

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAĐEVINSKI FAKULTET

Ivana Slaviček

MJERENJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA CEMENTNE PASTE

Mentor: dr. sc. Ivana Banjad Pečur, dipl. ing. građ.

Zagreb, 2011.

Sadržaj

1.	Uvod	4
2.	Osnovni pojmovi znanosti o toplini.....	6
2.1.	Temperatura	6
2.2.	Toplina	7
2.3.	Količina topline.....	7
2.4.	Toplinski kapacitet.....	8
2.5.	Specifični toplinski kapacitet.....	8
2.6.	Prijenos topline	9
2.6.1.	Prijenos topline vođenjem (kondukcijom)	9
2.6.2.	Prijenos topline strujanjem (konvekcijom)	10
2.6.3.	Prijenos topline zračenjem (radijacijom)	11
2.7.	Toplinska provodljivost.....	12
2.7.1.	Ovisnost toplinske provodljivosti λ o volumenskoj masi materijala.....	13
2.7.2.	Ovisnost toplinske provodljivosti λ o vlažnosti materijala	14
2.7.3.	Ovisnost toplinske provodljivosti λ o temperaturi materijala.....	15
2.8.	Otpor prijelaza topline.....	16
2.9.	Toplinska difuzivnost	17
2.10.	Efuzivnost	18
3.	Veziva i vezivni kompozitni materijali	19
3.1.	Veziva.....	19
3.2.	Kompozitni materijali	19
3.3.	Anorganska mineralna veziva i kompozitni materijali.....	19
3.4.	Hidraulička veziva	19
4.	Cementni vezivni i kompozitni materijali	20
4.1.	Cement.....	20
4.2.	Standardizacija cementa i norme	20
4.3.	Portland cement.....	21
4.3.1.	Kemijski i mineralni sastav portland cementa.....	22
4.3.2.	Hidratacija portland cementa.....	27
4.3.3.	Fizikalno kemijska svojstva portland cementa	30
4.3.3.1.	Finoća mljevenja i specifična površina cementnih čestica	31
4.3.3.2.	Standardna konzistencija cementa	31
4.3.3.3.	Vrijeme vezivanja cementa.....	31

4.3.3.4.	Lažno vezivanje (vezanje) cementa.....	32
4.3.4.	Hidratacija glavnih konstituenata portland cementa	33
4.3.5.	Faze hidratacije portland cementa	43
4.3.6.	Brzina hidratacije portland cementa	48
4.3.7.	Toplina hidratacije	49
4.3.8.	Mikrostruktura hidratizirane cementne paste	50
4.3.9.	Predviđanje topline hidratacije	54
4.3.10.	Metode regulacije topline hidratacije u betonu.....	55
5.	Mjerenje toplinske provodljivosti materijala metodom vrućeg diska (Transient Plane Source)...	56
5.1.	Opis i upotreba "Mathis TCI" uređaja	57
5.2.	Princip rada "Mathis TCI" uređaja.....	60
6.	Toplinska provodljivost cementa, vode i cementne paste	65
6.1.	Pregled stanja područja ispitivanja toplinske provodljivosti cementne paste.....	67
7.	Eksperimentalno mjerenje toplinske provodljivosti cementne paste primjenom metode vrućeg diska, "Mathis TCI" uređajem.....	71
7.1.	Diskretno mjerenje toplinske provodljivosti cementne paste	71
7.1.1.	Postupak diskretnog mjerenja toplinske provodljivosti.....	71
7.1.2.	Rezultati dobiveni diskretnim mjerenjem toplinske provodljivosti cementne paste	72
7.1.3.	Analiza rezultata diskretnih ispitivanja toplinske provodljivosti cementne paste	75
7.2.	Kontinuirano mjerenje toplinske provodljivosti cementne paste.....	79
7.2.1.	Postupak kontinuiranog ispitivanja hidratizirajuće cementne paste.....	79
7.2.2.	Rezultati dobiveni kontinuiranim ispitivanjem hidratizirajuće cementne paste	79
7.2.3.	Analiza rezultata dobivenih kontinuiranim ispitivanjem toplinske provodljivosti cementne paste	81
8.	Zaključak.....	88
9.	Literatura	90
10.	Sažetak	93
11.	Summary.....	93
Prilog 1. Rezultati mjerenja toplinske provodljivosti za cement CEM I 42,5 R		
Prilog 2. Rezultati mjerenja toplinske provodljivosti za cement CEM III/B 32,5 N SR-LH		

1. Uvod

Prilikom hidratacije cementa javljaju se egzotermni hidratacijski procesi koji rezultiraju vezivanjem i očvršćivanjem hidratiziranog cementa. Hidratacijski procesi su složeni i sastavljeni od više stupnjeva, uzrokuju kemijske i fizikalno-kemijske promjene te transformacije koje se javljaju pri hidrataciji cementnih spojeva. Iz tog razloga, zaokupljaju pozornost velikog broja istraživača u svijetu kojima je cilj postaviti teorije o vezivanju i očvršćivanju cementa. Poznato je da uslijed oslobađanja topline hidratacije u masivnim betonima toplinska djelovanja izazivaju toplinske deformacije koje uzrokuju:

- direktna unutarnja naprezanja zbog temperaturnog gradijenta koji nastaje zagrijavanjem unutrašnjosti bloka u procesu hidratacije i gubljenjem topline u hladniji okoliš te spriječenosti toplinskih deformacija bloka.
- indirektna unutarnja naprezanja uzrokovana nejednolikim puzanjem betona po visini presjeka kao posljedica nejednolike distribucije temperature i vrijednosti vlastite težine po visini bloka.

Do pojave pukotina dolazi kada vlačna naprezanja, nastala uslijed toplinskih djelovanja, prijeđu vrijednost vlačne čvrstoće betona. Posljedično se ugrožava nosivost, uporabivost i trajnost građevine. Toplinska analiza i prateća pojava pukotina izrazito je nelinearan problem za bilo koji praktični slučaj, što je posljedica promjenjivosti:

- rubnih uvjeta - zbog promjenjive vanjske temperature, utjecaja vjetra, radijacije
- svojstava betona u vremenu - mijenjaju se parametri puzanja, modul elastičnosti, vlačna čvrstoća, koeficijent toplinske deformacije, specifični toplinski kapacitet, toplinska provodljivost, temperatura betona, itd.
- svojstava betona s obzirom na položaj u prostoru - nejednolikost strukture utječe na pojavu lokalnih procesa koji u konačnosti mogu značajno utjecati na nastanak pukotina.
- uvjeta izvedbe - uvjetuje složeno stanje distribucije temperature uslijed izvedbe novog bloka na stari, još potpuno neohlađeni blok te izvjesni podbačaji u kvaliteti izvedbe zbog moguće segregacije betona zbog prisustva zrna agregata do promjera 100 mm.

Glavni indikator nastanka toplinskih pukotina u masivnom betonu je generirana topline nastala procesom hidratacije cementa, a temperaturno polje je uvjetovano geometrijom betonskih blokova, fizikalnim i toplinskim svojstvima betona i promjenjivim uvjetima okoliša. Postoje dva pristupa pri određivanju temperaturnog rasta i temperaturnog gradijenta u masivnom betonu. Prvi pristup je u izradi pokusnih mješavina betona koje će biti traženog sastava te se na njima promatra temperaturni rast pod adijabatskim uvjetima. Drugi je pristup da se koristi računalni model za predviđanje

temperaturnog rasta i termičkog gradijenta [1, 2]. Zbog toga je sposobnost predviđanja očekivanog temperaturnog rasta korisna inženjerima i projektantima za sprječavanje pojave pukotina i proizvodnju trajnih betonskih konstrukcija, ali je nedovoljno saznanja o promjeni toplinskih svojstava za vrijeme očvršćivanja cementne paste. Poznavanjem toplinske provodljivosti materijala moguće je odrediti količinu topline koja u jedinici vremena prođe kroz sloj materijala što je od velikog značaja za definiranje izolacijskih svojstava pojedinog materijala, ali i za sprečavanje pojave termičkih pukotina. Vrijednost toplinske provodljivosti vrlo je promjenjiva i ovisi o nizu parametara kao što su: gustoća (poroznost) materijala, kemijski sastav materijala, sadržaj vlage u materijalu i temperatura materijala. Distribucija temperature uslijed hidratacije cementne paste u masivnim betonskim blokovima u novije se vrijeme modelira numeričkim metodama. Razvijeni kompjuterski programi uzimaju u obzir razvoj mehaničkih svojstava materijala kao funkciju stupnja hidratacije betona, dok se toplinska svojstva materijala uzimaju s vrijednosti za očvršli beton ili kao literaturni podaci iz istraživanja pojedinih autora (prema izvještaju ACI odbora 207 vrijednost toplinske provodljivosti betona je konstantna i iznosi od 1,98 do 2,94 W/mK ili prema Bošnjak od 1,20 do 3,00 W/mK [3]), a ne za stvarnu situaciju koja se pojavljuje pri gradnji. Naime, iznosi vrijednosti toplinske provodljivosti, dvaju osnovnih materijala, cementa i agregata variraju ovisno o literaturi iz kojeg se podaci uzimaju, kao što će biti objašnjeno u poglavlju 6. Potrebno je napomenuti i da su vrijednosti toplinske provodljivosti agregata promjenjive ovisno o vrsti i mineralnom sastavu agregata te da su ispitivanja toplinske provodljivosti za cement rijetka i međusobno jako odstupaju. Međutim uočljivo je da dolazi do promijene toplinskih svojstava tijekom hidratacije cementne paste, što je najizraženije do starosti cementne paste, odnosno betona od 3 dana. Ispitivanje toplinskih svojstava građevnih materijala najčešće se provodi stacionarnim metodama koje su dugotrajne i zahtijevaju uzorke velikih dimenzija, koje je potrebno kondicionirati, što fizički onemogućava ispitivanja cementne paste, odnosno svježeg betona. Kako bi se postupak mjerenja pojednostavnio i ubrzao, pristupa se usavršavanju mjernih metoda i uređaja kojima će se skratiti vrijeme ispitivanja i smanjiti troškovi, uz zadržavanje iste pouzdanosti i točnosti. Cilj ovog rada je utvrđivanje mogućnosti mjerenja toplinskih svojstava cementne paste dinamičkom metodom vrućeg diska kojim će se ispitivati svojstva toplinske provodljivosti. Istraživati će se utjecaj, vrste cementa i vodocementnog omjera na toplinska svojstva cementnog veziva te će biti dane smjernice i prognostička predviđanja ponašanja očvršćavajuće cementne paste.

2. Osnovni pojmovi znanosti o toplini

2.1. Temperatura

Temperatura je osnovna fizikalna veličina kojom se opisuje stupanj zagrijanosti, tj. toplinsko stanje nekog tijela. Promjenom temperature tijela mijenjaju se mnoga svojstva. Promjena nekog svojstva tijela uslijed promjene temperature može se uzeti kao osnova za mjerenje temperature. Tako se npr. kod živinog termometra, za mjerenje temperature koristi svojstvo žive da kod povišenja temperature poveća svoj obujam. Položaj žive na termometru uronjenom u vodu koja se smrzava i s njom toplinski uravnoteženom, dobio je oznaku 0. U ravnoteži termometra s kipućom vodom, živa je povećala svoj obujam, i njen novi položaj dobio je oznaku 100. Razmak između ovih dviju oznaka podijeljen je na 100 jednakih dijelova i tako je dobiven jedan stupanj Celzijev, oznaka °C. Celzijeva temperaturna skala dobivena je, tako da je ledištu vode proizvoljno propisana vrijednost temperature 0 °C, a vrelištu vode 100 °C. Umjesto žive, mogla se, u termometar koji radi po principu promjene obujma, ugraditi i neka druga tekućina. Lord Kelvin je na temelju teorijskog stupnja korisnosti toplinskih strojeva definirao termodinamičku temperaturu T koja ne ovisi o svojstvima termometrijskog tijela već je univerzalnog karaktera. U međunarodnom sustavu mjernih jedinica (*Système International d'Unités*(SI)) termodinamička temperatura T je prihvaćena kao osnovna fizikalna veličina. Njena jedinica je Kelvin, oznaka K. Termodinamička temperaturna skala je definirana pomoću termodinamičke temperature trojne točke vode T_t ; gdje je trojna točka vode ravnoteža točaka između čvrstog, tekućeg i plinovitog stanja vode. T_t je odabrana za referentnu točku i dodijeljena joj je vrijednost 273,16 K. Propisivanjem vrijednosti temperature trojne točke vode ujedno je definirana i jedinica Kelvin. Iz jednadžbe (1):

$$T_t = 273,16K \quad (1)$$

slijedi da je:

$$K = \frac{T_t}{273,16} \quad (2)$$

ili riječima: jedinica termodinamičke temperature kelvin je 273,16-ti dio termodinamičke temperature trojne točke kemijski čiste vode.

Celzijeva temperatura t može se prikazati izrazom (3):

$$t = T - T_0 \quad (3)$$

gdje je:

$T_0 = 273,16K$ - vrijednost termodinamičke temperature ledišta vode.

Time je utvrđena veza između Celzijeve i termodinamičke temperaturene skale. Razlika od jednog stupnja Celzija jednaka je razlici od jednog Kelvina:

$$^{\circ}C = K \quad (4)$$

Celzijeva temperatura iskazuje temperaturu u odnosu na ledište vode i predstavlja interval termodinamičke temperature. Prema kinetičko molekularnoj teoriji temperatura tijela je proporcionalna kinetičkoj energiji nesređenog gibanja njegovih molekula. Povećati temperaturu tijela znači povećati srednju brzinu kretanja njegovih molekula. Kako brzina kretanja molekula može biti sve veća, to znači da ne postoji gornja granica temperature. Naprotiv, ukoliko bi se kretanje molekula odvijalo sve sporije, u izvjesnom trenutku molekule će doći u stanje mirovanja. Drugim riječima, u području niskih temperatura postoji jedna krajnja temperaturna točka koja je nazvana apsolutna nula, a nalazi se na $t = -273,16^{\circ}C$, odnosno $T = 0 K$ [4, 5].

2.2. Toplina

Toplina je jedan od oblika energije. Toplinska energija je energija koja se provodi iz sustava više temperature u sustav niže temperature do uspostavljanja toplinske ravnoteže. Toplina i pojave koje ju prate mogu se objasniti kinetičko-molekularnom teorijom pomoću kretanja molekula. Kinetičko-molekularna teorija proizlazi iz činjenice da se sva materija koja nas okružuje, bez obzira da li je u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju, sastoji od molekula koje su u neprekidnom, nesređenom gibanju. Kod čvrstih tijela molekule međusobno nezavisno vibriraju oko nekog položaja ravnoteže. U tekućinama i plinovima molekule se kreću u raznim pravcima, međusobno se sudaraju i pri tome mijenjaju smjerove gibanja i brzinu gibanja, odnosno svoju kinetičku energiju. Toplinska energija zbog postojanja razlike u temperaturi, prelazi s jednog tijela na drugo dok im se temperature ne izjednače, nakon čega je količina topline koja prelazi s jednog tijela na drugo jednaka nuli. Toplina nekog tijela jednaka je zbroju kinetičkih energija nesređenog gibanja svih njegovih molekula [4, 5].

2.3. Količina topline

Da bi se povećala temperatura nekog tijela potrebno je tom tijelu dovesti određenu količinu topline. Fizikalna veličina količina topline Q , označava toplinsku energiju koja prelazi s jednog tijela na drugo. Jedinica za količinu topline, u međunarodnom sustavu mjernih jedinica (*Système International d'Unités*(SI)), je Joule [J].

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (5)$$

gdje je:

m [kg] - masa tijela,

c [J/(kgK)] - specifični toplinski kapacitet,

ΔT [°C] - promjena temperature [5, 6].

2.4. Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet C_t [kJ/K] je količina topline Q koju tijelo treba primiti da bi mu se temperatura povećala za $\Delta T = 1$ °C te pokazuje sposobnost tijela za akumuliranje topline. Definira se kao omjer količine topline Q [J] i promjene temperature ΔT [K]:

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T} \text{ J / K} \quad (6)$$

Toplinski kapacitet proporcionalan je masi tijela. Koliko se puta poveća masa tijela, toliko se puta poveća i toplinski kapacitet tijela [5, 6].

2.5. Specifični toplinski kapacitet

Mnogobrojnim pokusima je dokazano da između količine topline Q dovedene nekom tijelu, mase tijela m i porasta njegove temperature ΔT , postoji linearna veza prikazana jednadžbom (7). Faktor proporcionalnosti u jednadžbi (7) je veličina:

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T} \text{ J / K} \quad (7)$$

koja se zove specifični toplinski kapacitet. Specifični toplinski kapacitet je količina topline potrebna da se jediničnoj masi nekog tijela povisi temperatura za jedinicu. Mjerna jedinica za specifični toplinski kapacitet, u međunarodnom sustavu mjernih jedinica (*Système International d'Unités* (SI)), je [J/(kgK)][6]. Specifični toplinski kapacitet se također može definirati kao omjer toplinskog kapaciteta tijela C_p [J/K] i njegove mase m [kg], kako bi se mogla odrediti karakteristična vrijednost za određeni materijal, koja ne bi ovisila o masi tijela:

$$C = \frac{C_p}{m} = \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{\Delta T} \text{ J / kgK} \quad (8)$$

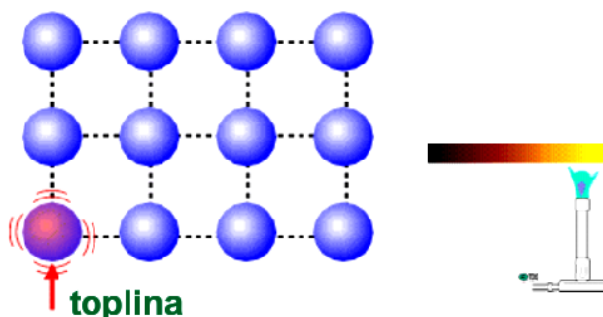
Vrijednost veličine C se mijenja od tvari do tvari, a ovisna je o temperaturi pri kojoj je izmjerena. Zato se u građevinskoj praksi koristi njena srednja vrijednost koja približno vrijedi za određeni temperaturni interval [4, 5, 6].

2.6. Prijenos topline

Prenošenje topline je prirodni proces do kojeg dolazi čim postoji razlika temperatura u nekom sustavu, ili između dva sustava, bez obzira na prirodu sredine (materija ili vakuum) koja ih odjeljuje. Kod toga se prenošenje topline vrši u smjeru niže temperature. Toplina se može prenositi na tri načina koja se razlikuju po fizikalnom obliku. To su vođenje (kondukcija), prijenos strujanjem (konvekcija) i prijenos zračenjem (radijacija). Vođenjem se toplina može prenositi u čvrstim, tekućim i plinovitim sredinama, dok je prenošenje topline strujanjem moguće samo u tekućim i plinovitim sredinama, a zračenjem u plinovitim sredinama i vakuumu [4, 5, 6].

2.6.1. Prijenos topline vođenjem (kondukcijom)

Prijenos topline vođenjem važan je za prenošenje topline kroz građevinske materijale. Kod vođenja se prijenos topline ostvaruje molekularnim gibanjem. Do prenošenja topline vođenjem dolazi uslijed prirodne težnje za homogenom razdiobom srednje brzine molekula, a time i temperature u svim dijelovima promatranog sistema. Brže molekule toplijeg dijela sistema se sudaraju s polaganijim molekulama hladnijeg dijela sistema. Kod toga se prve molekule usporavaju a druge ubrzavaju, tako da se srednje brzine molekula u čitavom sustavu izjednačavaju. Prijenos topline vođenjem shematski je prikazan na slici 1 [4].



Slika 1. Prijenos topline vođenjem

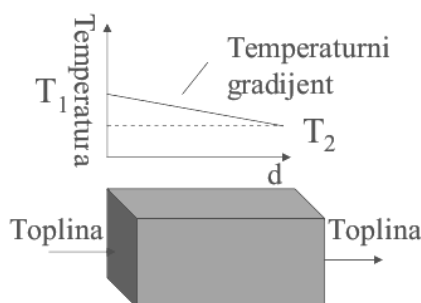
Vođenje topline kroz plinove može se shvatiti pomoću kinetičke teorije topline, odnosno zbog kaotičnog gibanja i stalnog sudara molekula, brže molekule predaju dio svoje kinetičke energije susjednim sporijim molekulama, one pak svojim susjedima i tako se energija prenosi kroz plin iz područja više temperature u područje niže temperature. Drugim riječima, prema kinetičko-molekularnoj teoriji, temperatura tijela je proporcionalna kinetičkoj energiji nesređenog gibanja

njegovih molekula. U tekućinama se toplinska energija prenosi djelovanjem elastičnih titranja molekula, a za vođenje topline kroz metale važni su slobodni elektroni u njihovoj strukturi. Ako se zamisli element duljine d [m], poprečnog presjeka A , omeđenu paralelnim ravninama na kojima djeluju temperature T_1 i T_2 , (slika 2) količina topline Q [J], koja će u vremenu t [s] proći kroz promatrani materijal, prema Fourierovom zakonu, bit će:

$$Q = \lambda \cdot A \cdot \frac{T_1 - T_2}{d} \cdot t \quad J \quad (9)$$

gdje je:

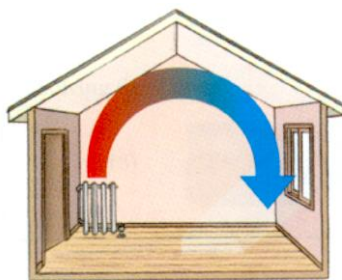
λ [W/mK] - toplinska provodljivost [4].



Slika 2. Element duljine d , poprečnog presjeka A omeđena paralelnim ravninama na kojima djeluju temperature T_1 i T_2 [7]

2.6.2. Prijenos topline strujanjem (konvekcijom)

Za širenje topline konvekcijom potrebna je struja fluida (plina ili tekućine) pri čemu fluid prima toplinu na jednom mjestu i odnosi je svojom strujom na neko drugo mjesto, gdje je predaje nekom hladnijem čvrstom tijelu ili se miješa s hladnijim dijelom fluida i njemu predaje toplinu. Ovakva struja fluida naziva se struja konvekcije. Postoji prirodna konvekcija koja je prouzrokovana gibanjem dijela fluida zbog razlika u gustoći nastalih nejednolikom temperaturom, te prisilna konvekcija koja nastaje kad je struja fluida prouzrokovana nekim mehaničkim uređajem, pumpom ili ventilatorom. Primjer prijenosa topline konvekcijom je zagrijavanje prostorija pri čemu se toplina s radijatora prenosi po cijeloj sobi. Zagrijani zrak iznad radijatora diže se uvis, a hladan zrak dolazi do radijatora odozdo te se strujanjem zraka toplina raznosi po sobi. Prijenos topline strujanjem prikazan je na slici 3 [4].



Slika 3. Prijenos topline strujanjem

Prijenos topline strujanjem računa se prema izrazu:

$$q = h_c \cdot (T_p - T_f) \text{ W} \quad (10)$$

gdje je:

$q \text{ [W/m}^2\text{]}$ - gustoća toplinskog toka koja s površine promatranog elementa pređe konvekcijom na zrak ,

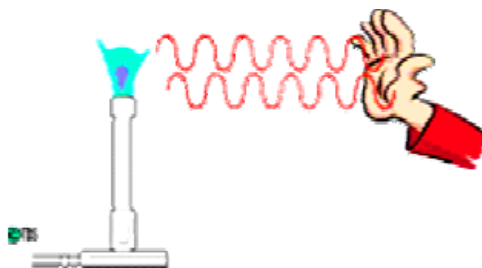
$T_p\text{[K]}$ - temperatura čvrste plohe uz koju struju fluid,

$T_f\text{[K]}$ - temperatura fluida dalje od granične plohe,

$h_c\text{[W/m}^2\text{ K]}$ - koeficijent konvekcije koji ovisi o nizu parametara, npr. o razlici temperature, geometriji, obliku i položaju plohe, brzini i načinu strujanja topline, tlaku itd.

2.6.3. Prijenos topline zračenjem (radijacijom)

Radijacija ili zračenje je prijenos topline pomoću elektromagnetskih zraka. Sva tijela, u čvrstom i tekućem stanju, odaju dio kinetičke energije svojih molekula u obliku energije elektromagnetskih valova koju zrače svojom površinom. Vrijedi i obrnuto, kada elektromagnetski valovi dopiju do površine nekog tijela, jedan njihov dio tijelo apsorbira i pretvara ga u kinetičku energiju svojih molekula, a to znači toplinu. Ukupna energija prenesena zračenjem dobije se kao razlika između energije što je emitira površina nekog tijela i energija koju je ta površina pri dozračivanju apsorbirala. Omjer apsorbiranog i upadnog zračenja zove se faktor apsorpcije, a omjer reflektiranog i upadnog zračenja faktor refleksije. Prijenos topline zračenjem simbolično prikazuje slika 4.



Slika 4. Prijenos topline zračenjem

Razmjena topline ovisi o svojstvima tijela, njihovom međusobnom položaju i površini pojedinog tijela. Prijenos topline zračenjem dobije se kao razlika između energije što ju neko tijelo emitira i energije koju je isto tijelo pri dozračivanju apsorbiralo:

$$q = h_r \cdot (T_1 - T_2) \text{ W} \quad (11)$$

gdje je:

q [W] - gustoća toplinskog toka koja se prenosi zračenjem,

h_r [W/m²K] - koeficijent prijenosa topline zračenjem od jedne plohe temperature T_1 [K] prema drugoj plohi temperature T_2 [K][4].

2.7. Toplinska provodljivost

Toplinska provodljivost je svojstvo građevnih materijala da provode toplinu. Toplinska provodljivost nekog materijala λ , definira se kao količina topline koja u jedinici vremena prođe kroz sloj materijala površine presjeka 1 m² i debljine 1 m okomito na njegovu površinu pri razlici temperature 1 K:

$$\lambda = \frac{Q}{A \cdot \Delta T} \cdot \frac{d}{t} \text{ W / mK} \quad (12)$$

gdje je:

Q [J] - količina topline,

A [m²] - površina,

ΔT [K] - razlika temperature,

d [m] - debljina materijala,

t [s] - vrijeme prolaza topline.

Materijali s malom vrijednošću λ zovu se toplinski izolatori, a oni s velikom vrijednošću toplinske provodljivosti nazivaju se vodiči topline. Vrijednost toplinske provodljivosti λ vrlo je promjenjiva, čak i kod jedno te istog materijala. Ona ovisi o gustoći, odnosno poroznosti, kemijskom sastavu materijala, sadržaju vlage u materijalu i o njegovoj temperaturi. Zato govoriti o vrijednosti toplinske provodljivosti λ nekog materijala ima smisla samo ako se preciziraju svi ovi faktori [6].

2.7.1. Ovisnost toplinske provodljivosti λ o volumenskoj masi materijala

Volumenska masa ρ je omjer mase m [kg] neke tvari i volumena te tvari, s porama i šuplinama V [m³]:

$$\rho = \frac{m}{V} \left[\text{kg} / \text{m}^3 \right] \quad (13)$$

Volumenska masa građevnih materijala kreće se u vrlo velikom rasponu: od 20 kg/m³ za ekspanzirani polistiren, do 2800 kg/m³ za granit, odnosno čak 7800 kg/m³ za građevinski čelik [8]. Povećanjem volumenske mase povećava se i vrijednost toplinske provodljivosti λ , i obrnuto, smanjenjem volumenske mase smanjuje se i vrijednost veličine λ . Poznavajući volumensku masu građevinskog materijala može se procijeniti približna vrijednost toplinske provodljivosti λ . Promjena toplinske provodljivosti λ građevnih materijala, s promjenom njihove volumenske mase, proizlazi iz činjenice da svaki građevni materijal sadrži i mnoštvo pora i šupljina ispunjenih zrakom. Vrijednost toplinske provodljivosti λ apsolutno gustog materijala bez pora, ovisi o kemijskom sastavu tvari i uvijek je veća od oko 0,3 W/mK. Vrijednost veličine λ za zrak sadržan u porama materijala znatno je manja i iznosi oko 0,023 W/mK. Zato će vrijednost toplinske provodljivosti λ građevinskog materijala biti jednaka srednjoj vrijednosti između one za apsolutno gusti materijal i vrijednosti za zrak sadržan u porama, jer je vrijednost toplinske provodljivosti manja što je manja volumenska masa materijala, odnosno što u njegovoj strukturi ima više pora. Ne postoji jedinstveni matematički zakon koji bi povezivao veličine λ i ρ svih građevnih materijala, jer na vrijednost toplinske provodljivosti λ utječu još i dimenzije pora i struktura materijala. Kod jednake poroznosti, vrijednost veličine λ će biti veća što su pore u materijalu veće, jer se s povećanjem dimenzija pora povećava i vrijednost λ zraka zatvorenog u porama. Također je važno i da li su pore zatvorene ili međusobno povezane (otvorene). Kod otvorenih pora dolazi do većeg utjecaja prijenosa topline konvekcijom, što rezultira povećanju vrijednosti λ . Na vrijednost toplinske provodljivosti λ nekog materijala, kako je već ranije navedeno, utječe i vrijednost λ apsolutno gustog materijala bez pora, osnovne čvrste tvari. Zato materijali različitog kemijskog sastava, a jednake volumenske mase, poroznosti i strukture, imaju različite vrijednosti toplinske provodljivosti λ . Iz navedenog slijedi da se međusobna ovisnost veličina λ i ρ može dati samo za pojedine tipove materijala. Navođenje vrijednosti koeficijenta λ ima smisla samo ako je navedena i volumenska masa ρ tog materijala. Zato se u svim tablicama uz vrijednost veličine λ

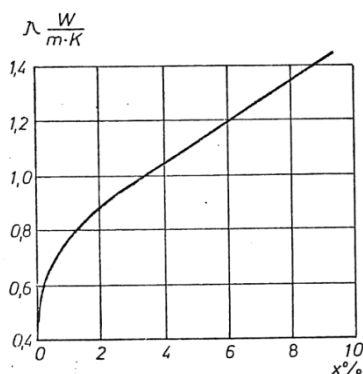
daje i vrijednost veličine ρ , kako bi se mogao izvršiti pravilan izbor toplinske provodljivosti λ . Karakteristične vrijednosti toplinske provodljivosti λ za razne građevinske materijale prikazani su u tablici 1 [9].

Tablica 1. Karakteristične vrijednosti toplinske provodljivosti [9]

Materijal	Volumenska masa [kg/m ³]	Toplinska provodljivost λ [W/mK]
Olovo	11500	35
Čelik	7860	58
Granit	2670	3,5
Beton	2400 – 1000	2 – 0,35
Opeka	1800 – 1300	0,8 – 0,55
Asfalt	2100	0,7
Drvo	800 – 500	0,2 – 0,14
Mineralna vuna	100	0,04

2.7.2. Ovisnost toplinske provodljivosti λ o vlažnosti materijala

S povećanjem vlažnosti materijala naglo raste vrijednost toplinske provodljivosti λ [4]. Na slici 5 prikazana je ovisnost koeficijenta toplinske provodljivosti zida od opeke o vlažnosti opeke.



Slika 5. Ovisnost toplinske provodljivosti zida od opeke o vlažnosti opeke [4]

Povećanje toplinske provodljivosti λ materijala s povećanjem njegove vlažnosti rezultat je činjenice da voda, koja se umjesto zraka nalazi u porama vlažnog materijala, ima vrijednost toplinske provodljivosti $\lambda=0,57$ W/mK, što je oko 20 puta veća vrijednost od vrijednosti λ zraka. Veći porast vrijednosti koeficijenta λ kod manje vlažnosti objašnjava se time, što se kod vlaženja materijala najprije ispune vodom manje pore i kapilare, čiji je utjecaj na toplinsku provodljivost materijala veći, nego kod krupnijih pora. Toplinska provodljivost λ još više poraste u slučaju smrzavanja vode u materijalu, jer je vrijednost toplinske provodljivosti leda oko 2,3 W/mK, što je oko 4 puta veća

vrijednost od vrijednosti veličine λ za vodu. Zbog velikog utjecaja sadržaja vlage u materijalu na vrijednost toplinske provodljivosti λ svi toplinski proračuni postaju nemogući ako nije poznata vlažnost materijala. Sadržaj vlage u materijalu može se karakterizirati ukupnom vlažnošću materijala W (% mase ili volumena) koja predstavlja odnos mase slobodne vode u materijalu i mase suhog materijala:

$$W = \frac{m_w - m_d}{m_d} \cdot 100\% \quad (14)$$

gdje je:

m_w [kg] - masa vlažnog materijala,

m_d [kg] - masa suhog materijala.

Toplinska provodljivost λ određuje se pomoću relativno složenih indirektnih laboratorijskih mjerenja na prethodno osušenim uzorcima. Na taj način je isključen utjecaj vlažnosti na dobiveni rezultat. Međutim, u građevnim dijelovima zgrade materijali uvijek sadrže u sebi određenu količinu vlage koja povećava njihovu toplinsku provodljivost. Zato vrijednosti toplinske provodljivosti λ dobivene mjerenjem na suhim uzorcima treba povećati kako bi odgovarale statističkom sadržaju vlage u izvedenim građevnim elementima kod kojih je uspostavljena ravnotežna vlaga. Korekcije vrijednosti toplinske provodljivosti materijala mogu se provoditi prema postupku opisanom u normi HRN EN ISO 10456:2008 [10, 11]. Zbog velikog utjecaja vlažnosti materijala na vrijednost toplinske provodljivosti λ potrebno je, na odgovarajući način, tehničkim mjerama zaštite spriječiti prekomjerno povećanje vlage u materijalima građevnih elemenata kod eksploatacije građevnih objekata.

