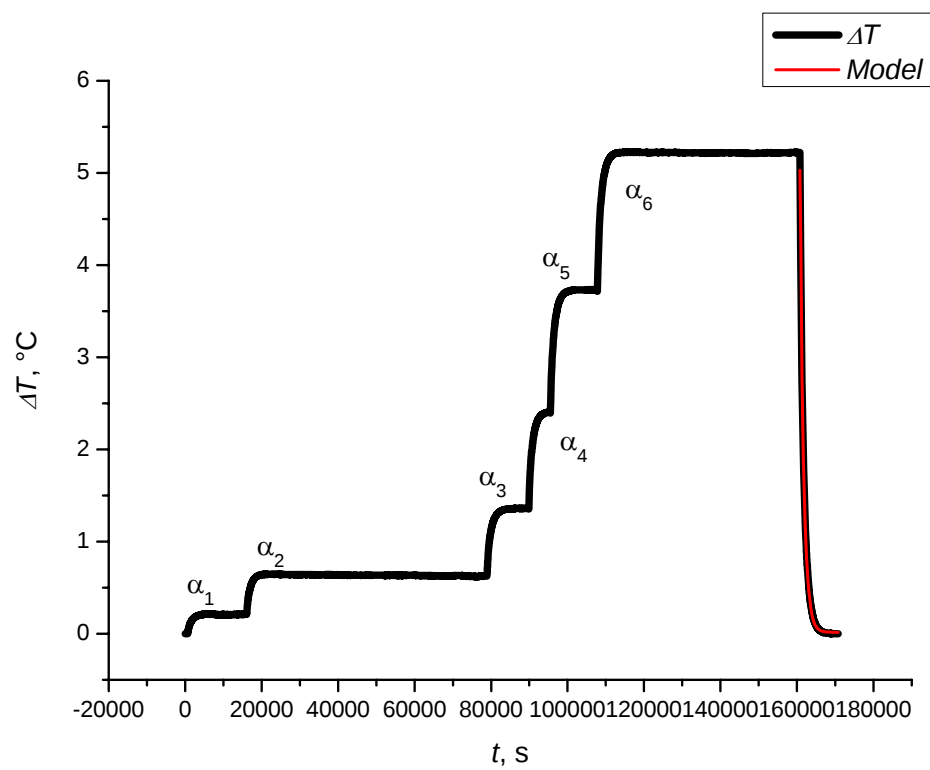
4.2. Diferencijalni kalorimetar



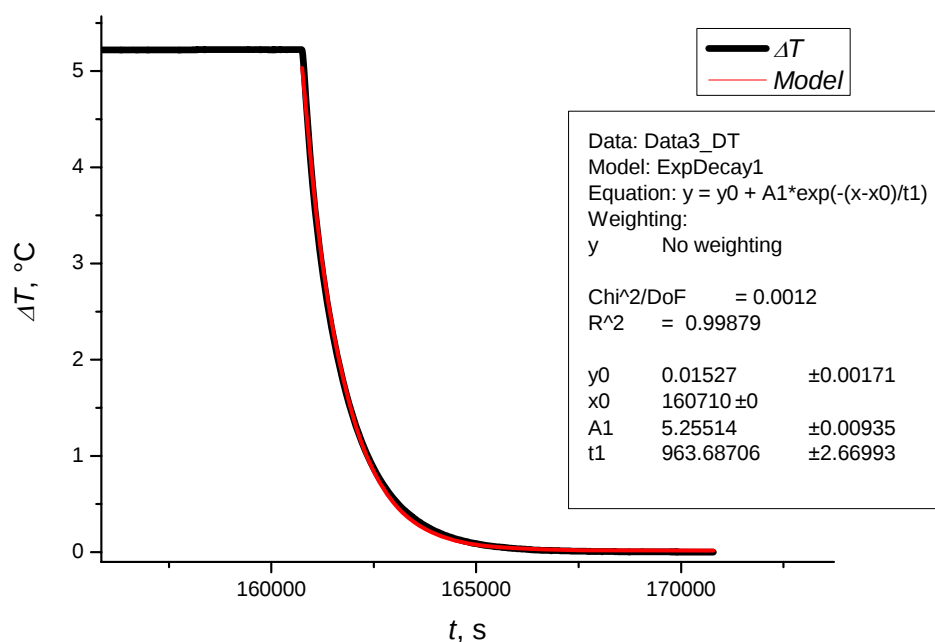
Slika 13. Diferencijalni kalorimetar.



