

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAĐEVINSKI FAKULTET

JURE BARBALIĆ

**MJERENJE I MODELIRANJE TIJEKA
TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU**

ZAGREB, 2011.

Ovaj rad izrađen je u laboratoriju Zavoda za materijale, Građevinskog fakulteta u Zagrebu, pod vodstvom dr. sc. Ivana Gabrijela, dipl. ing građ. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2011.

SADRŽAJ RADA

1. UVOD	1
2. CILJEVI RADA	4
3. PORTLAND CEMENT	5
3.1. MINERALNO VEZIVO.....	5
3.2. SIROVINE ZA PORTLAND CEMENT	6
3.3. MINERALNI I KEMIJSKI SASTAV PORTLAND CEMENTA	9
3.3.1. Mineralni sastav	9
3.3.2. Kemijski sastav	12
4. HIDRATACIJA CEMENTA	14
4.1. POJAM HIDRATACIJE	14
4.2. HIDRATACIJA GLAVNIH KONSTITUENATA PORTLAND CEMENTA.....	15
4.2.1. Hidratacija trikalcijevog silikata (C_3S).....	16
4.2.2. Hidratacija dikalcijevog silikata (C_2S)	22
4.2.3. Hidratacija trikalcijevog aluminata (C_3A).....	23
4.2.4. Hidratacija tetrakalcijevog aluminat ferita (C_4AF).....	27
4.3. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA U BETONU	29
4.3.1. Mehanizam hidratacije.....	29
4.3.2. Faze hidratacije	32
4.3.3. Kinetika hidratacije.....	36
4.3.4. Toplina hidratacije	38
4.4. MIKROSTRUKTURA OČVRSLE CEMENTNE PASTE	39

4.4.1. Hidratizirana cementna pasta.....	39
4.4.2. Modeli strukture cementnog kamena.....	43
5. EKSPERIMENTALNE METODE ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU.....	47
5.1. EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU	47
5.2. PREDNOSTI I MANE RAZLIČITIH METODA ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE	48
5.3. ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE DIFERENCIJALNIM KALORIMETROM	51
5.3.1. Pojam diferencijalnog kalorimetra.....	51
5.3.2. Kalorimetar ToniCAL, model 7336.....	52
6. RAČUNALNA SIMULACIJA HIDRATACIJE U BETONU.....	58
6.1. RAČUNALNA SIMULACIJA PROCESA HIDRATACIJE.....	58
6.2. PREDNOSTI I MANE RAČUNALNIH PROGRAMA	58
6.3. RAČUNALNI PAKET HYMOSTRUC	60
6.3.1. Opis programa.....	60
6.3.2. Model.....	60
6.3.3. Mehanizam stvaranja produkata hidratacije	62
6.3.4. Brzina penetracije (debljina unutarnjih hidratacijskih produkata)	62
6.3.5. Opis rada i izlaznih parametara	64
7. MODEL TIJEKA TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU.....	67
7.1. UVOD.....	67
7.2. OPIS PRETPOSTAVLJENOG MODELA	68

8. MJERENJE TIJEKA TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU	70
8.1. OPIS ISPITIVANJA.....	70
8.2. SVOJSTVA CEMENTA	71
8.3. SVOJSTVA AGREGATA	73
8.4. MIJEŠANJE BETONA I UGRADNJA UZORAKA.....	73
8.5. REZULTATI ISPITIVANJA	76
8.5.1. Konzistencija, sadržaj pora, gustoća, tlačna čvrstoća	76
8.5.2. Rezultati ispitivanja kalorimetrom.....	76
9. RAČUNALNA SIMULACJA TIJEKA TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU	79
9.1. OPIS ISPITIVANJA.....	79
9.2. PROVOĐENJE SIMULACIJE	80
9.3. REZULTATI SIMULACIJE HIDRATACIJE	80
10. PRILAGODBA MODELA EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA TIJEKA TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU.....	84
11. ANALIZA REZULTATA	88
11.1. ANALIZA REZULTATA DOBIVENIH MJERENJEM.....	88
11.2. ANALIZA REZULTATA DOBIVENIH SIMULACIJOM.....	90
11.3. ANALIZA REZULTATA DOBIVENIH MODELIRANJEM	91
11.4. USPOREDBA DOBIVENIH REZULTATA.....	93
11.5. PRIMJENA DOBIVENIH REZULTATA	94
12. ZAKLJUČAK	97
13. LITERATURA.....	99

SAŽETAK 101

SUMMARY 102

1. UVOD

Naziv cement uobičajno označava vezivnu komponentu u nekom kompozitnom materijalu, pri čemu se najčešće misli na cement ili mort. Cement (lat. *caementum*, tj. *zidarski kamen*) bi se, prema prijedlogu europske normne specifikacije *HRN ENV 197-1:2005*, mogao definirati kao hidraulično vezivo, odnosno fino mljevni anorganski materijal koji pomiješan s vodom, kemijskim reakcijama i pratećim fizikalnim procesima, nakon određenog vremena prelazi u očvrtnulu cementnu pastu ili cementni kamen. Time postepeno razvija svoja kohezijska i adhezijska svojstva, koja, naposljetku, omogućavaju povezivanje zrna stijena i minerala u čvrstu masu betona koja ostaje postojanog volumena na zraku i pod vodom. [1]

Cement, a time i beton, nastao je kao posljedica težnje da se napravi čvrst i jeftin građevinski materijal kojim će se moći brzo i jeftino graditi uz prihvatljiv vijek trajanja građevine. Zbog toga se proizvodnja cementa vrlo brzo širila svijetom. Iako je cilj zadovoljavajuće čvrstoće i isplativosti u načelu postignut, trajnost betona mnogo je manja nego kod materijala kao što su kamen, staklo ili keramika, a kakvoća cementa bivala je vrlo različita. Tijekom vremena došlo se do spoznaje o potrebi utvrđivanja standardne specifikacije za cement, a u suvremenim propisima trajnost betona počela se prihvaćati kao parametar kvalitete jednako važan kao i parametri o kojima ovisi stabilnost građevine.

Iako je cement bio graditeljska ostavština antičkih vremena Grčke i Rima, kojima je bio poznat postupak dobivanja vapna pečenjem vapnenca, postupak proizvodnje modernog cementa otkriven je tek u 18. stoljeću (1756. godine) od strane engleskoga inženjera Johna Smeatona. Tijekom vremena postupak dobivanja cementa se razvio do ustaljene tehnologije. Danas je u uporabi velik broj vrsta cementa, pa se osim najviše korištenog, čistog portland cementa, rabi i aluminatni, bijeli, bušotinski, ekspanzivni, magnezij-oksikloridni, metalurški, pucolanski, supersulfatni, taljeni cement itd.

Pri dodiru cementa s vodom dolazi do procesa koji se naziva hidratacija cementa. Tijekom ove pojave cementni materijal prelazi iz žitkog plastičnog stanja u čvrsto elastično tijelo, a pritom se ostvaruje i dobra fizičko-mehanička veza među česticama cementa i agregata.

Reakcijom cementa i vode nastaje niz produkata, u osnovi kalcij-aluminat hidrata te kalcij-silikat hidrata u području veličina od nanometra do milimetra. Mala veličina nastalih čestica te sustav pora cementnog kamena, uzrokuju promjenu dimenzija pri sušenju i vlaženju. Razvoj topline koji se javlja u materijalu kao posljedica egzotermnih kemijskih reakcija pri hidrataciji cementa, važan je podatak u kontroli tehnološkog procesa proizvodnje cementa i primjeni cementnog materijala. Takav podatak potreban je za optimiziranje procesnih uvjeta i bolju kontrolu kvalitete, realističnu simulaciju raspodjele temperature u materijalu, a važan je i za bolje razumijevanje utjecaja dodataka, razvoja mikrostrukture i mehaničkih naprezanja u materijalu te predviđanja čvrstoće materijala.

U ranom razdoblju hidratacije postoji opasnost da mehanička naprezanja uzrokovana nepovoljnom distribucijom i gradijentima temperature te vlažnosti materijala dovedu do nastanka pukotina u cementnom materijalu. Nastale pukotine uzrokuju lošija mehanička svojstva, povećavaju vodopropusnost te brzinu korozije. Sprječavanje nastanka pukotina provodi se planiranjem tehnologije izvođenja. Velika pomoć pri tome su proračuni raspodjele temperature. Proračun temperaturnih promjena u betonu mora uzeti u obzir međudjelovanje betonskih elemenata s okolišem uz istovremeno generiranje topline u betonu od hidratacije cementa. Budući da su uvjeti u okolišu i toplina koja se oslobađa promjenjivi u vremenu, predviđanje distribucije temperature postaje složen problem. Tijek oslobađanja topline hidratacije postaje vrlo bitan parametar jer služi za proračun temperaturnih promjena, a također i pokazatelj je napretka hidratacije cementa. Upravo zbog navedene važnosti procesa hidratacije razvile su se mnoge metode proučavanja tijeka topline hidratacije. Iako su na snazi ustaljene eksperimentalne metode, u današnje doba, sve su češći računalni programi i numerički modeli koji se konstantno poboljšavaju te daju puno točnija rješenja u usporedbi s podacima dobivenim drugim metodama, pogreške se svode na minimum, a vrijeme proučavanja postaje znatno kraće.

U ovom radu provedeno je mjerenje topline hidratacije cementa u betonima izrađenim s dvije vrste cementa (*CEM I* i *CEM III/B*) i različitim vodo-cementnim omjerima. Oslobađanje topline hidratacije za iste mješavine betona, određeno je i simulacijom na računalu programskim paketom *HYMOSTRUC* kako bi se ustanovilo može li se numeričkim modelom dovoljno točno predvidjeti tijek oslobađanja topline. Analizirani su dobiveni rezultati te je napravljena

usporedba rezultata dobivenih mjerenjem i simulacijom na računalu. Provedena je i regresijska analiza podataka dobivenih mjerenjem s ciljem da se tijek oslobađanja topline hidratacije pokuša opisati troparametarskim eksponencijalnim modelom. Iako je u dosadašnjim istraživanjima troparametarski eksponencijalni model uspješno korišten za opisivanje oslobađanja topline hidratacije u betonu izrađenom s portland cementom, nije poznato može li se isti model koristiti i u slučaju betona izrađenih s miješanim cementima, odnosno u ovom radu ispitivanom metalurškom cementu (*CEM III/B*).

2. CILJEVI RADA

Ciljevi ovog rada su:

1. Ustanoviti može li se simulacijom na računalu dovoljno točno predvidjeti tijek oslobađanja topline hidratacije za mješavine betona izrađene s portland cementom (*CEM I*) i metalurškim cementom (*CEM III/B*).
2. Provjeriti može li se troparametarskim eksponencijalnim modelom dovoljno točno opisati oslobađanje topline hidratacije.
3. Provjeriti pretpostavku da je troparametarski eksponencijalni model prikladan za opisivanje tijeka oslobađanja topline hidratacije u betonu izrađenom s metalurškim cementom (*CEM III/B*).

3. PORTLAND CEMENT

3.1. MINERALNO VEZIVO

Veziva, u općem smislu, predstavljaju materijale koji čvrsto jedno s drugim povezuju krupnija i sitnija zrna granulata, a dijelimo ih na anorganska (mineralna) te organska (polimeri). Anorganski vezivni materijali dobivaju se pečenjem prirodne sirovine na visokim temperaturama, a to su ujedno i materijali koji, pomiješani s vodom ili drugim sredstvom, nakon kemijske reakcije, dobiju svojstva krutog tijela (takav proces naziva se vezanje u širem smislu). Anorganska veziva, nadalje, možemo podijeliti na zračna, koja mogu vezati uz prisustvo vode, ali samo na zraku te hidraulična, koja (uz prisustvo vode) mogu vezati i na zraku i pod vodom. Svojstva veziva, a time i vrsta, ovisna su o dva temeljna parametra i to temperaturi pečenja te kemijskom sastavu sirovine. [2]



Slika 3.1.: Uzorak cementa i klinkera iz kojeg je uzorak dobiven [3]

Prvo hidraulično vezivo, a danas i najrasprostranjenije u uporabi jest cement. Cement predstavlja skupni naziv za hidraulično građevno vezivo koje samostalno očvrstne na zraku ili pod vodom. 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, gdje je prikladno, zahtjeve za toplinu hidratacije, razred čvrstoće te posebne zahtjeve za trajnost.