2.7.3. Ovisnost toplinske provodljivosti λ o temperaturi materijala

Vrijednost toplinske provodljivosti λ nekog materijala raste s porastom njegove srednje temperature, do toga dolazi zbog povećanja toplinske provodljivosti osnovne čvrste tvari koja raste zbog porasta kinetičke energije molekula. S povećanjem temperature raste i toplinska provodljivost zraka u porama materijala, a također i prenošenje topline zračenjem u porama. U građevinskoj praksi, ovisnost toplinske provodljivosti λ o temperaturi nema većeg praktičnog značenja, jer je promjena temperatura građevnih dijelova zgrade malog raspona. Zato se za toplinske proračune u građevinarstvu koriste vrijednosti λ izmjerene kod srednje vrijednosti temperature materijala od $+10^\circ\text{C}$.

2.8. Otpor prijelaza topline

Otpor prolaska topline određuje se prema izrazu:

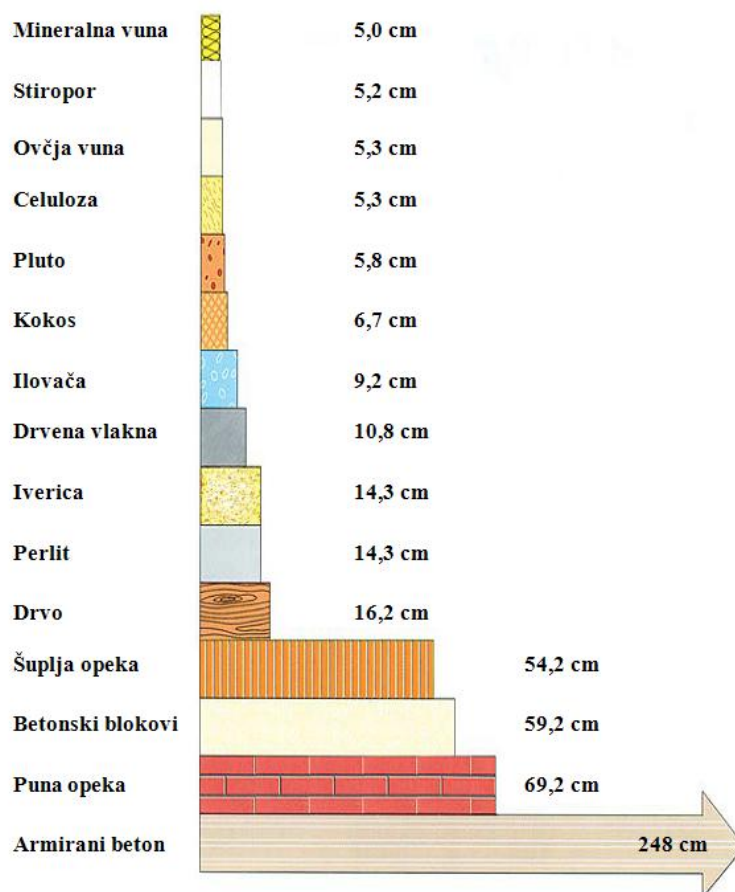
$$R = \frac{d}{\lambda} \left[m^2 K / W \right] \quad (15)$$

gdje je:

d [m] - debljina materijala,

λ [W/mK] - toplinska provodljivost materijala.

Što je toplinski otpor materijala veći, materijal će biti bolji toplinski izolator, slika 6.



Slika 6. Potrebna debljina građevnih materijala za postizanje toplinskog otpora od $1,25 \text{ m}^2\text{K/W}$ [9]

2.9. Toplinska difuzivnost

Toplinska difuzivnost je mjera prijenosa topline s jedne strane materijala na drugu. To je omjer sposobnosti toplinske izolacije i sposobnosti očuvanja topline. Oznaka za toplinsku difuzivnost je α , a mjerna jedinica [m^2/s]. Određuje se prema izrazu:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \left[\text{m}^2 / \text{s} \right] \quad (16)$$

gdje je:

λ [W/mK]- toplinska provodljivost,

ρ [kg/m^3] - gustoća materijala,

c_p [J/kgK]- specifični toplinski kapacitet.

Iz manjih vrijednosti za α slijedi sporije širenje topline u nekom materijalu. Za vremensko zadržavanje jednog takvog temperaturnog prolaza pogodni su materijali s nižom toplinskom difuzivnošću, ali s istovremeno većom gustoćom. Osnovne vrijednosti za koeficijent toplinskog provođenja raznih građevnih materijala dane su u tablici 2 [12].

Tablica 2. Osnovne vrijednosti za toplinsku difuzivnost raznih građevinskih materijala [12]

Građevni materijal	Toplinska difuzivnost α [$10^6 \text{ m}^2/\text{s}$]
Beton	1
Staklo	0,9
Drvo	0,15
Izolacijske ploče od drvenih vlakana	0,2
Opeka	0,6
Mineralna vuna (staklena vuna, kamena vuna)	0,8
EPS, XPS	1,2
Porobeton	0,4
Čelik	14
Puna cigla	0,4
Celulozna vlakna	0,5

2.10. Efuzivnost

Efuzivnost je svojstvo prodiranja topline u materijal i prijenosa topline prisutno u svim materijalima kao i u svim oblicima (krutine, tekućine, paste, prahovi i plinovi). Kao i koeficijent toplinske difuzivnosti α , tako i efuzivnost služi za ocjenu toplinsko tehničkog ponašanja materijala pod nestacionarnim temperaturnim graničnim uvjetima. Oznaka za efuzivnost je e , a mjerna jedinica $[W\sqrt{s}/m^2K]$. Određuje se prema izrazu:

$$e = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot c_p} [W\sqrt{s}/m^2K] \quad (17)$$

gdje je:

λ [W/mK] - toplinska provodljivost materijala,

ρ [kg/m³] - gustoća materijala,

c_p [J/kgK] - specifični toplinski kapacitet.

Vrijednosti efuzivnosti za osnovne građevinske materijale mogu se vidjeti u tablici 3. Ukoliko je veća efuzivnost nekog materijala onda se toplota može brže preuzeti s površine i odvoditi u materijal. To je važno za spremanje topline unutar materijala. Materijali s velikom efuzivnosti su hladni pri dodiru, dok se oni s malom efuzivnosti mogu (i pri materijalno tehničkim prednostima) koristiti kao dobar podni površinski materijal pri čemu se površina zbog slabog toplinskog provođenja brzo zagrije [12].

Tablica 3. Osnovne vrijednosti za efuzivnost raznih građevinskih materijala [12]

Građevni materijal	Efuzivnost e [$W\sqrt{s}/m^2K$]
Beton	2300
Staklo	1500
Drvo	300
Izolacijske ploče od drvenih vlakana	100
Opeka	1100
Mineralna vuna(staklena vuna, kamena vuna)	35
EPS, XPS	35
Porobeton	250
Čelik	13000
Puna cigla	1100
Celulozna vlakna	50

3. Veziva i vezivni kompozitni materijali

3.1. Veziva

Veziva su tvari čija je namjena spajanje ili povezivanje istih ili različitih materijala u kompaktnu cjelinu. Ovaj osnovni pojam, spajanja i povezivanja, od velike je važnosti u graditeljstvu, jer se na taj način realizira priprema građevinskih materijala koji služe kao osnovne komponente građenja, a isto tako osigurava stabilnost i postojanost izgrađenih objekata.

3.2. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali ili kompoziti su proizvedeni spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s ciljem dobivanja materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Svaka smjesa veziva i vode čini vezivni kompozit koji postaje složeniji dodavanjem drugih aktivnih ili inertnih sastojaka kao što su pijesak, agregat i mineralni i kemijski dodaci (npr. pucolani, aditivi).

3.3. Anorganska mineralna veziva i kompozitni materijali

Anorganska mineralna veziva su tvari anorganskog mineralnog podrijetla koje pomiješane s vodom, djelovanjem kemijskih reakcija i pratećim fizikalnim procesima, očvršćivaju ili vežu u krutu tvorevinu određene čvrstoće. Koriste se za pripravu jednostavnih i složenih kompozita kao što su mortovi ili žbuke i sve vrste betona.

3.4. Hidraulička veziva

Hidraulična veziva su ona veziva koja vežu i stvrđavaju u dodiru s vodom, bez obzira da li se nalaze na zraku ili pod vodom. Prilikom reakcije s vodom daju stabilne ili netopive produkte (sve vrste cementa i hidraulično vapno) [13].

4. Cementni vezivni i kompozitni materijali

4.1. Cement

Naziv cement susreće se u graditeljskoj praksi kao naziv za sve vrste veziva koje imaju izrazito hidraulična svojstva. Cement je fino mljeveno hidrauličko vezivo koje se proizvodi od portland-cementnog klinkera uz dodatak gipsa i eventualno mineralnih dodataka. Hidraulična svojstva cementa posljedica su reakcija hidratacije njegovih konstituenata, pri čemu nastaju stabilni hidratni i u vodi netopivi ili vrlo slabo topivi spojevi kao što su kalcij-silikat hidrati, kalcij-aluminat hidrati ili kalcij-aluminat-ferit hidrati te spojevi sa sulfatima. U nastalim hidratima voda nije vezana kao molekularna voda (H_2O), već u obliku OH skupine, iz čega proizlazi stabilnost tako nastalih spojeva. Iz reakcije između cementa i vode dolazi do kemijskih reakcija i fizikalnih procesa koji rezultiraju nastajanjem očvršle cementne paste ili cementnog kamena. Cement tako razvija kohezivna i adhezijska svojstva koja omogućuju vezu između zrna stijena i minerala u čvrstu masu betona. S obzirom na uporabu cementa kao veziva u graditeljstvu koje mora zadovoljiti niz zahtjeva s naglašenim vezivnim svojstvima u različitim uvjetima primjene, tehnološka proizvodnja cementa omogućuje proizvodnju različitih vrsta i tipova cementa. Portland cement nalazi najveću primjenu u građevinarstvu [13].

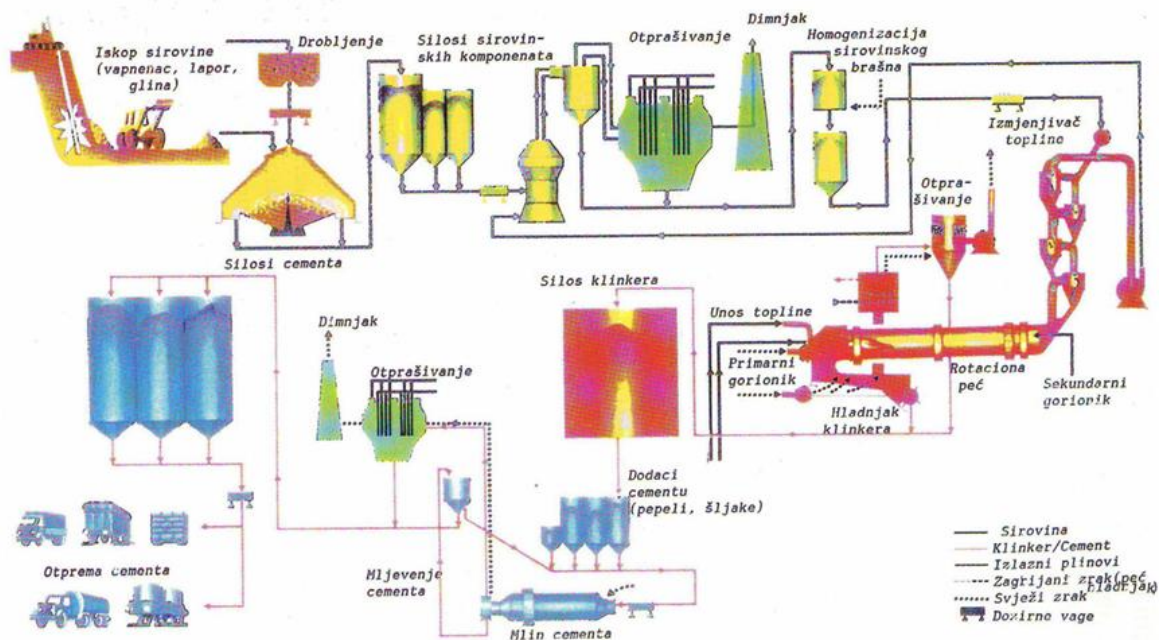
4.2. Standardizacija cementa i norme

Silikatni ili portland cement smatra se najvažnijom vrstom cementa i proizvodom od posebnog interesa, tj. strateškim materijalom za državu, on podliježe obveznoj kontroli kvalitete, koja se sastoji u nizu mjera i propisa (normne specifikacije, normne metode, normni postupci preporuke i sl.). Takav sustav mjera i propisa obuhvaća i definiranje vrsta cementa te propisuje uvjete kvalitete za pojedine vrste. Norma *HRN EN 197-1:2005* određuje i daje specifikacije za 27 različitih cemenata opće namjene i njihove sastojke, a definicija svakog cementa sadrži omjere u kojima se sastojci kombiniraju za proizvodnju različitih proizvoda. Definirani su i zahtjevi kvalitete za mehanička, fizikalna i kemijska svojstva, uključujući zahtjeve za toplinu hidratacije, razred čvrstoće te posebne zahtjeve za trajnost. Prema vrsti, odnosno sastavu, cemente možemo podijeliti na:

- *CEM I* - portland cement
- *CEM II* - portland cement s miješanim dodatkom
- *CEM III* - cement sa zgurom visokih peći (metalurški cement)
- *CEM IV* - pucolanski cement
- *CEM V* - miješani cement
- posebne vrste cementa [14]

4.3. Portland cement

Portland cement, PC, je najvažnija vrsta cementa koja se proizvodi kao mineralno hidraulično vezivo. Proizvodi se mljevenjem klinkera, koji sačinjavaju uglavnom hidraulični kalcij silikati različitih formi, uz istovremeno mljevenje i homogenizaciju s dodatkom kalcij sulfat dihidrata (sdrovca) ili anhidrita. Osnovne sirovine za proizvodnju portland cementa su vapnenac (visoko karbonatna komponenta) i glina (nisko karbonatna komponenta) te korektivna komponenta (po potrebi: piritna prašina, boksit, pijesak). Postoje dvije faze kemijskih promjena do kojih dolazi prilikom preobrazbe osnovnih sirovina (gline i vapnenca) do očvrslje cementne paste. Prva faza odvija se za vrijeme proizvodnje kada se sirovine sinteriraju¹ te nastaju spojevi cementa. Druga faza odvija se za vrijeme hidratacije prilikom nastanka očvrslje ili hidratizirane cementne paste. Usitnjavanjem, miješanjem i zagrijavanjem osnovnih sirovina u rotacijskoj peći, pri temperaturi od 1400°C dolazi do sinteriranja i nastaju granule cementnog klinkera, nakon čega slijedi hlađenje i skladištenje. Shema tehnološkog procesa proizvodnje portland cementa prikazana je na slici 7. Budući da mljeveni cementni klinker prebrzo reagira s vodom i očvršćiva, potrebno je dodati gips kako bi se omogućio transport i ugradnja betona. Kemijskom analizom moguće je odrediti sadržaj oksida u portland cementu. Oksidi portland cementa (iz vapnenca i gline) su: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 , H_2O i drugi. Njihovim zagrijavanjem (1400°C) nastaju minerali portland-cementnog klinkera koji su ujedno i nosioci svojstava cementa [15].



Slika 7. Shema tehnološkog procesa proizvodnje portland cementa [15]

¹Sinteriranje je metodapripremanja predmeta iz praha, grijanjem materijala u peći za sinteriranje ispod temperature taljenja materijala (sinteriranje u čvrstom stanju) dok se njegove čestice ne prilijepe jedna uz drugu.

4.3.1. Kemijski i mineralni sastav portland cementa

Glavne sirovine za proizvodnju cementa sastoje se uglavnom od kalcij karbonata, odnosno, oksida silicija, aluminijskog i željeza. Ovi spojevi reagiraju međusobno na temperaturi sinteriranja (1450 °C) tvoreći više složenih spojeva i manji postotak slobodnog vapna. U običnom portland-cementnom klinkeru formiraju se, tako, četiri glavna složena spoja koji su nosioci svojstava cementa, a to su: trikalcij silikat (C_3S), dikalcij silikat (C_2S), trikalcij aluminat (C_3A) i tetrakalcij aluminat-ferit (C_4AF) koji ujedno čine četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatnu te feritnu (celit) fazu. Minerali klinkera nisu čisti spojevi, nego onečišćeni ugradnjom stranih, izomornih iona, pa dolazi do nastajanja supstituiranih faza. Ako neka čista faza ima više polimornih oblika, tada se ugradnjom "onečišćenja" formiraju supstituirane polimorfne modifikacije. Nazivi za osnovne okside i minerale u kemijskom i mineralnom sastavu portland cementa dani su u tablici 4 [15].

Tablica 4. Kratice u kemiji cementa za kemijski i mineralni sastav portland cementa [15]

Oksidi	Kratice	Minerali	Kratice
CaO	C	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S
SiO_2	S	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF
MgO	M	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$C \hat{S}H_2$
SO_3	$\hat{S}$	-	-
K_2O	K	-	-
Na_2O	N	-	-
H_2O	H $\hat{S}$	-	-

Kemijski sastav cementa u osnovi je određen glavnim oksidima klinkera koji su vezani u mineralima cementa, a to su: aluminijski, kalcijev i silicijev. Uz glavne minerale cementi mogu sadržavati i sporedne okside koji su u osnovi nepovoljni: kalcijev, kalijev, magnezijev i natrijev, te okside u vrlo malim količinama, a koji mogu imati vrlo značajan, najčešće pozitivan utjecaj na svojstva cementa: barijev, fosforov, manganov i titanijev. Kemijska analiza omogućuje sliku o sastavu oksida u klinkeru, odnosno cementu. Koristeći se rezultatima kemijske analize R.H.Bogue razvio je postupak za izračunavanje potencijalnog mineraloškog sastava u portland-cementnom klinkeru, tj. postupak za izračunavanje potencijalno mogućih količina minerala cementa. U Bogueovim formulama (jednadžbe 1 do 4), umjesto oksida uvrštavaju se udjeli tih oksida u postocima. Formule glase:

$$C_3S = 4.071CaO - (7.600SiO_2 + 6.718Al_2O_3 + 1.430Fe_2O_3 + 2.85SO_3) \quad (18)$$

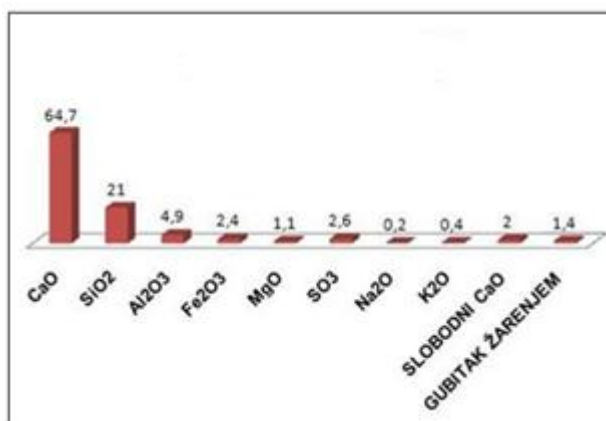
$$C_2S = 2.867SiO_2 - 0.754C_3S \quad (19)$$

$$C_3A = 2.650Al_2O_3 - 1.692Fe_2O_3 \quad (20)$$

$$C_4AF = 3.043Fe_2O_3 \quad (21)$$

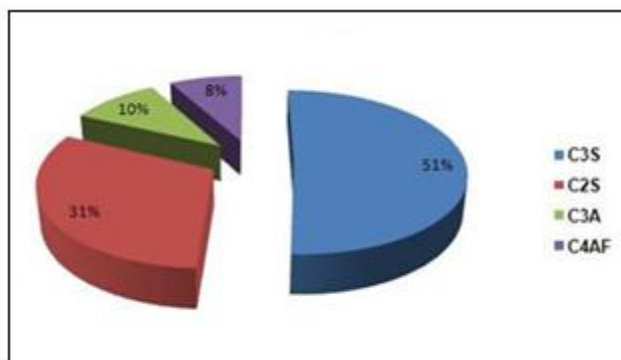
Prema Bogueu postoje i određene modifikacije u proračunu ovisno o odnosima glavnih oksida unutar cementnog klinkera ili cementa. Da bi se pri sastavljanju sirovine dobio optimalan odnos sirovina, određuju se i stalno kontroliraju, analizom sirovine prije pečenja i kontrolom nakon pečenja, odnosi između postotaka za sadržaj vapna te sadržaj silicijeva, aluminijskog i željeznog oksida. Međusobni odnos podataka nazvan je modulom, a pri tome razlikujemo hidraulični, silikatni i aluminijski modul te modul stupnja zasićenosti vapnom [16].

Tipični kemijski sastav portland cementa određenog kemijskom analizom oksida prikazan je na dijagramu (slika 8). Treba napomenuti da se gubitak žarenjem naveden u dijagramu dobiva zagrijavanjem do 1000 °C, čime ispari sva voda i izdvoji vezani ugljik dioksid [15].



Slika 8. Tipični kemijski sastav portland cementa

Ujedno je prikazan i izračunat (prema Bogueu) udio složenih kemijskih spojeva, koji se, često još nazivaju minerali cementa (slika 9) [15].



Slika 9. Tipični mineralni sastav portland cementa

Utjecaj mineralnih sastojaka na svojstva cementa prikazan je u tablici 5.

Tablica 5. Utjecaj mineralnih sastojaka na svojstva cementa [17]

Sastojak	Utjecaj na svojstvo	Udio
C₃S CaO·SiO ₂	-vrlo brzo hidratizira i očvršćiva -doprinosi ranoj čvrstoći(povećana toplina hidratacije) -povećati udio za cimente većih ranih čvrstoća	(bitni za očvršćivanje) ≈ 80%
C₂S 2CaO·SiO ₂	-sporo hidratizira i očvršćiva -utječe na kasniji prirast čvrstoće(niska toplina hidratacije) -povećati udio za cimente niske topline hidratacije	
C₃A 3CaO·Al ₂ O ₃	-brza reakcija s vodom(velika toplina hidratacije) -doprinosi vrlo ranoj čvrstoći(starost nekoliko sati) -reakcijom sa sulfatima stvara etringit- NEPOŽELJNO -smanjiti udio za sulfatno-otporne cimente	(bitni za vezivanje) ≈ 20%
C₄AF 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	-nema značajnijeg utjecaja na svojstva -utječe jedino na boju cementa(smanjiti udio za svjetliji cement)	

Trikalcij-silikat, 3CaO·SiO₂ ili C₃S, alit

Alit (tj. C₃S s "onečišćenjima") glavni je mineral običnog portland-cementnog klinkera (maseni udio viši od 50%) o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. Odgovoran je za čvrstoću cementa nakon 7 i 28 dana. Dok je čisti C₃S mineral heksagonalan, alit je trikliniski odnosno monokliniski, što je ovisno o količini uklopljenog Al ili Mg koje u sebi sadrži alit kao C₃S. Njegov habitus se raspoznaje po prizmatičnim kristalima. Pokazuje osrednju obradljivost, a pri hidrataciji oslobađa toplinu od oko 502 J/g. C₃S se formira reakcijom C₂S i CaO na temperaturama višim od 1250 °C, na temperaturama nižim od 1250 °C dolazi do raspada C₃S na C₂S i CaO. U industrijskom klinkeru nema "čistog" C₃S-a, već klinker sadrži samo dvije visoko-temperaturne modifikacije, koje su stabilizirane ugradnjom stranih iona. Ugradnja Al i Mg stabilizira monoklinske polimorfe (i formira nove), a to se i događa u industrijskoj proizvodnji. Alkalije otežavaju stvaranje alita uz znatne promjene njegove strukture. Suprotno tome, Mg stabilizira strukturu C₃S, iako je formiran C₃S s Na₂O kao "onečišćenjem", MgO će tu strukturu stabilizirati odnosno otežati njen raspad. Otprilike 2 mas.% MgO mogu se ugraditi u strukturu C₃S. "Onečišćenja" izomorfnom zamjenom u strukturi C₃S daju određene defekte u kristalnoj rešetki što se odražava i na hidrauličnu aktivnost alita.

Dikalcij-silikat, 2CaO·SiO₂ ili C₂S, belit

Belit je uglavnom b-modifikacija C₂S-a. Prilikom pečenja klinkera na temperaturi sinteriranja iznad otprilike 1420 °C nastaje alfa-C₂S, ispod 1420 °C nastaje pak alfa'-C₂S. U polimorfiji belita poznato je pet oblika: alfa-modifikacija, alfa'_L-modifikacija, alfa'_H-modifikacija, β-modifikacija i γ-modifikacija.

Pojedine polimorfne modifikacije C_2S mogu se stabilizirati ugradnjom različitih "minor" elemenata (do 4 mas.%) i neke od njih imaju značajna hidraulična svojstva u normalnim ili hidrotermalnim uvjetima. Minor elementi kao što su Mg, Al ili K, nalaze se u sirovini za proizvodnju portland-cementnog klinkera, te stabiliziraju β -formu koja se i zbog naglog hlađenja klinkera u tijeku proizvodnje, pojavljuje i kao najčešća modifikacija u cementu. Belitna ili β - C_2S pasta hidratacijom očvršćiva znatno sporije od paste C_3S ili alita, ali nakon dugog vremena reakcije njihove konačne čvrstoće su približno jednake. β - C_2S čine okrugli kristali s grubim lamelama, koje se javljaju u dva ili više pravaca ili stvaraju sraslace. C_2S daje čvrstoću cementu u vremenskom periodu od jedne godine i kasnije. Niske je topline hidratacije, koja iznosi oko 251 J/g.

Trikalcij-aluminat, $3CaO \cdot Al_2O_3$ ili C_3A , aluminatna faza

Za razliku od C_3S -a i C_2S -a, "čisti" trikalcij-aluminat, C_3A , nema polimorfnih modifikacija. U velikom temperaturnom intervalu stabilna je samo kubična forma. Polimorfne modifikacije nastaju ugradnjom "minor elemenata". Trikalcij aluminat vrlo brzo reagira s vodom, ali nema posebno izražene hidraulične karakteristike. Aluminatna faza ili C_3A , javlja se u obliku prizmatičnih kristala i to u međuprostornoj masi, s oblikom i veličinom kristala koja je ovisna o uvjetima i brzini hlađenja klinkera. U normalno hlađenom klinkeru, to su fina zrnca, a u sporo hlađenom klinkeru veliki kristali okruženi prethodno iskristaliziranim kristalima alita, C_3S i belita, β - C_2S . C_3A daje početnu čvrstoću cementnom vezivu i to u prvom danu hidratacije. S vodom burno reagira i oslobađa oko 866 J/g toplinske energije. Dodatak sadre ili gipsa usporava njegovu burnu reakciju. Sa sulfatima stvara entringit, $C_6AS_3H_{32}$. Pokazuje veliko skupljanje pri hidrataciji i u većim količinama u cementu ima negativno djelovanje, zbog čega se njegov sadržaj u cementu ograničava na iznos manji od 10 mas.%.

Tetrakalcij-aluminat-ferit, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, ili C_4AF , alumo-feritna faza

Pod alumo-feritnom fazom podrazumijeva se čvrsta ili kruta otopina sastava $C_2A_xF_{1-x}$ u kojoj x može varirati od 0 do 0,7, odnosno to je čvrsta otopina C_2F - C_2A sustava. Iako neovisna o sastavu, alumo-feritna faza kristalizira uvijek rombski, kod određenih x-vrijednosti nastaju znatnije strukturne promjene, što upućuje na činjenicu da se može očekivati da su neki sastavi stabilniji i da se kod određenih stehiometrijskih odnosa Al_2O_3/Fe_2O_3 stvaraju definirane strukture, a ne čvrste ili krute otopine. Takva se promjena događa kod $x = 0.33$, što odgovara alumo-feritnoj fazi C_6A_2F . Stabilne strukture mogu se očekivati i za sastave C_4AF ($x = 0.5$) i C_6AF_2 ($x = 0.66$). Alumo-feritna faza u klinkeru nakon ugradnje "minor"-elemenata najčešće ima sastav između C_4AF i C_6A_2F , ali sastav može biti i bitno drukčiji, što ovisi o kemijskom sastavu sirovine i provođenju tehnološkog procesa proizvodnje portland-cementnog klinkera. Tetrakalcij alumoferit neznatno utječe na porast čvrstoće cementa.

Feritna faza ili C_4AF , javlja se kao drugi međuprostorni sastojak cementnog klinkera, ona je nepravilnog oblika. Kristalizira posljednja od klinker minerala, njen oblik određuju ostali minerali i faze koji su veći kristalizirali. Kristalizirana je prizmatičnog oblika, tali se na 1410 °C i otapa C_3A i C_2F .

S vodom brzo reagira, ali ne tako kao C_3A faza, pri čemu oslobađa 419 J/g [13]. Jedan od zastupljenijih minerala u portland cementu jest i gips, tj. kalcij sulfat. Da bi se osigurali potrebni sulfati za reakciju sa C_3A , gips se, tijekom mljevenja klinkera, dodaje se razmjerno količini trikalcij aluminata. Osim toga što se njime regulira vrijeme vezanja cementa (sprječava trenutni proces vezanja), postiže se formiranje etringita, koji u ranoj fazi očvršćivanja cementa ima prostora za bujanje, a da pri tom ne razara strukturu cementnog kamena i time pomaže reguliranju skupljanja tijekom sušenja. Značajan je utjecaj gipsa na čvrstoću tijekom 28 dana. Pretjerane količine gipsa u cementu mogu rezultirati njegovim naknadnim ispiranjem čime nastaje poroznija struktura betona [15].

U portland-cementnom klinkeru, osim četiri glavna konstituenta, postoje i tvari koje nisu glavni sastojci u sirovinama. Označavaju se kao prateći sastojci, tj. one supstancije čije su količine ograničene bilo normativnim propisima, bilo iskustvenim vrijednostima. U takve sastojke spadaju kristalni oblici slobodnog vapna (CaO) te magnezija (MgO) koji do količine od oko 2 % mase mogu biti vezani u glavnim mineralima klinkera, a iznad te količine ostaju slobodni pri čemu reagirajući s vodom mogu uzrokovati bujanje te pojavu pukotina (nepostojanost volumena). Od manje zastupljenih sastojaka cementa (ograničeno do 0.6 % mase) važnu ulogu mogu imati i alkalni oksidi Na_2O i K_2O , tzv. alkaliije, koje mogu reagirati s nekim reaktivnim agregatima te izazvati razaranje betona (alkalno-agregatne reakcije), a ovisno o količini gipsa, alkaliije mogu bitno utjecati na brzinu prirasta čvrstoće cementa. Od ostalih 2 % manje važnih spojeva valja spomenuti sumpor koji u sirovinama za klinker dolazi u obliku sulfida te formira alkalne sulfate koji su potrebni za reguliranje procesa vezanja i očvršćivanja, zatim kloride koji nepovoljno utječu u daljnjoj uporabi cementa, fluoride koji se namjerno dodaju u klinker radi sniženja temperature, te fosfate čije se prisustvo izbjegava jer mogu pogoršati čvrstoće cementa, posebice rane čvrstoće cementnog kompozita [15].

Kemijski sastav cementa upotrijebljenih za ispitivanje toplinske provodljivosti, u ovom radu, prikazan je u tablici 6.

Tablica 6. Kemijski sastav cementa [18]

Sastojak	CEM I 42,5 R, (%)		CEM III/B 32,5 N SR-LH, (%)	
	Šarža 1	Šarža 2	Šarža 1	Šarža 2
SiO ₂	20,71	20,32	28,47	29,36
Al ₂ O ₃	5,37	5,62	9,36	9,20
Fe ₂ O ₃	2,81	3,08	1,82	1,74
CaO	62,00	64,36	48,63	48,37
MgO	2,96	2,90	5,47	6,11
Na ₂ O	0,42	0,42	0,30	0,29
K ₂ O	0,80	1,03	0,46	0,57
SO ₃	2,62	2,40	2,66	2,77
MnO	0,19	0,21	0,32	0,32
Cl ⁻	0,011	0,007	0,07	0,071
Alkalije kao Na ₂ O	0,95	1,10	0,60	0,67
Gubitak žarenjem	3,23	1,12	1,91	1,29

*Kemijska analiza izvršena je u skladu s normom HRN EN 196-2:2005.