Slika 14. Primjer baždarnog pravca ovisnosti temperature o naponu, konstanta proporcionalnosti temperature o naponu b , $^{\circ}\text{C}/\text{mV}$.



Slika 15. Primjer određivanja konstante propusnosti topline, α , J/°Ch diferencijalnog kalorimetra, $v/c = 0,4$; $T = 20^\circ\text{C}$.



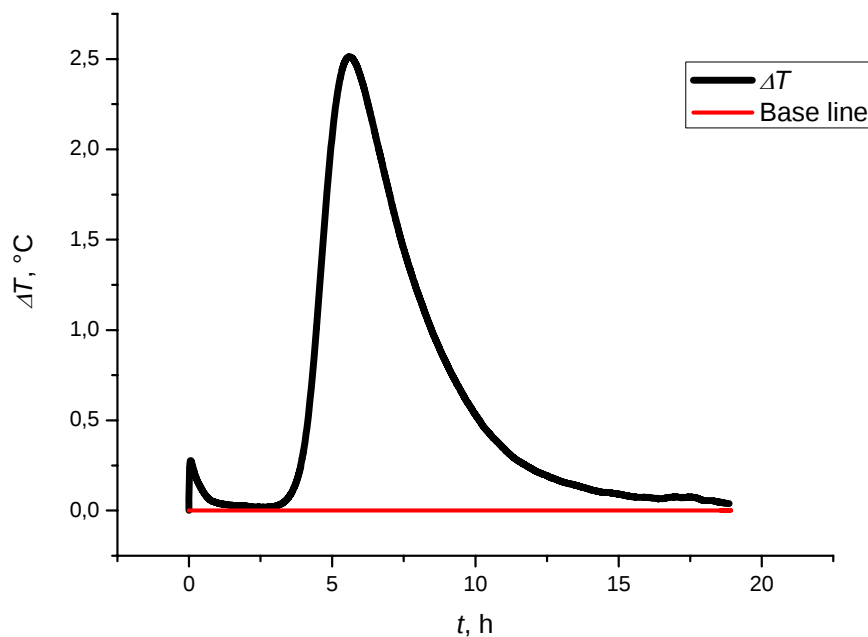
Slika 16. Primjer određivanja konstante hlađenja, β, h^{-1} diferencijalnog kalorimetra, $v/c = 0,4$; $T = 20^\circ\text{C}$.

Tablica 3. Određivanje parametara diferencijalnog kalorimetra, $v/c = 0,4$ prema slici 15.

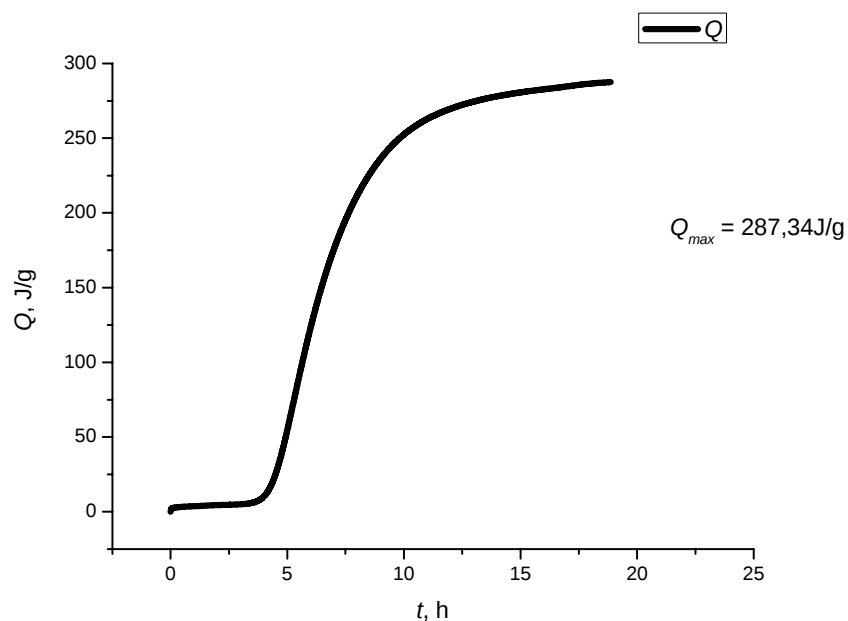
	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
R, Ω	22	22	22	22	22	22
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	0,21	0,63	1,36	2,4	3,73	5,22
U, V	0,589	1,046	1,517	2,012	2,497	2,963
I, A	0,027	0,048	0,069	0,091	0,114	0,135
$\alpha, \text{J}/^\circ\text{Ch}$	274,9	289,6	277,3	273,3	275,9	276,5
$C_p, \text{J}/^\circ\text{C}$	73,572	77,508	74,193	73,126	73,842	73,994