Prema vrsti, odnosno sastavu, cimente 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

Kako se pri nazivu cementa najčešće misli na portland cement, u daljnjem dijelu rada spomenuti pojmovi biti će vezani upravo uz tu vrstu cementa. [4]

Proizvodnja portland cementa složen je tehnološki proces u kojem polazni materijal (sirovina) bitno izmjeni svoj sastav i svojstva transformirajući se u portland-cementni klinker (češće suhim nego li mokrim postupkom u rotacijskim pećima), koji pak, poslije meljave s gipsom, u primjeni (uz dodatak vode) kao cementno vezivo (cementna pasta), ponovno mijenja svoj sastav (slika 3.1.). Kao konačni proizvod portland cementa, dobiva se smjesa portland-cementnog klinkera, regulatora vezivanja i mineralnih sastojaka u zadanim omjerima. [2]

3.2. SIROVINE ZA PORTLAND CEMENT

Sirovine za proizvodnju cementa, odnosno cementnog klinkera, mogu biti prirodni minerali, ali i industrijski produkti. Polazni materijali moraju sadržavati glavne sastojke cementa, kalcijev oksid, silicijev dioksid, komponentu s aluminij oksidom te naposljetku i željezni oksid. Ti se sastojci vrlo rijetko u nekoj sirovini nalaze u željenom omjeru, stoga se najčešće moraju proračunati razmjeri za smjesu koja će imati jednu komponentu bogatu vapnom (vapnena komponenta) i drugu komponentu siromašnu vapnom, ali sa znatnim udjelom silicijeva dioksida, gline i željeznog oksida (glinasta komponenta). Te su dvije komponente najčešće vapnenac i glina ili vapnenac i lapor (slika 3.2.). [5]



Slika 3.2.: Glavni sastojci za proizvodnju cementa (vapnenac, lapor i glina) [1]

Za vapnenu se komponentu može upotrijebiti vapnenac, kreda ili lapor. Vapnenac je stijena čiji je dominantni mineral (po kemijskom sastavu) CaCO_3 i u prirodi je veoma raširen. Kemijski čisti oblici vapnenca jesu kalcit (najčešće sadrži primjese gline ili željeznog oksida što mijenja njegovu bijelu boju), mramor (grubozrnata modifikacija kalcita koja je kao sirovina za cement gospodarski neisplativa) te aragonit. Kreda je, u usporedbi s kalcitom znatno mekša, zbog čega je vrlo povoljna kao sirovina za mokri postupak proizvodnje cementa. U tablici 3.1. dani su kemijski sastavi nekih vapnenaca. Sadržaj vapnene komponente u sirovini cementa najčešće se kreće između 76-89 % mase. [5]

Tablica 3.1.: Kemijski sastav nekih vapnenaca [5]

SASTOJAK (mas. %)	VAPNENAC I	VAPNENAC II
CaO	52,46	49,8
SiO ₂	3,76	6,75
Al ₂ O ₃	1,1	0,71
Fe ₂ O ₃	0,66	1,47
MgO	1,23	1,48
SO ₃	0,01	1,1
K ₂ O	0,18	TRAGOVI
Na ₂ O	0,22	
GUBITAK ŽARENJEM	40,38	39,65

Lapor (ili tupina) je vapnenac u kojem se nalaze primjese silicijeva dioksida, glinenih komponenata i željeznog oksida. Po kemijskom sastavu lapor je prelazak od vapnenca prema glinama, stoga i vrlo povoljan za proizvodnju cementa. [5]

Druga važna sirovinna komponenta za proizvodnju cementa jest glina, produkt meteorološki uvjetovanih promjena silikatnih materijala na Zemljinoj kori. Glavni sastojak u glinama jesu alumo-silikati s ugrađenim OH^- skupinama i molekulama vode. Gline se dijele u nekoliko mineraloških skupina i to kaolinsku i montmorilonitsku te skupinu glina koje sadrže alkalije i mineralošku skupinu glinastih tinjaca uključujući ilit. Kemijski sastav glina (tablica 3.2.) znatno varira u odnosu na kemijski sastav čistih glinenih minerala, pa tako, gline sadrže velike količine željeznog oksida, željeznog sulfida, kvarca, kalcijeva karbonata i slično. Glinena komponenta u sirovini za proizvodnju klinkera glavni je izvor SiO_2 , ali i pratećih "minor" komponenta, posebice alkalija. [5]

Tablica 3.2.: Kemijski sastav nekih glina [5]

SASTOJAK (mas. %)	GLINA I	GLINA II	GLINA III
CaO	7,27	4,4	0,8
SiO_2	67,29	52,3	60,1
Al_2O_3	8,97	24,7	18
Fe_2O_3	4,28	6,1	8,2
MgO	1,97	0,1	0,2
SO_3	0,32	1,1	3,8
K_2O	1,2	0,8	2,5
Na_2O	1,51		
GUBITAK ŽARENJEM	7,19	10,4	6,4

Ako u sastavu sirovinske smjese za proizvodnju cementnog klinkera neki sastojak nije prisutan u dovoljnoj količini, tada se dodaju takozvani korekcijski sastojci. Korekcijski sastojak (slika 3.3.) sadrži uglavnom nedostajuće kemijske supstancije u cementnoj sirovinskoj smjesi. Pri nedostatku željeznog oksida upotrebljuje se željezna ruda ili piritna troska, a u nedostatku silicijeva dioksida za korekturu se dodaje kvarcni pijesak ili glina s visokim sadržajem SiO_2 . [5]



Slika 3.3.: Korekcijski sastojci za proizvodnju cementa (željezna ruda i kvarcni pijesak) [1]

3.3. MINERALNI I KEMIJSKI SASTAV PORTLAND CEMENTA

3.3.1. Mineralni sastav

Iako se cement koristi već više od 200 godina, tek su pedesetih godina prošlog stoljeća dobiveni pouzdani podaci o mineraloškom sastavu klinkera. To je bilo moguće primjenom novih fizikalnih i fizikalno-kemijskih metoda, kao što su rendgenska i radiološka analiza, spektroskopija, analiza mikroskopom i slične. Glavne sirovine za proizvodnju cementa, kako smo već naveli, sastoje se uglavnom od kalcij karbonata, odnosno, oksida silicija, aluminijska 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 (C₃S), dikalcij silikat (C₂S), trikalcij aluminat (C₃A) i tetrakalcij aluminat-ferit (C₄AF) 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. U tablici 3.3. dani su nazivi za osnovne okside i minerale u kemijskom i mineralnom sastavu portland cementa. [6]

Tablica 3.3.: Kratice u kemiji cementa za kemijski i mineralni sastav portland cementa [6]

OKSID I	KRATICA	MINERALI	KRATICA
CaO	C	3CaO·SiO ₂	C ₃ S
SiO ₂	S	2CaO·SiO ₂	C ₂ S
Al ₂ O ₃	A	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A
Fe ₂ O ₃	F	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
MgO	M	/	/
SO ₃	Ŝ	/	/
K ₂ O	K	/	/
Na ₂ O	N	/	/
H ₂ O	HŜ	/	/

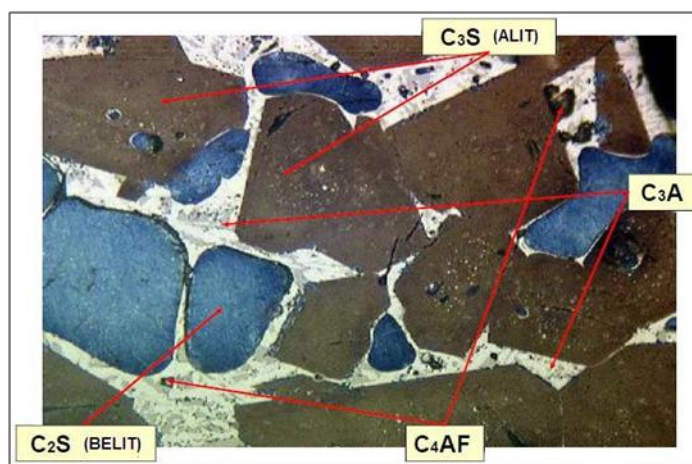
Alit, odnosno C_3S s "onečišćenjima", glavni je i najvrjedniji mineral običnog portland-cementnog klinkera (maseni udjel viši od 50 %) o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. Poznato je sedam polimorfnih modifikacija čistog C_3S , ali su razlike u njihovim strukturama vrlo male. U industrijskom klinkeru nema "čistog" C_3S , jer kao takav nema hidraulična vezivna svojstva, već klinker obično sadrži samo dvije visokotemperaturne modifikacije koje su stabilizirane ugradnjom stranih iona. Alit brzo hidratizira i očvršćava, doprinosi konačnoj, ali posebice ranoj čvrstoći cementa (povećana toplina hidratacije), stoga se za cimente većih ranih čvrstoća treba povećati količina C_3S . [5]

Belit je uglavnom β -modifikacija C_2S i uz alit jedan od najvažnijih minerala u pogledu čvrstoće i topline hidratacije cementa. U polimorfiji belita poznato je pet oblika čije su razlike u strukturnim modifikacijama obično relativno velike, a sve transformacije nisu povratne. Koji će od oblika nastati, ovisi ne samo o temperaturi sinteriranja već i o režimu njezine promjene. Pojedine polimorfne modifikacije C_2S mogu se stabilizirati ugradnjom različitih "minor" elemenata. Belitna pasta hidratacijom otvrdnjava znatno sporije od paste alita, a belit utječe na kasniji prirast čvrstoće (niska toplina hidratacije), pa se za cimente niske topline hidratacije preporuča povećati količinu C_2S . Nakon dužeg vremena reakcije (godina dana) konačne su čvrstoće približno jednake čvrstoćama alitnih pasta. [5]

Za razliku od C_3S i C_2S , aluminatna faza, tj. čisti C_3A , nema polimorfnih modifikacija, no, one nastaju ugradnjom "minor" elemenata. Trikalcijski aluminat vrlo brzo reagira s vodom i nema posebno izražene hidrauličke karakteristike, no koristan je za postizanje ranih čvrstoća cementa (velika toplina hidratacije). Unatoč pozitivnim stranama, C_3A je nepoželjan u portland-cementnom klinkeru jer kasnije može biti uzročnik razaranja betona korozijom. On reakcijom sa sulfatima daje etringit, mineral koji buja naknadnim vezivanjem velikog broja molekula kristalne vode i tako, indirektno, dovodi do razaranja betona. U sulfatno-otpornome cementu smanjena je količina C_3A . [5]

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 o vođenju tehnološkog procesa proizvodnje klinkera. Tetrakalcij aluminat-ferit neznatno utječe na porast čvrstoće cementa, a glavna mu je značajka utjecaj na boju cementa.



Slika 3.4.: Minerali portland cementa [3]

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 srazmjerno količini trikalcij aluminata. Osim toga što se njime regulira vrijeme vezanja cementa (sprječava trenutni proces vezanja), postiže se formiranje etringita, koji u ranoj fazi očvršćavanja 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. [5]

Osim četiri glavna konstituenta (slika 2.4.), u portland-cementnom klinkeru uvijek postoje i tvari koje nisu glavni sastojci u sirovinama, pa se mogu označiti 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. alkalije,

koje mogu reagirati s nekim reaktivnim agregatima te izazvati razaranje betona (alkalnoagregatne reakcije), a u zavisnosti o količini gipsa, alkalije 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 očvršćavanja, 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.

3.3.2. Kemijski sastav

Kemijski sastav cementa u osnovi je određen glavnim oksidima klinkera koji su vezani u mineralima cementa, a to su: aluminijev, 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 imat 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 Robert H. Bogue razvio je postupak za izračunavanje potencijalnog mineraloškog sastava u portlad-cementnom klinkeru, tj. postupak za izračunavanje potencijalno mogućih količina minerala cementa. U Bogueovim formulama (jednadžbe 3.1. do 3.4.), umjesto oksida uvrštavaju se udjeli tih oksida u postocima, a formule imaju sljedeću formu:

$$\blacksquare C_3S = 4.071CaO - (7.600SiO_2 + 6.718Al_2O_3 + 1.430Fe_2O_3 + 2.85SO_3) \quad (3.1.)$$

$$\blacksquare C_2S = 2.867SiO_2 - 0.754C_3S \quad (3.2.)$$

$$\blacksquare C_3A = 2.650Al_2O_3 - 1.692Fe_2O_3 \quad (3.3.)$$

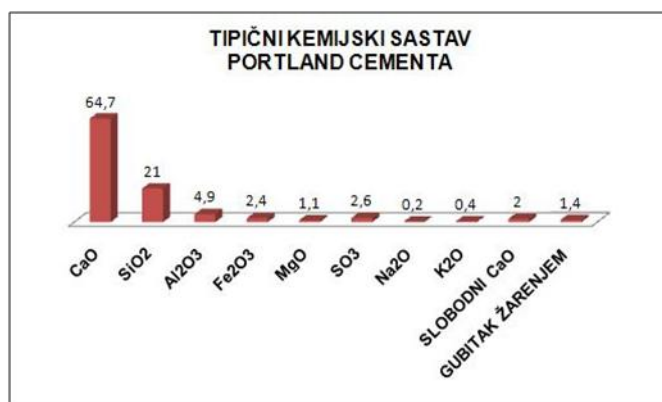
$$\blacksquare C_4AF = 3.043Fe_2O_3 \quad (3.4.)$$

Prema Bogueu postoje i određene modifikacije u proračunu ovisno o odnosima glavnih oksida unutar cementnog klinkera ili cementa.

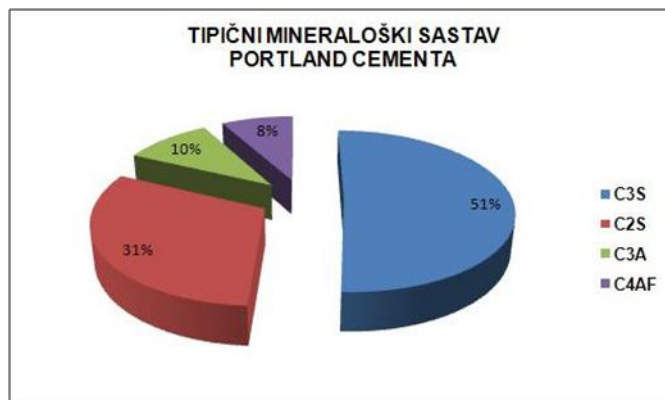
Da bi se pri sastavljanju sirovine dobio optimalan odnos sirovina, određuju se i stalno kontroliraju, analizom sirovine prije pečenja i kontrolom nakon pečenja, odnosi između postotaka za sadržaj vapna te sadržaj silicijeva, aluminijeva i željeznog oksida. Međusobni odnos podataka nazvan je modulom, a pri tome razlikujemo hidraulični, silikatni i aluminijski modul te modul stupnja zasićenosti vapnom. [2]

Tipični kemijski sastava portland cementa određenog kemijskom analizom oksida prikazan je na dijagramu (slika 3.5.). Treba napomenuti da se gubitak žarenjem naveden u dijagramu dobiva zagrijavanjem do 1000 °C, čime ispari sva voda i izdvoji vezani karbon dioksid. [6]

Ujedno je prikazan i izračunat (prema Bogueu) udio složenih kemijskih spojeva, koji se, često još nazivaju minerali cementa (slika 3.6.). [6]



Slika 3.5.: Tipični kemijski sastav portland cementa [6]



Slika 3.6.: Tipični mineraloški sastav portland cementa [6]

4. HIDRATACIJA CEMENTA

4.1. POJAM HIDRATACIJE

Kada cement dođe u kontakt s vodom, minerali cementa i voda stvaraju potpuno nove minerale koji se nazivaju hidratima. Kemijski procesi koji se pri tome događaju nazivaju se hidratacija cementa u širem smislu. Pod tim pojmom obuhvaćena su dva osnovna procesa pri kojima se oslobađa toplina, a to su: hidratacija u užem smislu (direktno spajanje minerala s vodom) te hidroliza (raspadanje minerala u prisustvu vode i njihovo istodobno spajanje u hidrate). [2]