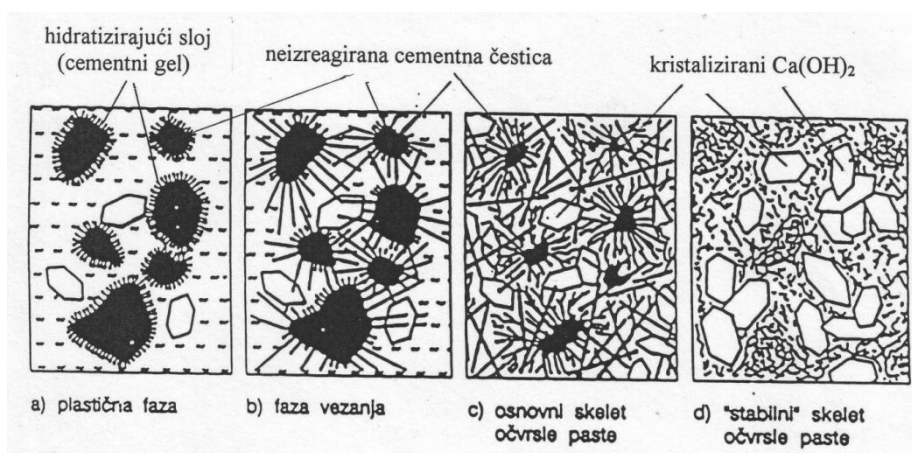
4.3.2. Hidratacija portland cementa

Kada se cement kao vezivo pomiješa s vodom dolazi do procesa, koji se naziva hidratacija. Tim procesom odvija se niz kemijskih reakcija između sastojaka ili konstituenata cementnog klinkera, dodanih sulfata (sadra ili gips) i vode, a koje se u odvijanju međusobno preklapaju i čije su brzine različite. Ovakav složeni reakcijski sustav, procesima hidratacije, tijekom vremena se počinje zgušćivati, i to nakon određenog vremena, kada dolazi do nagle promjene i to porasta viskoznosti sustava. Ta nagla promjena i porast viskoznosti sustava definiraju tzv. "početak vezivanja". Početak vezivanja posljedica je kemijskih reakcija između sastojaka cementa i vode uslijed koje dolazi do transformacije plastične, fluidne ("kvazi tekuće") obradljive cementne paste u krutu ili čvrstu kamenu sličnu tvorevinu, koja ne pokazuje svojstva fluidnosti i plastičnosti. Kraj vezivanja karakteriziran je pojavom koja se sastoji u stabilizaciji oblika stvrdnute mase cementne paste. Stoga se i prelazak iz fluidno-plastičnog stanja u kruto ili čvrsto, kamenu slično stanje ili solidifikacija naziva jednostavno vezivanjem cementa. Ova solidifikacija posljedica je stvaranja ili formiranja međusobno isprepletenih produkata hidratacije koji čine prolaznu promjenu u cementnoj pasti tijekom njenog prijelaza u konačno stanje, tj. očvrslu pastu ili cementni kamen. Reakcijski sustav **cement - voda**, je vrlo složen sustav, koji je sastavljen od velikog broja anhidrida, krutih hidratiziranih spojeva (hidrata) i vodene otopine bogate različitim ionima. U tako složenom reakcijskom sustavu teško je definirati pojedine faze procesa, kao i uvjete uspostave pojedinih ravnotežnih stanja. Ova složenost je i osnovni razlog što se proces hidratacije ne može opisati jednom kemijskom jednadžbom. Hidratacijski procesi u realnim reakcijskim sustavima cementa i vode u odnosu na procese sa sintetiziranim cementnim smjesama čistih klinker minerala, sulfata i vode su različiti i mnogo složeniji, a k tome su još i

modificirani zbog prisutnosti drugih minor komponenti. Prisutne alkalije koje prelaze u tekuću fazu utječu na pH, snižuju potrebnu koncentraciju Ca^{2+} iona za prezasićenje $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pa ubrzavaju reakcije u ranim fazama hidratacije. Produkti hidratacije silikata (kalcij silikat hidrati) nazivaju se C-S-H gel. Alkalije utječu na morfološke promjene C-S-H gela, što se odražava na čvrstoću i druga tehnološka svojstva dobivenog veziva. Reakcijski sustav cement-voda kao vrlo složeni sustav pokazuje karakteristike fino disperznih heterogenih sustava. Brzina reakcije i mehanizmi odvijanja procesa u tim sustavima su usko vezani za granične površine faza. U njima su komponente reakcijske smjese raspodijeljene u dvije ili više faza i reakcije se u njima mogu odvijati u volumenu jedne, jedne i druge ili nagranici odnosno sučelju površina faza. Odvijanje procesa obuhvaća i kemijsku reakciju i prijenos mase do granične površine reagiranja. Svaki od spomenutih procesa, kako kemijska reakcija tako i prijenos mase, mogu biti složeni i sastavljeni iz više stupnjeva, od kojih onaj čija je brzina najmanja određuje brzinu ukupne reakcije. Zbog svega toga kemijske i fizikalno-kemijske promjene te transformacije koje se javljaju pri hidrataciji cementnih spojeva, a koje se već dugi niz godina istražuju, zaokupljajući pozornost velikog broja istraživača u svijetu, ciljaju ka postavljanju teorije o vezivanju i očvršćivanju cementa. Dosadašnje spoznaje o hidrataciji cementa izdvajaju tri teorije koje pokušavaju objasniti taj fenomen koji rezultira hidratacijskim procesima s vezivanjem i očvršćivanjem hidratiziranog cementa.

Prva teorija je **Le Chatelierova**, tzv. kristalizacijska teorija iz 1887 godine, po kojoj se proces hidratacije pripisuje kristalizaciji hidratiziranih cementnih faza iz prezasićene otopine, a čvrstoća se pripisuje postojanju adhezijskih sila između kristalića hidratiziranih cementnih faza. **Michaelis** oko 1892. - 1900. uvodi hipotezu o postojanju takvih koloidnih hidratacijskih produkata u cementnoj pasti, kojima se mogu pripisati sva karakteristična svojstva hidratiziranog cementa. Očvršćivanje nastaje kao posljedica sušenja mekog i vlažnog gela, zbog povlačenja vode, djelovanjem još neizregiranih tvari. **Bajkow** 1930. objavljuje koloidno-kristalizacijsku teoriju hidratacije, prema kojoj se sve tvari mogu iz zasićenih otopina pojaviti u koloidnom obliku da bi kasnije te stvorene koloidne tvorevine bile transformirane u kristalne faze. Ova teorija interpretira hidrataciju cementa kroz nekoliko faza, počevši od vlaženja preko stvaranja intermedijera, preko gela do konačnog stanja i tako povezuje kristalizacijsku teoriju s koloidnom i daje daljni doprinos u objašnjavanju procesa hidratacije. Zbog toga što je cement složeni kompozit i proces njegove hidratacije kompliciran, pokušava se njegova hidratacija pojednostavljeno interpretirati razlučivanjem hidratacije pojedinačnih konstituenata cementnog klinkera, jer oni čine glavninu mase samog cementa. Tako se hidratacijom glavnih minerala cementnog klinkera zaključuje o procesima i mehanizmima te kinetici reakcija koje za posljedicu imaju fenomen vezivanja i očvršćivanja cementa kao mineralnog veziva. Klinker minerali od kojih se sastoji silikatni cement su bezvodni spojevi ili anhidridi. Oni se u dodiru s vodom kao reagensom prvo hidroliziraju, pri čemu se razara njihova kristalna rešetka, a ioni prelaze u

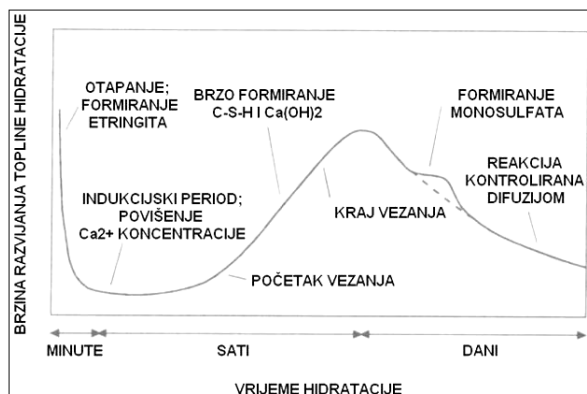
otopinu nakon čega slijede procesi zasićenja i prezasićenja uz stvaranje novih spojeva, hidrata i hidroksida. Produkti hidratacije cementa su spojevi niske topljivosti, zbog čega mogu nastajati i pod vodom. To su uglavnom kalcijevi-silikat hidrati kao C-S-H faze, te kalcij hidroksid, Ca(OH)_2 ili CH, koji nastaju iz kalcijevih silikata C_3S i C_2S . Hidratacijom aluminatne faze, C_3A i feritne faze C_4AF , nastaju kalcij-aluminat hidrati, C_4AH_{13} i C_2AH_8 , odnosno kalcij-aluminat feriti, $\text{C}_4\text{A}0.5\text{F}0.5\text{H}_{13}$, koji zbog prisutnosti gipsa, tj. sulfata stvaraju kalcij-sulfo-aluminat hidrate, kao AF_t ili AF_m faze. Već nakon nekoliko sati hidratacije može se potvrditi i vidjeti kako se oko svake čestice cementa stvara C-S-H gel, dok kalcij hidroksid kristalizira i raste u brojnim centrima unutar mase. Tijekom vremena tako nastali C-S-H i CH kao produkti kristalizacije, stalno rastu, popunjavaju prostor, razvijajući i stvarajući određenu mikrostrukturu cementnog veziva. Proces hidratacije silikatnog ili portland cementa prikazan kroz koncept hidratacije njegovih glavnih konstituenata i sve dosadašnje spoznaje daju mogućnost da se praćenjem hidratacijskog procesa tijekom vremena daju osnovne smjernice i prognostička predviđanja ponašanja očvrslog cementnog veziva, ali isto tako ostaje još niz nedorečenosti koje će znanost dopunjavati tijekom daljnjih istraživanja. Formiranje strukture očvrslog cementa kao kompozitnog vezivnog materijala u ranom periodu hidratacije, a na osnovu danog koncepta hidratacije glavnih ili osnovnih minerala iz cementnog klinkera, shematski se može prikazati kao na slici 10 [13].



Slika 10. Shematski prikaz stvaranja strukture očvrsle cementne paste [13]

Iz ove sheme uviđaju se osnove procesa hidratacije i razvoj strukture, odnosno tijek provedbe osnovnih procesa i reakcija te njihove posljedice na reakcijski sustav koji iz jednog "fluidnog stanja", stanja "paste" odnosno suspenzije, prelazi u novo nefluidno stanje, stanje slično kamenu, s određenim fizikalno kemijskim i mehaničkim svojstvima. Ovakav pristup omogućuje da se objasni fenomenologija transformacije fluidne cementne paste u kruti ili čvrsti cementni kamen - cementni gel, te formiranje njegove strukture, kao temelja njegove stabilnosti i trajnosti tijekom uporabe u praktičnoj primjeni kao hidrauličnog kompozitnog veziva [13].

Napredovanje hidratacije (slika 11) odražava se na razvoj skoro svih svojstava paste ili betona, stoga se može pratiti mjerenjem promjena različitih procesa i promjena. Interpretacija rezultata je otežana jer ne postoji jednostavna ovisnost između brzine hidratacije portland cementa i pojedinog svojstva u ovisnosti o trajanju reakcije.



Slika 11. Shematski prikaz slijeda hidratacije portland cementa [19]

Jedan od predloženih mehanizama za hidrataciju portland cementa izveden je prema analogiji sa "silikatnim vrtom". Prema tom se mehanizmu, nakon miješanja cementa s vodom, razvije polupropusna ovojnica silikatnih hidrata oko silikatnih čestica i time se uvjetuje početak indukcijskog perioda. Budući da kalcijevi ioni mogu difuzirati kroz ovojnicu u smjeru okolne tekuće faze, ispod ovojnice ostaju silikatni ioni te dolazi do povišenja osmotskog tlaka. Nakon neke granične vrijednosti tlaka, ovojnica puca i hidrosilikati osiromašeni Ca^{2+} -ionima odvajaju se u otopinu gdje dolazi do rekombinacije s Ca-ionima i do formiranja hidrata koji imaju oblik šupljih čestica. Taj korak reprezentira kraj indukcijskog perioda, nakon čega se daljnje otapanje cementnih sastojaka zbiva unutar granica originalne čestice. Ipak, ima činjenica koje se opisanim konceptom mehanizma ne mogu objasniti [19].

4.3.3. Fizikalno kemijska svojstva portland cementa

Uz sam fenomen hidratacije koja se odvija između reaktanata, tj. cementa i vode, gdje tijekom vremena nastaje kamenu slična tvorevina, povezuje se nekoliko fizikalnih ili fizikalno-kemijskih fenomena koji se mogu registrirati na specifičan način, različitim instrumentalnim i drugim metodama i tehnikama. U najčešće određivana fizikalna i fizikalno-kemijska svojstva cementa svakako se ubrajaju:

- finoća mljevenja i specifična površina čestica
- standardna konzistencija
- vrijeme vezivanja
- lažno vezivanje
- toplina hidratacije (Poglavlje 4.3.7.)

4.3.3.1. *Finoća mljevenja i specifična površina cementnih čestica*

Značaj finoće mljevenja cementnog klinkera i gipsa, kako bi se dobio cement, ukazuje da je veličina čestica koja se time dobiva od presudnog značenja i za sva druga svojstva koja cement kao vezivo pokazuje. Proces hidratacije cementa započinje kontaktom vode s površinom cementnih čestica, stoga će ukupna površina cementnih čestica predstavljati mjeru potencijalnih mogućnosti procesa hidratacije u reakcijskom sustavu cement-voda. Ukoliko su čestice cementa finije samljevene, utoliko su pojedina zrnca sitnija i njihova ukupna površina veća, što je onda izravno vezano s brzinom procesa i reakcija koje se odvijaju tijekom hidratacije. Porastom finoće mljevenja svakako rastu troškovi proizvodnje, međutim treba imati na umu i činjenicu da finije samljeven cement ima veće čvrstoće, veću toplinu hidratacije, isto tako brže propadne pod utjecajem atmosferilija, intenzivnije reagira s alkalno-reaktivnim agregatima, pri hidrataciji i očvršćivanju pokazuje veće skupljanje i pojavu nestabilnosti (naprsline), zahtjeva veći iznos gipsa kao regulatora vezivanja, zahtjeva povećani iznos vode za pripremu paste normalne konzistencije, a nasuprot tome, pored povećanog sadržaja vode, ne pokazuje znatnije povećanje obradljivosti i ugradljivosti. Veličina čestica, tj. stupanj usitnjenosti pri mljevenju utječe i na sadržaj uvučenog zraka, finije samljeveni cement više uvlači zrak. Iz ovog proizlazi veliki značaj poznavanja stupnja usitnjenosti nekog vezivnog materijala, odnosno njegove samljevenosti, kojom se definira veličina njegovih čestica i reakcijska površina [13].

4.3.3.2. *Standardna konzistencija cementa*

Cementna pasta standardne konzistencije je u stanju minimuma pora, što je posljedica maksimalnih sila privlačenja među česticama cementa i vode. U tom stanju, vrlo male promjene u količini dodane vode značajno mijenjaju konzistenciju cementne paste. Definirano je penetriranje konusa Vicatova aparata za cementnu pastu standardne konzistencije. Količinu vode koja se pri tome dodaje u cement radi pripreme cementne paste definira tzv. vodocementni faktor ili v/c-faktor, koji predstavlja maseni odnos vode prema cementu. Određivanje standardne konzistencije služi da bi se rezultati određenih ispitivanja međusobno mogli uspoređivati i da bi se određena mjerenja mogla ponavljati uz iste uvjete (npr. vrijeme vezivanja, stalnost volumena, skupljanje, itd.) [13].

4.3.3.3. *Vrijeme vezivanja cementa*

Vrijeme vezivanja ili vrijeme vezanja je vrlo važno svojstvo, jer se kakvoća konačnog vezivnog cementnog kompozita, maltera ili betona, najčešće očituje kroz njegovu konačnu čvrstoću, tj. čvrstoća se dovodi u izravnu vezu s njegovom obradljivošću i ugradljivošću te sposobnošću da određeno vrijeme bude plastičan, a time i lako obradljiv i lako ugradljiv. Iz toga proizlazi i definicija pojma vezivanja, koja vrijeme vezivanja definira trenutkom kada se reakcijskom sustavu cement-voda naglo mijenja viskoznost i kada ona naglo raste, što sustav iz plastičnog stanja vodi u neplastično

stanje, karakterizirano gubitkom plastičnosti i obradljivosti. Kod primjene ovog fizikalno kemijskog svojstva cementnog veziva, definira se početak i kraj vremena vezivanja.

Početak vezivanja - predstavlja vrijeme proteklo od trenutka dodatka vode cementu pa do pojave vezivanja, a kraj vezivanja predstavlja i trajanje vezivanja do početka stabilizacije stanja sustava, tj. početka otvrdnjavanja. Prema vremenu vezivanja cemente dijelimo na:

- brzo vezujuće - koji počinju vezati prije 15 min.,
- srednje vezujuće - koji vežu između 15 minuta i 1 sata,
- sporo vezujuće - koji vežu poslije 1 sat

(Ovdje je važno napomenuti da treba razlikovati vezivanje i očvršćivanje [13]. Naime, očvršćivanje je porast čvrstoće u vremenu – nakon krajnjeg vezivanja.)

4.3.3.4. Lažno vezivanje (vezanje) cementa

Lažno vezivanje pokazuje se kao gubitak plastičnosti koji nije trajan, jer se produženim miješanjem ponovo vraća. Ono je posljedica nenormalno brzog vezivanja. Rijetko se susreće, ali se ipak može pojaviti i treba ga razlikovati od pravog vezivanja [13].

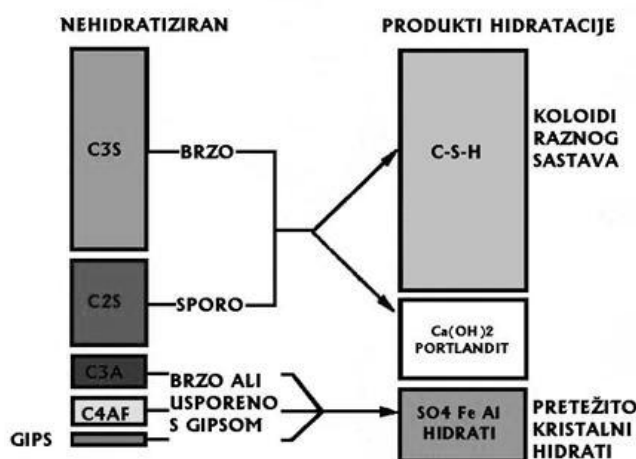
Fizikalna svojstva cementa upotrebljenih za ispitivanje toplinske provodljivosti, u ovom radu, prikazana su u tablici 7.

Tablica 7. Fizikalna svojstva cementa [18]

Svojstvo	Norma	CEM I 42,5 R		CEM III/B 32,5 N SR-LH	
		Šarža 1	Šarža 2	Šarža 1	Šarža 2
Specifična površina, (cm ² /g)	HRN EN 196-6	3454	3082	4055	3900
Gustoća, (kg/dm ³)	ASTM C-188	3,06	3,14	2,96	2,94
Ostatak na situ 90 µm, (%)	HRN EN 196-6	1,84	2,24	-	0,72
Standardna konzistencija, (%)	HRN EN 196-3	27,2	27,1	29,6	29,7
Početak vezanja, (min)	HRN EN 196-3	110	115	185	180
Kraj vezanja, (min)	HRN EN 196-3	140	140	220	215

4.3.4. Hidratacija glavnih konstituenata portland cementa

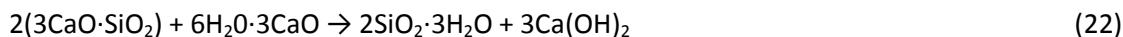
Nosioci svojstava portland cementa su njegova četiri glavna konstituenta. Iz shematskog prikaza hidratacije portland cementa (slika 12), možemo uočiti veliki značaj poznavanja reakcija hidratacije pojedinih konstituenata portland cementnog klinkera za interpretaciju kompleksnih reakcija koje se zbivaju u hidratizirajućem portland cementu u različitim uvjetima. Zbog toga će najprije biti pojedinačno razmatrana hidratacija za C_3S (alit), β - C_2S (belit), C_3A (aluminatnu fazu) te C_4AF (feritnu fazu).



Slika 12. Shematski prikaz nehidratiziranih glavnih konstituenata portland cementnog klinkera i produkata, koji nastaju hidratacijom. Veličina pravokutnika odgovara približno volumnom udjelu sastojaka [15].

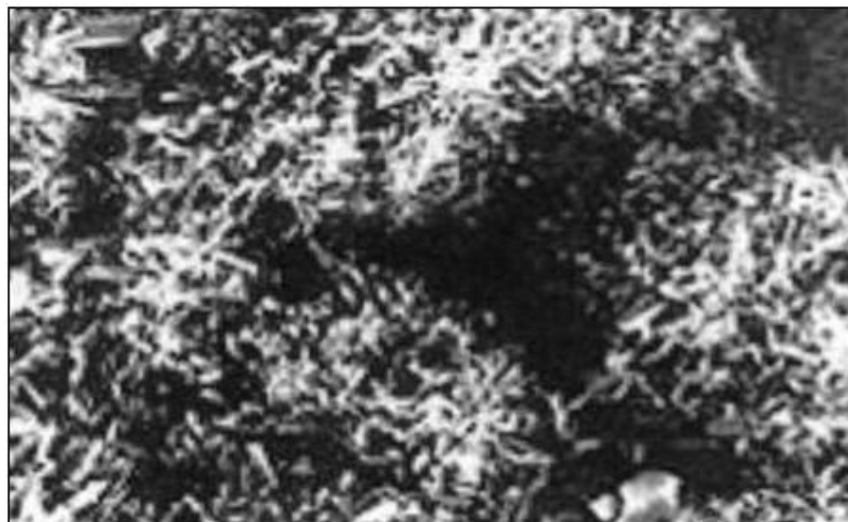
Hidratacija trikalcijevog silikata (C_3S)

Udio trikalcijevog silikata, odnosno alita, najčešće prelazi preko 50 % mase svih konstituenata te zajedno s dikalcij silikatom, tj. belitom, čini oko 75-80 % mase aktivne mineralne komponente u portland cementu i ujedno je najbitniji sastojak koji uvjetuje većinu svojstava. U dodiru s vodom počinje proces hidratacije C_3S , a uz pojednostavljenje stehiometrijskih odnosa, koji u stvarnosti nisu uvijek isti, može se opisati izrazom (22 do 24):



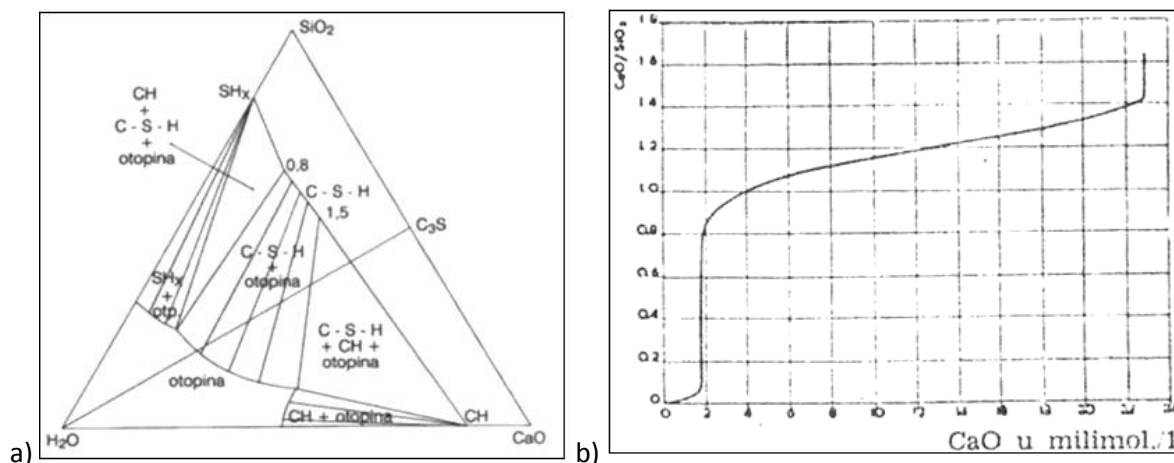
To je egzotermni proces u kojem se oslobađa kalcijev hidoksid (CH), poznat kao portlandit te formira slabo kristalično, odnosno za rendgensku difrakciju, gotovo amorfnu produkt koji je u jednadžbi predstavljen formulom $C_3S_2H_4$ ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$) i koji se u kemiji cementa uobičajeno naziva C-S-H produktom. U simbolu C-S-H crticama se želi istaknuti da međusobni odnosi komponenata u tom produktu nisu stalni, već ovise o uvjetima njegova nastajanja imijenjaju se tijekom hidratacijskog procesa. Kombinacijom tehnika istraživanja određeno je da C-S-H produkt posjeduje slojevitost i

dvodimenzionalnu strukturu. Zbog strukovnih karakteristika i velike specifične površine koja mu pripada, C-S-H tvori kontinuiranu rigidnu matricu u pastama pa je glavni nosioc razvoja mehaničkih osobina u cementnom vezivu [19].



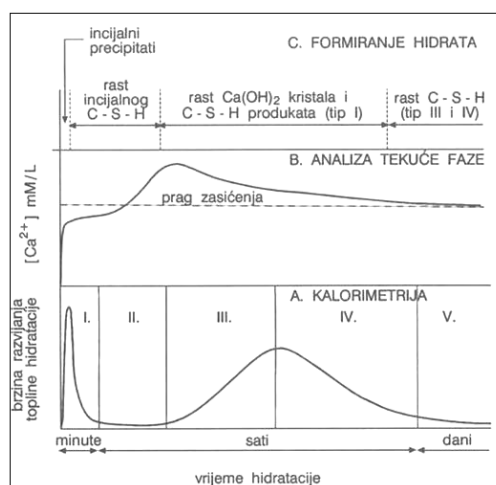
Slika 13. Mikroskopski prikaz produkata nastalih hidratacijom C3S [19]

Nastajanje C-S-H faza pri hidrataciji C_3S tumači se na osnovi istraživanja ravnoteže faza u sustavu $CaO-SiO_2-H_2O$, koji se odnosi na stanje u suspenzijama. Već u ranim fazama proučavanja hidratacije cementa posvećeno je mnogo pažnje ispitivanju trokomponentnog sistema $CaO-SiO_2-H_2O$, jer obrada tog sistema daje informacije o uvjetima nastajanja i svojstvima kalcijevih silikat-hidrata, najvažnijih konstituenata hidratiziranog cementa. Iz rezultata većeg broja istraživanja na sustavu $CaO-SiO_2-H_2O$ (slika 14.a) proizlazi da se vrijednost C/S omjera za C-S-H produkt, koji je u ravnoteži s otopinom i CH, kreće između 1,3 i 1,7. Također je ustanovljeno da se pri obradi C_3S vodom u početku formira C-S-H produkt s niskim C/S omjerom ($\approx 1,0$), a ravnotežne koncentracije za CaO i SiO_2 kod te točke iznose 1,2, odnosno 0,4 mmol/l. Nakon toga koncentracija CaO raste, a koncentracija SiO_2 pada sve do točke u kojoj sve tri faze daju C-S-H produkt s C/S omjerom od oko 1,5, CH te otopinu s koncentracijom CaO od oko 23,0 mmol/l uz vrlo nisku koncentraciju SiO_2 od oko 1,0 $\mu\text{mol/l}$. Takav su koncept ravnoteže prihvatili mnogi istraživači, premda C/S omjer za C-S-H produkt formiran u prisutnosti CH leži bliže vrijednosti 1,7 nego 1,5 [19].



Slika 14. Shematski prikaz sustava $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (a) i sastava čvrste faze sistema C-S-H (b) pri sobnoj temperaturi [13, 14]

Sastav krute faze u $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemu (slika 14. b) općenito ovisi o koncentraciji CaO u otopini. Topivost SiO_2 u ovom sistemu vrlo je mala, tako da je iznad koncentracije od 2 mmol/l CaO u otopini uglavnom prisutan samo kalcijev hidroksid. Kod najnižih koncentracija CaO kruta se faza sastoji od silika gela s nešto adsorbiranog kalcijevog hidroksida. Nagli uspon molarnog odnosa C/S kod koncentracije od 2 mmol/l CaO predstavlja područje u kojem je silika gel u ravnoteži s kalcijevim silikat-hidratom čiji je molarni C/S omjer približno jednak 1,0. Daljnjim porastom koncentracije kalcijevog hidroksida stvara se kalcijev silikat-hidrat u kojem molarni omjer C/S vrlo polagano raste. Iznad koncentracije zasićenja otopine kalcijevim hidroksidom (22 mmol/l) molarni odnos C/S u čvrstoj fazi naglo raste. Napredovanje hidratacije uključuje niz procesa čija je kinetika kompleksna (slika 15). U ranoj fazi ti se procesi mogu slijediti na tradicionalan način, praćenjem razvoja topline. Stupanj hidratacije ili proreagiranoosti C_3S obično se izražava masenom frakcijom (α) C_3S koji je izreagirao u reakciji s vodom. U praksi je teško postići adekvatnu preciznost kod takvih metoda, a rezultati su uvjetovani i načinom na koji je uzorak pripreman za analizu, posebno načinom na koji je sušen [19].



Slika 15. Shematski prikaz promjena u sustavu C3S-voda tijekom napredovanja hidratacije [19]

RILEM-ova radna grupa u hidrataciji C_3S razlikuje slijedeće periode: predindukcijski, indukcijski, period ubrzavanja te period usporavanja (tablica 8). U predindukcijskom periodu (inicijalni period) odvija se takozvana reakcija prve faze koja se vrlo polagano nastavlja i u tijeku indukcijskog perioda, dok se reakcija druge faze počinje odvijati na kraju indukcijskog perioda i u početku perioda ubrzavanja te se nastavlja i tijekom perioda usporavanja [19].

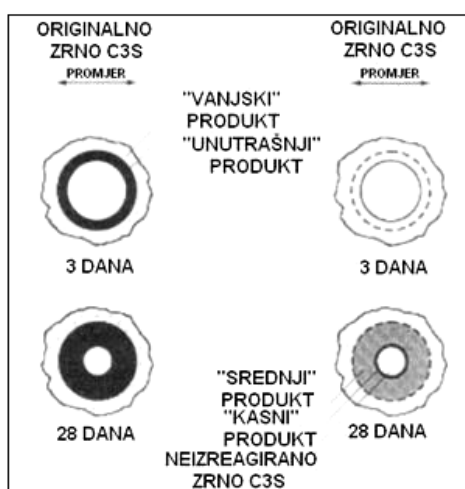
Tablica 8. Nazivi pojedinih sekvencija u procesu hidratacije C_3S [13]

Stupanj	Naziv perioda	Naziv reakcije
I	Preindukcijski period (Inicijalni period)	Reakcije prve faze
II	Indukcijski period	Kraj reakcija prve faze i početak reakcija druge faze
III	Ubrzavajući period	Reakcije druge faze
IV	Period usporavanja	
V	Period difuzije	

Najveće poteškoće u interpretaciji vezane su za predindukcijski i indukcijski period hidratacije. Nakon prvog kontakta C_3S s vodom, u predindukcijskom periodu, koji traje samo nekoliko minuta, dolazi do ekstremno brzih reakcija prelaska iona u otopinu. Te reakcije u vrlo kratkom vremenu postižu maksimalnu brzinu nakon čega brzo nastupa period vrlo spore reakcije. Također, smatra se da je već nakon 30 sekundi reakcije na površini C_3S formiran inicijalni, nestabilni C-S-H produkt koji je topljiviji od kasnijeg stabilnog produkta C-S-H, a ujedno je zamišljen kao "zaštitni" sloj na površini hidratizirajućeg zrna C_3S koji nije potpuno nepropusan. Za vrijeme indukcijskog perioda uz malu brzinu razvijanja topline nastavlja se promjena iz predindukcijskog perioda, koncentracija Ca-iona i OH-iona raste, ali ne linearno, dolazi do prezasićenja s $Ca(OH)_2$, dok koncentracija silikatnog iona pada. Na kraju indukcijskog perioda stupanj proreagiranoosti C_3S vrlo je nizak, a dolazi i do početka dimerizacije silikatnih aniona. Indukcijski period u sastavu C_3S -voda, koji ne sadrži neki retarder, može biti vrlo kratak, te nakon postizanja minimuma razvijanja topline u predindukcijskom periodu praktički odmah počinje period ubrzavanja. Dodaci za beton mogu znatno utjecati na trajanje indukcijskog perioda. Općenito se smatra da je završetak indukcijskog perioda uzrokovan nukleacijom novog hidratcijskog produkta i to novog C-S-H ili novog $Ca(OH)_2$. Oko interpretacije procesa u periodu ubrzavanja ima određenih neslaganja. Glavna konceptualna razlika odnosi se na pitanje da li brzina tog procesa ovisi o brzini nastajanja C-S-H produkta ili o brzini nastajanja portlandita, kristaličnog $Ca(OH)_2$, čiji rast mogu inhibirati neki strani ioni [19].

Faza ubrzavanja najčešće traje nekoliko sati, nakon čega nastupa faza usporavanja. Nakon otprilike 24 sata reakcija je vrlo usporena. U pasti s v/c omjerom 0,5 oko 40 % C_3S izreagira u prvih 48 sati, što ovisi o raspodjeli veličine čestica i o reaktivnosti uzorka na koju utječe ugradnja stranih iona u strukturi C_3S . Nakon indukcijskog perioda u polidisperznom sustavu, hidratacija svih čestica se, u

jednom te istom vremenu, odvija po istom zakonu za brzinu, pa je za egzaktnu kinetičku interpretaciju eksperimentalnih podataka potrebno uzeti u obzir i raspodjelu veličine čestica u nehidratiziranom uzorku. Takva je kinetička analiza dokazala da je za period usporenog procesa hidratacije, C_3S presudan korak za brzinu, ovisno o veličini čestice, ili reakcija na granici faza, ili difuzija kroz sloj produkta. U akceleracijskom periodu i u periodu usporavanja formira se glavnina rigidne matrice u pastama C_3S . U intervalu od nekoliko sati do nekoliko dana u uzorcima dobivenim hidratacijom obično se vide iglice. U prisutnosti nekih kemijskih dodataka umjesto igličastog tipa može se registrirati sačasti tip. U starijim pastama prevladava tip koji se sastoji od vlakana i stiještenih folija koje popunjavaju prostor između prividno amornog produkta nešto veće gustoće. Još kompaktiji C-S-H produkt, koji je glavni sastojak starih pasta, može se definirati kao četvrti tip.