Tablica 4. Usporedba dobiveni eksperimentalnih parametara diferencijalnog kalorimetra s računskim vrijednostima.

	Eksperimentalno dobiveni parametri	Računski dobiveni parametri
$\alpha_{teor}, J/^{\circ}Ch$	277,9	215
β, h^{-1}	3,737	
Bi	0,04	
$C_p, J/^{\circ}C$	74,37	24
$C_p 100s, J/^{\circ}C$	69,21	
$C_p 250s, J/^{\circ}C$	103,94	



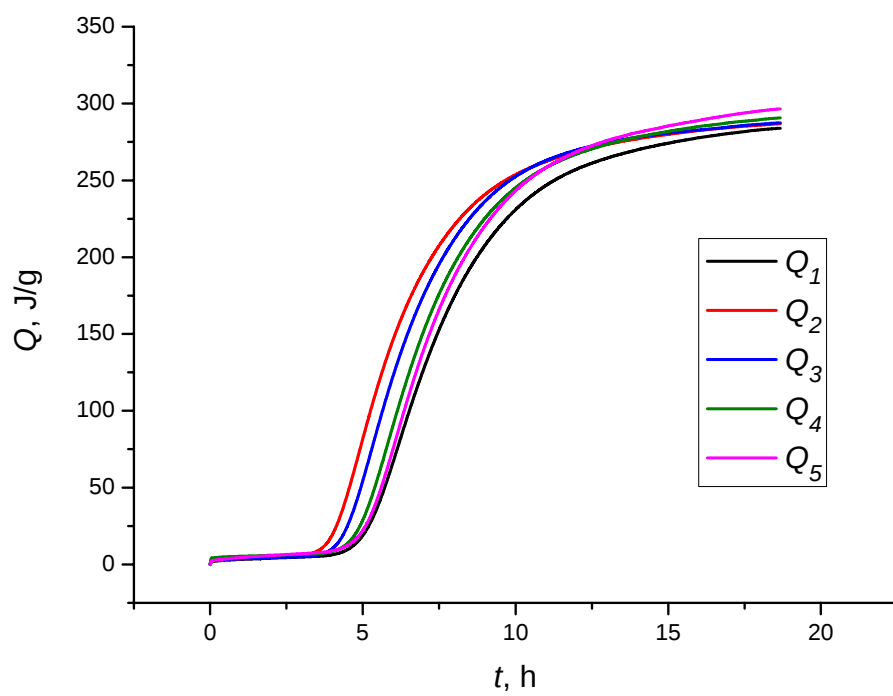
Slika 17. Primjer ovisnost temperature o vremenu pri hidrataciji aluminatnog cementa u diferencijalnom kalorimetru, $v/c = 0,4$; $T = 20^{\circ}C$.



Slika 18. Primjer ovisnost toplina hidratacije aluminatnog cementa o vremenu t , h u diferencijalnom kalorimetru, $v/c = 0,4$; $T = 20^\circ\text{C}$.

Tablica 5. Ponovljivost mjerenja.

mjerenje	Q_{max} , J/g
1	285,88
2	286,89
3	287,34
4	289,5
5	296,56
Q_{sr} , J/g	$289,2 \pm 4,3$



Slika 19. Ponovljivost mjerenja.

5. RASPRAVA

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

Hidrataciju cementnog materijala moguće je pratiti nizom metoda, a u ovom je radu hidratacija praćena: semi-adijabatskim i diferencijalnim kalorimetrom. Metode istraživanja opisane su u eksperimentalnom dijelu.