Kemijske i fizikalno-kemijske transformacije koje se javljaju pri hidrataciji spojeva cementa već se niz godina intenzivno ispituju s ciljem postavljanja teorija o procesu vezanja i očvršćivanja cementa. Prvu teoriju hidratacije cementa postavio je krajem 19. stoljeća (1887. godine) La Chatelier, koji je proces hidratacije cementa pripisao kristalizaciji hidratiziranih cementnih faza iz njihove prezasićene otopine, a tvrdoću i čvrstoću cementne paste postojanju adhezijskih sila među kristalčićima tih hidratiziranih cementnih faza. [7]

Druga teorija procesa hidratacije naziva se Michaelisova hipoteza, a govori o postojanju takvih koloidnih hidratacijskih produkata u cementnoj pasti, kojima se mogu pripisati sva karakteristična svojstva hidratiziranog cementa. Djelovanjem vode na cement razvijaju se prema Michaelisu dva tipa kemijske reakcije, prvi tip uključuje otapanje nehidratiziranih konstituenata portland cementa i taloženje različitih produkata iz nastale otopine, dok se proces očvršćivanja pripisuje drugom tipu reakcije koja se odvija kad otopina kalcijevog hidroksida počinje djelovati na kalcijem osiromašene silikate, uslijed čega se stvaraju teško topljivi gelasti hidratacijski produkti koji pune pore cementne paste. U daljnjoj fazi reakcije unutrašnjost nehidratiziranog cementa izvlači vodu iz mekog i vlažnog gela te se tako, sušenjem, stvara čvrsta masa koja je nosioc svojstava očvrsnule paste. [7]

Bajkow (1930. godine) objavljuje koloidno-kristalizacijsku teoriju hidratacije, prema kojoj se sve tvari iz zasićenih otopina mogu 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 močenja preko stvaranja intermedijera (molekulske ili ionske vrste koja nastaje iz reaktanata i dalje reagira dajući produkt), preko gela do konačnog stanja i tako povezuje kristalizacijsku teoriju s koloidnom te daje daljnji doprinos u objašnjavanju procesa hidratacije. [8]

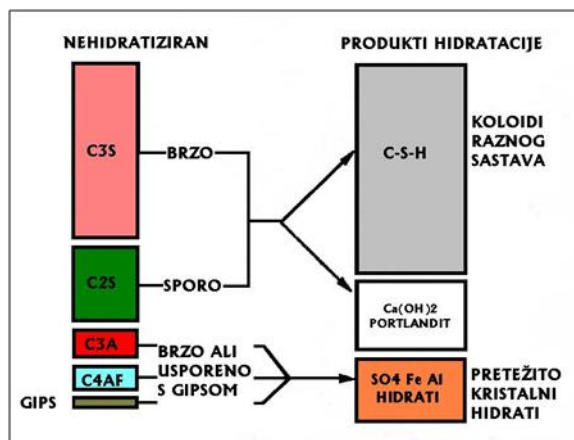
Sve teorije o mehanizmu hidratacije bile su tijekom godina proširivane i vrlo često kombinirane kako bi se što točnije interpretirao proces vezanja i stvrdnjavanja cementne paste.

4.2. HIDRATACIJA GLAVNIH KONSTITUENATA PORTLAND CEMENTA

Da bi se razumjelo razvijanje fizikalnih svojstava cementnog veziva i djelovanje pojedinih vrsta dodataka za beton, potrebno je upoznati glavne aspekte hidratacije portland cementa i karakteristike očvrsnule cementne paste.

Sistem cement/voda u kojem se odvija reakcija hidratizacije sastoji se od velikog broja anhidrita (spojeva koji nastaju iz kiselina kad im se oduzme jedan ili više molekula vode), velikog broja krutih hidratiziranih spojeva i vodene otopine bogate raznim ionima. Tako kompleksnoj smjesi još je i danas teško definirati pojedine faze i ustanoviti uvjete postizanja ravnoteže, no, kako se hidratacija cementa može shvatiti kao reakcija između individualnih konstituenata nehidratiziranog cementa i vode, potrebno je upoznati prvo jednostavnije sisteme, tj. definirati tok hidratacije pojedinih glavnih konstituenata portland-cementnog klinkera. [7]

Zbog toga što je portland cement složeni kompozit i proces njegove hidratacije vrlo je kompliciran. 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). Poznavanje reakcija hidratacije pojedinih konstituenata klinkera (slika 4.1.) osnova je za interpretaciju kompleksnih reakcija koje se zbivaju u hidratizirajućem cementu u različitim uvjetima.

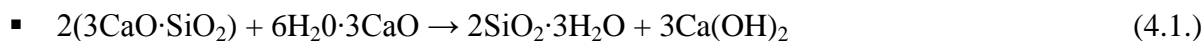


Slika 4.1.: Shematski prikaz glavnih konstituenata i produkata hidratacije portland-cementnog klinkera (veličina pravokutnika približno odgovara volumonom udjelu sastojaka) [3]

4.2.1. Hidratacija trikalcijevog silikata (C_3S)

Kao što je već prije istaknuto, trikalcijev silikat (slika 4.2.), odnosno alit, glavni je konstituent svih vrsta portland cementa, a njegov udio 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 se predstavlja kao najbitniji sastojak koji uvjetuje većinu svojstava.

U dodiru s vodom počinje proces hidratacije C_3S , a uz pojednostavljenije stehiometrijskih odnosa, koji u stvarnosti nisu uvijek isti, može se opisati izrazom (jednadžbe od 4.1. do 4.3.):



To je egzotermni proces u kojem se oslobađa kalcijev hidoksid (CH), znan kao portlandit te formira slabo kristalično, odnosno za rendgensku difrakciju, gotovo amorfni 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 i

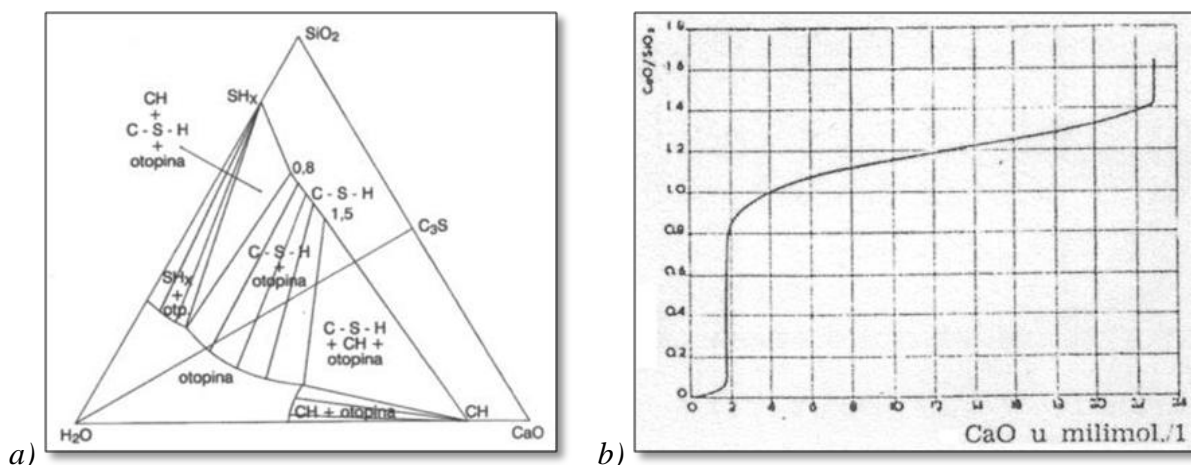
mijenjaju se tijekom hidratacijskog procesa. Kombinacijom tehnika istraživanja određeno je da C-S-H produkt posjeduje slojevit i dvodimenzionalnu strukturu. Zbog strukovnih karakteristika i velike specifične površine koja mu pripada, C-S-H tvori kontinuiranu rigidnu matricu u pastama pa je glavni nosioc razvoja mehaničkih osobina u cementnom vezivu. [5]



Slika 4.2.: Mikroskopski prikaz produkata nastalih hidratacijom C_3S [5]

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. [5]

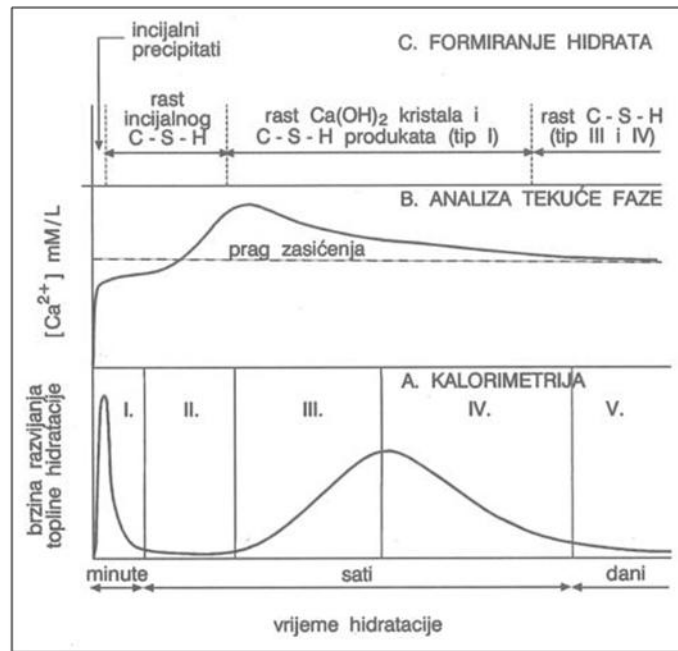
Iz rezultata većeg broja istraživanja na sustavu $CaO-SiO_2-H_2O$ (slika 4.3. a) proizlazi da se vrijednost C/S omjera za C-S-H produkt, koji je u ravnoteži s otopinom i CH, kreće između 1.3 i 1.7. Također je ustanovljeno da se pri obradi C_3S vodom u početku formira C-S-H produkt s niskim C/S omjerom (≈ 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. [5]



Slika 4.3.: 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 [5, 6]

Sastav krute faze u $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sustavu (slika 4.3. b) općenito ovisi o koncentraciji CaO u otopini. Topivost SiO_2 u ovom sustavu 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. [5]

Napredovanje hidratacije uključuje niz procesa čija je kinetika kompleksna (slika 4.4.). 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. [5]



Slika 4.4.: Shematski prikaz promjena u sustavu C_3S -voda tijekom napredovanja hidratacije [5]

RILEM-ova radna grupa u hidrataciji C_3S razlikuje slijedeće periode: predindukcijski, indukcijski, period ubrzavanja te period usporavanja (tablica 4.1.). 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. [5]

Tablica 4.1.: Nazivi pojedinih sekvencija u procesu hidratacije C_3S [5]

STUPANJ	NAZIV PERIODA	NAZIV REAKCIJE
I	PREDINDUKCIJSKI 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	

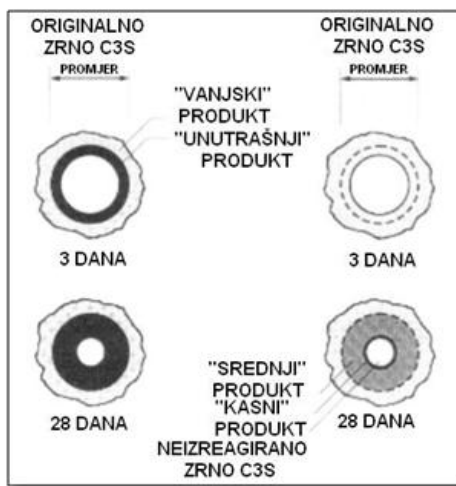
Najveće poteškoće u intepretaciji vezane su za predindukcijski i indukcijski period hidratacije. Nakon prvog kontakta C_3S s vodom, u predindukcijskom periodu, koji traje samo

nekoliko minuta, dolazi do ekstremno brzih reakcija prelaska iona u otopinu. Te reakcije u vrlo kratkome 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 produk 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 induksijskog perioda uz malu brzinu razvijanja topline nastavlja se promjena iz predinduksijskog 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 induksijskog perioda stupanj proreagiraniosti C_3S vrlo je nizak, a dolazi i do početka dimerizacije silikatnih aniona. Induksijski period u sastavu C_3S -voda, koji ne sadrži neki retarder, može biti vrlo kratak, te nakon postizanja minimuma razvijanja topline u predinduksijskom periodu praktički odmah počinje period ubrzavanja. Dodaci za beton mogu znatno utjecati na trajanje induksijskog perioda. Općenito se smatra da je završetak induksijskog 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. [5]

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 induksijskog 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 glavina 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 amorfnog produkta nešto veće gustoće. Još kompaktniji C-S-H produkt, koji je glavni sastojak starih pasta, može se definirati kao četvrti tip.



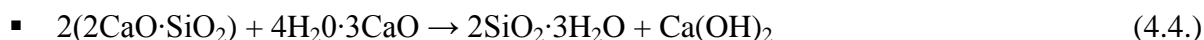
Slika 4.5.: Shematski prikaz pretpostavljenih varijanti razvoja produkta C-S-H na zrnu C_3S [5]

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 4.5.) 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 .