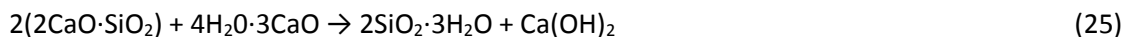
Slika 16. Shematski prikaz pretpostavljenih varijanti razvoja produkta C-S-H na zrnju C_3S [19]

Iako je općenito prihvaćeno da se produkt C-S-H razvija oko čestica C_3S u obliku "vanjskog" i "unutrašnjeg" produkta, još nije u potpunosti razriješeno pitanje odgovara li granica među tim produktima početnoj granici zrna C_3S . Prema jednoj varijanti, "vanjski" i "unutrašnji" produkt oštro su odjeljeni granicama koje odgovaraju početnom promjeru C_3S zrna, a prema drugoj, nakon tri dana hidratacije stvara se "srednji" produkt koji premašuje originalni promjer čestice C_3S . Prema drugoj varijanti između "srednjeg" produkta i nehidratiziranog zrna postupno se, nakon deset dana, počinje razvijati takozvani "kasni" produkt, koji je oštrom granicom razdvojen od "srednjeg" produkta i za koji se pretpostavlja da odgovara zadnjem navedenom tipu C-S-H. Ove dvije varijante (slika 16) su pretpostavljene u nastojanju da se razradi jedinstven i pouzdan model za mehanizam hidratacije C_3S , jer samo na osnovi takvog modela moguće je egzaktno razrađivati postupke za poboljšanje svojstava portland-cemetnog veziva. Kinetičkom analizom određeno je da je vjerojatnija druga varijanta. Na osnovi predloženog mehanizma objašnjeni su mnogi opaženi utjecaji kemijskih i fizikalnih faktora na

tok hidratacije C_3S . Također, dana je osnova za sistematizaciju utjecaja kemijskih dodataka na proces hidratizacije [19].

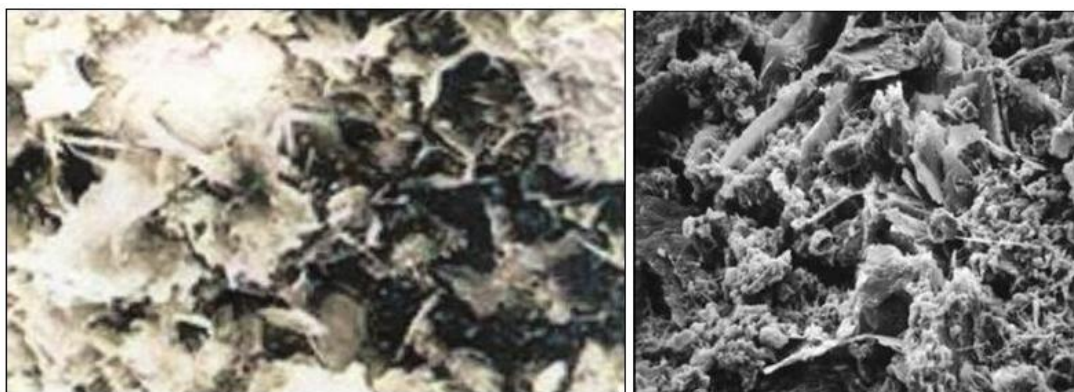
Hidratacija dikalcijevog silikata (C_2S)

Pojednostavljeno, hidratacija C_2S opisana je izrazima (25 do 27):



$$\Delta H = -43 \text{ kJ/mol} \quad (27)$$

Reakcija je egzotermna, ali manje u usporedbi s hidratacijom C_3S . Produkti reakcije istovrsni su produktima reakcije C_3S -voda, samo što se reakcija C_2S s vodom odvija 10 do 30 puta polaganije prije nego što reakcije postanu kontrolirane difuzijom. Usporedbom jednadžbi reakcija za hidrataciju C_3S i C_2S kako su iznesene u ovom poglavlju, može se uočiti da alit daje znatno veću količinu CH, dok je među produktima hidratacije C_2S (slika 17) razmjerno veći udio C-S-H produkta (relativni maseni omjeri C-S-H prema CH kod C_3S -a su 62 % prema 38 %, a kod C_2S su 83 % prema 17 %). Takvi odnosi mogu biti vrlo bitni za inženjerska svojstva očvrnulog cementa. Polazeći od takvih odnosa C-S-H i CH, može se očekivati da konačna čvrstoća belitnih cementnih kompozita bude viša od alitnih. Razvijena toplina, koja je manja kod hidratacije C_2S nego C_3S , također može biti preferirana kod određenih cementnih kompozita [19].



Slika 17. Mikroskopski prikaz produkata nastalih hidratacijom C_2S [19]

Općenito je prihvaćeno gledište da se rast, morfologija i sastav C-S-H produkta dobivenog, pri normalnim uvjetima, iz C_2S ne razlikuje bitno od C-S-H produkta formiranog hidratacijom C_3S . Ono što je bitno različito jest utjecaj polimorfnosti C_2S na brzinu hidratacije. Dok se polimorfni oblici alita međusobno praktički ne razlikuju po aktivnosti u reakciji s vodom, među polimorfnim modifikacijama C_2S postoje velike razlike u hidrauličkoj aktivnosti. Kod sobne temperature, γ - C_2S stabilna je forma, ali je ona praktički bez hidrauličke aktivnosti. Drugi oblici nestabilni su kod sobne temperature i moraju biti stabilizirani sa stranim oksidima, a tijekom vremena mijenjaju se prema općoj formuli $C_xS_yH_z$.

(C-S-H hidrat), pri čemu koeficijenti ovise o temperaturi, vlazi i utjecajima primjesa. U tablici 9 dani su stupnjevi hidratacije paste alita i belita. Ovim se objašnjava poznata činjenica da cementni kamen, odnosno beton, mijenja čvrstoću čak i više godina nakon ugradnje [19].

Tablica 9. Stupnjevi hidratacije (%) α' -C₂S i β -C₂S te alita u pastama α' -C₂S-alit i β -C₂S-alit kod različitih starosti (rezultati kvantitativne rendgenske analize) [19]

Vrijeme hidratacije [dan]	Stupanj hidratacije [%]			
	α' -C ₂ S	β -C ₂ S	ALIT U α' -C ₂ S-alit PASTI	ALIT U β -C ₂ S-alit PASTI
1	17	6	54	53
3	22	9	61	60
7	37	16	67	66
14	47	25	69	71
28	63	45	82	80

Hidratacija trikalcijevog aluminata (C₃A)

Između minerala prisutnih u portland cementu, trikalcij aluminat, C₃A (slika 18), najaktivniji je u dodiru s vodom. U ukupnome procesu hidratacije cementa hidratacija C₃A važan je korak, jer znatno utječe na svojstvo vezanja cementa, reologiju svježega cementnog kompozita i na njegovo rano očvršćivanje. Kao i kod drugih minerala klinkera, reakcija C₃A s vodom ovisi o više faktora kao što su postupak pripreme, temperatura, postupak miješanja, veličina uzorka koji hidratizira, dodaci i drugo. Poseban utjecaj imaju supstancije koje mogu reagirati s C₃A. Stoga je poznavanje uloge tih različitih faktora esencijalno za interpretaciju i eventualno modeliranje hidratacije cementa [19].

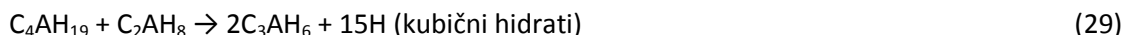


Slika 18. Mikroskopski prikaz produkata nastalih hidratacijom C₃A [19]

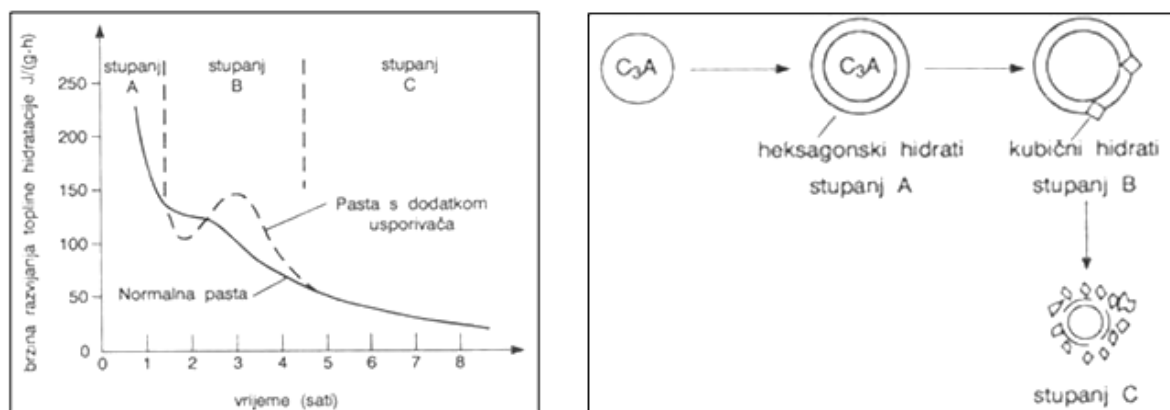
U normalnom portland cementu hidratacija C₃A uvijek se odvija u prisutnosti gipsa, odnosno sulfata, ali osnovna reakcija C₃A-voda može teći i bez prisutnosti navedenog spoja.

1. Hidratacija C_3A bez prisutnosti gipsa

Kemijska reakcija čiste faze trikalcij aluminata i vode može se opisati izrazima:



Uz relativnu vlažnost manju od 88 % formirani C_4AH_{19} hidrat gubi dio međuslojne vode i može prijeći u C_4AH_{13} . Transformacija heksagonskih hidrata u kubične ovisi o uvjetima reakcije, a može se ubrzati dodavanjem nukleacijskih jezgara C_3AH_6 te povišenjem temperature. Konverzijom u C_3AH_6 hidrate povećava se poroznost i narušava mikrostruktura hidratiziranog uzorka, a to snižava njegovu čvrstoću. Kod hidratacije iznad 80 °C formiraju se izravno kubični hidrati koji daju veliku čvrstoću matriksu, a pri izravnom formiranju kubičnih hidrata ti se negativni utjecaji izbjegavaju.

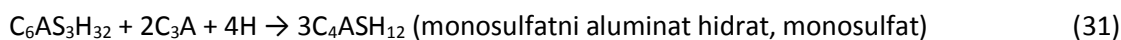


a) b) **Slika 19. Kolorimetrijska krivulja (a) i shematski prikaz sekvencija (b) hidratacije C_3A bez prisutnosti gipsa [19]**

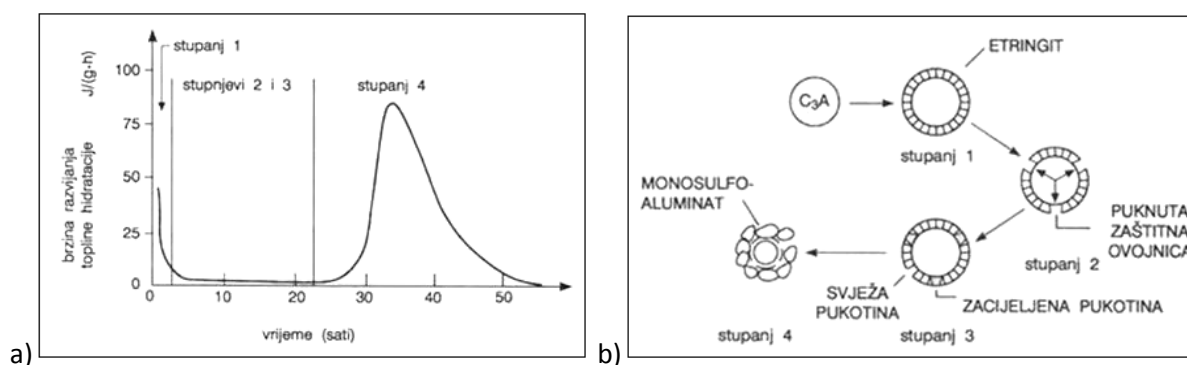
Pri hidrataciji trikalcijevog aluminata u pasti, razvijanje topline u početku hidratacije tako je veliko, da se reakcijska smjesa sasvim isuši. Ponovnim dodavanjem vode nastaje hidratacijski produkt koji je u samom početku vjerojatno amorfan, ali u kojem postepeno rastu heksagonske pločice i iglice. Kompletna hidratacija u takvoj masi teško se postiže zbog stvaranja "zaštitnog" sloja hidratacijskog produkta koji okružuje nehidratizirani materijal. U tumačenju mehanizma hidratacije čistog C_3A bez prisutnosti gipsa (slika 19) još ima nejasnoća. Nakon prvog dodira C_3A i vode nastupa vrlo brzi proces nakon kojeg slijedi period polagane reakcije. Općenito se vjeruje da takav tijek uvjetuju inicijalni produkti i heksagonski hidrati, koji formiraju zaštitnu barijeru na površini zrnaca C_3A . Konverzija tih hidrata u kubične hidrate razara barijeru i hidratacija se ponovno nastavlja velikom brzinom, a praćena je razvijanjem velike količine topline. Organske ili anorganske supstancije, koje stabiliziraju heksagonske hidrate, u odnosu na kubične, djeluju kao usporivači, a supstance koje pospješuju konverziju heksagonskih u kubične hidrate, kao ubrzivači hidratacije C_3A . Proces hidratizacije se može modificirati postupkom pripreme C_3A kojim se utječe i na kemijske te strukturne karakteristike [19].

2. Hidratacija C_3A uz prisutnost gipsa

Nagla reakcija C_3A -voda bila bi nepovoljna za većinu namjena cementa, zato se brzina te reakcije usporava, a hidratacija C_3A uz prisutnost gipsa postaje vrlo bitna za praksu. Usporavanje se uobičajeno osigurava dodatkom gipsa tijekom meljave klinkera. Reakcije hidratacije C_3A uz prisutnost gipsa mogu se opisati sljedećim izrazima:



Prvi maksimum razvijene topline hidratacijom C_3A završen je nakon 10 do 15 minuta i potječe od formiranja etringita. Odgađanje početka drugog maksimuma uvjetovano je konverzijom etringita u monosulfat i ovisi o količini raspoloživog kalcij sulfata. Uz više gipsa u sustavu formira se više etringita te on također duže ostaje stabilan. Ako nije prisutna dovoljna koncentracija sulfatnih iona u hidratizirajućem sustavu, moguće je da dođe do formiranja neke međufaze, kao prijelazne forme, već u tijeku prvih nekoliko minuta reakcije s vodom. Obujam tih promjena ovisi i o reaktivnosti C_3A , te o topljivosti kalcij sulfata [19].



Slika 20. Kalorimetrijska krivulja (a) i shematski prikaz sekvencija (b) hidratacije C_3A uz prisutnost gipsa [19]

U sustavu C_3A - $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ - H_2O hemihidrat se brzo konvertira u gips i formiranje etringita može se utvrditi već nakon 10 minuta, a obje su reakcije ovisne o temperaturi. Etringit ostaje u pasti trikalcijevog aluminata sve dok sav gips nije reakcijom utrošen. Prisutnost alkalija u otopini pospješuje formiranje heksagonskih aluminat hidrata i monosulfata. Razumijevanje mehanizma i reakcija hidratacije C_3A koja se odvija u prisustvu gipsa (slika 20) od velikog je praktičnog značenja jer se utjecaj na te reakcije reflektira na rane čvrstoće portland-cementog betona. Budući da je etringit eksperimentalno utvrđen na površini C_3A , a ne česticama gipsa, pretpostavlja se da on formira, manje više nepropusnu, barijeru na površini čestice C_3A , koja koči difuziju sulfatnih iona, OH^- -iona i Ca^{2+} -iona te time usporava reakciju i uvjetuje induksijski period. Što je više gipsa u sastavu, duže traje induksijski period. Kada tekuća faza u sustavu postane deficitarna na Ca^{2+} -ionima i sulfat ionima, etringit se transformira u monosulfat koji razara zaštitni sloj, a to rezultira nastavljanjem hidratacije C_3A . Na

osnovu podataka dobivenih izotermalnom kalorijometrijom određeno je da za brzinu reakcije stvaranja etringitnog omotača oko zrna C_3A presudan korak ima transport iona kroz sloj hidratacijskog produkta, a najvjerojatnije je objašnjenje mehanizma te reakcije da se etringit neprestano taloži na vanjskoj strani hidratacijskog produkta i to mnogo brže nego što se čestice C_3A smanjuju u toku reakcije [20].

Hidratacija tetrakalcijevog aluminat ferita (C_4AF)

Među glavnim konstituentima portland cementnog klinkera aluminatna faza je najmanje istraživana. Najčešći reprezentant te faze jest C_4AF (slika 21) koji se u hidrataciji ponaša analogno trikalcij aluminatu, s tom razlikom što je reaktivnost C_4AF znatno manja. Istaknimo da su istraživanja sustava otežana zbog nestabilnosti čistih hidrata koji sadrže željezo, dok takvi problemi ne postoje kod kalcijevih aluminat-hidrata.

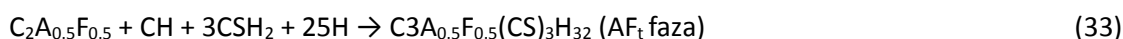


Slika 21. Mikroskopski prikaz produkta nastalih hidratacijom C_4AF [19]

Uz prisutnost vapna hidratacija se može prikazati izrazom:



U prisutnosti vapna, CH, CSH_2 i gipsa, hidratacijom feritne faze nastaje produkt sličan produktu hidratacije C_3A , a što prikazujemo izrazom:



Kada se sav gips utroši, tada $C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13}$ reagira s AF_t fazom stvarajući monosulfatnu fazu prema reakciji prikazanoj izrazima:



Produkti hidratacije cementa su spojevi niske topljivosti, zbog čega mogu nastajati i pod vodom. To su uglavnom kalcijevi silikat-hidrati kao C-S-H faze, te kalcij hidroksid ($Ca(OH)_2$ ili CH), koji nastaju iz kalcijevih silikata C_3S i C_2S . Hidratacijom aluminatne faze (C_3A) i feritne faze (C_4AF), nastaju kalcij aluminat-hidrati, C_4AH_{13} i C_2AH_8 , odnosno kalcij aluminat-feriti, $C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13}$, koji zbog prisutnosti gipsa, tj. sulfata stvaraju kalcij-sulfo-aluminat-hidrate, kao AF_t ili AF_m faze. Već nakon nekoliko sati hidratacije može se potvrditi i vidjeti kako se oko svake čestice cementa stvara C-S-H gel, dok kalcij

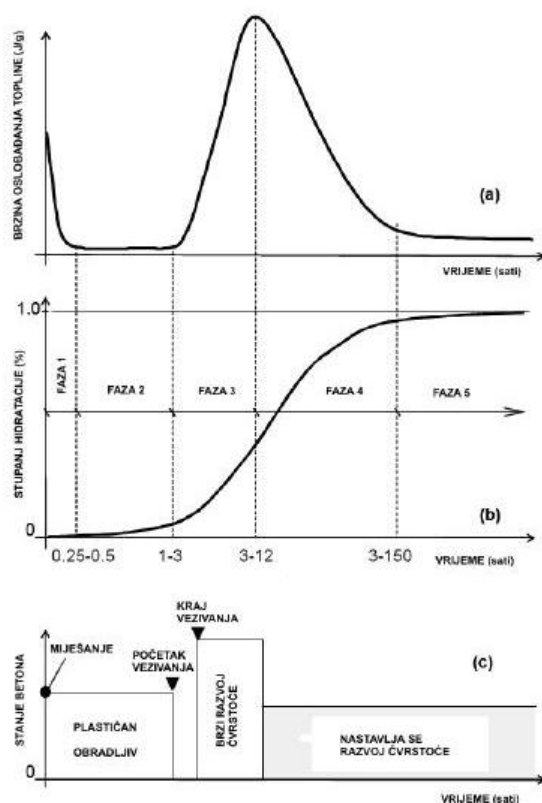
hidroksid kristalizira i raste u brojnim centrima unutar mase. Tijekom vremena tako nastali C-S-H i CH, kao produkti kristalizacije, stalno rastu i popunjavaju prostor, razvijajući i stvarajući određenu mikrostrukturu cementnog veziva [13].

Nakon pet minuta hidratacije feritne faze u cementu, mogu se vidjeti heksagonske pločice hidratacijskog produkta. Nakon 24 sata pločice se smanjuju, dok nakon 4 mjeseca nestaju, a umjesto njih se javljaju kubične formacije. Uz prisutnost gipsa hidratacijom feritne faze, analogno kao kod C_3A , najprije se formira etringitna faza koja se, nakon potrošnje svih slobodnih sulfatnih iona, transformira u monosulfatni hidrat. U prisutnosti kalcijevog hidroksida usporava se hidratacija C_4AF , a heksagonske pločice koje nastaju u ranoj fazi mnogo su tanje i manje. One se s vremenom povećavaju i s obzirom na kristalni sastav ostaju nepromijenjene u pasti čak i do osam tjedana [20].

Hidratacijom feritne faze u sustavu bez gipsa, analogno hidrataciji C_3A najprije nastaju heksagonski hidrati. Kod niskih su temperatura stabilni produkti hidratacije, ali kod 20 °C oni se brzo konvertiraju. Čini se da je ta konverzija sporija nego u hidrataciji C_3A , vjerojatno zato što C_3A pasta može doseći visoku temperaturu razvijanja topline hidratacije. To je jedan od razloga zbog kojeg se kod hidratacije C_3A konverzija heksagonskih u kubične hidrate ne može pratiti kalorimetrijski. Kod visokih temperatura formira se samo kubični, aluminoferitni hidrat. Kao i kod C_3A , čini se da je i kod hidratacije feritne faze prisutnošću kalcij hidroksida usporena konverzija heksagonskih u kubične hidrate, a etringitna faza koja se, nakon potrošnje svih slobodnih sulfatnih iona, transformira u monosulfatni hidrat. U prisutnosti C_3A i C_3AF postoji suparništvo u potrošnji gipsa, što može biti razlogom za usporenje konverzije etringita u monosulfat. Hidratacijom feritne faze dio željeza može ostati vezan u hidratima, a dio se može izlučiti u obliku $Fe(OH)_3$. Slaba reaktivnost feritne faze može se u određenoj mjeri i mijenjati [19].

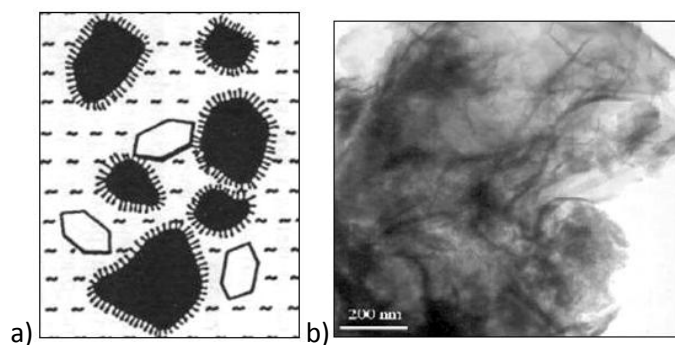
4.3.5. Faze hidratacije portland cementa

U razvoju hidratacije razlikujemo četiri karakteristične faze spomenutog procesa. Slika 22 prikazuje faze u procesu hidratacije portland cementa u betonu i stupanj hidratacije te promjene svojstava u ovisnosti o fazi hidratacije.



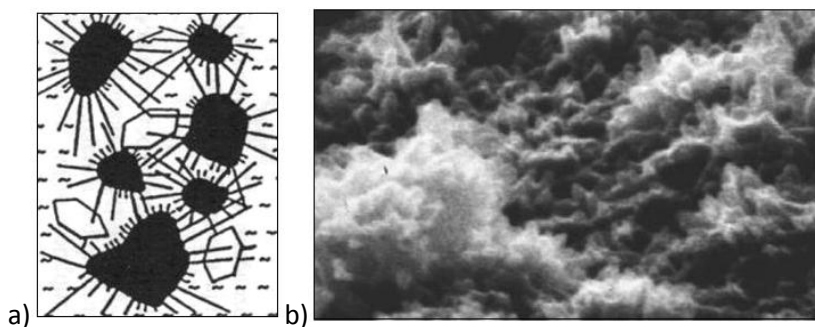
Slika 22. Faze hidratacije [15, 21]

Miješanje cementa s vodom popraćeno je brzim razvijanjem topline, a u nekim slučajevima i naglim vezivanjem. Kad je u portland-cementnoj pasti prisutan gips kao uobičajeni usporivač početnog perioda vezanja, tekuća faza paste brzo postaje zasićena otopljenim hidroksidima i sulfatima kalcija, natrija i kalija. Velik dio kalcijevog sulfata prisutnog u pasti reagira već nakon prvih nekoliko minuta stvarajući etringit. Monosulfatna forma trikalcijevog aluminat-hidrata nije uopće registrirana u ranim fazama hidratacije. Neposredno nakon kontakta cementa s vodom, nastala cementna pasta je u tekućem stanju, cementna zrnca su dispergirana u vodi, a njihov razmak ovisi o količini dodane vode (v/c omjer ili faktor). Vrlo velika specifična površina cementne prašine, reda veličine oko $3\,000\text{ cm}^2/\text{g}$, sprečava njezino razdvajanje od vode, čak i za relativno velike vodocementne faktore, pa slijezanje cementnih zrnaca u suspenziji teče vrlo sporo. Uslijed kontakta cementa i vode nastupa izmjena iona između čvrste i tekuće faze. Visoka topljivost nekih sastojaka klinkera dovodi u tekućoj fazi do brzog povišenja koncentracije kalcij iona, aluminat iona, sulfata i alkalija. Uslijed navedenih reakcija otapanja, brzina razvijanja topline u pasti raste unutar prvih 5 minuta, a zatim naglo opada, što označava kraj početne faze hidratacije (slika 23). Ako je reakcija hidratacije usporena, pasta ostaje plastična, dok u protivnom slučaju dolazi do naglog vezanja [20].



Slika 23. Shematski (a) i mikroskopski (b) prikaz formiranja plastične faze [19, 22]

Pri normalnom toku hidratacije nakon prvih 5 minuta reakcije s vodom, gips je potpuno otopljen, a započinje reakcija između aluminata i vode što označava početak druge faze (slika 24). U sljedećem periodu, koji kod paste normalne konzistencije traje oko 1 sat, brzina oslobađanja topline vrlo je niska. Snimke elektronskim mikroskopom pokazuju da su na početku perioda te usporene reakcije sve čestice cementa dobile tanki sloj gela skoro preko čitave površine. Iako se brzina razvijanja topline vrlo brzo smanjuje, već za trajanja induksijskog perioda koncentracija kalcij iona u tekućoj fazi doseže prag zasićenja s obzirom na Ca(OH)_2 . Ta prezasićenost obično se dostiže početkom induksijskog perioda, a točno vrijeme ovisi o uvjetima odvijanja reakcije i kemijskih utjecaja okoline. Daljnom hidratacijom čestica klinkera formiraju se tanke ljuske C-S-H produkta te nekoliko štapičastih AF_t produkata, tvoreći, na površini čestica, sloj hidratacijskog produkta koji se sastoji od kalcijevog sulfo-aluminat hidrata i ponegdje, međusobno odvojenih čestica C-S-H gela. Istovremeno voda postaje zasićena vapnom, a počinje kritalizacija vapna u heksagonskim oblicima [19].

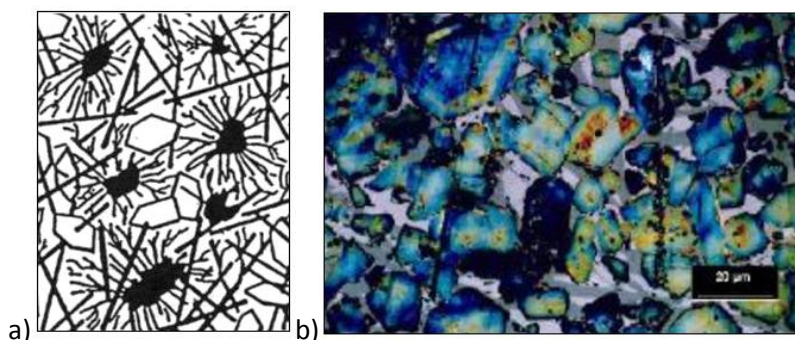


Slika 24. Shematski (a) i mikroskopski (b) prikaz formiranja faze vezanja [19, 22]

U daljnjem dijelu hidratacije, nakon otprilike dva sata, smanjuje se fluidnost cementne paste, ali se ona još uvijek može obrađivati. Nakon toga, kao i u C_3S pastama, dolazi do snižavanja koncentracije kalcij iona u tekućoj fazi, zbog čega se obnavlja otapanje alita, razvija velika količina topline i snižava ukupna poroznost paste kontinuiranim depozitom C-S-H i drugih hidratacijskih produkata. Cementne faze u pasti ne hidratiziraju sasvim neovisno, već pri hidrataciji jedna na drugu utječu. Bez obzira na njihove međusobne utjecaje, količina C-S-H gela raste u periodu vezanja i to osobito na mjestima gdje

su se u početku nalazile male čestice cementa. Ovo ubrzano nastajanje C-S-H gela pripisuje se mjestimično odljepljivanju sloja malih djelića gel omotača od matičnog kristala, što uzrokuje da na tim mjestima molekule vode dolaze u kontakt s kristalnom površinom, čime je omogućena brza reakcija na otkrivenim područjima. Produkt ove ponovno započete reakcije također je C-S-H gel, pa je njezin glavni efekt uz odljepljivanje omotača ponovno prekrivanje površine matičnog kristala. Kako se razni dijelovi sloja odljepljuju u različito vrijeme, na nekim je mjestima reakcija ubrzana, dok se na drugim odvija suprotan proces, tako da je sumarno ubrzanje reakcije u stvari postepeno [20]. U završnom periodu vezanja (šest sati nakon početka reakcije) izjednačuje se ubrzavanje uslijed pucanja starog gel omotača i usporavanje uslijed stvaranja novog. U to vrijeme u pasti postoji oko 85 % nehidratiziranog cementa. Nakon perioda završenog vezanja sloj gel omotača toliko je debeo da više ne puca. Kako je gel permeabilna krutina, molekule vode mogu doći u kontakt s anhidritnim materijalom ispod sloja gela, bez obzira da li taj sloj puca ili ne. Između unutrašnjosti gel materijala i nehidratiziranog dijela cementnog zrna, koje taj gel pokriva, ne postoji direktan kontakt. Sloj gel omotača i matični kristal ne mogu se smatrati kontinuiranim tijelom, jer atomi na površini kristala reagiraju s vodom pri čemu nastaju dvije različite molekularne vrste i to kalcijev hidroksid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) i C-S-H gel [19].

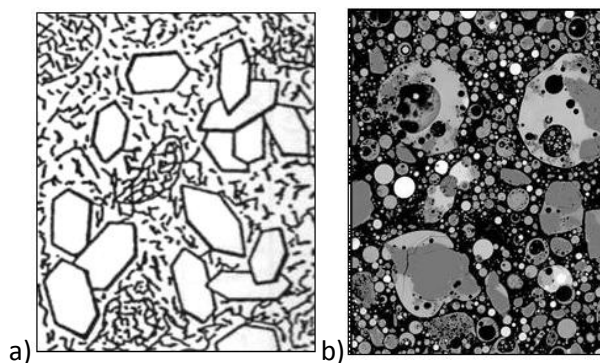
Zbog fizikalne i kemijske heterogenosti takovog sistema mora postojati tzv. tranzitna zona, zona između kristala i njegovog hidratacijskog produkta. Ova zona može biti zaposjednuta molekulama vode, kalcijevim, hidroksidnim i silikatnim ionima. Materija mora iz matičnog kristala prijeći u tranzitnu zonu te proći kroz sloj gela da stigne u kapilarni prostor koji se nalazi s vanjske strane gela i koji je ispunjen vodenom otopinom. Istraživanja su pokazala da se u međuprostorima između nehidratiziranih zrna nalazi kalcijev hidroksid, dok je C-S-H gel smješten uglavnom oko pojedinih zrna. U ovoj, trećoj, fazi hidratizirana cementna pasta još nema pravu čvrstoću [20].



Slika 25. Shematski (a) i mikroskopski (b) prikaz formiranja skeleta očvrsnule paste [19, 22]

Nakon otprilike jednoga dana od početka hidratacije, kada je završilo vezanje cementne paste počinje sljedeća faza (slika 25). U tom periodu počinju se formirati tanke pločice $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a C-S-H počinje uspostavljati kontakt između zrnaca i kontinuiranog skeleta novo nastalih produkata hidratacije.