Semi-adijabatski kalorimetri i diferencijalni kalorimetri najčešće se uporabljaju za eksperimentalno određivanje razvoja topline reakcije. Međutim, priprava uzorka za mikro-kalorimetrijsko mjerenje razlikuje se od priprave materijala u primjeni, uporabljena količina materijala je vrlo mala (0,1 – 10 g), a radi heterogenosti i anizotropnosti materijala na mikro razini reprezentativni uzorak bi trebao biti znatno većih dimenzija. Stoga je rezultate dobivene u mikro-kalorimetrima teško prenijeti u primjenu. Nadalje, nedostaci mikrokalorimetrije su visoka cijena i sofisticiranost opreme, umjeravanje, rad uz visoki vodocementni omjer ($v/c > 0,5$) potreban za kvašenje, te segregacija uzorka. Prednosti diferencijalnih kalorimetara su visoka osjetljivost i preciznost, te mogućnost sustavnog istraživanja semi-izotremnih toplina npr. temperature osjetljivosti reakcije hidratacije cementa te utjecaja raznih dodataka (usporivača, ubrzivača, polimera, itd).

5.1. Semi-adijabatski kalorimetar

Toplina hidratacije aluminatnog cementa mjerena u semi-adijabatskom kalorimetru prikazana je na **slici 9** pri $v/c = 0,4$ i $T = 20^\circ\text{C}$. Uočava se nagli porast temperature (preko 100°C) što ogovara velikoj egzotermnosti aluminatnog cementa.

Za potrebe održivanja parametara kalorimetra, u cementnu pastu stavljen je grijač poznatog otpora R . Primjenom serije napona U na grijaču uspostavlja se serija temperaturnih razlika ΔT između kalorimetra i okoline. Dakle kada se uspostavi ustaljeno stanje primjeni se novi (veći) napon i tako nekoliko puta dok se na kraju ne isključi grijač (vidi na primjeru određivanja konstante propusnosti topline α diferencijalnog kalorimetra, **slika 15**).

Vrijednost Biotove značajke Bi predstavlja omjer otpora prijenosa topline izolacijskog materijala (stiropora) i cementne paste, jednadžbe (5) i (6). Dobivena vrijednost je $Bi = 0,137$. Za primjenu pojednostavljenog modela s usredotočenim parametrima vrijednost $Bi < 0,1$. Tada su temperaturni gradijenti unutar sustava neznatni a pogreška je manja od 5%. Da bi se smanjila Biotova značajka potrebno je povećati debljinu izolacije kalorimetra i/ili odabrati povoljnu geometriju kalorimetra.

Na **slici 10** vidi se da je temperatura u središtu cementne paste veća od temperature na stijenci. Osim nešto veće Biotove značajke i blizina termopara posljedica je ove relativno velike temperaturne razlike.

Konstanta propusnosti topline kalorimetra α izračuna se pomoću napona U na grijaču (preračunatog u struju I), otpora grijača R i srednje temperaturne razlike ΔT u kalorimetru (jednadžba (17)).

Teorijska konstanta propusnosti topline α_{teor} izračunata je iz koeficijenta prolaza topline U i površine izolacijskog materijala kalorimetra A kroz koju prolazi toplina, jednadžba (18). Površina prolaza topline izračuna se tako da se pretpostavi da kalorimetar ima geometrijski oblik valjka (ukupna površina valjka je zbroj površine plašta i dvije baze).

Vrijednost teorijske konstante propusnosti topline α_{teor} nešto je manja od eksperimentalno određene konstante propusnosti topline, **tablica 2**. Teorijska konstanta propusnosti topline α_{teor} predstavlja prijenos topline samo kroz izolacijski materijal kalorimetra. Osim pojednostavljenja modela vođenja topline (koji uzima u obzir samo izolacijski materijal), ova razlika može se objasniti dodatnim gubitkom topline kroz priključne žice grijača.

Konstanta hlađenja β je recipročna vrijednost vremenske konstante a ona se određuje obradom podataka u programu *Origin Pro 7.5* iz dijela krivulje na kojem je isključen grijač na **slici 11**, jednadžba (9).

Toplinski kapacitet C_p kalorimetra izračuna se iz omjera konstante propusnosti topline α i konstante hlađenja kalorimetra β (jednadžba (9)).

Toplina hidratacije cementa Q određuje se obradom podataka u programu *Origin Pro 7.5* i modela vođenja topline u kalorimetru. Odredi se promjena temperature u ovisnosti o vremenu tada se vrši integracija promjene temperature po vremenu. Dobiveni podaci i parametri uvrste se u jednadžbu (14) koja predstavlja ukupnu oslobođenu toplinu hidratacije uzorka cementa a sadrži akumuliranu toplinu i toplinu koja se izmjeni s okolinom pri $v/c= 0,4$ i $T=20^{\circ}\text{C}$ i prikazana na **slici 12**.