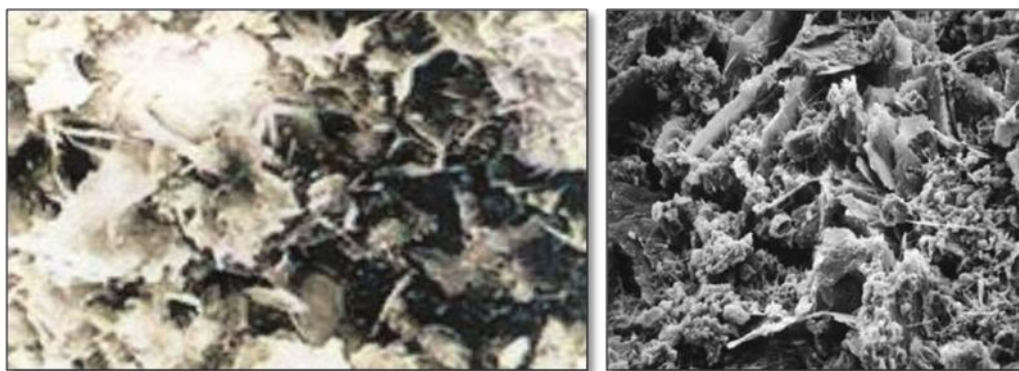
Također, dana je osnova za sistematizaciju utjecaja kemijskih dodataka na proces hidratizacije. [5]

4.2.2. Hidratacija dikalcijevog silikata (C_2S)

Pojednostavljeno, hidratacija C_2S opisana je izrazima (jednadžbe od 3.4. do 3.6.):



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 4.6.) 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 očvrstnalog 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. [5]



Slika 4.6.: Mikroskopski prikaz produkata nastalih hidratacijom C_2S [5]

Općenito je prihvaćeno gledište da se rast, morfologija i sastav C-S-H produkta dobivenog, pri normalnim uvjetima, iz C₂S ne razlikuje bitno od C-S-H produkta formiranog hidratacijom C₃S. Ono što je bitno različito jest utjecaj polimorfnosti C₂S na brzinu hidratacije. Dok se polimorfni oblici alita međusobno praktički ne razlikuju po aktivnosti u reakciji s vodom, među polimorfnim modifikacijama C₂S postoje velike razlike u hidrauličkoj aktivnosti. Kod sobne temperature, γ-C₂S 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 temperaturi, vlazi i utjecajima primjesa. U tablici 4.2. 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. [5]

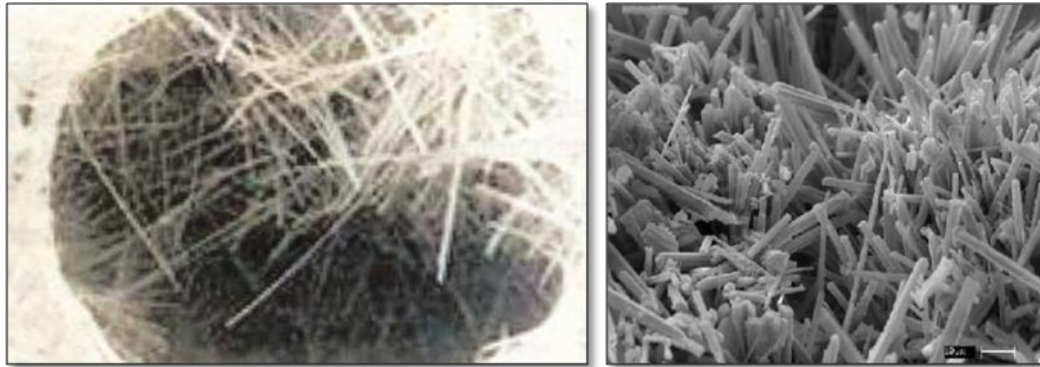
Tablica 4.2.: Stupnjevi hidratacije (%) α'-C₂S i β-C₂S te alita u pastama α'-C₂S-alit i β-C₂S-alit kod različitih starosti (rezultati kvantitativne rendgenske analize) [5]

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

4.2.3. Hidratacija trikalcijevog aluminata (C₃A)

Između minerala prisutnih u portland cementu, trikalcij aluminat, C₃A (slika 4.7.), 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 C_3A . Stoga je poznavanje uloge tih različitih faktora esencijalno za interpretaciju i eventualno modeliranje hidratacije cementa.

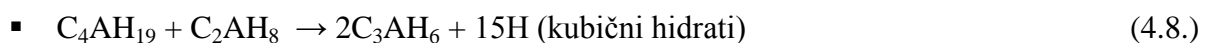


Slika 4.7.: Mikroskopski prikaz produkata nastalih hidratacijom C_3A [5]

U normalnom portland cementu hidratacija C_3A uvijek se odvija u prisutnosti gipsa, odnosno sulfata, ali osnovna reakcija C_3A -voda može teći i bez prisutnosti navedenog spoja.

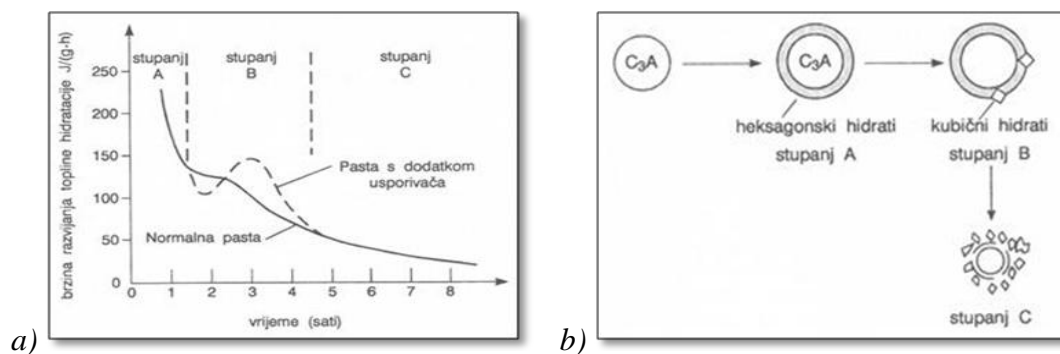
4.2.3.1. Hidratacija C_3A bez prisutnosti gipsa

Kemijska reakcija čiste faze trikalcij aluminata i vode može se opisati ovim izrazima (jednadžbe od 4.7. do 4.8.):



Uz relativnu vlažnost manju od 88 % formirani C_4AH_{19} hidrat gubi dio međuslojne vode i može prijeći u C_4AH_{13} . [5]

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 $80^\circ C$ formiraju se izravno kubični hidrati koji daju veliku čvrstoću matriksu, a pri izravnom formiranju kubičnih hidrata ti se negativni utjecaji izbjegavaju. [5]



Slika 4.8.: Kalorimetrijska krivulja (a) i shematski prikaz sekvencija (b) hidratacije C_3A bez prisutnosti gipsa [5]

Pri hidrataciji trikalcijevog aluminata u pasti, razvijanje toplote 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 4.8.) 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 toplote. 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. [5]

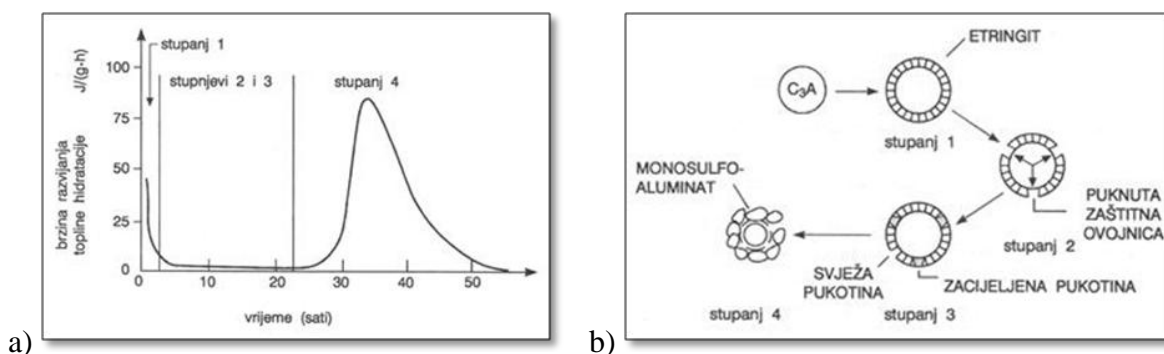
4.2.3.2. Hidratacija C_3A uz prisutnost gipsa

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 (jednadžbe od 4.9. do 4.10.):

- $C_3A + 3CSH_2 + 26H \rightarrow C_6AS_3H_{32}$ (etringit) (4.9.)
- $C_6AS_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4ASH_{12}$ (monosulfatni aluminat hidrat, monosulfat) (4.10.)

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. [5]



Slika 4.9.: Kalorimetrijska krivulja (a) i shematski prikaz sekvencija (b) hidratacije C_3A uz prisutnost gipsa [5]

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 4.9.) 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 sulfatih iona, OH-ionu i Ca-ionu te time usporava reakciju i uvjetuje indukcijski period.

Što je više gipsa u sastavu, duže traje indukcijski 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. [7]

Sumirajući spoznaje iz dosadašnjih navoda, čini se da su u mehanizam hidratacije C_3A uključena najmanje tri odvojena usporavajuća koraka, a relativna važnost svakog pojedinog ovisila bi o posebnostima sustava koji se istražuje i reakcijskim uvjetima koji u njemu vladaju. Ta tri koraka bila bi formiranje dvostrukog sloja koji je bitan u razrijeđenim suspenzijama (hidrolizom), formiranje amornog hidratacijskog produkta koji može biti važan kada se radi o cementnim pastama te formiranje kristaličnih produkata. Minorne komponente, kao što su alkalije, kloridi i dodaci za beton mogu biti uključeni u gel i modificirati rast kristala slučajnom zamjenom u strukturnoj rešetki produkata hidratacije.

4.2.4. Hidratacija tetrakalcijevog aluminat ferita (C_4AF)

Među glavnim konstituentima portland cementnog klinkera alumoferitna faza je najmanje istraživana. Najčešći reprezentant te faze jest C_4AF (slika 4.10.) 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.

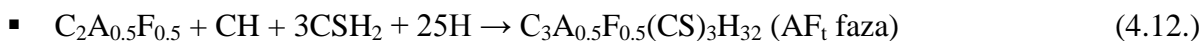


Slika 4.10.: Mikroskopski prikaz produkta nastalih hidratacijom C_4AF [5]

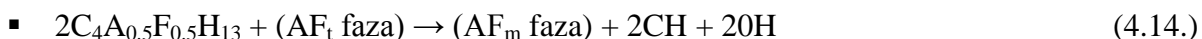
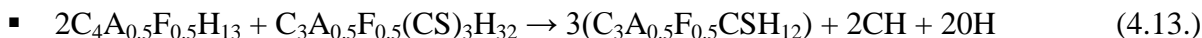
Uz prisutnost vapna hidratacija se može prikazati izrazom (jednadžba 4.11.):



U prisutnosti vapna, CH, CSH_2 i gipsa, hidratacijom feritne faze nastaje produkt sličan produktu hidratacije C_3A , a što prikazujemo izrazom (jednadžba 4.12.):



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 (jednadžba od 4.13. do 4.14.):



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-sulfoaluminat-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. [8]

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. [7]

Hidratacijom feritne faze u sustavu bez gipsa, analogno hidrataciji C_3A najprije nastaju heksagonski hidrati. Kod niskih su temperatura stabilni produkti hidratacije, ali kod $20\text{ }^\circ\text{C}$ 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. [5]

4.3. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA U BETONU

4.3.1. Mehanizam hidratacije

Nakon definiranja kemijskih reakcija između pojedinih konstituenata klinkera i vode razmotrit će se simultane hidratacije tih konstituenata u zajedničkom sistemu, odnosno reakcije heterogenih čestica nehidratiziranog cementa s vodom.

Svježa cementna pasta u betonu (slika 4.11.), dobivena nakon nekoliko minuta miješanjem, plastična je hohezijska masa koja se sastoj od čestica klinkera, vodene faze i fino usitnjenog

gipsa. Čestice klinkera mnogo su veće od vodom ispunjenog prostora među njima. Ovaj skup međusobno odvojenih čestica klinkera, koji pokazuje niski stupanj mehaničke otpornosti, ustvari je primarna struktura cementne paste, koja će se tijekom hidratacije transformirati u konačnu strukturu. [7]



Slika 4.11.: Uzorak svježeg betona

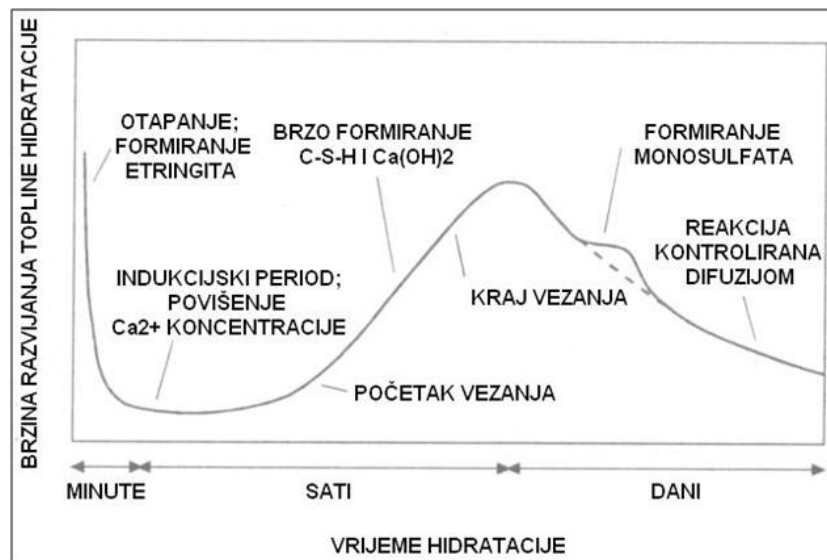
Hidratacija portland cementa slijed je kemijskih reakcija između konstituenata portland-cementnog klinkera, kalcij sulfata i vode, a koje se u odvijanju međusobno preklapaju i čije su brzine različite. Započimanjem procesa hidratacije mješavina anhidritnog portland cementa i vode počinje se ugušćivati do konačnog skrućivanja, tj. mijenjati se iz materijalnog sustava koncentriranog flokulama u viskozno-elastičnu čvrstu strukturu, koja je sposobna, određeno kratko vrijeme, izdržati opterećenje pritiskom bez značajnih deformacija. Treba napomenuti da je ugušćivanje praćeno smanjenjem poroznosti, dok očvršćivanje vodi razvoju konačnih mehaničkih svojstava. Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata, a to uvjetuje zaustavljanje reakcija. [5]

U kemijskom smislu hidratacija portland cementa je proces otapanja i taloženja u kojem se, za razliku od prethodno opisanih reakcija za pojedinačne minerale portland-cementnog klinkera, različite hidratacijske reakcije odvijaju simultano, a pri tome utječu jedna na drugu. Do taloženja (precipitacije) koloidnih i kristaličnih hidrata, koji formiraju očvrslu pastu, dolazi zbog toga što otapanjem sastojka portland cementa nastaju spojevi koji imaju manju topljivost nego ishodišne mineralne komponente.