Hidratacijom na površini čestica cementa prostori se popunjavaju i velikim kristalima vapna. Također, izreagirala je i najveća količina sulfata s trikalcij aluminatom tvoreći etringit. Ako nema dovoljno sulfata u odnosu na trikalcij aluminat, etringit se otapa i reagira s Al(OH)_4^- dajući monosulfo-aluminat hidrat. Ta reakcija ovisi o raspoloživosti aluminatnih i sulfatnih iona u tekućoj fazi paste i može se dogoditi prije ili za vrijeme glavnog maksimuma topline hidratacije, koji se pripisuje akceleracijskom periodu hidratacije C_3S . Štapići i pločice gela se međusobno isprepliću i povezuju tvoreći sve čvršću strukturu ojačanu drugim produktima hidratacije (hidratacijom može nastati oko pedeset raznih spojeva). Vodena otopina u kapilarnom prostoru izvan gela je zasićena, no kako postoji difuzija materijala u te prostore, zaključujemo da je koncentracija u tranzitnoj zoni blizu matičnog kristala prezasićena. Uslijed prezasićenog stanja u tranzitnoj zoni difuzija kroz gel u vodom ispunjene kapilare mora biti kontinuirana. Istovremeno mora biti kontinuirana i difuzija molekula vode iz vanjske strane gela do mjesta reakcije [20]. U periodu usporavanja hidratacija portland cementa karakterizirana je malom količinom razvijene topline i smanjenom ukupnom brzinom hidratacije. Faza usporavanja je kontrolirana, kao i kod hidratacije čistih konstituenata, difuzijom ionskih vrsta koje su uključene u reakciju te odlaganjem hidratacijskih produkata u strukturnu sustava čija je poroznost znatno smanjena. Novi se hidratacijski produkti mogu formirati u slobodnom prostoru, heksagonski CH kristali inkorporiraju dio prethodno formiranih C-S-H produkata te ukupna morfologija postaje sve nepreglednijom [19].

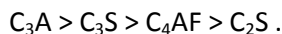


Slika 26. Shematski (a) i mikroskopski (b) prikaz stabilnog skeleta očvrslе paste [13]

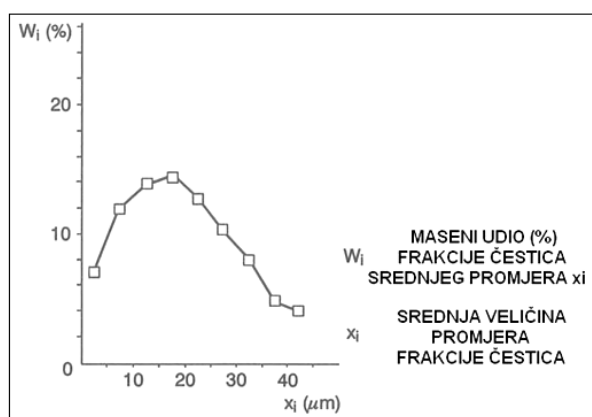
Nakon sedam dana hidratacije cementa pasta postiže već znatnu čvrstoću. Struktura se i dalje popunjava, pa gel postaje sve gušći (slika 26). Mnoge kapilarne pore ostaju još uvijek nepopunjene, ali i zrnca cementa još su nehidratizirana. Hidratacija će trajati još godinama [15].

4.3.6. Brzina hidratacije portland cementa

Najveća količina cementa izreagira s vodom već u tijeku prvih nekoliko dana, ali pojedini sastojci klinkera reagiraju različitim brzinama. Poredak pojedinih čistih mineralnih faza portland cementnog klinkera prema njihovoj reaktivnosti uobičajeno je ovaj:



Reaktivnost dvaju cemenata sličnih brutokemijskih i mineraloških sastava može biti vrlo različita, jer je brzina kojom pojedinačne cementne komponente reagiraju s vodom uvjetovana cijelom poviješću njihova dobivanja, prije svega uvjetima pečenja klinkera i brzine njegova ohlađivanja. Navedeni procesi uvjetuju raspodjelu mineralnih faza u klinkeru, veličinu njihovih kristala, koncentraciju defekata u kristalima, stupanj kristaličnosti, polimorfne oblike nekih komponenata klinkera te prisutnost i koncentraciju precipitata na granicama mineralnih faza. Bitan utjecaj na sastav klinkera i njegovu reaktivnost imaju, stoga i uporabljene sirovine za njegovo dobijanje. Finoća cementa, općenito uzeto, povećava brzinu hidratacije. Pri tome važnu ulogu ima veličinska raspodjela anhidritnih čestica (slika 27). Raspodjela veličine anhidritnih čestica klinkera, koje reagiraju s vodom ili vodenom otopinom, utječe na vrijeme započinjanja i trajanja pojedinog od triju temeljnih procesa koji kontroliraju brzinu hidratacije cementa, a to su nukleacija i rast produkata hidratacije, interakcija na granici faza te difuzija kroz sloj produkta polaznih komponenata hidratacije formiranog oko čestice koja hidratizira [19].



Slika 27. Raspodjela veličina anhidritnih čestica jednog komercijalnog portland cementa [10]

Brzina hidratacije cementa ovisi i o utjecajima okoliša. Jedan od njih jest i temperatura. Povišenjem temperature općenito se povisuje početna brzina hidratacije portland cementa, no u kasnijim periodima stupanj hidratacije i čvrstoće mogu biti značajno sniženi. U reakcijama hidratacije kod povišenih temperatura brže se troši gips, ali se stabilnost formiranih AF_t faza smanjuje. Zbog tog temperaturnog utjecaja na brzinu hidratacije i na morfologiju, odnosno svojstva očvrslag kompozita (koja ne moraju uvijek biti poboljšana), potrebno je kontrolirati i temperaturu samozagrijavanja u

hidratizirajućem kompozitu. Osim utjecaja okolne temperature, hidratizirajućem cementnom kompozitu temperaturu uvjetuje i temperaturno stanje polaznih komponenata (cementa, vode, agregata) te vrsta i količina uporabljenog cementa, odnosno njegova hidratacijska toplina. Za neke namjene rabe se posebne vrste cementa, a takvi cementi sporije oslobađaju toplinu i ukupno manje topline u hidrataciji. Posebo je bitno da se toplina razvija sporije, jer tada cementni kompozit stigne otpustiti toplinu u okoliš, te se zbog toga ne razvijaju naprezanja veća od čvrstoće samog cementnog kompozita u promatranom trenutku [19].

4.3.7. Toplina hidratacije

Proces hidratacije minerala cementa je egzoterman, a količina topline po gramu nehidratiziranog cementa, koja se oslobodi tijekom tog procesa, naziva se toplinom hidratacije. Kod običnih građevinskih radova gdje se koriste manji volumeni pripremljenog betona, oslobođena toplina hidratacije gubi se radijacijom u okolinu. Međutim, kod gradnje masivnih objekata, kao što su hidrobrane ili vodne ustave, toplina oslobođena hidratacijom cementa u tako velikoj masi može doseći visoke vrijednosti. Zbog slabe toplinske vodljivosti betona i radijacije topline u atmosferu, može doći do znatnih promjena i porasta temperature u masi betona. Posljedica takvog unutarnjeg pregrijavanja je povećanje brzina reakcija. To uvjetuje povećanje sušenja betonske mase, te povećanje skupljanja i pojave lokalnih naprezanja. Sve navedeno, omogućuje uvjete za stvaranje brojnih šupljina i pukotina u vezivnom kompozitnom materijalu, betonu, koji stvrdnjava. Na taj način narušava se kompaktnost betona, a istovremeno otvara put za ulaz agresivnih voda u betonsku masu, koje pogoduju njegovom razaranju. To utječe na opću propusnost objekta (brane) što onda završava i njenim konačnim rušenjem. Zbog toga je vrlo važno poznavati toplinu hidratacije cementa koji se primjenjuje za izradu betona, jer je cement jedini termički aktivni sastojak ili čimbenik koji će dati sliku o količini topline i temperaturi koja bi se mogla postići u masi objekta primjenom toga cementa[5]. Ukupna količina topline hidratacije cementa približno je jednaka zbroju topline hidratacije njegovih konstituenata (tablica 10), tako da je moguće iz poznatog mineralnog sastava cementa procijeniti njegovu toplinu hidratacije [15].

Tablica 10. Topline hidratacije glavnih konstituenata cementa [14]

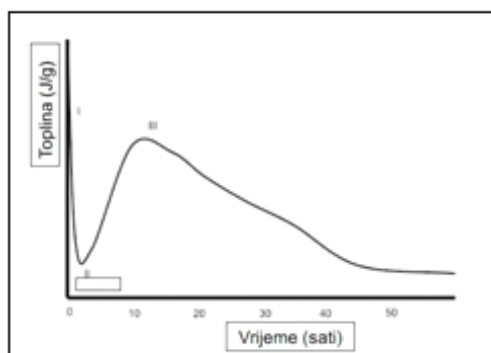
Mineralni sastojak	Toplina hidratacije (J/g)
C_3S	502
C_2S	260
C_3A	867
C_4AF	419

Toplina hidratacije za cemente CEM I 42,5R i CEM III/B 32,5 N SR-LH, na kojima je u ovom radu ispitivana toplinska provodljivost, dana je u tablici 11.

Tablica 11. Toplina hidratacije cementa [18]

Toplina hidratacije, J/g		
	CEM I 42,5 R	CEM III/B 32,5 N SR-LH
1 dan	172	105
3 dana	266	171
7 dana	289	205
28 dana	327	243

Uobičajen način za praćenje napredovanja reakcija hidratacije portland cementa jest registriranje krivulje razvoja topline (slika 28). Iako te krivulje ne daju reprezentativan odgovor na mehanička pitanja, korisne su za korelaciju eksperimentalnih podataka prema pojedinačnom parametru, tj. razvoju topline (dQ/dt). U razmatranju tih korelacija treba imati u vidu činjenicu da krivulje razvitka topline hidratacije reprezentiraju ukupni odziv na skup kemijskih reakcija bez preciznih informacija o pojedinačnome procesu [19].



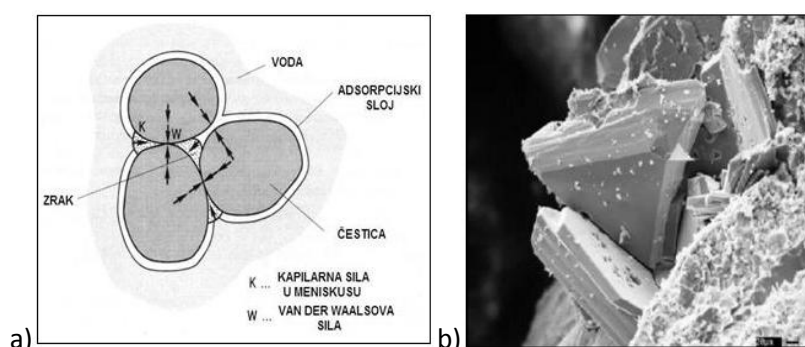
Slika 28. Shematski prikaz krivulje razvijanja topline za komercijalni portland cement [13]

U hidrataciji normalnog portland cementa (potencijalne hidratacijske topline od oko 320-350 J/g) može se, kao prosječan rezultat, smatrati da se nakon tri dana razvije oko 50 % ukupne topline, 75 % do sedmog dana, a nakon tri mjeseca da je razvijeno već oko 90 % ukupno moguće topline. Brzinu oslobađanja topline hidratacije može se regulirati finoćom mliva cementa, pa će grublje mljeveni cement sporije oslobađati toplinu hidratacije nego sitnije mljeveni, a vrlo značajno mogu utjecati i supstance koje nazivamo dodacima za beton [15].

4.3.8. Mikrostruktura hidratizirane cementne paste

U očvrslj portland cementnoj pasti (a i u bilo kojoj drugoj vrsti cementne paste) po završenom vezanju, tj. prelaskom iz plastičnog u kruto stanje, nastavljaju se i dalje procesi hidratacije koji vode formiranju stabilnije strukture. Poznavanje te strukture bitno je zbog toga što se svojstva cementnog

se uvijene vlaknaste i listićave strukture, zrnca još nehidratiziranog cementa, pore veličine od nekoliko nanometara do više mikrometara, kristali vapna i voda u raznim fizikalnim stanjima. Ako se izdvojeno hidratiziraju pojedini minerali cementa, onda oni imaju sređeniju strukturu, pa njihovo proučavanje doprinosi razumijevanju hidratizirane cementne paste. Molekule u jednom vlaknu ili listiću vezane su jakim kemijskim vezama, kovalentnim ili ionskim (slika 31). Kemijske veze nastaju i na mjestima gdje se listići ili vlakna dodiruju, pa takvo prostorno povezivanje strukture gela tvori skelet koji sprječava neograničeno naknadno upijanje vode. Produkti hidratacije, koji nastaju unutar cementne paste, tvore gustu masu karakteristične poroznosti [14].



Slika 31. Shematski (a) i mikroskopski (b) prikaz sila među česticama portland cementa tijekom procesa hidratizacije [13]

U tablici 12 pokazane su karakteristike faza čvrste portland-cementne paste, a u tablici 7 dani su aproksimativni volumni udjeli faza potpuno hidratizirane portland-cementne paste. Pri hidrataciji u cementnoj pasti, kod normalne temperature i srednjeg v/c omjera formira se C-S-H produkt sa strukturom uređenom u kratkim sekvencijama. C-S-H produkt iz komercijalnih portland cementa sadrži znatne količine "nečistoća", tj. drugih oksida koji s C-S-H tvore krute otopine. Poznato je i da se sulfati inkorporiraju u strukturu C-S-H, čime se smanjuje količina sulfata raspoloživa za druge reakcije. Slično vrijedi i za okside aluminijske i željezne, stoga je sastav C-S-H produkta dosta varijabilan. Sadržaj vode u C-S-H produktu može znatno varirati, a razlog tome jest što ne postoji jasna razlika između vode koja je sastavni dio C-S-H strukture i vode koja je prisutna u mikroporama ili u višeslojno adsorbiranim slojevima. Stalna interakcija između vode i C-S-H uzrokuje poteškoće pri određivanju gustoće, specifične površine te veličinske raspodjele pora. Dokazano je da se uklanjanjem vode u tijeku postupaka sušenja može znatno promijeniti mikrostruktura produkata C-S-H. Dio tih promjena je reverzibilan, ali dio može biti ireverzibilan. C-S-H produkt karakterizira i stanje polimeriziranosti silikatnih aniona u njegovoj strukturi. C-S-H faza formirana u pasti portland cementa usporediva je s morfologijom takve faze formirane hidratacijom trikalcij silikata [13].

Tablica 12. Karakteristike faza čvrste, potpuno hidratizirane, portland-cementne paste [13]

Sastavni dio	Gustoća [g/cm ³]	Tipične dimenzije čestica	Morfologija
C-S-H	2,1-2,6	cca 0,1 μm	Promjenjiva
Ca(OH) ₂	2,24	0,01-0,1 mm	Pločasti kristali
AF _t	cca 1,75	10 μm	Prizmatične iglice
AF _m	cca 1,95	0,1 μm	Heksagonske pločice ili nepravilne rozete

Kalcijev hidroksid u hidratiziranoj portland-cementnoj pasti prisutan je najvećim dijelom kao kristalična faza. Kristali Ca(OH)₂ masivne su, heksagonske pločice, koje su za dva ili tri reda veličina veće od čestica C-S-H. Kristali kalcijeva hidroksida rastu unutar pora koje su ispunjene otopinom, a u nekim su slučajevima potpuno urasli u djelomično hidratizirana zrnca. Na rast i morfologiju kristala utječu i temperatura, te prisutnost dodataka za beton. Kalcijev monosulfo-aluminat hidrati, znani kao AF_m faze, kristalične su faze, slojevite strukture, sa slojem empirijskog sastava $\langle \text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6 \rangle^+$, gdje M označava Al³⁺ ili Fe³⁺. Osim kod faza koje su nastale jakom dehidracijom, uz svaki Ca-ion vezana je, koordinacijskom vezom, molekula vode tvoreći $\langle \text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rangle^+$. Slojevi su međusobno povezani tako da oblikuju šupljine okružene molekulama koordinirano vezane vode, a koje sadrže ravnotežni anion ili dodatnu vodu ili pak oboje.

Tablica 13. Aproximativni volumni udjeli faza u čvrstoj, potpuno hidratiziranoj, pasti komercijalnog portland cementa[13]

Sastavni dio	Aproximativni volumni udio [%]
C-S-H	50
Ca(OH) ₂	12
AF _m	13
PORE	25

Formiranje sustava pora počinje praktično u trenutku miješanja cementa i vode. Nakon miješanja, u teoretskom trenutku hidratacije $t=0$, postoji disperzija čestica cementa u vodi. Odvijanjem hidratacije, u intersticijski prostor primarno ispunjen vodom, postepeno rastu hidratacijski produkti. Napredovanjem tog procesa udio slobodne vode i anhidritnog klinkera se smanjuje, a povećava se udio novoformiranih hidratacijskih produkata. U realnim uvjetima, dio vode otpušta se sušenjem. Na taj se način formira određeni sustav pora, koji je podložan promjenama [13].

4.3.9. Predviđanje topline hidratacije

Pukotine u strukturi masivnih betona, uzrokovane razvojem topline zbog hidratacije cementa, su dobro poznata pojava još s početka prošlog stoljeća. Metode izbjegavanja ovih pukotina prvenstveno su razvijane za velike betonske brane i druge masivne hidrotehničke građevine. Među prvim metodama za predviđanje topline hidratacije u očvršćivajućem betonu bile su grafičke metode za predviđanje maksimalne temperature, njihova točnost se pretpostavlja na $\pm 5^\circ\text{C}$. U 30-tim godinama prošlog stoljeća, primjenjuju se analitičke metode za određivanje temperaturnog područja, koje se temelje na diferencijalnoj Fourierovoj jednadžbi:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + Q(t, x, y, z) \quad (36)$$

Gdje je:

λ (W/mK) - koeficijent toplinske provodljivosti betona,

$T(^{\circ}\text{C})$ – temperatura,

x, y, z - koordinate promatrane točke ,

$Q(t, x, y, z)$ - generirana toplina zbog hidratacije cementa u vremenu.

Krivulja razvoja topline je opisivana kao eksponencijalna krivulja oblika:

$$Q(t) = Q_{\infty} \cdot 1 - \exp(-r \cdot t) \quad (37)$$

Gdje je:

$Q(t)$ - toplina hidratacije oslobođena u trenutku t ,

Q_{∞} - oslobođena toplina kada je hidratacija gotovo završena,

r - empirijska konstanta.

Kasnije je korištena krivulja:

$$Q(t) = Q_{\infty} \cdot \exp(-\tau / t^{\beta}) \quad (38)$$

Gdje je:

$Q(t)$ - toplina hidratacije oslobođena u trenutku t ,

Q_{∞} - oslobođena toplina kada je hidratacija gotovo završena,

τ, β – empirijske konstante.

Smatralo se da na krivulju oslobađanja topline $Q(t)$ utječe stvarna toplina koja se oslobađa u procesu očvršćivanja betona, ali ta toplina nije bila poznata na početku proračuna, a upravo će ona utjecati na razvoj krivulje, stoga se prethodne jednadžbe nisu mogle koristiti. Rastrup [23] je bio prvi koji je uzeo u obzir utjecaj razvoj temperature u pojedinoj fazi reakcije očvršćivanja. Najvažnija značajka njegovog pristupa je bila ta da se nije računala samo temperatura betona (kao takva), već razvoj stupnja hidratacije u betonu [24].

4.3.10. Metode regulacije topline hidratacije u betonu

Kako bi se smanjio razvoj topline hidratacije počeli su se koristiti pucolani, a od 1932. godine, cementi niske topline hidratacije. Daljnji napredak u cilju smanjenja maksimalne temperature zbog topline hidratacije postignut je:

- korištenjem manje količine cementnih sastojaka,
- korištenjem drobljenog agregata,
- rashlađivanjem sastojaka betona,
- ograničavanjem visine betonskog bloka koji se betonira,
- rashlađivanje cijevima unutar blokova.

Unatoč tome što je proces stvaranja topline i discipacije bio poznat svim inženjerima građevinarstva, dopuštena temperatura u obujmu betona i temperaturna razlika između unutarnjeg i vanjskog betonskog bloka temeljila se jedino na iskustvu. Presudna svojstva pojedinog betona, na primjer vlačna čvrstoća ili koeficijent toplinskog širenja, nisu se uzimali u obzir. Pukotine u betonu temelja, mostova, tunelskih obloga i drugih betonskih elemenata postale su velik problem. Pokazalo se da je skupljanje uslijed sušenja od male važnosti, te da je razvoj topline hidratacije glavni uzrok naprezanja i pukotina u armiranom i nearmiranom betonu. Kasnih 60-tih godina, prvi put su se pokušale procijeniti veličine naprezanja zbog spriječenih deformacija i usporediti s povećanjem tlačne čvrstoće u mladom betonu. Pritom su uočena dva problema:

- rezultati izračuna toplinskih naprezanja bitno ovise o spriječenosti deformacija unutar betona kako se on pretvara iz kvazi-tekućeg u čvrsto stanje [25],
- ne postoje podaci za vrednovanje izračunatih naprezanja nastalih zbog spriječenih naprezanja.

Provedena su brojna istraživanja kako bi se otkrila otpornost mladog betona prema naprezanjima, i vjerojatnost pojave pukotina. Pokazalo se da su betoni visokih čvrstoća izuzetno osjetljivi materijali s obzirom na pojavu pukotina u mladom betonu. To nije samo posljedica topline hidratacije. Važan utjecaj mogu imati i kemijsko skupljanje zbog samoisušivanja te kemijske reakcije sulfatne faze[24]. Neočekivana pojava pukotina u betonu i masivnom betonu ne može se pripisati nedostatku iskustva

građevinskih inženjera. Općenito je nedovoljno informacija o mnogim problemima u tom području znanosti, što motivira za daljnja istraživanja.

5. Mjerenje toplinske provodljivosti materijala metodom vrućeg diska (Transient Plane Source)

Metoda vrućeg diska je nestacionarna metoda pri kojoj je senzor ujedno i zagrijavajući element, a izveden je kao ravninska spirala, disk (slika 32).



Slika 32. Ravninska spirala u senzoru

Zagrijavanje elementa, žice od platine, uzrokuje trodimenzionalan toplinski tok unutar uzorka. Temperatura sučeljka se prati kao funkcija vremena, toplinska provodljivost i difuzivnost se računaju pomoću kalibracijske krivulje i izraza detaljnije opisanih u poglavlju 5.2. Kod mjerenja toplinske provodljivosti i efuzivnosti upotrebom metode vrućeg diska nije potrebno poznavati gustoću niti toplinski kapacitet materijala koji se ispituje. Metoda je prikladna za određene tipove uzoraka, kao što su tekućine i prahovi, dok mjerenje krutog materijala zahtjeva dva identična uzorka istog materijala kako bi se dobila jedna vrijednost toplinske provodljivosti [36, 37, 38]. Detaljniji opis uređaja korištenog u ovom istraživanju nalazi se u poglavlju 5.1.

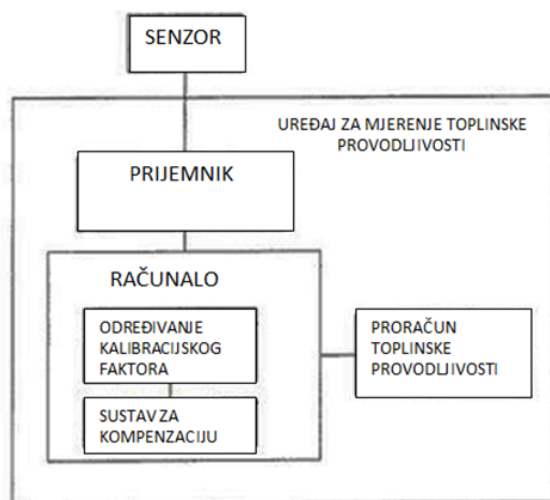
5.1. Opis i upotreba "Mathis TCI" uređaja

Uređaj se sastoji od tri osnovna dijela a to su senzor, kontrolna jedinica i računalo (slika 33) kojima se prvenstveno mjere toplinska provodljivost i efuzivnost.



Slika 33. Mathis TCI uređaj

Uređaj može mjeriti široki raspon vrijednosti koeficijenta toplinske provodljivosti: od 0 do 100 W/mK ili efuzivnosti od 0 do 19000 W/m²K uključujući uzorke u čvrstom stanju, tekućem stanju, praškaste materijale i paste. Raspon temperature okoliša u kojem uređaj normalno funkcionira iznosi od -50 do 200 °C. Projektiran je za rad u laboratorijskom okruženju, a jedna od namjena mu je kontroliranje kvalitete materijala u proizvodnim pogonima. Kućište senzora je od nehrđajućeg čelika, površina gornjeg djela od stakla, te RTV-temperaturno vulkaniziranog silikona za brtvljenje koji služi kao zaštitna barijera staklene površine. Računalo se povezuje s kontrolnom jedinicom posebno projektiranim kablom koji se mora priključiti prije uključivanja kontrolne jedinice, a softver TCI programa je prethodno instaliran i spreman za korištenje. Shematski prikaz osnovnih dijelova uređaja prikazuje slika 34.



Slika 34. Shematski prikaz rada uređaja za mjerenje toplinske provodljivosti

Za mjerenje je potrebno pripremiti homogene uzorke koji se prethodno označavaju u svrhu kasnijeg lakšeg raspoznavanja. Budući da je uređaj projektiran za rad u laboratorijskim uvjetima, dimenzije uzorka se prilagođavaju uvjetima rada (s uvjetom da je potrebna minimalna debljina uzorka 0,5mm) slika 35.



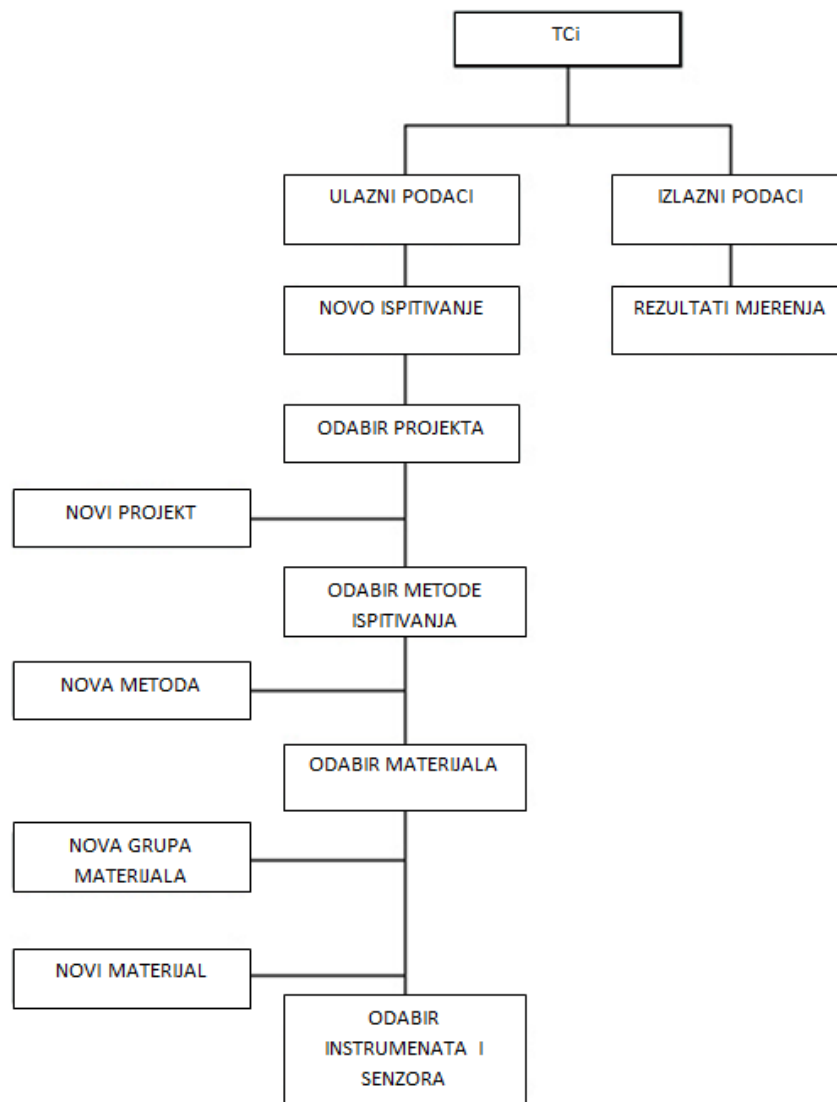
Slika 35. Senzor

Na svaki uzorak mase manje od 150 g stavlja se uteg od 500 g da se osigura bolji kontakt između uzorka i površine senzora. Na uzorak mase veće od 150 g nije potrebno staviti uteg jer težina samog uzorka osigurava dobar kontakt između uzorka i površine senzora. Prije prvog mjerenja preporuča se napraviti nekoliko mjerenja na etalonima kako bi se uklonile moguće nepravilnosti u radu uređaja. Za vrijeme ispitivanja, površina senzora zagrijava uzorak za otprilike 1-3°C. Uzorak apsorbira dio topline, dok ostatak topline uzrokuje porast temperature na površini senzora. Pad napona na ravninskoj spirali, koja služi kao zagrijavajući element senzora, mjeri se prije i za vrijeme prijenosa topline. Za ispitivanje jednog uzorka potrebno je 0.8 do 5 sekundi, to je ujedno velika prednost u odnosu na tradicionalne metode ispitivanja. Zbog niske temperature toplinske pobude i njezinog vrlo kratkog vremena djelovanja, senzor fizički ne mijenja uzorak materijala koji se ispituje, niti utječe na njega. Kao rezultat, uzorak ostaje čitav te je na njemu moguće ponoviti ispitivanje ili ga podvrgnuti dodatnim ispitivanjima, odnosno u slučaju hidratacije cementne paste ona se neometano nastavlja. Ovisno ispituju li se toplinska svojstva uzorka sa ili bez kontaktnog sredstva, stavlja se voda, glycol ili glycerin kao kontaktno sredstvo (tablica 14). Ako postoji mogućnost da uzorak upija neko drugo kontaktno sredstvo, kao kontaktno sredstvo stavlja se glycerin.

Tablica 14. Uporaba kontaktnih sredstava

Vrsta materijala	Kontaktno sredstvo	
Tekućina	Nije potrebno	
Prah		
Pjena		
Kompozitni materijal	-20 do 5 °C	3 kapljice glycola
Keramika	5 do 70 °C	3 kapljice vode
Metal	70 do 150 °C	3 kapljice glycerina

Na slici 36 prikazan je dijagram tijeka unosa potrebnih podataka te rad programa TCi.



Slika 36. Dijagram tijeka rada Mathis TCi programa

5.2. Princip rada "Mathis TCi" uređaja

Jedan od dijelova Mathis TCi uređaja je spiralni grijač sa zaštitnim prstenom, što je detaljnije opisano u prethodnim poglavljima. Svrha zaštitnog prstena je da generira toplinu iznad spiralnog grijača i na taj način aproksimira jednodimenzionalni toplinski tok u smjeru senzor - uzorak. Senzor najprije zagrijava uzorak, a zatim se mjeri reakcija uzorka na toplinsku pobudu. Mjerenje toplinske provodljivosti kao i efuzivnosti zapravo je posredno, jer TCi uređaj mjeri promjenu napona ΔV za poznatu jakost struje I koja se dovodi u senzor i poznati otpor senzora R . Iz toga se može izračunati promjena napona iz izraza:

$$V = I \cdot R \quad (39)$$

Ako je poznata promjena temperature senzora u vremenu, a pritom postoji ovisnost između promjene temperature i promjene napona, onda je potrebno pretpostaviti njihovu međusobnu linearnu ovisnost, kako bi se iz promjene temperature mogla dobiti ekvivalentna promjena napona. Pritom se koriste koeficijenti temperaturnog otpora (TCR-temperature coefficient of resistivity) i koristi izraz:

$$R(T) = R_0 (1 + \alpha \cdot T) = R_0 + A \cdot T \left[m^2 K / W \right] \quad (40)$$

gdje je:

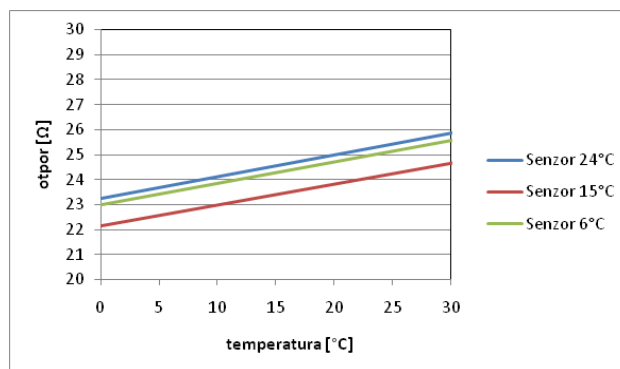
$R(T)$ - otpor senzora na temperaturi T ,

R_0 - otpor senzora na temperaturi 0°C ,

T - temperatura senzora,

α - TCR (temperature coefficient of resistivity),

A - nagib pravca korelacije (otpor-temperatura) (slika 37).