U **tablici 2**. su prikazani parametri kalorimetra koji su određeni eksperimentalno i teorijska (računska) konstanta propusnosti topline.

5.2. Diferencijalni kalorimetar

Izrada diferencijalnog kalorimetra opisana je u eksperimentalnom dijelu a prikazan na **slici 13**. Prije početka mjerenja topline hidratacije cementa potrebno je baždariiti kalorimetar odnosno odrediti konstantu proporcionalnosti b temperature o naponu. Rezultati su obrađeni u programu *Origin Pro 7.5* a dobiveni baždarni pravac na **slici 14** daje ovisnost temperature o naponu. Napravljena je linearna regresija baždarnog pravca u području od $0-4^{\circ}\text{C}$ jer se očekuje tolika

maksimalna razlika temperature tijekom hidratacije aluminatnog cementa u diferencijalnom kalorimetru.

Zatim, potrebno je odrediti i konstantu propusnosti topline α . Određuje se na istom principu kao i kod semi-adijabatskog kalorimetra tako da se izračuna pomoću unesene Joule-ove topline (napona U na grijaču, otpora grijača R) i razlike temperature ΔT između mjerne i referentne ćelije (jednadžba (17)). Podaci su obrađeni u programu *Origin Pro 7.5* a rezultati su prikazani na **slici 15** i **tablici 3**.

Teorijska konstanta propusnosti topline α_{teor} izračunata je iz koeficijenta prolaza topline U i površine izolacijskog materijala kalorimetra A kroz koju prolazi toplina, jednadžba (18). Površina prolaza topline izračuna se tako da se pretpostavi da kalorimetar ima geometrijski oblik valjka (ukupna površina valjka je zbroj površine plašta i dvije baze). Korišten je srednji polumjer izolacijskog materijala dobiven kao srednja vrijednost unutarnjeg (mjerna ćelija) i vanjskog polumjera izolacijskog materijala.

Vrijednost teorijske konstante propusnosti topline α_{teor} nešto je manja od eksperimentalno određene konstante propusnosti topline, **tablica 4**. Teorijska konstanta propusnosti topline α_{teor} predstavlja prijenos topline samo kroz izolacijski materijal kalorimetra. Osim pojednostavljenja modela vođenja topline (koji uzima u obzir samo izolacijski materijal), ova razlika može se objasniti dodatnim gubitkom topline kroz priključne žice grijača.

Konstanta hlađenja β je recipročna vrijednost vremenske konstante a ona se određuje obradom podataka u programu *Origin Pro 7.5* iz dijela krivulje na kojem je isključen grijač na **slici 16**, jednadžba (9).

Vrijednost Biotove značajke predstavlja omjer otpora prijenosa topline izolacijskog materijala (poliesterske smole) i cementne paste, jednadžbe (5) i (6). Za primjenu pojednostavljenog modela s usredotočenim parametrima vrijednost Bi mora biti manja od 0,1. Tada su temperaturni gradijenti unutar sustava neznatni a pogreška je manja od 5%. Dobivena vrijednost za naš

kalorimetar je $Bi = 0,04$. Dakle debljina izolacijskog materijala i geometrija kalorimetra zadovoljava ovaj uvjet.

Toplinski kapacitet kalorimetra C_p određen je na dva načina. U **tablici 3** su rezultati za eksperimentalni toplinski kapacitet C_p diferencijalnog kalorimetra. Prvi način je da se izračuna iz omjera konstante propusnosti topline α i konstante hlađenja kalorimetra β (jednadžba (9)). Drugi način je da se C_p odredi iz poznate Joule-ove topline koja se pomoću grijača unosi u kalorimetar stanovito vrijeme t_g (jednadžba (20)), na taj način određen je toplinski kapacitet C_p za $t_g = 100\text{s}$ i 250s , **tablica 4**.