Napredovanje hidratacije (slika 4.12.) odražava se na razvoj skoro pa svih svojstava paste ili betona, stoga se može pratiti mjerenjem promjena rzičitih 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.

Često je hidratacija C_3S uporabljena kao model i za hidrataciju cementa budući da u običnom portland cementu alit i belit čine i do 80 % njegove ukupne hidrauličke komponente, a i glavnina C-S-H produkta u ranom periodu hidratacije formira se iz alita. No, spoznaje o utjecaju aluminatnih faza i drugih sastojaka za hidrataciju kalcij silikata u portland cementu još uvijek su nepotpune, pa za mehanizam hidratacije još nema jedinstvenog prijedloga.

Hidratacija C_3S mora se promatrati u prisutnosti sulfatnih iona (podrijetlom iz kalcij sulfata i alkalijskih sulfta) te aluminatnih iona, koji potječu iz hidratacije C_3A . Aluminati i sulfati mogu se inkorporirati u C-S-H pa time utječu na njegove strukturne karakteristike te na optimum količine gipsa. Prisutnost C_3A i gipsa ili alkalija uveliko odgađa početak najsporijeg hidratacijskog perioda, tj. stupnja s difuzijskom kontrolom.



Slika 4.12.: Shematski prikaz slijeda hidratacije portland cementa [5]

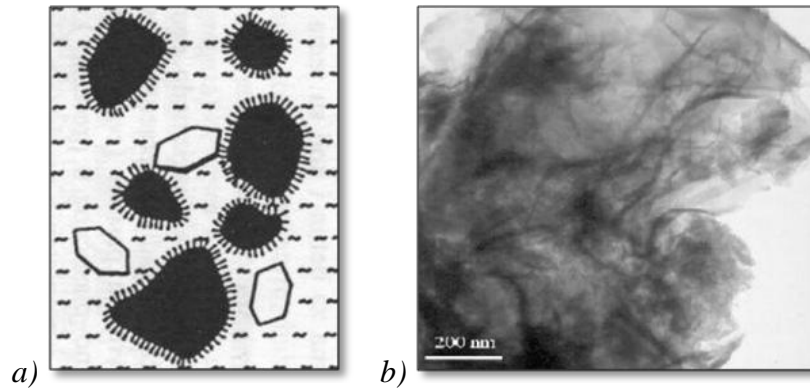
Jedan od predloženih mehanizama za hidrataciju portland cementa izveden je prema analogiji sa "silikatnim vrtom". Prema tom se mehanizmu, nakon miješanja cementa s vodom,

razvije polupropusna ovojnica silikatnih hidrata oko silikatnih čestica i time se uvjetuje početak indukcijskog perioda. Budući da kalcijevi ioni mogu difuzirati kroz ovojnica 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. [5]

4.3.2. Faze hidratacije

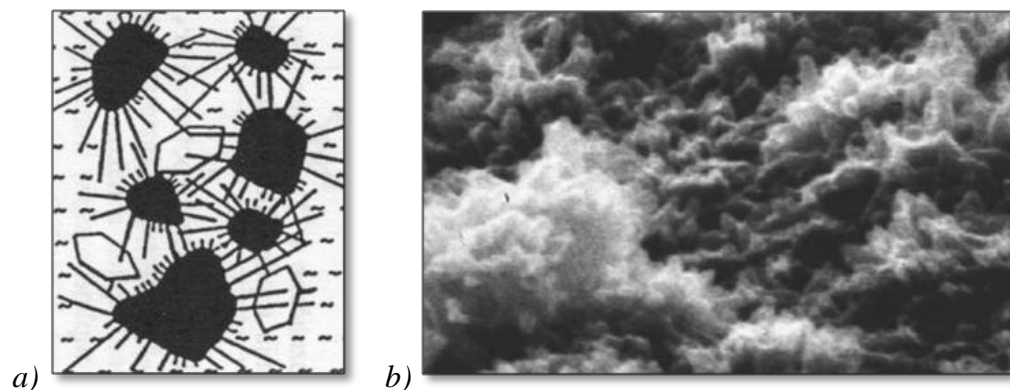
U razvoju hidratacije mogu se razlikovati četiri karakteristične faze spomenutog procesa. Miješanje cementa s vodom popraćeno je brzim razvijanjem topline, a u nekim slučajevima i naglim vezivanjem. Kad je u portland-cementnoj pasti prisutan gips kao uobičajeni usporivač početnog perioda vezanja, tekuća 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 $3\ 000\ \text{cm}^2/\text{g}$, sprječava njezino razdvajanje od vode, čak i za relativno velike vodocementne faktore, pa slijeganje 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 4.13.). Ako je reakcija hidratacije propisno usporena, pasta ostaje plastična, dok u protivnom slučaju dolazi do naglog vezanja. [7]



Slika 4.13.: Shematski (a) i mikroskopski (b) prikaz formiranja plastične faze [3, 5]

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 4.14.). 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 indukcijuskog perioda koncentracija kalcij iona u tekućoj fazi doseže prag zasićenja s obzirom na $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ta prezasićenost obično se dostiže početkom indukcijuskog perioda, a točno vrijeme ovisi o uvjetima odvijanja reakcije i kemijskih utjecaja okolice. 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 kriticizacija vapna u heksagonskim oblicima. [5]



Slika 4.14.: Shematski (a) i mikroskopski (b) prikaz formiranja faze vezanja [3, 5]

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.

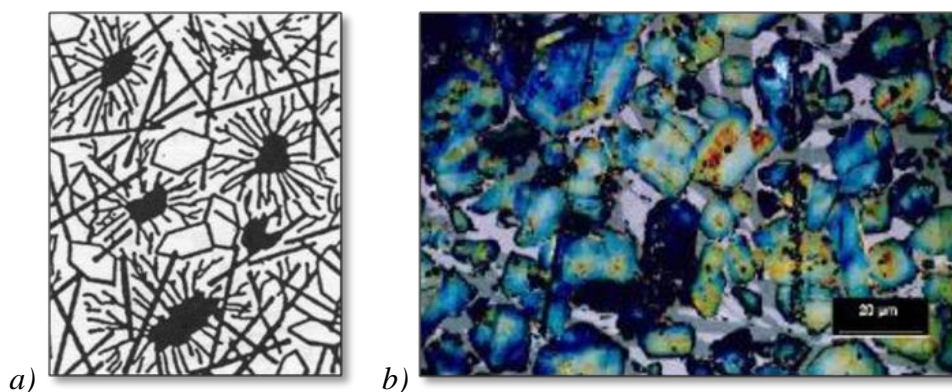
Cementne faze u pasti ne hidratiziraju sasvim neovisno, već pri hidrataciji jedna na drugu utječu. Bez obzira na njihove međusobne utjecaje, količina C-S-H gela raste u periodu vezanja i to osobito na mjestima gdje su se u početku nalazile male čestice cementa. Ovo ubrzano nastajanje C-S-H gela pripisuje 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. [7]

U završnom periodu vezanja (šest sati nakon početka reakcije) izjednačuje se ubrzanje usljed pucanja starog gel omotača i usporavanje usljed 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 ($Ca(OH)_2$) i C-S-H gel. [5]

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. [7]



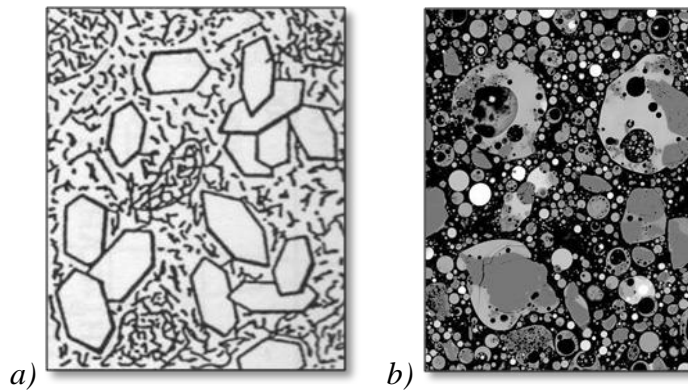
Slika 4.15.: Shematski (a) i mikroskopski (b) prikaz formiranja skeleta očvrsnule paste [3, 5]

Nakon otprilike jednoga dana od početka hidratacije, kada je završilo vezanje cementne paste počinje sljedeća faza (slika 4.15.). 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 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 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. Usljed 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. [7]

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 strukturu sustava čija je poroznost znatno smanjena. Novi se hidratacijski produkti mogu formirati u slobodnom pornom prostoru, heksagonski CH kristali inkorporiraju dio prethodno formiranih C-S-H produkata te ukupna morfologija postaje sve nepreglednijom. [5]



Slika 4.16.: Shematski (a) i mikroskopski (b) prikaz stabilnog skeleta očvrslje paste [3, 5]

Nakon sedam dana hidratacije cementa pasta postiže već znatnu čvrstoću. Struktura se i dalje popunjava, pa gel postaje sve gušći (slika 4.16.). Mnoge kapilarne pore ostaju još uvijek nepopunjene, ali i zrnca cementa još su nehidratizirana. Hidratacija će trajati još godinama. [6]

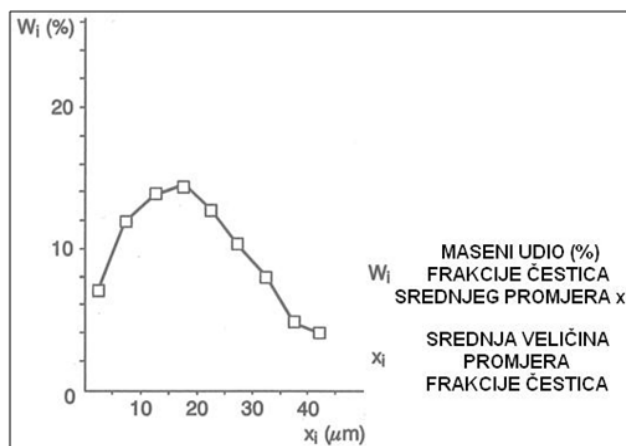
4.3.3. Kinetika hidratacije

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 (jednadžba 4.15.):



Reaktivnost dvaju cementata sličnih brutokemijskih i mineraloških sastava može biti vrlo različita jer brzina kojom pojedinačne cementne komponente reagiraju s vodom uvjetovana je cijelom poviješću njihova dobivanja, prije svega uvjetima pečenja klinkera i brzine njegova ohlađivanja. Ti 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 dobivanje. [5]

Finoća cementa, općenito uzeto, povećava brzinu hidratacije. Pri tome važnu ulogu ima veličinska raspodjela anhidritnih čestica (slika 4.17.). 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. [5]



Slika 4.17.: Raspodjela veličina anhidritnih čestica jednog komercijalnog portland cementa [5]

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 očvrsnulog kompozita (koja ne moraju uvijek biti poboljšana), potrebno je kontrolirati i temperaturu samozagrijavanja u hidratizirajućem kompozitu. [5]

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, pa se njegova temperatura ne povisuje iznad željenog stupnja.

4.3.4. 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.

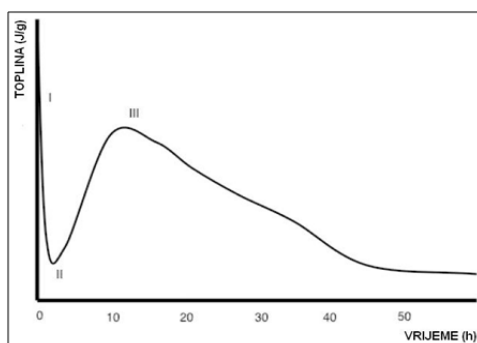
Ukupna količina topline hidratacije cementa približno je jednaka zbroju toplina hidratacije njegovih konstituenata (tablica 4.3.), tako da je moguće iz poznatog mineralnog sastava cementa procijeniti njegovu toplinu hidratacije. [6]

Tablica 4.3.: Topline hidratacije glavnih konstituenata cementa [6]

MINERALNI SASTOJAK	TOPLINA HIDRATACIJE (J/g)
C ₃ S	502
C ₂ S	260
C ₃ A	867
C ₄ AF	419

Uobičajen način za praćenje napredovanja reakcija hidratacije portland cementa jest registriranje krivulje razvoja topline (slika 4.18.). Iako te krivulje ne daju reprezentativan odgovor na mehanistička 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. [5]



Slika 4.18.: Shematski prikaz krivulje razvijanja topline za komercijalni portland cement [3]

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 supstancije koje nazivamo dodacima za beton. [6]

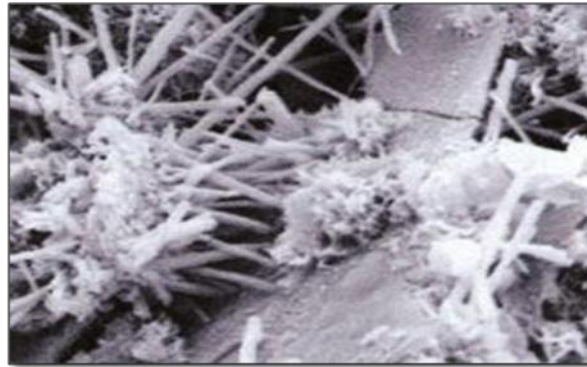
4.4. MIKROSTRUKTURA OČVRSLE CEMENTNE PASTE

4.4.1. Hidratizirana cementna pasta

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 kompozita, s određenom vjerojatnošću, često mogu prognozirati iz svojstva njegovih komponenata. Čvrsta cementna pasta (slika 4.19.), tj. cementni kamen, koja je najčešće vezivni matriks i sama je kompozitni materijal. [5]

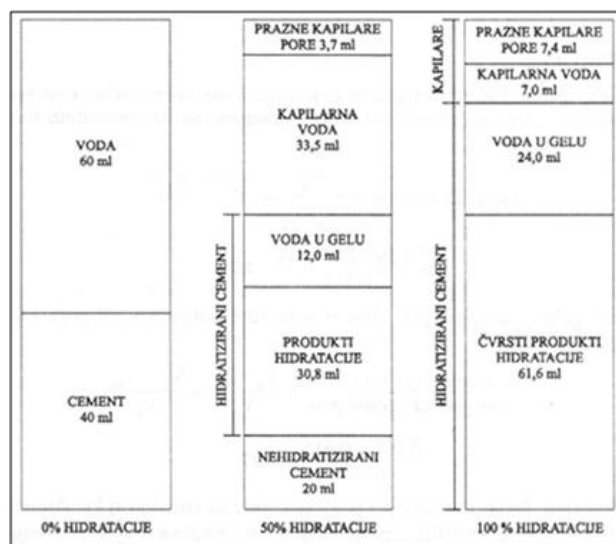
Prilikom promatranja strukture kompozitnog materijala potrebno je navesti dimenzijsku razinu tog promatranja. Uz manju distinkciju, može se govoriti o makrostrukтури i

mikrostrukтури, pri čemu se često misli na razinu uočavanja golim okom, odnosno promatranja mikroskopom.