Slika 37. Linearna ovisnost otpora senzora i njegove temperature

Ako se uvede pretpostavka jednodimenzionalnog toplinskog toka i ako se zanemari otpor na kontaktu između senzora i uzorka, promjena temperature izračunava se iz izraza:

$$\Delta T = \frac{1,1284 \cdot G \sqrt{t}}{e_1 + e_2} [^{\circ}\text{C}] \quad (41)$$

gdje je:

$\Delta T [^{\circ}\text{C}]$ - promjena temperature na površini senzora,

$G [\text{W}/\text{m}^2]$ - gustoća toplinskog toka koji se sa senzora prenosi na uzorak,

$t [\text{s}]$ - vrijeme mjereno od početka procesa,

$e_1 [\text{WVs}/\text{m}^2\text{K}]$ - ekvivalentna efuzivnost senzora,

$e_2 [\text{WVs}/\text{m}^2\text{K}]$ - efuzivnost mjerenog materijala.

Uvrsti li se izraz za $R(T) = A \cdot T$ u izraz $V = I \cdot R$, dobivamo $V = I \cdot (A \cdot T)$ i iz toga se izrazi $T = V / I \cdot A$. Tada je moguće izjednačiti lijevu stranu s jednadžbom (41) da bi se iz toga dobio izraz:

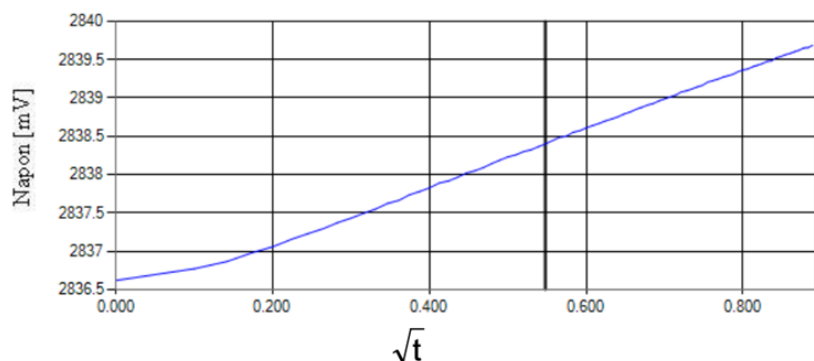
$$\Delta V(t) = \frac{1,1284 \cdot I \cdot A \cdot G \sqrt{t}}{e_1 + e_2} \quad (42)$$

što se može pisati u obliku:

$$\Delta V(t) = m \cdot \sqrt{t} \quad (43)$$

Pri čemu je m nagib pravca koji opisuje promjenu napona u odnosu na korijen vremena (slika 38) i iznosi:

$$m = \frac{1,1284 \cdot I \cdot A \cdot G}{e_1 + e_2} [V / \sqrt{s}] \quad (44)$$



Slika 38. Odnos napona o vremenu

U kratkom vremenskom periodu svi parametri s desne strane dobivene jednadžbe (44) su konstantni pa se efuzivnost uzorka može izračunati iz izraza dobivenog iz prethodnih jednadžbi, kako slijedi:

$$\frac{1}{m} = M \cdot e_2 + C \quad (45)$$

gdje je:

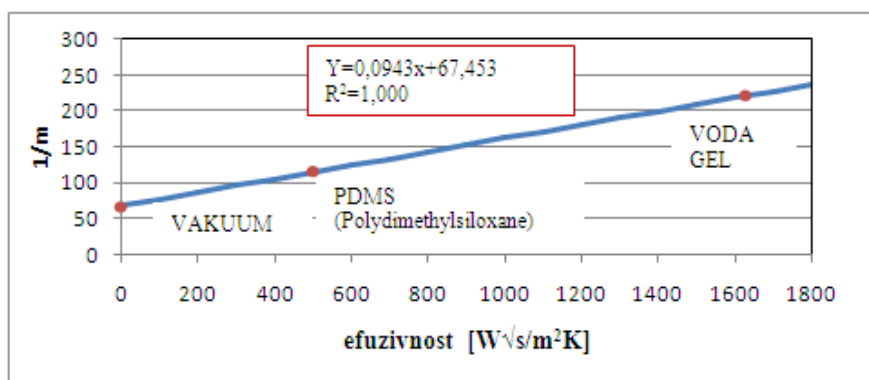
M - nagib kalibracijske krivulje efuzivnosti i jednak je:

$$M = \frac{1}{1,1284 \cdot I \cdot A \cdot G} \quad (46)$$

C - koeficijent senzora koji je jednak:

$$C = \frac{e_1}{1,1284 \cdot I \cdot A \cdot G} \quad (47)$$

Koeficijente M i C daje signal senzora dobiven kad je senzorom mjeren materijal poznate efuzivnosti, odnosno kad je senzor kalibriran. Kalibracijske krivulje su pravci dobiveni mjerenjem efuzivnosti u tri točke, za tri različita materijala, (slika 39).



Slika 39. Odnos 1/m i efuzivnosti

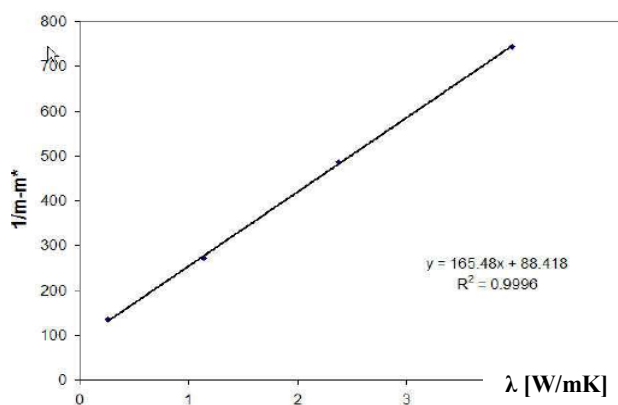
Toplinska provodljivost λ se računa i kalibrira pomoću algoritma koji se označava sa m^* i pritom se koristi iterativni proces za kalibraciju senzora iz poznatog podatka za koeficijent toplinske provodljivosti nekog drugog materijala. Kalibracijski postupak generira vrijednost m^* takvu da vrijedi izraz:

$$\frac{1}{m - m^*} = \alpha \cdot \lambda + z \quad (48)$$

gdje je:

α - nagib pravca,

z - odsječak na osi x (slika 40).

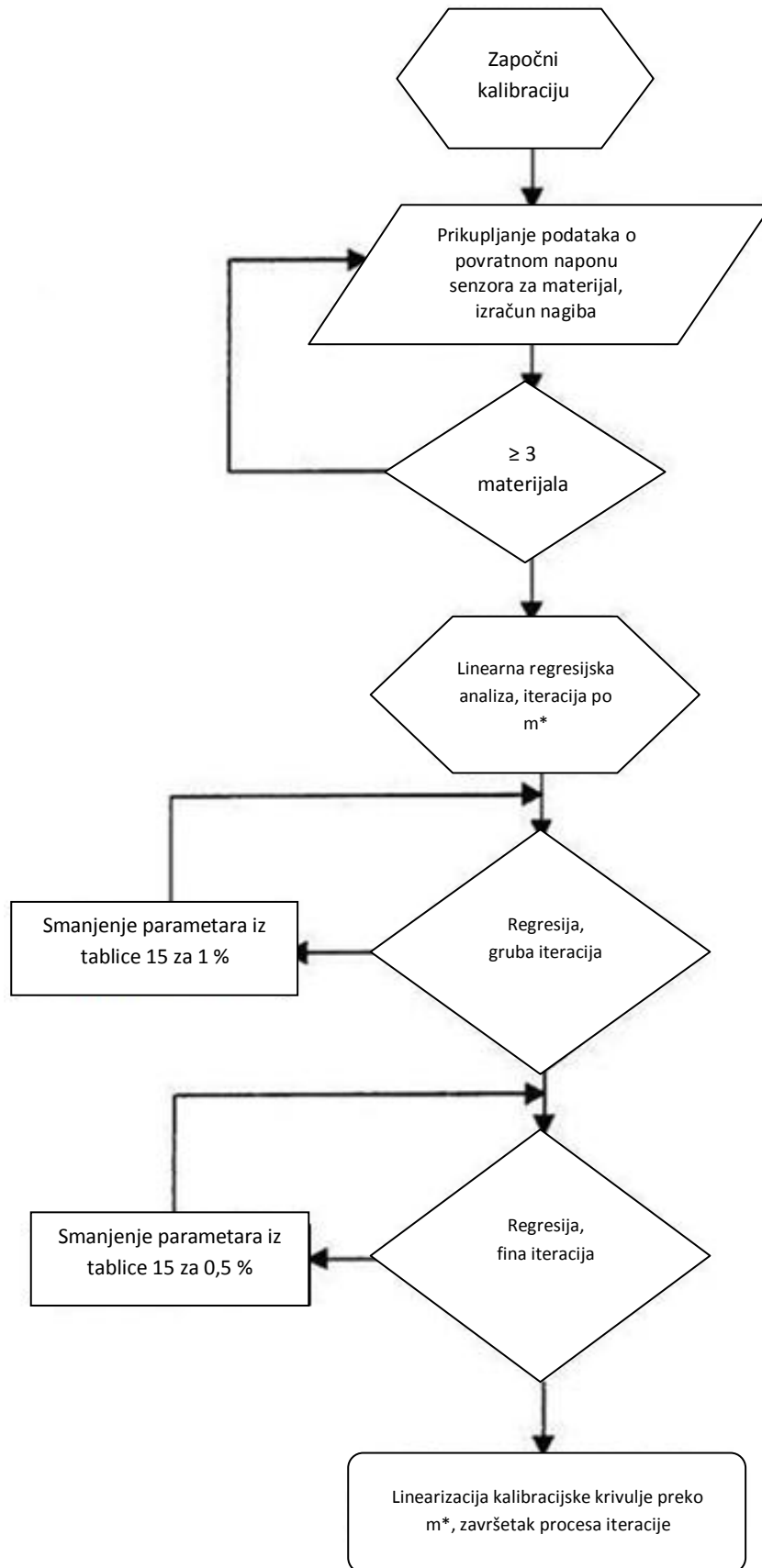


Slika 40. Primjer izgleda kalibracijske krivulje

Iz mjerenja efuzivnosti izračuna se toplinska provodljivost λ . Za izračun su potrebne različite kalibracijske krivulje za materijale koji imaju različita toplinska svojstva. Uređaj "Mathis TCi" i senzor kalibrirani su nakon proizvodnje na grupe materijala sa sličnim toplinskim svojstvima i to za „polimere“, „keramike“ i „pjene“. Parametri kalibracijskih krivulja prikazani su u tablici 15, a shematski prikaz procesa izrade kalibracijskih krivulja na slici 41.

Tablica 15. Parametri kalibracijskih krivulja senzora i uređaja TCi proizvođača Mathis [26]

Kalibracijska metoda	A	R0	C0	C1	C2	Efuzivnost M0	Efuzivnost M1	Efuzivnost M2	Nagib	m^*
Polimeri (efuzivnost)	0.093428	25.74829	43.72	0.158439	-0.000171	0.057758	-	-	-	-
Polimeri (konduktivnost)	0.093428	25.74829	43.72	0.158439	-0.000171	-	-	-	108.6257	0.002689
Keramike (konduktivnost)	0.093428	25.74829	43.72	0.158439	-0.000171	-	-	-	43.52218	0.000821
Keramike (efuzivnost)	0.093428	25.74829	43.72	0.158439	-0.000171	-	0.05309609	1.90E-06	-	-
Pjene (konduktivnost)	0.093428	25.74829	43.72	0.158439	-0.000171	-	-	-	704.0875	0.011648
Pjene (efuzivnost)	0.093428	25.74829	43.72	0.158439	-0.000171	0.037944	-	-	-	-



Slika 41. Proces izrade kalibracijskih krivulja [27]

6. Toplinska provodljivost cementa, vode i cementne paste

Za vrijeme hidratacije cementa i očvršćivanja betona, na terenu ili u pogonu za izradu predgotovljenih elemenata, uvijek postoji rizik pojave pukotina u ranoj fazi što produžuje vrijeme proizvodnje u pogonima ili uzrokuje ubranu degradaciju materijala te kraći životni vijek građevina. Pri upotrebi modela za predviđanje utjecaja razvoja topline hidratacije, neovisno da li se radi o pojednostavljenom jednodimenzionalnom ili potpuno razvijenom trodimenzionalnom toplinskom prijenosu, kritični ulazni podaci su termo-fizikalna svojstva betona (kao funkcija vremena), uključujući i njegovu gustoću, toplinski kapacitet i toplinsku provodljivost.

Stupanj hidratacije je vrlo važan parametar u numeričkim postupcima za određivanje raspodjele temperature u mladom betonu, uključujući njegovu važnost za razvoj mehaničkih svojstava materijala i rizik pojave pukotina u mladom betonu uslijed razvoja topline hidratacije. Uspostavljanje veze između stupnja hidratacije i mehaničkih svojstava rezultiralo je korištenjem stupnja hidratacije kao parametra, koji se koristi u svim modernim numeričkim modelima za predviđanje utjecaja razvoja topline hidratacije [24].

Navedeno predstavlja napredak u razvoju modela predviđanja, no prilikom prijelaza materijala iz svježeg u očvrsnulo stanje, odnosno iz jednog u drugo agregatno stanje mijenjaju se, ne samo mehanička, već i toplinska svojstva čija se promjena u vremenu trenutno u proračunima ne uzima u obzir, već se uzima konstantna vrijednost za očvršli beton. Razlog za primjenu vrijednosti toplinske provodljivosti nije neznanje nego on leži u nemogućnosti mjerenja toplinske provodljivosti betona u svježem stanju. Trenutno raspoložive metode mjerenja apsolutne vrijednosti toplinske provodljivosti materijala temelje se na metodi „vruće ploče“ kod koje mjerenje traje nekoliko dana što je u slučaju svježeg betona predugačak period vremena u kojem se svojstva mogu promijeniti. Uz vremenski period, postoje i praktični problemi ugradnje uzorka u uređaj te kompenzacije za toplinu koja se generira unutar samog uzorka betona tijekom ispitivanja.

Toplinska svojstva betona ovise o omjeru pojedinih sastojaka betonske mješavine, o termo-fizikalnim svojstvima agregata, o svojstvima komponenata u hidratizirajućoj cementnoj pasti (veziva i vode) te svojstvima dodataka. Vrijednosti toplinske provodljivosti pojedinih sastojaka i same mješavine cementne paste bit će raspravljene u daljnjem tekstu, dok su vrijednosti toplinske provodljivosti samog agregata izostavljene iz ovog rada zbog koncentracije na samu cementnu pastu. Toplinska provodljivost agregata ovisi o geološkom sastavu agregata i te su vrijednosti dokumentirane u literaturi za veliki broj tipova agregata.

Potrebnu gustoću agregata, cementa, vode i dodataka je relativno jednostavno izmjeriti, ili je unaprijed poznata, dok su vrijednosti toplinskog kapaciteta i toplinske provodljivosti teže dostupne, a osobito to dolazi do izražaja za cementnu pastu. Toplinsku provodljivost betona moguće je teoretski odrediti prema zakonu mješavine i to prema izrazu:

$$\lambda_{betona} = \frac{W_{cementa} \cdot \lambda_{cementa} + (W_{pijeska} + W_{šljunka}) \cdot \lambda_{agregata} + W_{vode} \cdot \lambda_{vode}}{\rho_{betona}} \quad (49)$$

gdje je:

λ [W/mK] - toplinska provodljivost pojedinog sastojka,

W [kg/m³] – težinski udio pojedinog sastojka u m³ mješavine.

U izrazu 49, problematična je vrijednost toplinske provodljivosti cementa, najprije zbog toga što su dostupne vrijednosti toplinske provodljivosti cementnog praha izrazito drugačije, ovisno o izvoru koji se koristi. Ujedno postoji nedostatak podataka na koju vrstu cementa se te vrijednosti odnose te da li su ispitane na cementu u rastresitom ili zbijenom stanju, odnosno koji je stupanj zbijenosti cementnog praha koji se ispituje, a o stupnju zbijenosti ovisi količina šupljina između zrnaca cementa, odnosno količina zraka, a koji zbog svoje značajno niže vrijednosti toplinske provodljivosti smanjuje toplinsku provodljivost cementnog praha. Nekoliko dostupnih literaturnih vrijednosti toplinske provodljivosti cementa prikazano je u tablici 16.

Tablica 16. Literaturni podaci za vrijednost toplinske provodljivosti cementa

Literatura	Toplinska provodljivost cementa [W/mK]
A.Lanciani,P.Morabito,P.Rossi	0,22
X.Fu	0,52
Morabito	1,23
Bentz	1,55

Kako se gustoća cementa kreće u rasponu od 2.9 do 3.15 kg/m³ niske vrijednosti toplinske provodljivosti cementa tablica 16 [28, 29] su teško ostvarive ukoliko se cement stavi u isti kontekst s materijalima slične gustoće [12] i očito je da se radi o cementnom prahu koji je ispitivan.

Pomoću Mathis TCi uređaja ispitane su četiri vrste cementa u rastresitom i zbijenom stanju kako bi se odredilo koja od literaturnih vrijednosti je najtočnija i da li postoji ovisnost toplinske provodljivosti ovisno o vrsti cementa. Potrebo je naglasiti da senzor nije kalibriran za mjerenje prahova, ali mogu se ocijeniti razlike izmjerenih vrijednosti. Odstupanja su relativno mala i uz daljnja ispitivanja se ne mogu odrediti pravilnosti odstupanja vrijednosti toplinske provodljivosti ispitanih uzoraka ovisno o

vrsti cementa i zbijenosti cementnog praha. Zbog analogije gustoće i toplinske provodljivosti materijala, manja gustoća – manja toplinska provodljivost, zaključeno je da će se najtočniji rezultati toplinske provodljivosti cementa dobiti ukoliko se ispita sam klinker. Za uzorak klinkera portland cementa dobivena je srednja vrijednost toplinske provodljivosti: $\lambda_{\text{klinkera}}=1,785 \text{ W/mK}$, tablica 17.

Tablica 17. Vrijednosti toplinske provodljivosti cementa i klinkera dobivene ispitivanjem Mathis TCi uređajem

Vrsta cementa	Toplinska provodljivost [W/mK]	
	Rastresito	Zbijeno
CEM I 42,5R	-0,735	-0,608
CEM I 52,5N	-0,776	-0,664
CEM II/B-M(S-V) 42,5	-0,773	-0,633
CEM III/B 32,5N SR-LH	-0,791	-0,587
Klinker	1,785	

Na temelju rezultata ispitivanja i vrijednosti iz literaturnih podataka, proizlazi da je točna vrijednost toplinske provodljivosti cementnog praha još uvijek upitna te da ovisi o zbijenosti uzorka koji se ispituje te vjerojatno o vrsti cementa. Potrebno je odrediti toplinsku provodljivost za samo zrno cementa, a ne za cementni prah koji sadrži više ili manje zraka, slično kao što se ne koristi volumenska masa cementa u proračunima nego gustoća cementa.

Pomoću Mathis TCi uređaja, ispitana je i toplinska provodljivost vode, postupkom opisanom u poglavlju 5.1. Za vodu je dobivena vrijednost $\lambda_{\text{vode}}=0,596 \text{ W/mK}$ ($\approx 0,6 \text{ W/mK}$), sa standardnom devijacijom $\sigma=0,01$, što odgovara literaturnim podacima [12].

6.1. Pregled stanja područja ispitivanja toplinske provodljivosti cementne paste

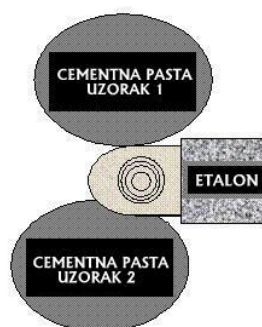
Rezultate mjerenja specifičnog toplinskoga kapaciteta i toplinske provodljivosti i/ili toplinske difuzivnosti za cementnu pastu saželi su de Schutter i Taerwe [24, 32], od tada je objavljeno još nekoliko dodatnih istraživanja [30, 33, 34, 35, 36, 37]. Većina novijih istraživanja usmjerena su na toplinsku provodljivost, a dobivene vrijednosti za svojstva hidratizirane cementne paste još uvijek pokazuju znatno raspršenje rezultata, kao što je prikazano u tablici 18.

Tablica 18. Literaturne vrijednosti toplinske provodljivosti hidratizirajuće cementne paste [31]

Metoda	Podaci o pasti	λ [W/(mK)]
Nestacionarna metoda (toplinska difuzivnost)	$v/c = 0,5$ $T = 30^\circ\text{C}$ Brzo očvršćivanje	0,88 (rana) 0,78 (kasna)
Metoda nestacionarne sonde	$v/c = 0,4$ $T = 20^\circ\text{C}$ Cement - tip V	Svježa – 1,16 Očvrsnula – 0,77
Metoda vrućeg diska (TPS)	Gustoća = 2100 kg/m ³	2,85
Metoda laserske impulsne difuzivnosti	Gustoća = 2010 kg/m ³ $v/c = 0,35$, 28 dana	0,53
Metoda dvostruke vruće žice	$v/c = 0,348$ Cement - tip I	Svježa - 1,00 28 dana – 1,07
Dva linearna, paralelna senzora	$v/c = 0,4$ 24 sata	1,013

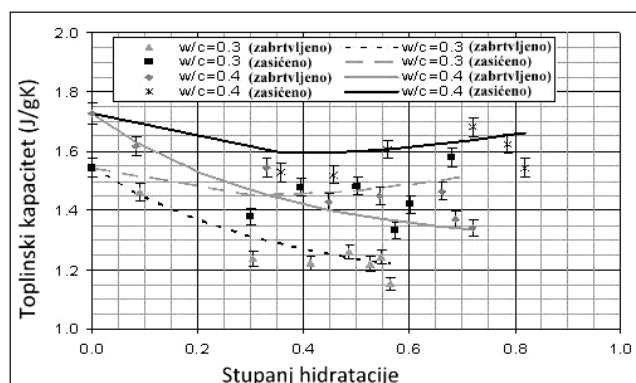
Metoda vrućeg diska, korištena je u Bentzovom istraživanju [31], za mjerenje toplinskog kapaciteta i toplinske provodljivosti hidratizirajuće cementne paste u svježem stanju do starosti od 28 dana pri temperaturi od 20 °C. Parametri koji su istraživani su: vodocementni omjer ($v/c = 0,3$ ili $v/c = 0,4$) i uvjeti njegovanja. Razvijeni su analitički izrazi za procjenu toplinskog kapaciteta kao funkcija stupnja hidratacije.

Izmjerene vrijednosti toplinske provodljivosti svježe cementne paste i poznata vrijednost toplinske provodljivosti vode, koriste se za procjenu toplinske provodljivosti cementa. Pripremljeni su uzorci vodocementnog omjera $v/c=0,3$ i $v/c=0,4$. Svojstva cementne paste ispitivana su pri starosti od 8 sati i 1, 2, 3, 8, 15 i 28 dana. Osnovna eksperimentalna konfiguracija za mjerenje toplinskih svojstava cementne paste primjenom uređaja "The Hot Disc Thermal Constant Analyzer" prikazana je na slici 42 [31].



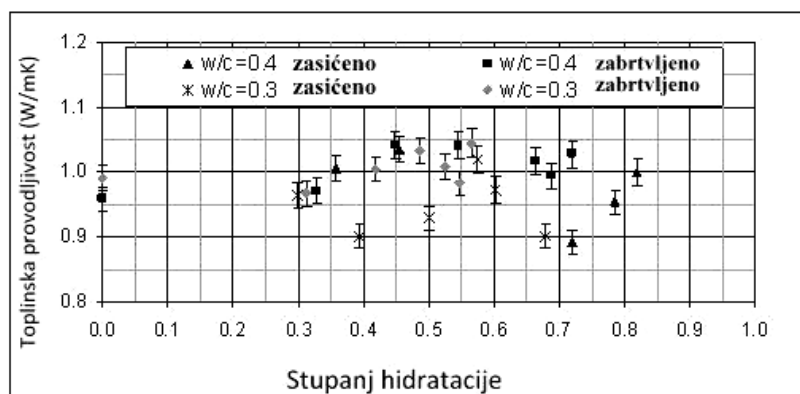
Slika 42. Shema eksperimentalne konfiguracije za mjerenje toplinskih svojstava para uzoraka cementne paste (dvostrukog) [31]

Rezultati ispitivanja promjene specifičnog toplinskog kapaciteta i toplinske provodljivosti cementne paste dani su na slikama 43 i 44.



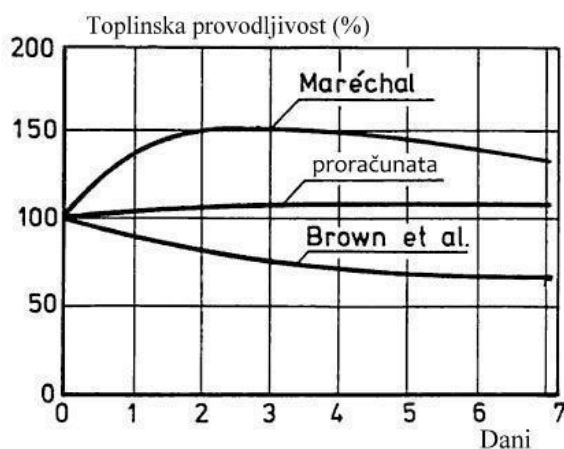
Slika 43. Izmjereni toplinski kapaciteti hidratizirajuće cementne paste, kao funkcija stupnja hidratacije za očvršćivanje u zasićenim i zabrtvljenim uvjetima [31]

Bentz dolazi do zaključka da se toplinski kapacitet u ranoj fazi hidratacije cementne paste znatno smanjuje zato što se voda u porama kemijski i fizički veže u hidratacijske produkte (gel). Slično se može zaključiti za vodu, koja ima neuobičajeno visoki toplinski kapacitet zbog energije koja se troši prilikom savijanja i lomljenja kemijskih veza među molekulama. Moguće je da će se manji lomovi i savijanja dogoditi u "krućoj" vodi, što bi dovelo do nižeg toplinskog kapaciteta. Toplinski kapacitet leda (vode u krutom agregatnom stanju) je polovica vrijednosti toplinskog kapaciteta tekuće vode, što potvrđuje pretpostavku da molekule vode postaju manje pokretne za vrijeme hidratacije cementa i zbog toga se toplinski kapacitet cementne paste smanjuje [31, 38]. Rezultati mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste prikazani su na slici 44, s time da je prihvaćena vrijednost toplinske provodljivosti od 1,00 W/mK za oba vodocementna omjera i uvjeta njegovanja. Zaključeno je da hidratacija ima mali utjecaj na izmjerene vrijednosti toplinske provodljivosti cementne paste. Ocjenjeno je također da se rezultati slažu s vrijednostima prikazanim u tablici 18.



Slika 44. Izmjerene vrijednosti toplinske provodljivosti cementne paste kao funkcije stupnja hidratacije [31]

Na slici 45 prikazani su rezultati istraživanja promjene toplinske provodljivosti za beton do starosti od 7 dana prema različitim autorima.



Slika 45. Promjena toplinske provodljivosti betona u ovisnosti o vremenu [24]

Marechal et.al [39] je došao do zaključka da se toplinska provodljivost cementne paste poveća do 50% u prva četiri dana starosti betona, s druge strane Brown i Hundt [24] su primijetili da se toplinska provodljivost betona smanjuje za 20 do 30%. Analitička procjena transformacije cementa i vode u gel, provedena na osnovi modela za porozne materijale nije otkrila značajniji pad toplinske provodljivosti betona [40], te se podudara s istraživanjima Morabita[30].

7. Eksperimentalno mjerenje toplinske provodljivosti cementne paste primjenom metode vrućeg diska, "Mathis TCi" uređajem

7.1. Diskretno mjerenje toplinske provodljivosti cementne paste

7.1.1. Postupak diskretnog mjerenja toplinske provodljivosti

Pomoću "Mathis TCi" uređaja, metodom vrućeg diska, ispitana je toplinska provodljivost hidratizirajuće cementne paste u starosti od 8 sati i 1, 3 i 7 dana pri temperaturi od 22°C na zabrtvljenim i zasićenim uzorcima. Pripremljeni su uzorci cementne paste od dvije vrste cementa: CEM I 42,5 R i CEM III/B 32,5 N SR-LH te je ispitana njihova standardna konzistencija. Toplinska provodljivost ispitivana je na uzorcima vodocementnih omjera, dobivenih za standardnu konzistenciju $v/c=0,262$ (za CEM I 42,5 R) i $v/c=0,286$ (za CEM III/B 32,5 N SR-LH) te v/c 0.3, 0.4, 0.5 i 0.6. Voda i cement miješani su prema normi HRN EN 196-3. Nakon miješanja uzorci cementne paste stavljeni su u standardni Vicatov kalup postavljen na stakalcu. Uzorci su izvagani i ispitani u svježem stanju. Za razliku od zasićenih uzoraka, zabrtvljeni uzorci obavijeni su polietilenom male gustoće; svi uzorci njegovani su u vlažnoj komori. Zabrtvljeni uzorci izvađeni su iz polietilenske folije prije doticaja sa senzorom za ispitivanje. Svim uzorcima određena je masa prije ispitivanja provedenih u laboratoriju. Ispitivanje hidratizirajuće cementne paste provedeno je s one strane uzorka koja je bila prislonjena na staklo, na taj način je osigurana ravna i glatka površina uzorka koja omogućuje dobar kontakt sa senzorom za ispitivanje. Kao kontaktno sredstvo korištena je voda, budući da ima relativno visoku toplinsku provodljivost ($\approx 0,6 \text{ W/mK}$) te malu viskoznost, lako se nanosi i čisti sa uzorka. Ispitivanja svježe cementne paste provedena su bez upotrebe kontaktnog sredstva, budući da sama cementna pasta sadrži vodu, voda kao kontaktno sredstvo upotrijebljena je kada je cementna pasta prešla u čvrsto agregatno stanje (ispitivanja nakon 8 sati i kasnije).

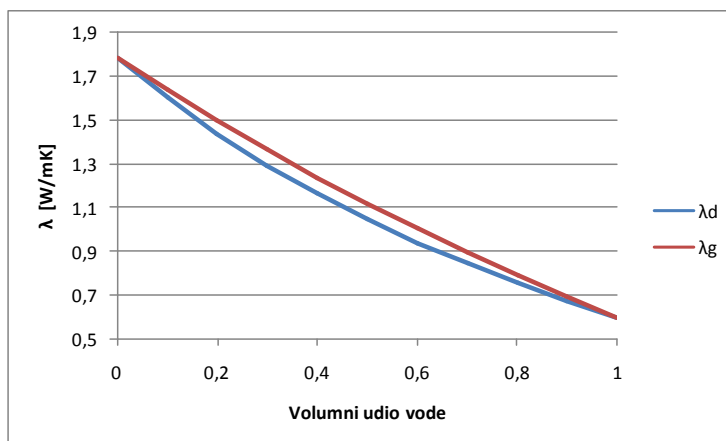
7.1.2. Rezultati dobiveni diskretnim mjerenjem toplinske provodljivosti cementne paste

Svi rezultati dobiveni diskretnim mjerenjem toplinske provodljivosti cementne paste dani su u prilogu 1 i 2. Procjena toplinske provodljivosti cementne paste određena je na temelju izmjerenih vrijednosti za toplinsku provodljivost vode i cementnog praha (poglavlje 6.) primjenom Hashin-Shtrinkmanovih (H-S) veza za toplinsku provodljivost dviju faza (cementne čestice u vodi) materijala. Za $\lambda_{\text{cementa}} \geq \lambda_{\text{vode}}$, H-S donja (λ_d) i gornja (λ_g) veza za toplinsku provodljivost dvo-faznog kompozita, s volumnim udjelom vode (x_1) i cementnog praha ($x_2=1-x_1$) vrijede izrazi (50 i 51):

$$\lambda_d = \lambda_{\text{vode}} + \frac{x_2}{\frac{1}{\lambda_{\text{cementa}} - \lambda_{\text{vode}}} + \frac{x_1}{3\lambda_{\text{vode}}}} \quad (50)$$

$$\lambda_g = \lambda_{\text{cementa}} + \frac{x_1}{\frac{1}{\lambda_{\text{vode}} - \lambda_{\text{cementa}}} + \frac{x_2}{3\lambda_{\text{cementa}}}} \quad (51)$$

U proračunu su korištene vrijednosti $\lambda_{\text{vode}} = 0,6 \text{ W/mK}$ i $\lambda_{\text{cementa}} = 1,785 \text{ W/mK}$. Za procjenu toplinske provodljivosti kao funkcije stupnja hidratacije, izvedene su krivulje iz kojih se može očitati toplinska provodljivost svježe cementne paste u ovisnosti o početnom volumnom udjelu vode (slika 46).



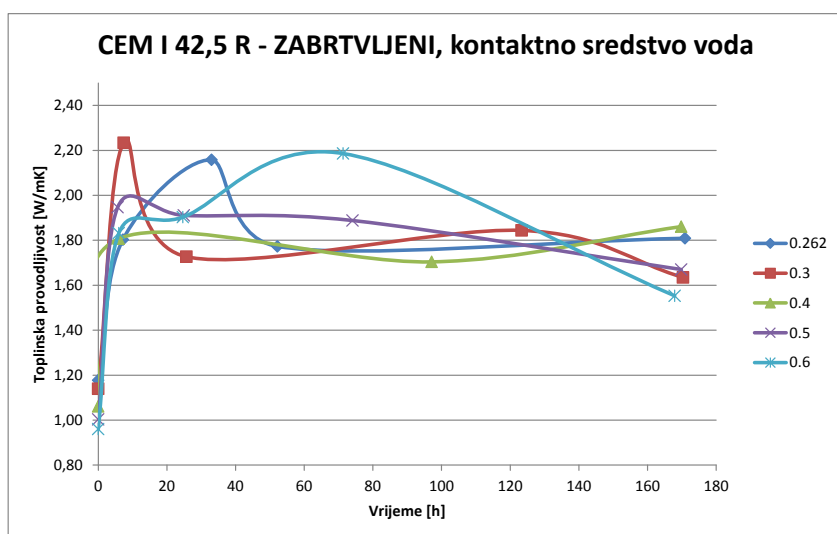
Slika 46. Mjerene toplinske provodljivosti svježe cementne paste u ovisnosti o početnom volumnom udjelu vode

Iz dobivene krivulje, očitane su vrijednosti toplinske provodljivosti svježe cementne paste za ispitane uzorke (tablica 19).