Toplinski kapacitet izračunat prema jednadžbi (20) ovisi o vremenu trajanja grijanja odnosno o postignutoj temperaturi ΔT . Pri jako malom vremenu grijanja t_g toplinski kapacitet kalorimetra ima vrijednost C_p cementne paste dok pri dužem vremenu grijanja t_g , na C_p utječe i okolina. Dakle potrebno je odrediti optimalno vrijeme grijanja t_g koje bi dalo reprezentativni C_p kalorimetra. Stoga je u radu predloženo određivanje toplinskog kapaciteta C_p preko konstante propusnosti topline α i konstante hlađenja β kao bolja metoda.

Ovako eksperimentalno dobiven toplinski kapacitet C_p veći je od izračunatog toplinskog kapaciteta uzorka cementne paste. Uzrok tome je što eksperimentalno određeni C_p (prema jednadžbi (9)) sadrži toplinske kapacitete svih materijala od kojih je izrađen kalorimetar dok izračunati (teorijski) toplinski kapacitet sadrži samo C_p cementne paste.

Toplina hidratacije cementa Q određuje se obradom podataka u programu *Origin Pro 7.5* i modela vođenja topline u kalorimetru. Nakon što se odredi promjena temperature u ovisnosti o vremenu, vrši se integracija promjene temperature po vremenu. Dobiveni podaci i parametri uvrste se u jednadžbu (14) koja predstavlja ukupnu oslobođenu toplinu hidratacije uzorka cementa a sadrži akumuliranu toplinu i toplinu koja se izmjeni s okolinom pri $v/c = 0,4$ i $T = 20^\circ\text{C}$ i prikazana je na **slici 18**.

Na istoj slici je uočljivo početno oslobađanje topline uslijed miješanja cementa s vodom. Ubrzo započinje indukcijsko razdoblje sa vrlo malom ukupnom generacijom topline. Kasniji nagli

porast generacije topline odgovara početku vezivanja cementa. Maksimum generacije topline postiže se već oko 3 h nakon početka vezivanja.

Ponovljivost mjerenja diferencijalnim kalorimetrom vidi se u **tablici 5** i na **slici 19** na kojoj se uočava da se krivulje ne poklapaju a razlog je velika osjetljivost aluminatnog cementa na početak vremena vezanja. Unatoč tome topline hidratacije Q nakon 18,5h pokazuju dobru ponovljivost (**tablica 5** i **slika 19**)

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

Eksperimentalno dobivena toplina hidratacije aluminatnog cementa u semi-adijabatskom kalorimetru (**slika 12**) veća je od topline hidratacije u diferencijalnom (**tablica 5**). Ova temperaturna razlika je u skladu s visokom temperaturnom osjetljivošću hidratacije aluminatnog cementa čime se ostvaruje i veći doseg hidratacije.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu opisan je postupak izrade diferencijalnog kalorimetra i određivanje topline hidratacije cementa. Postupak se temelji na praćenju temperature pri hidrataciji cementa.

Za opis nestacionarnih toplinskih procesa u kalorimetru primijenjen je pojednostavljeni model s usredotočenim parametrima. Za određivanje topline hidratacije potrebno je poznavati parametre kalorimetra koji su i procijenjeni u ovom radu. Toplina hidratacije aluminatnog cementa određena je semi-adijabatskim i diferencijalnim kalorimetrom. Eksperimentalno dobivena toplina hidratacije aluminatnog cementa u semi-adijabatskom kalorimetru veća je od topline hidratacije u diferencijalnom. Ova temperaturna razlika je u skladu s visokom temperaturnom osjetljivošću hidratacije aluminatnog cementa čime se ostvaruje i veći doseg hidratacije.

Na temelju istraživanja topline hidratacije aluminatnog cementa diferencijalnim kalorimetrom može se zaključiti da je napravljeni kalorimetar precizan, sa zadovoljavajućim stupnjem ponovljivosti. Dakle, ovaj kalorimetar može se dalje koristiti na Zavodu za sustavna istraživanja kinetike hidratacije cementa te utjecaja raznih dodataka (usporivača, ubrzivača, polimera, itd).