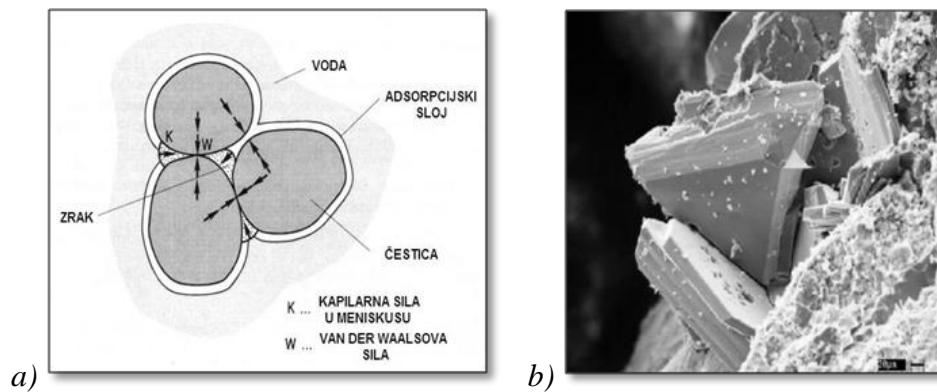
Slika 4.19.: Mikroskopski prikaz hidratizirane cementne paste [5]

Očvrsla portland-cementna pasta, koja nije potpuno hidratizirana, kompozit je sastavljen od dijelova: C-S-H produkta (ili faze), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, AF_t i AF_m produkata, neproreagiranog klinkera (ili rezidualnog konstituenta klinkera), pora te vodene otopine (slika 4.20.). Kompletno hidratizirana čvrsta portland-cementna pasta ne sadrži rezidualni klinker, a uobičajeno se ne navodi ni vodena faza jer se smatra da je uključena u produkte hidratacije. Međusobni odnosi pojedinih faza u kompozitu ovise o nizu faktora, ponajprije o sastavu i v/c omjeru koji je uporabljen kod pripreme paste. [5]



Slika 4.20.: Shematski prikaz strukture cementne paste [6]

Mikrostruktura cementne paste toliko je zamršena, da kristalografska ispitivanja nisu dala jasne dokaze o njevoj molekularnoj strukturi. Daljnjim uvidom u pojedine agregacije cementnog gela vide 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 4.21.). 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. [6]



Slika 4.21.: Shematski (a) i mikroskopski (b) prikaz sila među česticama portland cementa tijekom procesa hidratacije [2, 3]

U tablici 4.4. pokazane su karakteristike faza čvrste portland-cementne paste, a u tablici 4.5. 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. Znatno 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 aluminija i željeza te alkalija, 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 oštra 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 je tih promjena 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. [5]

Tablica 4.4.: Karakteristike faza čvrste, potpuno hidratizirane, portland-cementne paste [5]

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 4.5.: Aproximativni volumni udjeli faza u čvrstoj, potpuno hidratiziranoj, pasti komercijalnog portland cementa [5]

SASTAVNI DIO	APROKSIMATIVNI VOLUMNI UDIO (%)
C-S-H	50
Ca(OH) ₂	12
AF _m	13
PORE	25

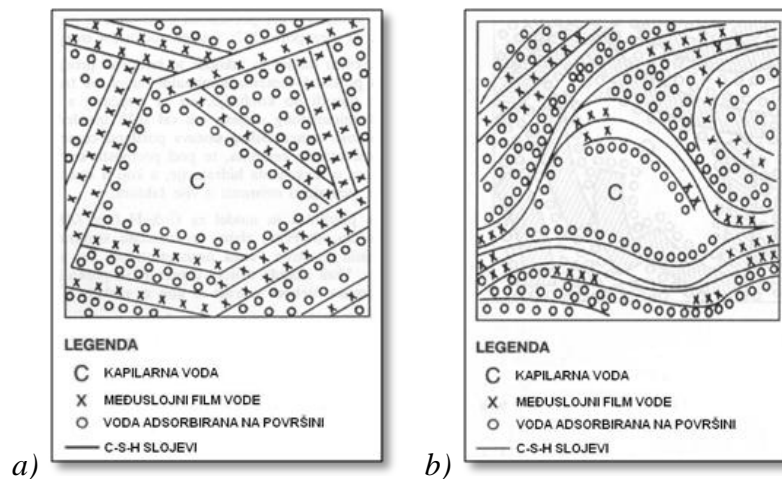
Formiranje sustava pora počinje praktično u trenutku miješanja cementa i vode. Nakon miješanja, u teoretskom trenutku hidratacije $t = 0$, postoji disperzija čestica cementa u vodi. Odvijanjem hidratacije, u intersticijski prostor primarno ispunjen vodom postepeno rastu hidratacijski produkti. Napredovanjem tog procesa udio se slobodne vode i anhidritnog klinkera smanjuje, a povećava se udio novoformiranih hidratacijskih produkata. U realnim se uvjetima dio vode otpušta sušenjem. Na taj se način formira određeni sustav pora, koji je podložan promjenama. [5]

4.4.2. Modeli strukture cementnog kamena

Modeli strukture C-S-H faze, koja je količinski dominantan produkt formiran hidratacijom portland cementa u pasti, rabe se za objašnjavanje i računsko prognoziranje razvoja svojstva čvrstog cementnog kompozita. Iako svaki od modela ima svoje nedorečenosti, najviše razmatrani modeli mikrostrukture čvrste portland-cementne paste, odnosno C-S-H faze, mogu se svrstati u tri grupe:

- Modeli fizikalne strukture čija su glavna osnova pri koncipiranju rezultati testova adsorpcije (Powersov model, model prema Feldmanu i Seredi, muenchenski model, tokijski model)
- Modeli koji se temelje na rezultatima direktnih metoda strukturnog istraživanja kemijske konstitucije hidratiziranih faza portland cementa (Taylorov model)
- Modeli koji su izvedeni prema rezultatima analize produkata i procesa hidratacije portland cementa i simulacijom toga procesa s pomoću kompjuterske tehnike

Powersov model (slika 4.22. a), izveden prema rezultatima adsorpcijskih testova, predstavljen je kao struktura koja se sastoji od C-S-H čestica organiziranih u dva ili tri sloja tankih ploha koje su međusobno povezane, dok uređenost strukture nije tolika da bi se mogla smatrati kristaličnom. Čestice C-S-H povezane su zajedno površinskim silama i samo na nekim mjestima ionsko-kovalentnim vezama koje osiguravaju sponu sa susjednim česticama. Voda u slojevima ili između slojeva označuje se međuslojnom vodom, dok se voda na površini čestica smatra adsorbiranom vodom. Prema koncepciji modela, smatra se da voda uklonjena iz strukture ne može biti resaturirana, tj. uklanjanje se vode iz strukture C-S-H, primjerice kod niske vlažnosti, smatra ireverzibilnim. Prema Powersovu modelu, C-S-H ima fiksnu količinu neisparljive vode i unutarnju poroznost od oko 28 %. [5]

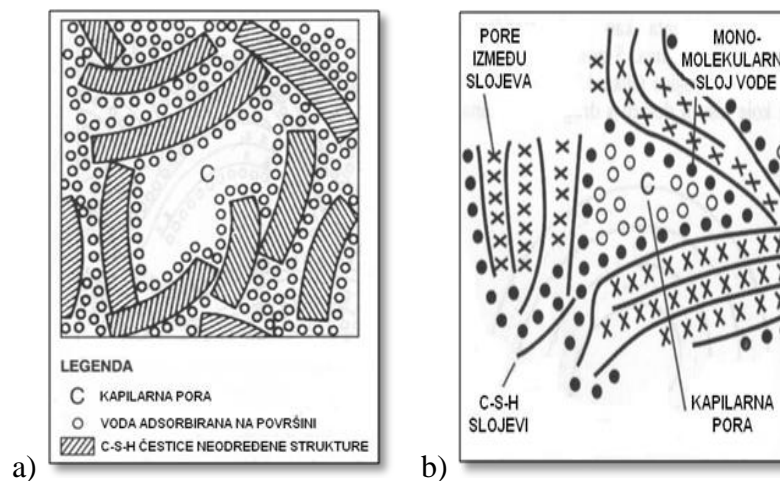


Slika 4.22.: Shematski prikaz Powersovog modela strukture C-S-H (a) te Feldman-Sereda strukture C-S-H (b) [5]

Feldman i Sereda predložili su model (slika 4.22. b) za C-S-H fazu koji predviđa kompletno nepravilnu, slojevitou, slabo kristaličnu strukturu. Debljina međuslojnih prostora varira nesimetrično, što je razlika prema Powersovom modelu. Veza između slojeva ostvaruje se preko kontakta čvrsto-čvrsto, koji se formira tijekom sušenja ili koji se raskida vlaženjem. Voda između slojeva može se micati reverzibilno, van i ponovno u međuslojni prostor, a modelom je pretpostavljeno da u gelu nema pora, tj. da međuslojni prostor nije dio sustava pora u kompozitu. Ireverzibilna deformacija kod čvrste paste, objašnjavana ovim modelom, smatra se posljedicom promjena unutar sloja za vrijeme kretanja međuslojne vode. Uspoređujući Powersov model te

Feldman-Seredin model, možemo doći do mišljenja da su razlike u velikoj mjeri uvjetovane činjenicom što se svaki model temelji na različitom stanju C-S-H faze i time naglašava različite aspekte iste strukture. [5]

Muenchenski model (slika 4.23. a), znan kao i Wittmanov model, opisuje čvrstu portland-cementnu pastu, odnosno C-S-H fazu kao trodimenzionalni kserogel, tj. mrežastu tvorevinu sastavljenu od zasebnih, mikroporoznih, koloidalnih čestica. Strukturi kserogela nije pretpostavljena posebna unutrašnja struktura. U povezivanu gel čestica jednaka je važnost dana kemijskim vezama i Van der Waalsovima silama. Kretanje vode između čestica pod utjecajem je energije slobodne površine, ako je relativna vlažnost niska, odnosno pod utjecajem pritiska razdvajanja, ako je relativna vlažnost visoka. Utjecaj vode na svojstva čvrste paste objašnjava se energijom površine koloidnih čestica i pritiskom razdvajanja. Uz pomoć ovog modela pokušalo se kvantitativno prognozirati ponašanje čvrste cementne paste u uvjetima različite vlažnosti, a model se koristi i za prognozu deformacija betona koje su dugotrajno ovisne o vremenu. [5]



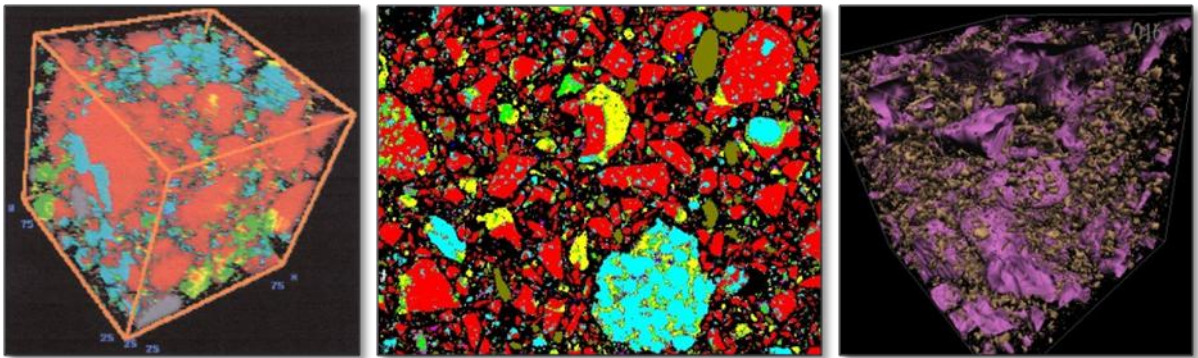
Slika 4.23.: Shematski prikaz Wittmanovog modela strukture C-S-H (a) te Daimonovog modela strukture C-S-H (b) [5]

Tokijski ili Daimonov model (slika 4.23. b) temelji se na rezultatima adsorpcije dušika. Gel čestice sastavljene su od slojeva, a pore unutar gela klasificirane su na pore koje su između kristaličnih produkata te na pore unutar kristalične faze. Taj je model zapravo kombinacija Powersovog te Feldman-Sereda modela. Interkristalične pore slične su mikroporama u

Powersovom modelu, a intrakristalične bi pore odgovarale međuslojnome prostoru kako je definiran u modelu Feldman-Sereda. [5]

Taylorov model za C-S-H strukturu razlikuje se po tipu od dosad opisanih modela i odnosi se na prostorni raspored kationskih i anionskih skupina C-S-H faze. Predložena struktura za C-S-H jest mješavina strukture nepravilna jennita i 1.4 nm tobermoritske strukture, koje čine nepravilnu slojevitou građu sa znatno nižim stupnjem kondenzacije silikatnih aniona.