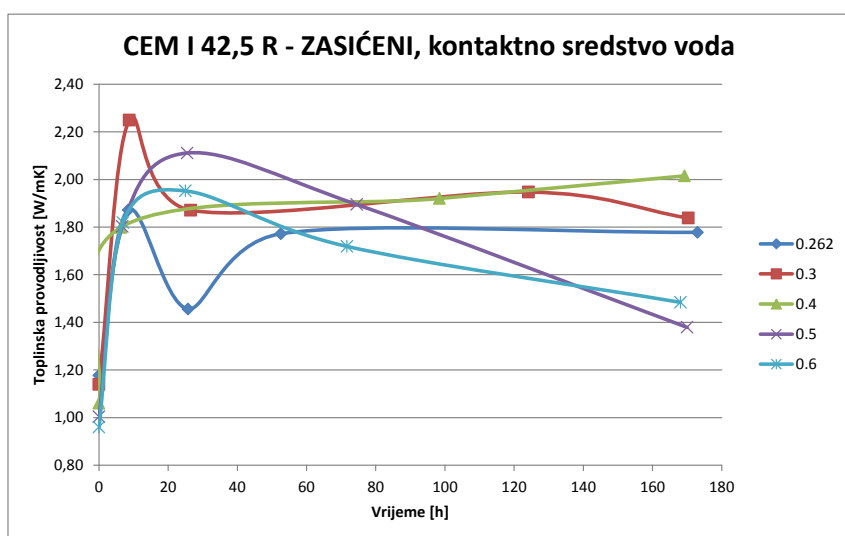
Tablica 19. Očitane vrijednosti toplinske provodljivosti svježe cementne paste

Vodocementni omjer	Volumni udio vode	$\lambda_{\text{svježe cementne paste}}$ [W/mK]
0,262	0,419	1,178
0,286	0,440	1,152
0,3	0,451	1,139
0,4	0,519	1,061
0,5	0,571	1,003
0,6	0,612	0,959

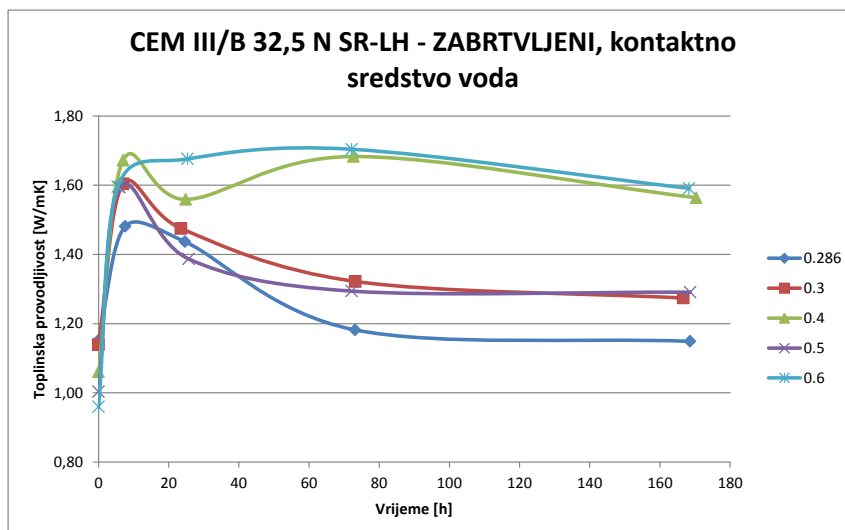
Ove vrijednosti su služile za kalibraciju senzora za mješavinu cementne paste u svježem stanju. Rezultati ispitivanja toplinske provodljivosti za pojedinu mješavinu cementne paste prikazane su na grafovima (slika 47-50).



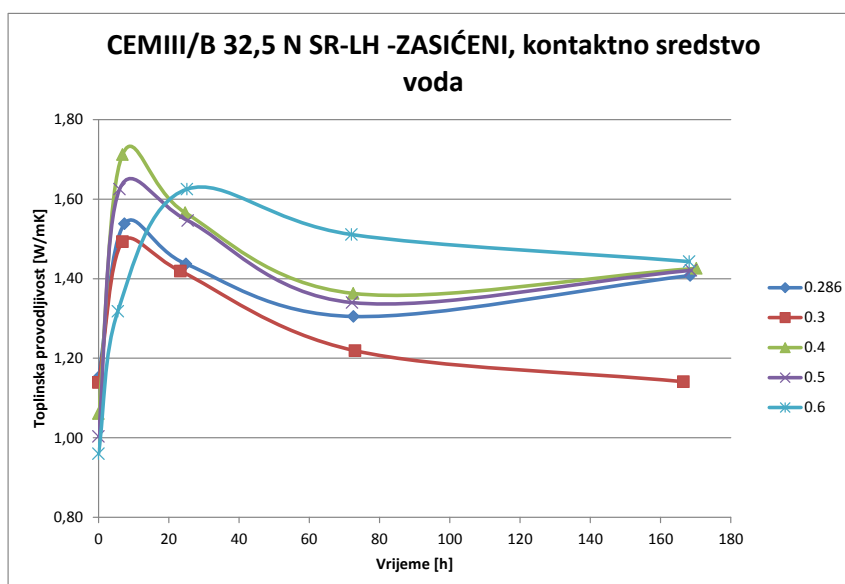
Slika 47. Grafički prikaz rezultata ispitivanja zabrtvljenih uzorka cementne paste CEM I 42,5 R , različitih v/c omjera, s vodom kao kontaktnim sredstvom



Slika 48. Grafički prikaz rezultata ispitivanja zasićenih uzorka cementne paste CEM I 42,5 R , različitih v/c omjera, s vodom kao kontaktnim sredstvom



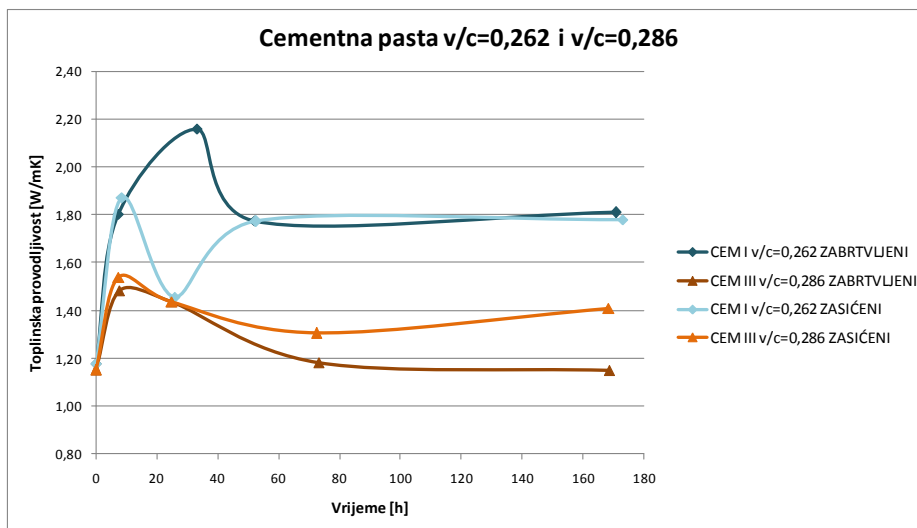
Slika 49. Grafički prikaz rezultata ispitivanja zabrtvljenih uzorka cementne paste CEM III, različitih v/c omjera, s vodom kao kontaktnim sredstvom



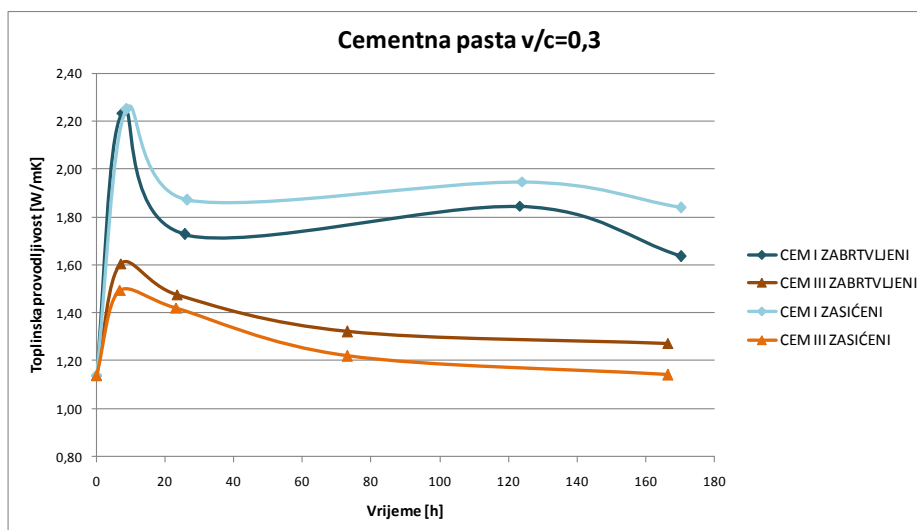
Slika 50. Grafički prikaz rezultata ispitivanja zasićenih uzorka cementne paste CEM III, različitih v/c omjera, s vodom kao kontaktnim sredstvom

7.1.3. Analiza rezultata diskretnih ispitivanja toplinske provodljivosti cementne paste

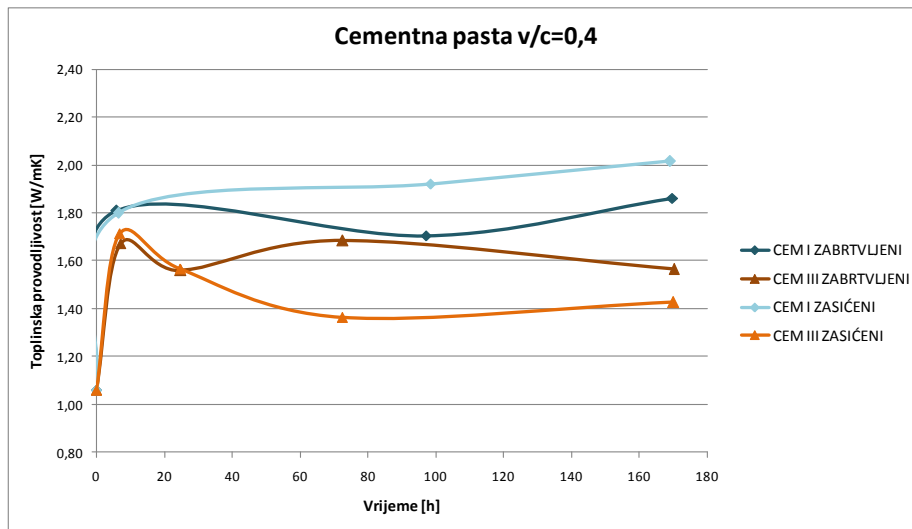
Za sve cementne paste, pripremljene od CEM I 42,5 R i CEM III/B 32,5 N SR-LH, uočen je nagli porast toplinske provodljivosti u starosti do 8 sati, nakon kojeg dolazi do smanjenja sve dok toplinska provodljivost ne dostigne konstantnu vrijednost (slika 51-55).



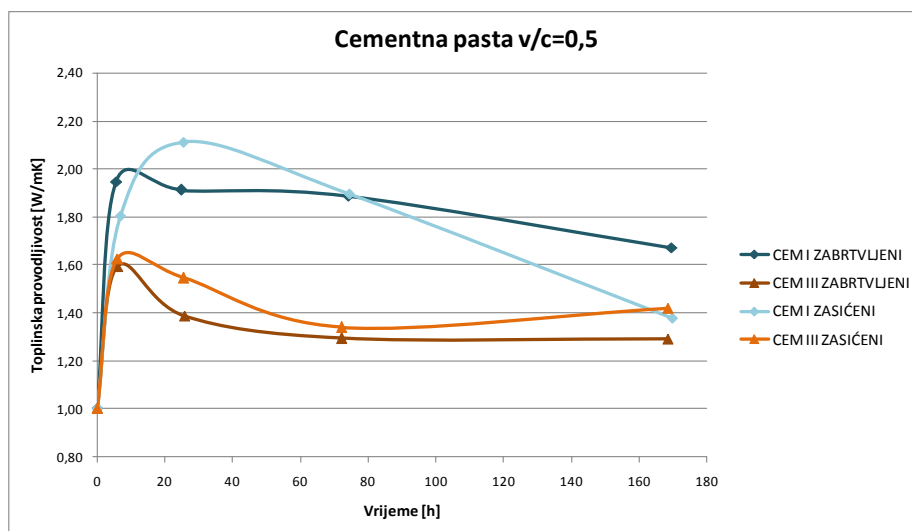
Slika 51. Grafički prikaz toplinskih provodljivosti zabrtvljenih i zasićenih uzoraka cementne paste CEM I 42,5 R i CEM III/B 32,5 N SR-LH, vodocementnog omjera 0,262 i 0,286



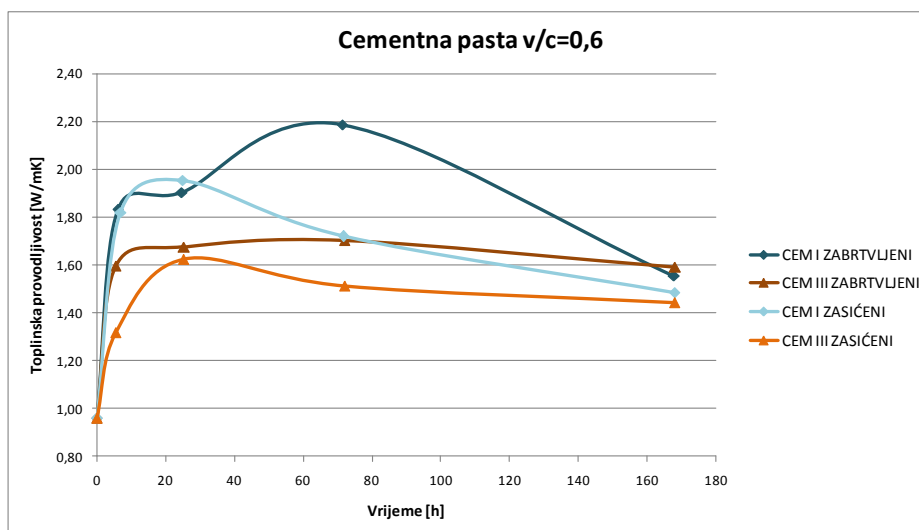
Slika 52. Grafički prikaz toplinskih provodljivosti zabrtvljenih i zasićenih uzoraka cementne paste CEM I 42,5 R i CEM III/B 32,5 N SR-LH, vodocementnog omjera 0,3



Slika 53. Grafički prikaz toplinskih provodljivosti zabrtvljenih i zasićenih uzoraka cementne paste CEM I 42,5 R i CEM III/B 32,5 N SR-LH, vodocementnog omjera 0,4



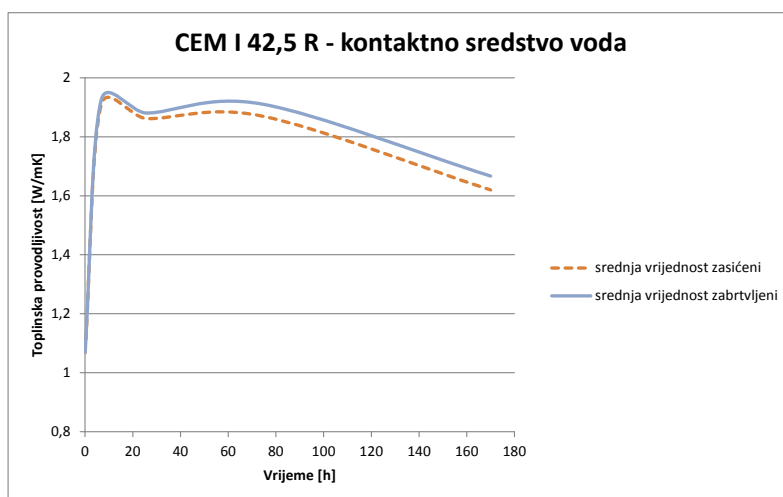
Slika 54. Grafički prikaz toplinskih provodljivosti zabrtvljenih i zasićenih uzoraka cementne paste CEM I 42,5 R i CEM III/B 32,5 N SR-LH, vodocementnog omjera 0,5



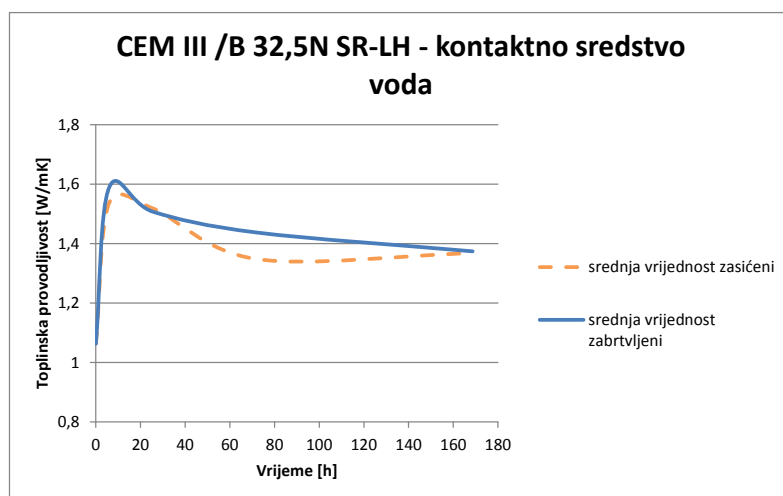
Slika 55. Grafički prikaz toplinskih provodljivosti zabrtvljenih i zasićenih uzoraka cementne paste CEM I 42,5 R i CEM III/B 32,5 N SR-LH, vodocementnog omjera 0,6

CEM I 42,5 R karakterizira vrlo visoka rana i konačna čvrstoća, kratak period početka vezivanja te znatan razvoj topline hidratacije, dok CEM III/B 32,5 N SR-LH ima nisku toplinu hidratacije te reduciranu tendenciju skupljanja i nastanka pukotina te duži početak vezivanja. Vidljivo je da je početni porast toplinske provodljivosti manji kod uzoraka cementne paste s CEM III/B 32,5 N SR-LH, kao posljedica velikog udjela zgure u sastavu cementa koja bi mogla utjecati na početni porast toplinske provodljivosti te na manju konačnu vrijednost toplinske provodljivosti očvrslje cementne paste. Iz rezultata ispitivanja vidljivo je da za vrijeme hidratacije cementne paste, dok se volumni udio krute tvari (komponenta s najvećom vrijednosti toplinske provodljivosti) povećava te volumni udio slobodne vode smanjuje, dolazi do očekivanog povećanja toplinske provodljivosti. Kasnije, tijekom hidratacije cementne paste, dolazi do smanjenja volumnog udjela cementa koji nije izreagirao i slobodne vode dok se udio hidratacijskih produkata povećava. Do toga dolazi uslijed skupljanja cementne paste te zbog nastanka poroznosti unutar očvršćavajuće paste, ispunjene zrakom i vodenom parom u zabrtvljenim uvjetima. Na uzorcima cementne paste koji su njegovani u vlažnoj komori pri sobnoj temperaturi u zasićenim uvjetima, izmjerena je veća toplinska provodljivost za vodocementne omjere do 0,4 u usporedbi s zabrtvljenim uzorcima. Razlog za veću vrijednost toplinske provodljivosti je veća vlažnost zasićenih uzoraka, pri većim vodocementnim omjerima utjecaj vlažnosti nije toliko uočljiv zbog veće količine vode u sastavu same cementne paste. Dok zabrtvljeni uzorci potroše vodu u procesu hidratacije, a budući da su obavijeni polietilenom male gustoće ne mogu upiti vodu iz okoline. Ispitivanjem zabrtvljenih uzoraka cementne paste CEM I 42,5 R s vodocementnim omjerom 0,3 dobiven je najveći porast i pad vrijednosti toplinske provodljivosti, dok su ispitivanja uzoraka sa vodocementnim omjerom 0,4 pokazala najmanja odstupanja te je dobivena najniža vrijednost toplinske provodljivosti. Najniža vrijednost toplinske provodljivosti na zabrtvljenim uzorcima od CEM I 42,5 R izmjerena je kod cementne paste s vodocementnim omjerom

0,6. Kod zasićenih uzoraka cementne paste od CEM I 42,5 R, najniža vrijednost toplinske provodljivosti dobivena je ispitivanjem uzoraka vodocementnog omjera 0,6 , a najviša kod uzoraka vodocementnog omjera 0,4 koji pokazuju ponovno najmanja odstupanja i najpravičnije ponašanje tokom ispitivanja. Najveći porast i pad vrijednosti toplinske provodljivosti dobiven je ispitivanjem zasićenih uzoraka cementne paste CEM I 42,5 R i vodocementnog omjera 0,3. Kod zasićenih uzoraka CEM I 42,5 R vodocementnog omjera 0,5 porast vrijednosti toplinske provodljivosti trajao je do 20 sati nakon što je cementna pasta zamiješana, nakon porasta uslijedio je pad vrijednosti. Ispitivanjem zabrtvljenih i zasićenih uzoraka cementne paste CEM III/B 32,5 N SR-LH, najveće vrijednosti toplinske provodljivosti dobivene su za uzorke s vodocementnim omjerom 0,6 i 0,4; dok su najniže vrijednosti kod zabrtvljenih uzoraka izmjerene pri vodocementnom omjeru 0,286, a kod zasićenih uzoraka pri vodocementnom omjeru 0,3. Srednja vrijednost toplinske provodljivosti cementne paste prikazana je na slikama 56 i 57.



Slika 56. Grafički prikaz srednjih vrijednosti toplinske provodljivosti zasićenih i zabrtvljenih uzoraka cementne paste CEM I 42,5 R



Slika 57. Grafički prikaz srednjih vrijednosti toplinske provodljivosti zasićenih i zabrtvljenih uzoraka cementne paste CEM III/B 32,5 N SR-LH

Iz prezentiranih rezultata ispitivanja zasad se ne mogu uspostaviti direktne ovisnosti između toplinske provodljivosti i vodocementnog omjera iako se mogu uočiti naznake da se s povećanjem vodocementnog omjera povećava toplinska provodljivost cementne paste. Globalno se može zaključiti da su vrijednosti toplinske provodljivosti za cementnu pastu izrađenu od CEM I 42,5 R više nego onu izrađenu od CEM III/B 32,5 N SR-LH, slike 56 i 57. Isto tako može se zaključiti da su uzorci koji su čuvani omotani u polietilensku foliju više toplinske provodljivosti od onih koji su čuvani na vlazi od 95 %.

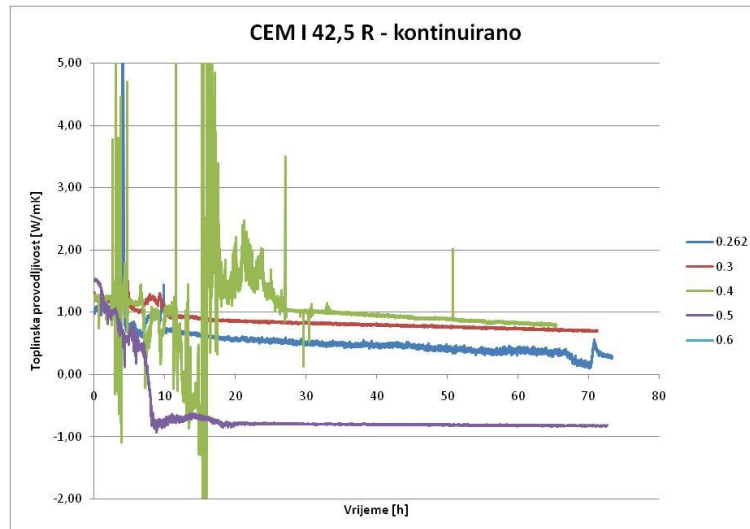
7.2. Kontinuirano mjerenje toplinske provodljivosti cementne paste

7.2.1. Postupak kontinuiranog ispitivanja hidratizirajuće cementne paste

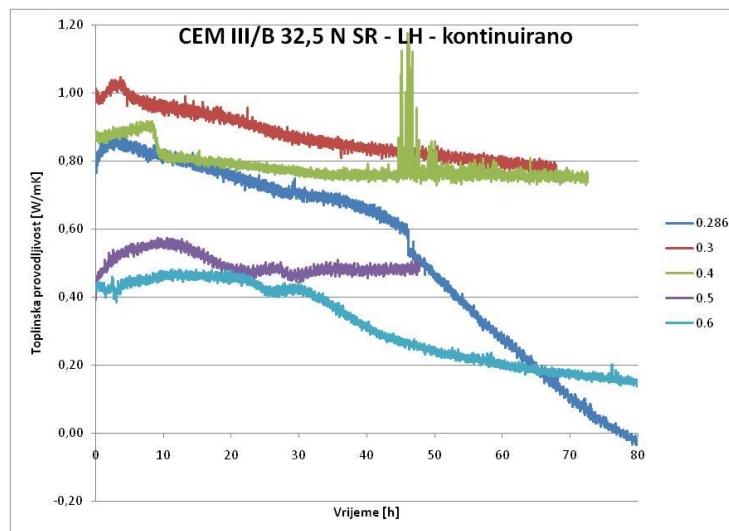
Metodom vrućeg diska, kontinuirano je ispitana promjena vrijednosti toplinske provodljivosti hidratizirajuće cementne paste u svježem stanju i za vrijeme trajanja hidratacije od tri dana pri temperaturi okoliša od 22 °C i 34% vlažnosti zraka. Pripremljeni su uzorci od cemenata CEM I 42,5 R i CEM III/B 32,5 N SR-LH te vodocementnih omjera navedenih u poglavlju 7.1.1. Voda i cement miješani su prema normi HRN EN 196-3. Nakon miješanja, uzorci cementne paste stavljeni su u kalup i obavijeni polietilenom male gustoće u svrhu zaštite senzora od svježe cementne paste čime se omogućilo kontinuirano mjerenje toplinske provodljivosti cementne paste. Uzorci cementne paste su pripremljeni vibriranjem da se uklone mjehurići zraka u samoj cementnoj pasti te u kontaktu između cementne paste u polietilenskoj foliji i senzora. Mjerenja su se obavljala u laboratoriju na temperaturi od 22 °C gdje su očvršćivali.

7.2.2. Rezultati dobiveni kontinuiranim ispitivanjem hidratizirajuće cementne paste

Izmjerene vrijednosti, dobivene kontinuiranim ispitivanjem toplinske provodljivosti za pojedinu mješavinu cementne paste, prikazane su na grafovima (slika 58 i 59).



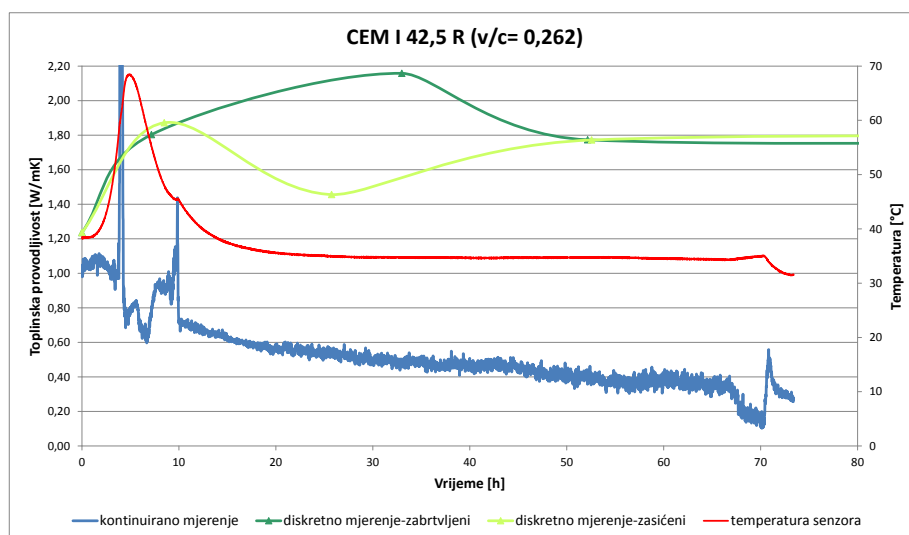
Slika 58. Grafički prikaz rezultata kontinuiranog ispitivanja uzorka cementne paste CEM I 42,5 R, različitih v/c omjera



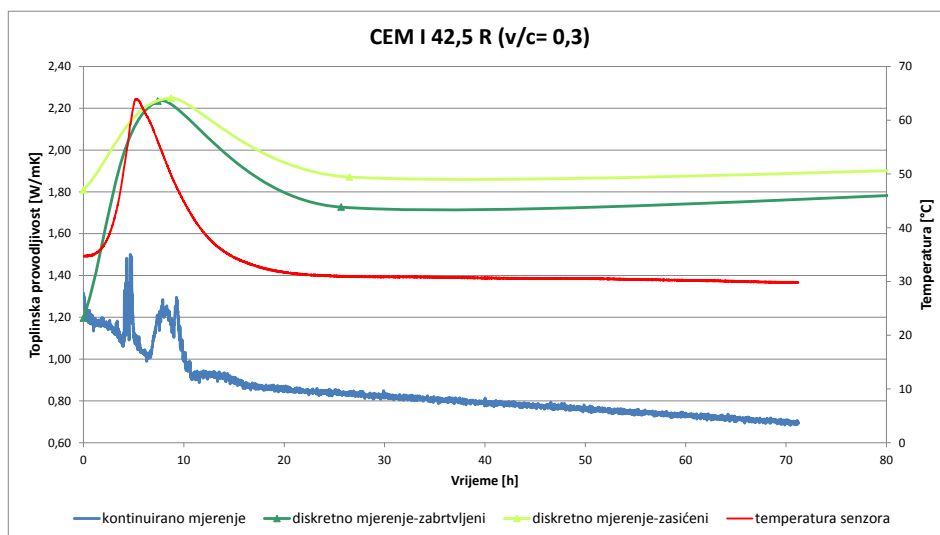
Slika 59. Grafički prikaz rezultata kontinuiranog ispitivanja uzorka cementne paste CEM III, različitih v/c omjera

7.2.3. Analiza rezultata dobivenih kontinuiranim ispitivanjem toplinske provodljivosti cementne paste

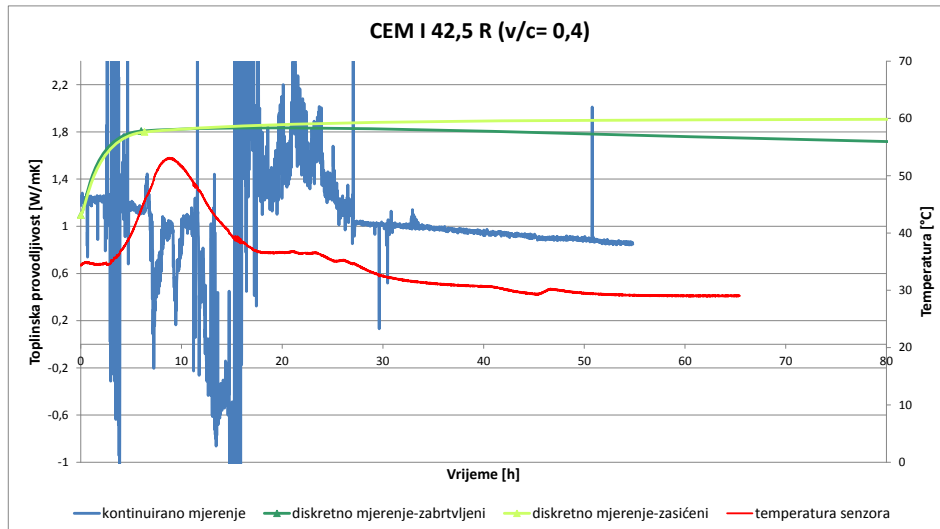
Prilikom kontinuiranog ispitivanja cementne paste uočena je nagla promjena vrijednosti toplinske provodljivosti, koja je osobito naglašena kod ispitivanja paste pripremljene od CEM I 42,5 R (slika 60-64). Do naglih promjena dolazi kod starosti cementne paste od 5 do 15 sati, a zatim u starosti od oko 20 sati dostignu konstantnu vrijednost.