7. LITERATURA

1. F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd Ed., Edward Arnold, London, 1970.
2. P.K. Mehta, Concrete Structure, Properties and Materials, Prentice-Hall, New Jersey, 1986.
3. H.F.W. Taylor, Chemistry of Cement, Academic Press, New York, 1968.
4. K.L. Scrivener, A. Capmas, Calcium aluminate Cements, in: Lea's Chemistry of Cement and Concrete 4th Ed., P.C. Hewlett, Ed., Arnold, London, 1998., pp. 709-781.
5. A.M. Neville, High-Alumina Cement Concrete, John Wiley and Sons, New York, 1975.
6. R.J. Mangabhai, Ed., Calcium Aluminate Cements, Chapman and Hall, London, 1990.
7. R.J. Mangabhai, F.P. Glasser, Calcium Aluminate Cements 2001, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 16-19 July 2001.
8. H. Fryda, K.L. Scrivener, G. Chanvillard, Relevance of Laboratory Tests to Field Applications of Calcium Aluminate Cement Concretes, in R.J. Mangabhai and F.P. Glasser, Eds., "Calcium Aluminate Cements 2001", IOM Communications, London 2001, pp. 227-246, ISBN 1-86125-142-4
9. R. Springenschmid (Ed.), Prevention of Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, RILEM report 15, E&FN London and NY, 1998.
10. EN 196-9 Methods of testing cement: Part 9: Heat of hydration – Semi-adiabatic method.
11. EN 196-8 Methods of testing cement – Part 8: Heat of hydration – Solution method.
12. 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>
13. <http://www.youtube.com/tainstruments#p/u/22/KFJel64LzNs>

14. 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>)
15. N. Ukrainczyk, Razvoj modela procesa hidratacije cementa, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2009.
16. RILEM Report 25: Early Age Cracking in Cementitious Systems - Report of RILEM Technical Committee 181-EAS: Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems, Ed., A. Bentur, ISBN: 2-912143-33-0, 2003.
17. R. Krstulović, P. Krolo, T. Ferić, Microcalorimetry in the cement hydration process, *Periodica Polytechnica* 33(1982) 315-321.
18. A. Glasnović, Prijenos tvari i energije, skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2007.
19. W.J. Beek, K.M.K. Muttzall, *Transport Phenomena*, J. Wiley and Sons LTT, London, 1975.
20. N. Ukrainczyk, Interna skripta za vježbe iz kolegija Građevni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
21. N. Lužaić, Toplina hidratacije cementnog materijala, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
(http://bib.irb.hr/datoteka/360949.Diplomski_Sve_Nikolina2.pdf)
22. P. Dabić, Studij komparativne kinetičke analize hidratacije cementa, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2004.
23. T. Karažija, Toplinska svojstva aluminatnog cementa, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
(http://bib.irb.hr/datoteka/360913.Tomislav_DIPLOMSKI_ispravci_KRAJ_pdf.pdf)
24. V.I. Babuškin, G.N. Matvejev, O.P. Mčedlov-Petrosjan: Termodinamika Silikatov, Moskva 1972.

8. PRILOG

8.1. Popis oznaka

AC - Aluminatni cement

PC - Portland cement

CA - Monokalcij-aluminat

m - Masa, g

M - Molarna masa, g mol⁻¹

Q - Količina topline

t - Vrijeme, h

T - Temperatura, °C

ΔT - Razlika temperature između mjerne ćelije i okoline (referentne ćelije)

v/c - Vodo cementni omjer

α - Doseg hidratacije

ν - Stehiometrijski koeficijent

w - Maseni udio

I - Jakost struje, A

R - Električni otpor grijača, Ω

ΔU - Razlika potencijala (referentno prema baznoj liniji), mV,

b - Konstanta proporcionalnosti za pretvorbu napona u temperaturu, °C mV⁻¹

Bi - Biotova bezdimenzijska značajka

l - Omjerom volumena i površine sustava ($l = V / S$), m

V - Volumen, m³

U - Koeficijent prolaza topline sa sustava na okolinu, Wm⁻²K⁻¹

λ - Toplinska vodljivost sustava (cementne paste), Wm⁻¹K⁻¹

α - Konstanta propusnosti topline kalorimetra, J°C⁻¹ h⁻¹

β - Konstanta hlađenja sustava, h⁻¹

C_p - Efektivni toplinski kapacitet kalorimetra, J°C⁻¹

d - Debljina izolacijskog materijala, m

α_k - konvekcijski koeficijent prijelaza topline, Wm⁻²K⁻¹

Životopis

Suzana Sabo, rođena 14.02.1985. u Osijeku. Nakon završene osnovne škole upisuje opću gimnaziju u Đakovu gdje je maturirala 2004. godine te iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Nakon treće godine studiranja opredijelila se za smjer Materijali, modul Silikati.