Iako se modeli izrađeni uz pomoću kompjuterske simulacije (slika 4.24.) brzo razvijaju i mijenjaju, u prvim osnovama predložen je kao osnovni element ili temeljni građevni blok element sferična oblika s promjerom 5.0 nm i specifičnom površinom 400 m²/kg. Unutrašnja struktura bloka je slojevita, a po tipu odgovara Taylorovom modelu. Blokovi su udruženi u jedan ili dva tipa strukture, a svaki tip strukture ima specifičnu poroznost. Kretanje je vode revirzibilno, ali su promjene u strukturi ireverzibilne, a C-S-H produkt nije promatran kao homogeni materijal.



Slika 4.24.: Shematski prikaz nekoliko kompjuterskih modela strukture C-S-H [7]

5. EKSPERIMENTALNE METODE ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU

5.1. EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU

Kako je toplina hidratacije posljedica egzotermne reakcije cementa s vodom, tada je ujedno i rezultat sljedećih efekata:

- Topline moćenja cementnog praha s vodom
- Topline otapanja cementnih minerala u vodi
- Topline kemijskih reakcija stvaranja hidrata
- Topline kristalizacije koja nastaje kod stvrdnjavanja cementa
- Topline adsorpcije vode u produktima hidratacije

Toplina hidratacije ne ovisi samo o kemijskom sastavu cementa, već i o nizu drugih parametara koji na nju utječu, a to su:

- Konstitucijsko stanje u kojem se klinker nalazi, tj. odnos kristalne i staklaste faze
- Način obrade klinkera po izlasku iz peći
- Specifična površina cementnog praha, odnosno, finoća mliva
- Vodocementni (v/c) faktor
- Prethodna hidratacija
- Temperatura

Određivanje iznosa topline hidratacije cementa ima dvostruki cilj. Prvi cilj se odnosi na to da se ustvrde termokemijska svojstva cementa, čime se određuje da li je cement visoke ili niske topline hidratacije, kako bi se na temelju tih rezultata ispitivanja mogla razraditi tehnologija niskotoplinskih cemenata. Drugi je, pak, cilj, da se predvide moguća temperaturna naprezanja u betonu, pa time i u građevinskom objektu, kao posljedica topline nastale hidratacijom. [8]

Metode određivanja topline hidratacije cementa mogu se podijeliti na računalne i eksperimentalne metode. Eksperimentalne metode određivanja topline hidratacije cementa izvode se pomoću kalorimetrijskih uređaja.

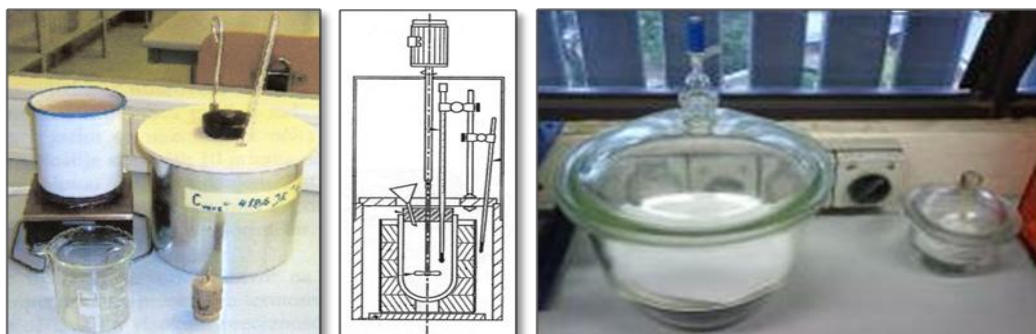
S obzirom na vrstu i namjenu kalorimetra, u praksi se koriste dva tipa i to kalorimetri s konstantnom temperaturom te kalorimetri s promjenjivom temperaturom. Ovisno o načinu izvođenja mjerenja, eksperimentalno određivanje topline hidratacije provodi se na dva načina, direktnom ili indirektnom metodom. U metode direktnog mjerenja spadaju adijabatska metoda i metoda termos boca (poluadijabatska metoda), dok u metode indirektnog mjerenja topline hidratacije spada metoda otapanja. [9]

5.2. PREDNOSTI I MANE RAZLIČITIH METODA ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE

Metodom otapanja najčešće se određuje toplina hidratacije u laboratoriju i ona daje veoma točne rezultate. Prednosti pred ostalim metodama ogledaju se u određivanju topline hidratacije cementa i za veće vremenske periode te da se aparat (slika 5.1.) može koristiti za niz određivanja topline hidratacije hidratiziranog i nehidratiziranog cementa u relativno kratkom vremenu. Nedostaci ove metode mogu se zamjetiti u:

- Produženom periodu otapanja cementa s troškom u kiselom mediju što može dovesti do velike pogreške u ocjenjivanju pravog porasta temperature uzorka
- Pripremljenoj cementnoj pasti koja je vrlo osjetljiva na vanjsku atmosferu kad se toplina mjeri poslije tri dana (ovo dolazi usljed toga što nevezana voda isparava, a CO_2 iz zraka izaziva transformaciju $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u CaCO_3 što umanjuje toplinu otapanja)
- Sadržaju vode kod portland cementa koji se može odrediti iz gubitka žarenjem, ali to je neprihvatljivo za cimente s troškom (u tom slučaju nastaju pogreške uslijed oksidirajućih komponenti)
- Tome da se cementi ne moraju potpuno otopiti u smjesi kiselina

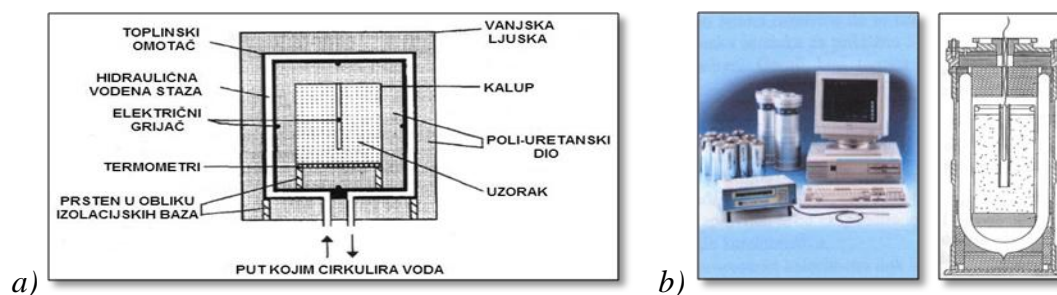
Ipak, ove poteškoće se uklanjaju modificiranom tehnikom rada i to izostavljanjem završnog perioda mjerenja te vršenjem korekcija na gubitak žarenjem, CaO i sulfatima. Metoda otapanja opisana je hrvatskom normom *HRN EN 196-8:2004 (Metode ispitivanja cementa, 8. dio: Toplina hidratacije-metoda otapanja)*. [9]



Slika 5.1.: Kalorimetar i oprema za mjerenje metodom otapanja [10]

U metode direktnog mjerenja spadaju adijabatska i poluadijabatska metoda. Kod adijabatske metode ne dolazi do prijelaza topline iz jedne sredine u drugu, tj. nema izmjene topline između uzorka i okoline (radi se o kalorimetru u kojem razvijena toplina ostaje akumulirana), a gubici su svedeni na minimum zahvaljujući preciznoj termoregulaciji (slika 5.2. a). Kod poluadijabatske metode razvijena toplina dijelom ostaje akumulirana u kalorimetru (slika 5.2. b), a dijelom prelazi u vanjski medij, tj. vodu, u kojoj se nalazi uronjena termos boca. Iako obje metode ispitivanja omogućuju određivanje porasta temperature u uzorcima betona, smatra se da je poluadijabatska metoda lakša za sprovođenje, dok se s druge strane, hidratacijske krivulje dobivene pomoću adijabatskog kalorimetra određuju veoma točno. Izbor načina ispitivanja ovisit će o stupnju točnosti s kojim dobiveni rezultati u laboratoriju trebaju simulirati hidrataciju u realnoj strukturi. [8, 11]

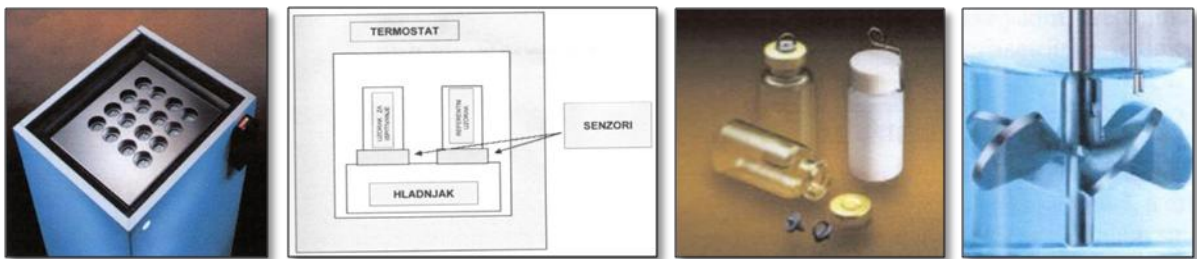
Zasad ne postoji standard za određivanje topline hidratacije adijabatskom metodom, međutim, postoje preporuke Rilemovog tehničkog odbora *TC 119-TCE:1999*. U preporuci je opisana konstrukcija uređaja te je dan opis postupka obrade rezultata mjerenja.



Slika 5.2.: Oprema za mjerenje adijabatskom (a) i poluadijabatskom (b) metodom [11, 12]

Poluadijabatska metoda, poznata još kao i Langavantova metoda ili metoda "termos boca", opisana je hrvatskom normom *HRN EN 196-9:2004 (Metode ispitivanja cementa, 9. dio: Toplina hidratacije-semiadijabatska metoda)*.

Kondukcijska kalorimetrija je metoda za mjerenje proizvedene topline hidratacije pri konstantnoj temperaturi na malom uzorku cementne paste, a sama metoda često se primjenjuje u istraživanjima kinetike procesa hidratacije. Ukupna toplina određuje se zbrajanjem izmjerene topline tijekom vremena, a metoda se može primjenjivati samo za utvrđivanje topline hidratacije u ranim fazama i to u prva 72 sata. Prednosti kondukcijske kalorimetrije jesu ti da kondukcijski kalorimetri izravno mjere brzinu oslobađanja topline koja je proporcionalna brzini reakcije hidratacije, da nije potrebno poznavanje toplinskog kapaciteta uzorka (što je potrebno kod poluadijabatske metode), da nije potreban podatak o pokretačkoj energiji hidratacije (ali može se odrediti mjerenjima kondukcijskom kalorimetrijom pri različitim temperaturama), da su moderni kondukcijski kalorimetri vrlo stabilni i nije potrebno često kalibriranje te naposljetku, da u kalorimetru nikad ne dolazi do nerealnog porasta temperature kao primjerice kod adijabatskog kalorimetra gdje su temperature vrlo visoke (90 °C), daleko iznad poželjnih pri realnim konstrukcijama. Jedina mana izotermalne kalorimetrije jest korištenje malih uzoraka cementne paste (a ne betona), dok su ispitivanja na betonu moguća samo ako se prije mjerenja izuzmu velike frakcije agregata. Trenutno ne postoji standard za ovaj postupak, ali mjerenje (slika 5.3.) se uglavnom bazira na standardu *Nordtest Method NT BUILD 505*. U literaturi je često nazivana kao izotermalna kalorimetrija. [9, 13]



Slika 5.3.: Kalorimetar i oprema za mjerenje metodom kondukcijske kalorimetrije [13]

5.3. ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE DIFERENCIJALNIM KALORIMETROM

5.3.1. Pojam diferencijalnog kalorimetra

Kalorimetri, kao osnovni uređaji kalorimetrijske tehnike kojima se prate fizikalno-kemijske promjene uzrokovane promjenom topline u toku odvijanja kemijskih reakcija, izrađeni su na osnovu četiri različita principa djelovanja i to kao izotermni s faznim prijelazom, izotermni s termoelektroničnom pumpom, adijabatski te kondukcijski.

Osnovni kalorimetrijski uređaji mogu biti izvedeni kao zatvoreni ili otvoreni kalorimetri. Kod zatvorenih kalorimetara mjerenje se izvodi uz konstantan volumen, pa je izmjerena toplina jednaka promjeni unutarnje energije sustava (ΔU). Kod otvorenih kalorimetara mjerenje se izvodi uz konstantan tlak, pa je izmjerena toplina reakcije jednaka promjeni entalpije (ΔH), tj. funkciji stanja nekog sustava, a njezin prirast odgovara vezanoj ili oslobođenoj toplini (energiji) u procesu koji se odvija uz stalan tlak. Razlika između ΔU i ΔH biti će značajna samo kod procesa u kojima sudjeluju plinovi, tj. kod procesa gdje se plinovi stvaraju ili apsorbiraju. [9]

Kalorimetrijski uređaji mogu biti izvedeni kao uređaji s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. U kalorimetrijskim uređajima gdje se traži izuzetna osjetljivost primjenjuje se sustav sa dvije kalorimetrijske jedinice pa se takvi kalorimetri nazivaju diferencijalnim kalorimetrima.

Kod primjene diferencijalnog kalorimetra registrira se diferencijalni signal između dviju serija termoparova, koji pripadaju dvjema kalorimetrijskim jedinicama. Proces koji se proučava odvija se u jednoj kalorimetrijskoj jedinici, a druga služi kao "termička tara" i u njoj se nalazi referentni ili inertni sustav čime se uklanjaju smetnje izazvane okolinom.

5.3.2. Kalorimetar ToniCAL, model 7336

5.3.2.1. Opis uređaja

Diferencijalni kalorimetar (slika 5.4.) namjenjen je za kontinuirano određivanje količine oslobođene topline hidratacije i mjerenje temperature u betonu tijekom cijelog hidratacijskog procesa. Mjeri razliku potencijala između inertnog uzorka i uzorka betona, a koja proizlazi iz razlike njihovih temperatura. Temperatura inertnog uzorka održava se konstantnom, dok se temperatura cementa mijenja tijekom mjerenja u ovisnosti o oslobođenoj toplini hidratacije i izmjeni topline s okolišem. Uzorak betona za ispitivanje je valjak dimenzija visine 300 mm i promjera 150 mm. [14]



Slika 5.4.: Diferencijalni kalorimetar ToniCAL, model 7336

Kako bi se temperatura inertnog uzorka uspjela održati konstantnom, potrebno je da prostorija u kojoj se nalazi kalorimetar ima barem 5 °C nižu temperaturu od početne temperature betona. Razlog tome je sustav namjenjen održavanju temperature inertnog uzorka koji može zagrijavati inertni uzorak ukoliko je njegova temperatura niža od početne, a u slučaju da je njegova temperatura viša od početne hlađenje se odvija isključivo putem interakcije s okolišem.