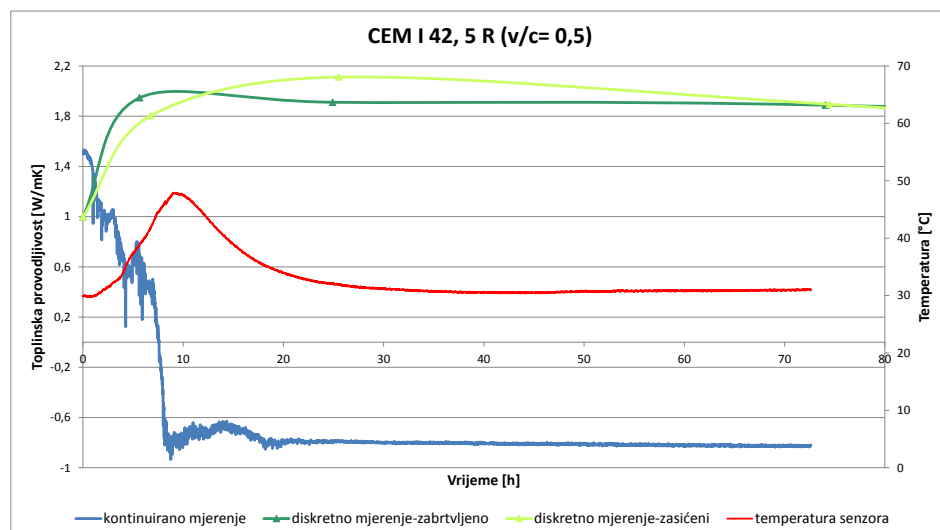
Slika 60. Grafički prikaz mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste od CEM I 42,5 R i vodocementnog omjera $v/c=0,262$



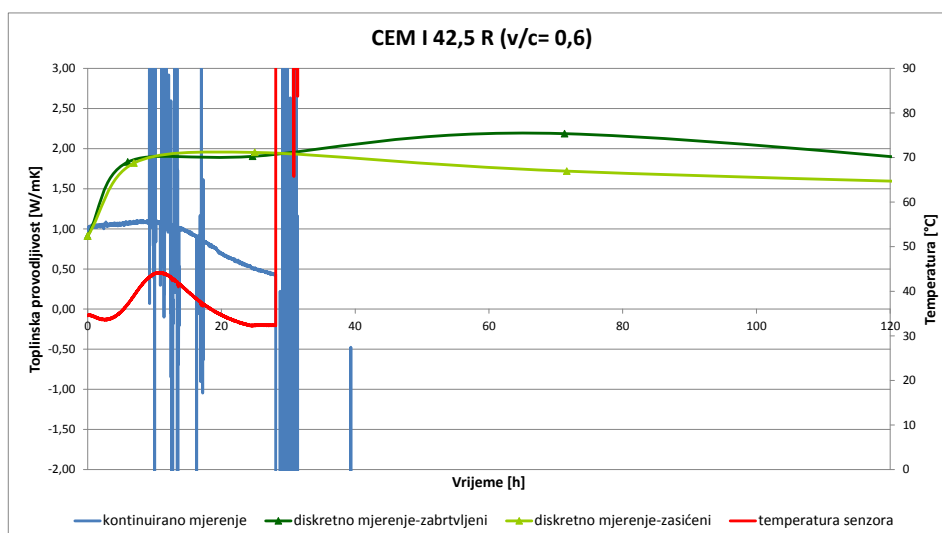
Slika 61. Grafički prikaz mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste od CEM I 42,5 R i vodocementnog omjera $v/c=0,3$



Slika 62. Grafički prikaz mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste od CEM I 42,5 R i vodocementnog omjera $v/c=0,4$



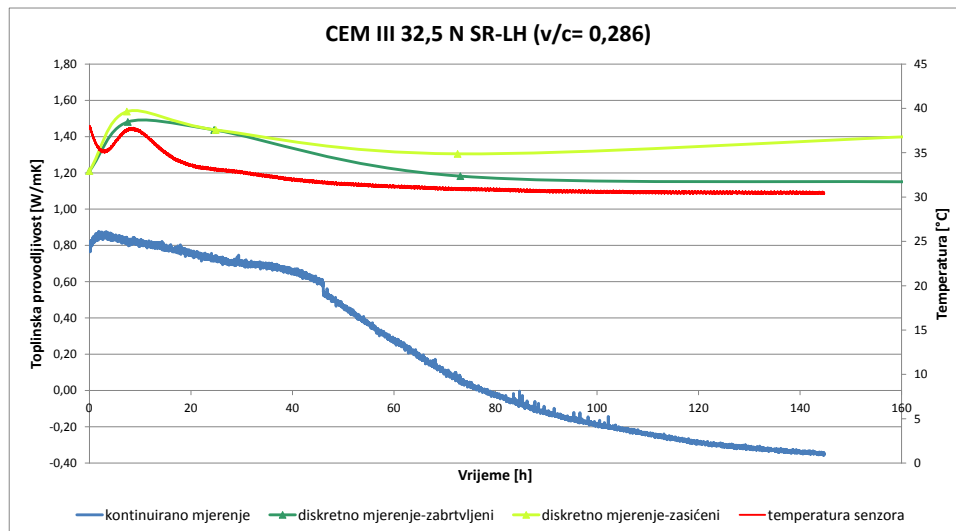
Slika 63. Grafički prikaz mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste od CEM I 42,5 R i vodocementnog omjera $v/c=0,5$



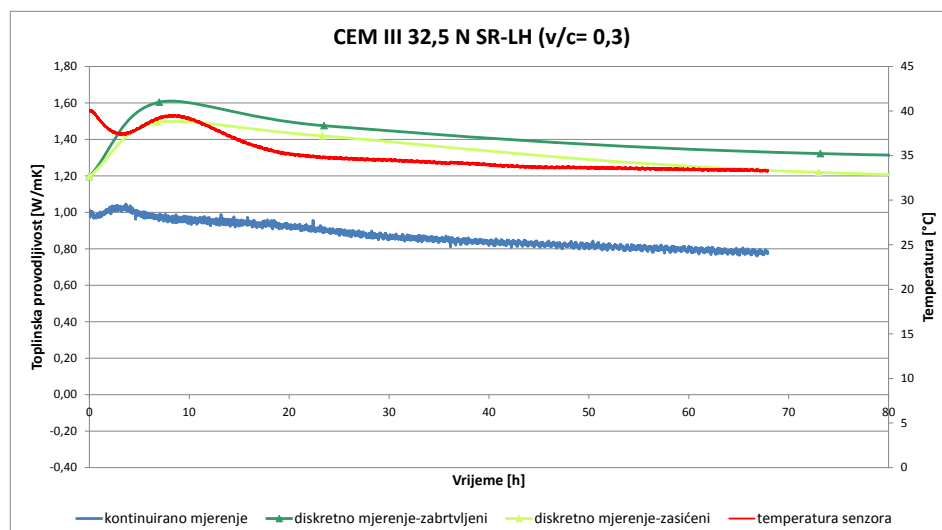
Slika 64. Grafički prikaz mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste od CEM I 42,5 R i vodocementnog omjera $v/c=0,6$

Trenutno nije moguće odrediti razloge za pojavu naglih nepravilnosti i promjena toplinske provodljivosti cementne paste pripremljene od CEM I 42,5 R koje se javljaju unutar prvog dana nakon što je pasta zamiješana. Ispitivanjem cementne paste od CEM I 42,5 R s vodocementnim omjerom 0,4 i 0,6 dobiveni su najveći skokovi, ali se sličan problem javlja za sve uzorke izrađene od CEM I. Bitno je napomenuti da je prilikom ispitivanja cementne paste CEM I 42,5 R s $v/c=0,6$ došlo do kvara senzora nakon 1,3 dana. Kod ispitivanja cementne paste od CEM I 42,5 R i $v/c=0,5$, vrijednost toplinske provodljivosti naglo pada u starosti od 8 sati, i ujedno je dobivena najniža vrijednost toplinske provodljivosti za CEM I 42,5 R. Dok ispitivanja pasta vodocementnih omjera 0,2 i 0,3 pokazuju najpravičnije ponašanje, uz početni porast nakon kojeg slijedi pad vrijednosti toplinske provodljivosti. Vrijednosti toplinske provodljivosti paste od CEM I 42,5 R, najveće su za pastu s vodocementnim omjerom 0,3.

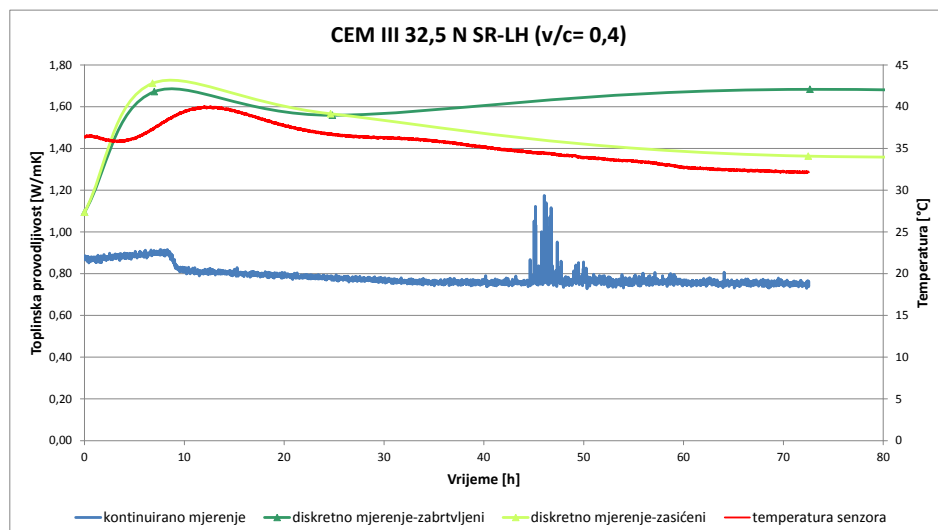
Prilikom kontinuiranog ispitivanja toplinske provodljivosti paste pripremljene od CEM III/B 32,5 N SR-LH, dobiveni su rezultati koji pokazuju manje početne nepravilnosti vrijednosti toplinske provodljivosti te pravilniji pad i postizanje konstantne vrijednosti u starosti nakon 20 sati od vremena kada je pasta zamiješana (slika 65-69).



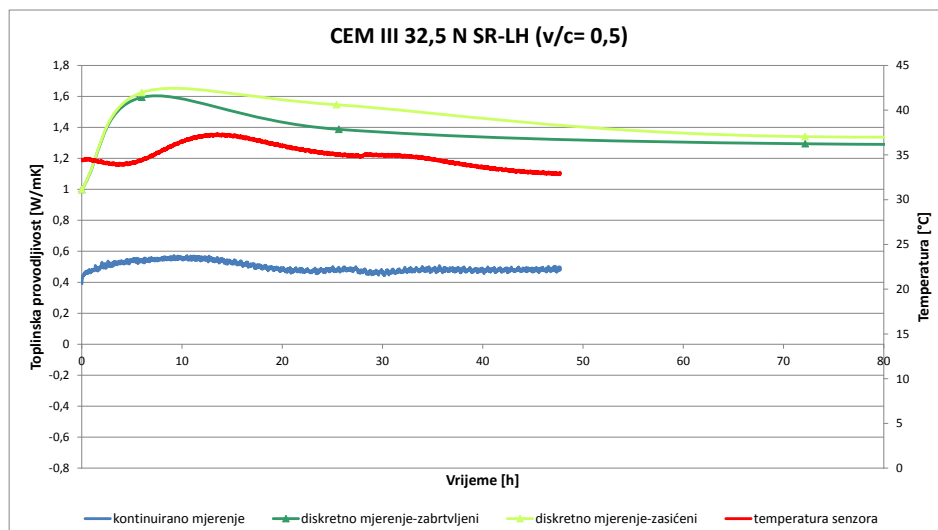
Slika 65. Grafički prikaz mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste od CEM III/B 32,5 N SR-LH i vodocementnog omjera $v/c=0,286$



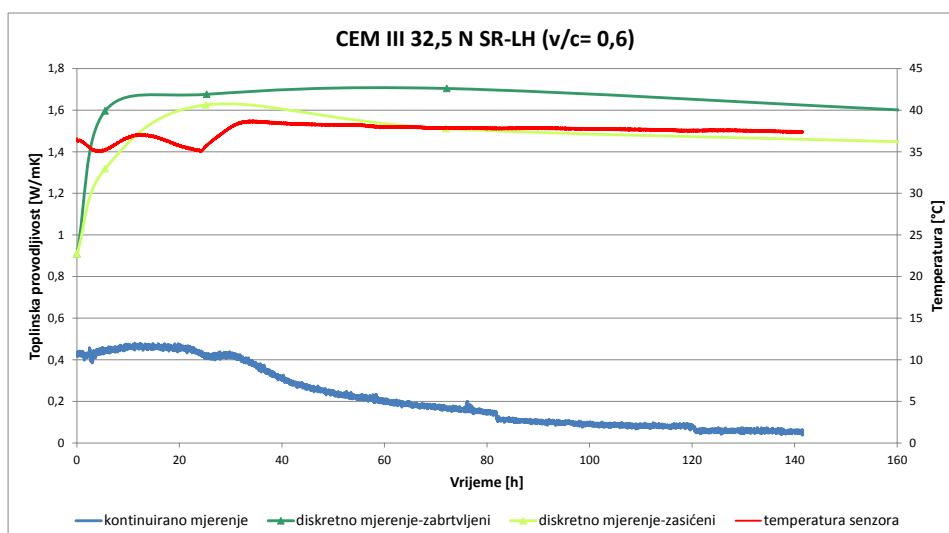
Slika 66. Grafički prikaz mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste od CEM III/B 32,5 N SR-LH i vodocementnog omjera $v/c=0,3$



Slika 67. Grafički prikaz mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste od CEM III/B 32,5 N SR-LH i vodocementnog omjera $v/c=0,4$



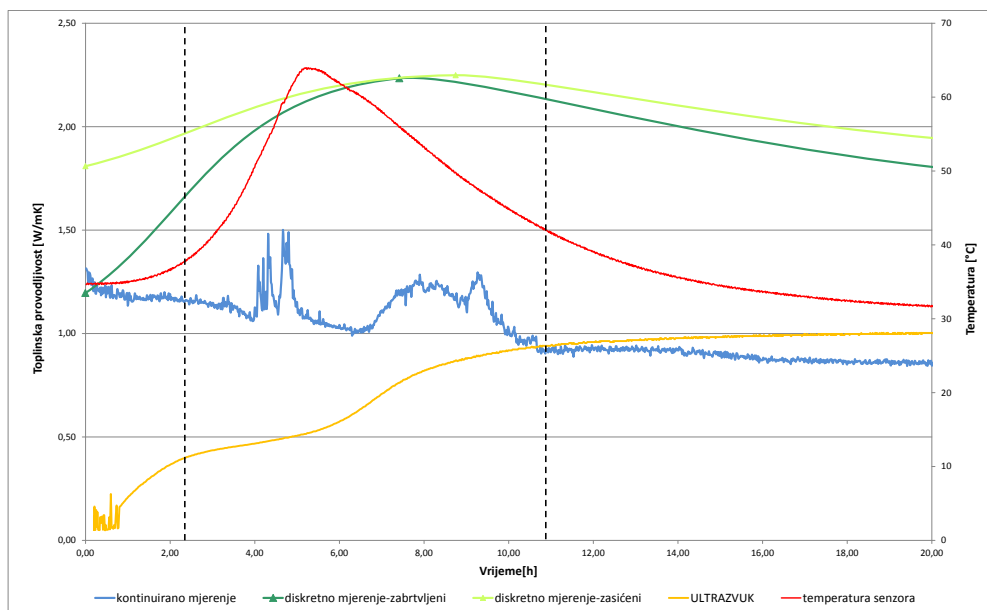
Slika 68. Grafički prikaz mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste od CEM III/B 32,5 N SR-LH i vodocementnog omjera $v/c=0,5$



Slika 69. Grafički prikaz mjerenja toplinske provodljivosti cementne paste od CEM III/B 32,5 N SR-LH i vodocementnog omjera $v/c=0,6$

Najveća vrijednost toplinske provodljivosti cementne paste CEM III/B 32,5 N SR-LH, kao i kod CEM I 42,5 R, je dobivena prilikom ispitivanja paste vodocementnog omjera 0,3. Najveći pad i najniža vrijednost toplinske provodljivosti, za cementnu pastu od CEM III/B 32,5 N SR-LH, dobivena je ispitivanjem paste s vodocementnim omjerom 0,2; dok ispitivanja pasta s vodocementnim omjerom 0,4 i 0,5 pokazuju najpravičnije ponašanje i vrijednosti toplinske provodljivosti, ali se međusobno razlikuju za otprilike 0,4 W/mK.

Prilikom svih kontinuiranih ispitivanja, promatrana je i temperatura senzora koja se povećava u odnosu na temperaturu uzorka (veća temperatura uzorka rezultira većom temperaturom senzora), grafički prikaz promjene temperature senzora tijekom kontinuiranih mjerenja dan je na slikama 57 do 66. Iz rezultata je zaključeno da povećanjem temperature uslijed hidratacije cementne paste dolazi i do porasta temperature senzora, do naglog porasta temperature dolazi pri starosti cementne paste od 8 sati te se smanjuje unutar jednog dana nakon što je pasta zamiješana. Iz navedenog proizlazi da je porast vrijednosti toplinske provodljivosti povezan s porastom temperature cementne paste uslijed procesa hidratacije. Nagli početni porast uočen je i prilikom ispitivanja toplinske provodljivosti ultrazvukom. Grafički prikaz rezultata dobivenih ispitivanjem toplinske provodljivosti ultrazvukom i metodom vrućeg diska dan je na slici 70.



Slika 70. Rezultati različitih vrsta mjerenja toplinske provodljivosti

Iz slike 70, vidljivo je da se nagli skokovi u vrijednosti toplinske provodljivosti mogu povezati s hidratacijom cementne paste, što je vidljivo u porastu temperature uzorka te porastu brzine ultrazvuka kroz uzorak. Početak i kraj vezanja cementa moguće je također povezati s promjenama kontinuiranih mjerenja cementne paste.

8. Zaključak

Ovisno o literaturi koja se koristi, vrijednost toplinske provodljivosti cementnog praha značajno varira. Ujedno postoji nedostatak podataka na koju vrstu cementa se te vrijednosti odnose te da li su ispitane na cementu u rastresitom ili zbijenom stanju, odnosno koji je stupanj zbijenosti cementnog praha koji se ispituje. O stupnju zbijenosti ovisi količina šupljina između zrnaca cementa, odnosno količina zraka koji zbog svoje značajno niže vrijednosti toplinske provodljivosti smanjuje toplinsku provodljivost cementnog praha. Zbog nemogućnosti određivanja pravilnosti odstupanja vrijednosti toplinske provodljivosti ispitanih uzoraka ovisno o vrsti cementa i zbijenosti cementnog praha, na temelju rezultata mjerenja četiri vrste cementa u rastresitom i zbijenom stanju, kako bi se odredilo koja od literaturnih vrijednosti za toplinsku provodljivost cementa je najtočnija i da li postoji ovisnost toplinske provodljivosti ovisno o vrsti cementa, zaključeno je da će se najtočniji rezultat toplinske provodljivosti cementa dobiti ukoliko se ispita sam klinker. Klinker je ispitan zbog analogije gustoće i toplinske provodljivosti materijala, manja gustoća – manja toplinska provodljivost te je za uzorak klinkera portland cementa dobivena srednja vrijednost toplinske provodljivosti 1,785 W/mK. Ipak, zaključeno je da je točna vrijednost toplinske provodljivosti cementnog praha još uvijek upitna te da ovisi o zbijenosti uzorka koji se ispituje te vjerojatno o vrsti cementa. Također je zaključeno da je potrebno odrediti toplinsku provodljivost za samo zrno cementa, a ne za cementni prah koji sadrži više ili manje zraka. Ispitivanje razvoja toplinskih svojstava za vrijeme hidratacije cementne paste pravi je izazov zato što, za vrijeme pripreme i očvršćivanja cementne paste, dolazi do konstantne promijene njene mikrostrukture i različitih individualnih faza (hidraulični minerali cementa, voda, produkti hidratacije). Zakon smjese i analitički izrazi Hashin-Shtrikmanovih veza korisni su za procjenu toplinske provodljivosti svježe cementne paste. Napredovanje hidratacije cementa odražava se na razvoj kemijskih svojstava cementne paste, a poznato je da toplinska provodljivost ovisi o kemijskom sastavu cementne paste. U poglavlju 4.3.5., navedeno je da brzina razvijanja topline u pasti raste unutar prvih 5 minuta, a zatim naglo opada, što označava kraj početne faze hidratacije. Ako je reakcija hidratacije usporena, pasta ostaje plastična, dok u protivnom slučaju dolazi do naglog vezanja. Snimke elektronskim mikroskopom pokazuju da su na početku perioda te usporene reakcije sve čestice cementa dobile tanki sloj gela skoro preko čitave površine. Iako se brzina razvijanja topline vrlo brzo smanjuje, već za trajanja indukcijskog perioda koncentracija kalcij iona u tekućoj fazi doseže prag zasićenja s obzirom na Ca(OH)_2 . Ta prezasićenost obično se dostiže početkom indukcijskog perioda, a točno vrijeme ovisi o uvjetima odvijanja reakcije i kemijskih utjecaja okoline. Daljnjom hidratacijom čestica klinkera formiraju se tanke ljuske C-S-H produkta tvoreći, na površini čestica, sloj hidratacijskog produkta koji se sastoji od kalcijevog sulfo-aluminat hidrata i ponegdje, međusobno odvojenih čestica C-S-H gela. Istovremeno voda postaje zasićena vapnom te počinje

kristalizacija vapna. U daljnjem dijelu hidratacije, nakon otprilike dva sata, smanjuje se fluidnost cementne paste, ali se ona još uvijek može obrađivati. Nakon toga, dolazi do snižavanja koncentracije kalcij iona u tekućoj fazi, razvija se velika količina topline i snižava ukupna poroznost paste kontinuiranim depozitom C-S-H i drugih hidratacijskih produkata. Iz rezultata ispitivanja vidljivo je da za vrijeme hidratacije cementne paste, dok se volumni udio krute tvari (komponenta s najvećom vrijednosti toplinske provodljivosti) povećava te volumni udio slobodne vode smanjuje, dolazi do očekivanog povećanja toplinske provodljivosti. Kasnije, tijekom hidratacije cementne paste, dolazi do smanjenja volumnog udjela cementa koji nije izreagirao i slobodne vode dok se udio hidratacijskih produkata povećava. Do toga dolazi uslijed skupljanja cementne paste te zbog nastanka poroznosti unutar očvršćivajuće paste, ispunjene zrakom i vodenom parom u zabrtvljenim uvjetima. Poroznost cementnog kamena je glavni razlog vrlo složenog ponašanja betona i još uvijek relativno slabog poznavanja njegovih svojstava. U završnom periodu vezanja (šest sati nakon početka reakcije) izjednačuje se ubrzavanje uslijed pucanja starog gel omotača i usporavanje uslijed stvaranja novog. U to vrijeme u pasti postoji oko 85 % nehidratiziranog cementa. Nakon perioda završnog vezanja sloj gel omotača toliko je debeo da više ne puca. Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata, a to uvjetuje zaustavljanje reakcija. Napredovanje hidratacije cementa odražava se na razvoj kemijskih, fizikalnih, mehaničkih i električnih svojstva cementne paste ili betona [41]. Toplinska provodljivost je funkcija vlažnosti materijala pa smanjenje udjela slobodne vode i povećanje količine pora u kristalnoj strukturi, u koju se cementna pasta pretvara, izravno utječe na smanjenje toplinske provodljivosti materijala. Dobiveni rezultati pokazuju da postoji povećanje toplinske provodljivosti cementne paste u prvih 8 sati nakon što je zamiješana, kao posljedica povećanja temperature cementne paste uslijed oslobađanja topline hidratacije, te da se nakon toga toplinska provodljivost smanjuje dok ne dostigne konstantnu vrijednost kao posljedica smanjenja udjela slobodne vode i povećanja količine pora. Također, nagli skokovi i nepravilnosti u vrijednosti toplinske provodljivosti mogu se povezati s hidratacijom cementne paste, što je vidljivo u porastu temperature uzorka te porastu brzine ultrazvuka kroz uzorak. Početak i kraj vezanja cementa moguće je također povezati s promjenama kontinuiranih mjerenja cementne paste. Za cementnu pastu starosti nakon 1 dana, kao konstantnu vrijednost toplinske provodljivosti cementne paste može se uzeti 1,80 W/mK za CEM I 42,5 R te 1,40 W/mK za CEM III/B 32,5 N SR-LH, kao rezultat diskretnih mjerenja. Zaključeno je da toplinska provodljivost cementne paste ovisi o vrsti cementa, dok utjecaj vodocementnog omjera nije određen. Potrebno je detaljnije istražiti utjecaj vodocementnog omjera na toplinsku provodljivost cementne paste, što najvjerojatnije dovodi u pitanje i promjenu gustoće tijekom očvršćivanja cementne paste jer su uočene manje vrijednosti svježije zamiješane cementne paste s većim vodocementnim omjerom kao posljedica manje gustoće.

9. Literatura

- [1] Mikulić, D.; Milovanović, B.; Gabrijel, I.: *Simulacija toplinskog toka u betonu*, Građevinar 62, 941-950, 2010.
- [2] Mikulić, D.; Jurišić, L.; Milovanović, B.; Gabrijel, I.: *Modeliranje razvoja temperature u mladom betonu*, UDK 666.972.001.8:536.58, 2008.
- [3] Milovanović, B.; Banjad Pečur, I.; Gabrijel, I.: *Measuring thermal properties of hydrating cement pastes*, 31st Cement and Concrete Science Conference, Imperial College London, United Kingdom, 2011.
- [4] Šimetin, V.: *Građevinska fizika*, Fakultet građevinski znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1983.
- [5] Kulišić, P.: *Mehanika i toplina*, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
- [6] Galović, A.: *Termodinamika 2*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2003.
- [7] Mikulić, D.: *Građevinska fizika - predavanja*, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2009/2010.
- [8] Vasiljević, S.: *Građevinska fizika*, Fakultet građevinskih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1979.
- [9] Barić, D.: *Materijali za toplinsku izolaciju u građevinama*, Završni rad, Zagreb, 2008.
- [10] HRN EN ISO 10456:2008 *Građevni materijali i proizvodi -- Svojstva s obzirom na toplinu i vlagu - Tablične projektne vrijednosti i postupci određivanja nazivnih i projektnih toplinskih vrijednosti*
- [11] Bjegović D., Štirmer N.: *Teorija i tehnologija betona -predavanja*, Građevinski fakultet, Sveučilišta u Zagrebu, 2009/2010.
- [12] Willems, W.M.; Schild, K.; Dinter S.: *Građevinska fizika: priručnik*, Građevinska knjiga, Vieweg, Beograd, 2008.
- [13] Krolo, P.: *Tehnologija veziva i kompozitnih materijala- osnove, laboratorijska i terenska nastava*, Kemijsko - tehnološki fakultet u Splitu, Split, 1999.
- [14] Ukrainczyk, V.: *Poznavanje gradiva*, Alcor, Zagreb, 1994.
- [15] Ukrainczyk, V.: *Beton - Struktura, Svojstva, Tehnologija*, Alcor, Zagreb, 1994.
- [16] Krstulović, P.: *Svojstva i tehnologija betona*, Institut građevinarstva Hrvatske, Građevinski fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2000.
- [17] Bjegović, D.; Skazlić, M.: *Osnove tehnologije betona-predavanja*, Građevinski fakultet sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2009/2010.
- [18] Gabrijel, I.: *Primjena elastičnih valova za analizu vezanja i očvršćivanja cementnih kompozita*, Građevinski fakultet, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2010.

-
- [19] Đureković, A.: *Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton*, Institut građevinarstva Hrvatske, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
- [20] Jelinić, I.: *Kemizam hidratacije portland cementa u normalnim uslovima*, Cement-Broj 4/1966, str. 155-170
- [21] Byfors, J.: *Plain concrete at early age*, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Sweden, 1980.
- [22] Mikulić, D.: Predavanja iz kolegija Građiva; Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu; Zagreb 2009.
- [23] Rastrup, E.: *Heat of Hydration*, Magazine of Concrete Research 6 (17), pp. 127–140, 1954.
- [24] Springenschmid, R.: *Prevention of Thermal Cracking in Concrete*, E & FN Spon, London, 1998.
- [25] Milovanović, B.; Mikulić, D.; Đurinek, M.; Uzelac, S.: *Finite Element Simulation of Temperature and Stress Development in Mass Concrete // The proceedings of the first international conference on computational technologies in concrete structures*, Techno-Press, Daejeon, Južna Koreja, 2009.
- [26] Mathis Tci User Manual
- [27] Patent No.: US 6, 676,287 B1, *Direct thermal conductivity measurement technique*, United States Patent, US, 2002.
- [28] A.Lanciani, P.Morabito, P.Rossi, *Measurement of thermophysical properties of structural materials in laboratory and the site: methods and instrumentation*, High Temperatures-High Pressures 21 (1989) 391-400.
- [29] Fu X.; Chung D.D.L.: *Effects of silica fume, latex, methylcellulose and carbon fibers on thermal conductivity and specific heat of cement paste*, Composite Materials Research Laboratory, State University of New York at Buffalo, NY
- [30] Morabito, P.: *Thermal properties of concrete: variations with the temperature and during the hydration phase*, Report BE96–3843/2001:18–4, 2001.
- [31] Bentz, D.P.: *Transient plane source measurements of the thermal properties of hydrating cement pastes*, National Institute of Standards and Technology, USA, 2007.
- [32] De Schutter, G.; Taerwe, L.: *Specific heat and thermal diffusivity of hardening concrete*, Magazine of Concrete Research, Volume 47, Issue 172, pages 203 –208 , ISSN: 0024-9831, E-ISSN: 1751-763X, 1995.
- [33] Bouguerra, A.; Laurent, J.P.; Goual, M.S.; Queneudec, M.: *The measurement of the thermal conductivity of solid aggregates using the transient plane source technique*, Journal of Physics D: Applied Physics 30:2900–2904, 1997.
- [34] Kim, K.H.; Jeon, S.E.; Kim, J.K.; Yang, S.: *An experimental study on thermal conductivity of concrete*, Cement Concrete Research 33:363–371, 2003.
- [35] Gibbon, G.J.; Ballim, Y.: *Determination of the thermal conductivity of concrete during the early stages of hydration*, Magazine of Concrete Research 50(3):229–235, 1998.
- [36] Khan, A.A.; Cook, W.D.; Mitchell, D.: *Thermal properties and transient thermal analysis of structural members during hydration*, ACI Materials Journal 95 (3):293–303, 1998.

-
- [37] Mounanga, P.; Khelidj, A.; Bastian, G.; *Experimental study and modelling approaches for the thermal conductivity evolution of hydrating cement paste*, Advances in Cement Research 16 (3):95–103, 2004.
 - [38] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1987.
 - [39] Maréchal, J.C.: *Conductivité Thermique des Matériaux du Bâtiment*, Annales del'ITBTP, no. 185, pp. 435–442, 1963.
 - [40] *RILEM Technical Recommendation Testing of the Cracking Tendency of Concrete at Early Ages in the Cracking Frame Test*, Materials and Structures, pp. 461-464, 1997.
 - [41] N., Bijelić: *Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo- viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima*, Rad za Rektorovu nagradu, Zagreb, 2009.

10. Sažetak

Ivana Slaviček

Mjerenje toplinskih svojstava cementne paste

Kritični ulazni podaci za proračun prijenosa topline u betonu su termo fizikalna svojstva koja su funkcija vremena, a uključuju gustoću, toplinski kapacitet i toplinsku provodljivost betona. Sveopće je prihvaćeno da provodljivost i koeficijenti prijenosa topline utječu na temperaturni gradijent betonskih konstrukcija. Međutim, egzotermni procesi tijekom očvršćivanja cementne paste ovise o specifičnoj toplini i gustoći betona. Dok su toplinska i mehanička svojstva očvršlog betona detaljno ispitana, provedeno je samo nekoliko ispitivanja toplinskih svojstava svježe i očvršćujuće cementne paste. Mjerenja toplinskih svojstava cementnih materijala, kao heterogenih, mokrih i poroznih materijala, konvencionalnim stacionarnim metodama mogu rezultirati velikim pogreškama. U ovom radu, korištena je metoda vrućeg diska za mjerenje toplinske provodljivosti hidratizirajuće cementne paste u zasićenim i zabrtvljenim uvjetima pri sobnoj temperaturi.

Glavne riječi: cementna pasta, hidratacija cementa, gustoća, očvršćivanje, toplinska provodljivost, metoda vrućeg diska

11. Summary

Ivana Slaviček

Measuring thermal properties of hydrating cement paste

Critical inputs for heat transfer computations in concrete are thermo-physical properties of the material as a function of time, including its density, heat capacity and thermal conductivity. It is widely accepted that the conductivity and the heat transfer coefficient have an influence on temperature gradient along the concrete structure. Meanwhile, the exothermic phenomenon during the hardening process is mainly affected by the specific heat and density of concrete. While thermal and mechanical properties of the hardened concrete have been investigated in detail, only few studies of thermal properties fresh and young hardening concrete have been performed. Measurements of thermal properties of cement materials as heterogeneous, wet and porous materials by conventional steady-state methods can produce large errors. In this paper, a transient plane source (TPS) method is applied to measuring thermal conductivities of hydrating cement pastes under both saturated and sealed conditions at room temperature.

Keywords: cement paste, cement hydration, density, hardening, thermal conductivity, transient source method

Prilog 1. Rezultati mjerenja toplinske provodljivosti za cement CEM I 42,5 R

Prilog 2. Rezultati mjerenja toplinske provodljivosti za cement CEM III/B 32,5 N SR-LH