Toplina hidratacije koja se oslobodi od početka reakcije detektira se pomoću termoelektričnih vodiča, a zatim se digitalizira u uređaju za upravljanje i kontinuirano zapisuje, ocjenjuje i pohranjuje preko programa *ToniDCA*. [14]

Kalorimetar se sastoji od dvije kalorimetrijske jedinice i to uređaja za upravljanje te pokretne jedinice u kojoj su smješteni uzorci. Uređaj za upravljanje smješten je u dva standardna kućišta spojena zajedničkim okvirom (slika 5.5.). Pri tome jedinica A sadrži:

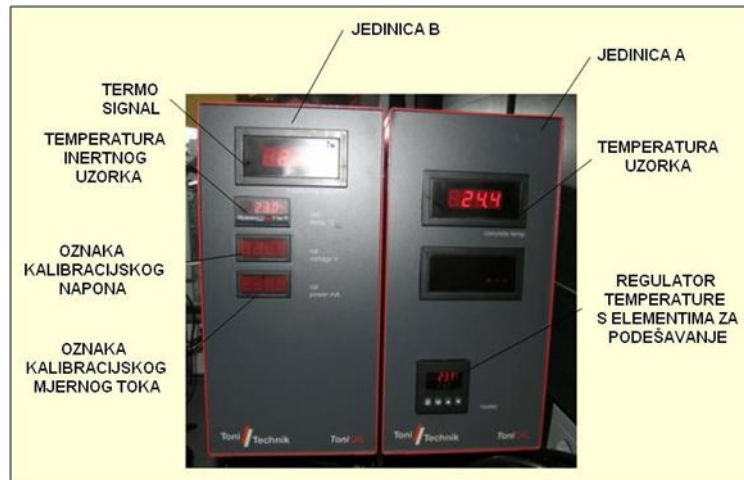
- Digitalnu oznaku temperature sa sučeljem *RS 232* koja predstavlja temperaturu betona u središnjem dijelu uzorka
- Otisnutu kružnu ploču za beskontaktno prekidanje toplinskog napona
- Transformatore za toplinski i kalibracijski napon
- Glavni prekidač kalorimetra

Dok jedinica B sadrži:

- Elektronički termostat koji kontrolira grijanje pomoću učitavanja instrumenta jedinice A
- Operativno pojačalo za naponski signal koji je isporučen preko lanaca toplinskih elemenata
- Digitalnu oznaku za toplinski napon sa sučeljem *RS 232*
- Digitalnu temperaturnu oznaku temperature mjerne čelije
- Kalibracijsku jedinicu koja se sastoji od stabilizirane AC opskrbe točke koja dostavlja kontrolirani napon za istodobno grijanje kalibracijskog uzorka, te dvije digitalne instrumentne oznake za mjerni tok i napon pri otpornosti kalibracijskog uzorka
- Prekidače glavnog i kalibracijskog napona te osigurač od 2.5 A

Posebna pokretna kalorimetrijska jedinica sadrži:

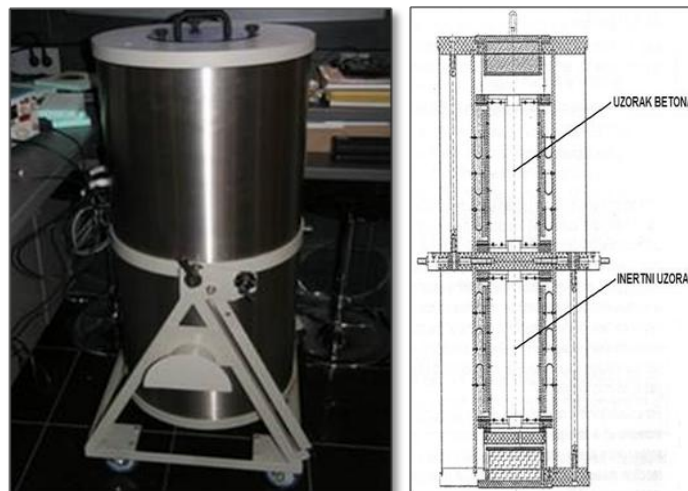
- Čelije za referentni i inertni uzorak
- Mjerne lance termoelektričnih parova postavljenih radijalno uz valjkaste uzorke
- Toplinski akumulator dizajniran kao metalni cilindar s debelim stijenkama
- Izvor topline oko toplinskog akumulatora



Slika 5.5.: Uređaj za upravljanje diferencijalnim kalorimetrom

Pokretna kalorimetrijska jedinica (slika 5.6.) sastoji se od aluminijskog cilindra debelih stjenki u kojem su čelije, za referentni i inertni uzorak, smještene jedna iznad druge i termički izolirane. Inertni uzorak koji se koristi za kalibraciju kalorimetra smješta se u donju čeliju. Mjerne čelije nose nekoliko stotina termoelektričnih vodiča spojenih serijski, a vodiči između referentnog i inertnog uzorka spojeni su diferencijalno. [14]

Vanjska strana toplinskog akumulatora nosi prstenasto smještene grijače za kalorimetrijsku posudu. Cijeli sistem radijalno je okružen izolacijskim materijalom. Kalorimetrijska posuda je obješena na pomičan transportni okvir.

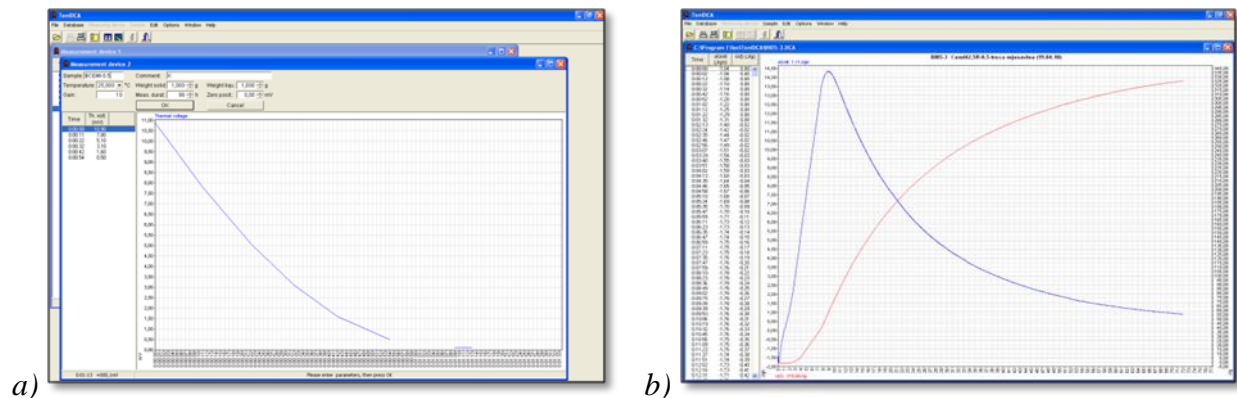


Slika 5.6.: Pokretna kalorimetrijska jedinica i njen shematski prikaz [14]

5.3.2.2. Upravljanje uređajem

Nakon uključivanja uređaja se namješta željena temperatura mjerenja (odabire se jedna temperatura u rasponu od oko 20-25 °C za koju je provedena kalibracija) na regulatoru temperature.

Poslje postavljanja uzorka betona u kalorimetar, na računalu se pokreće program *ToniDCA*, odabire se izbornik *MEASURING DEVICE*, te naredba *NEW MEASUREMENT* (slika 5.7.). Zatim se unose podaci za mjerenje koje želimo započeti, a to su: ime uzorka (do jedanaest znakova), temperatura uzorka, težina čvrste i tekuće komponente reakcijske mješavine dobivene proračunom (*Z2* i *W2*), pojačanje (vrijednost 10.0), vrijeme trajanja mjerenja te tzv. "background noise" (uvijek vrijednosti -0.04 V). [14]



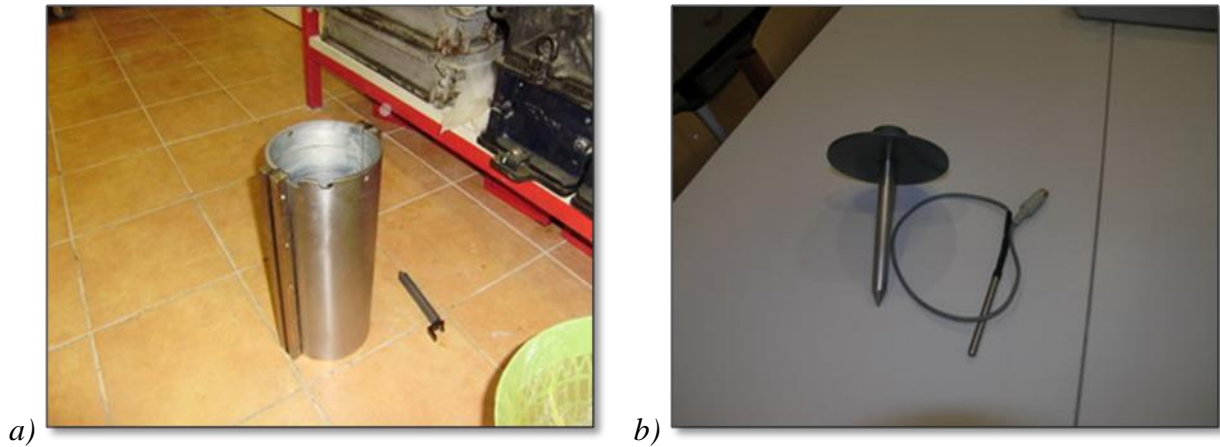
Slika 5.7.: Glavni (a) i pomoćni (b) zaslon kompjuterskog programa *ToniDCA* kojim upravljamo kalorimetrijskim uređajem [14]

Nakon što se unesu svi podaci, mjerenje se započinje pritiskom na naredbu *OK*. Mjerene vrijednosti vide se u obliku tablice i dijagrama.

5.3.2.3. Provođenje mjerenja

Mjerenja mogu biti izvedena ukoliko je temperatura uzorka betona, nakon postavljanja u mjernu čeliju, jednaka temperaturi unutar mjerne čelije. Taj uvijet moguće je postići na dva načina i to prilagođavanjem unutarnje temperature kalorimetra temperaturi svježeg betona (ovaj

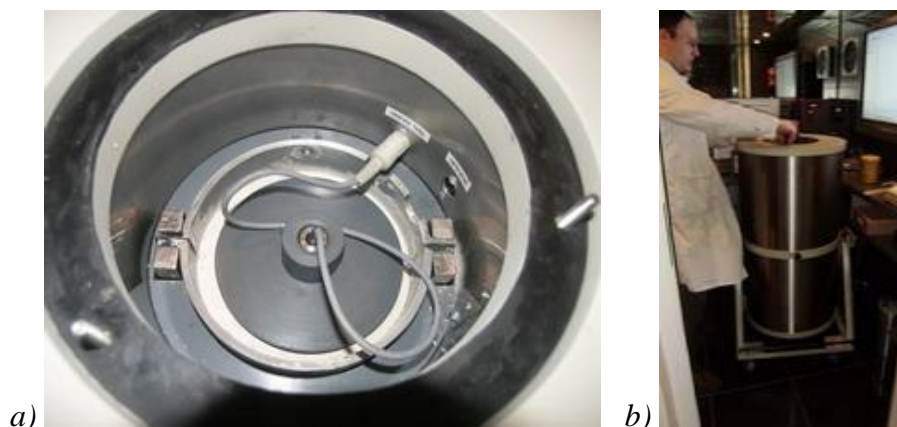
način zahtijeva mnogo iskustva od strane rukovaoca uređajem) ili temperiranjem sastojaka betona (cementa, agregata i vode) 24 sata, u okolini čija temperatura odgovara temperaturi kalorimetra (na ovaj način, nakon miješanja betona, njegova temperatura odgovara temperaturi kalorimetra). [14]



Slika 5.8.: Kalup za betonski uzorak (a) i sonda za mjerenje temperature s metalnom cijevi koja se sa sondom postavlja u uzorak betona (b)

Kada su sastojci betona temperirani na željenoj temperaturi, miješaju se u laboratoriju prema odgovarajućem standardu. Prije punjenja mjernog kalupa (slika 5.8. a) svježim betonom, potrebno je kalup nauljiti te vaganjem odrediti njegovu masu. Tijekom punjenja kalupa potrebno je zbijati beton u kalupu na vibracijskom stoliću. Mjerni kalup napunjen svježim betonom potrebno je izvagati, nakon čega se postavlja u gornji dio kalorimetrijske posude (slika 5.9. a).

Uz mjerenje hidratacije, moguće je istodobno mjeriti i temperaturu uzorka. Da bi se provelo i ovo mjerenje, potrebno je u betonski uzorak postaviti cijev koja služi kao zaštita za sondu za mjerenje temperature (slika 5.8. b), a ulaz cijevi mora se nalaziti otprilike 10.0 mm iznad površine uzorka. U cijev se postavlja sonda (tip *PT100*), koja se priključuje u gornji dio kalorimetrijske posude. Nakon postavljanja kalupa i priključenja sonde, posuda se zatvara (slika 5.9. b).



Slika 5.9.: Uzorak betona u kalorimetru (a) prije zatvaranja poklopca i zatvaranje kalorimetrijskog uređaja (b) uz pokretanje mjerenja

Prije svakog ispitivanja, odnosno mjerenja, potrebno je izvršiti tablični proračun (tablica 5.1.) svježeg betona s ciljem izračunavanja ulaznih parametara za provedbu mjerenja.

Tablica 5.1.: Proračun svježeg betona za unos podataka u kalorimetrijski uređaj [14]

REDOSLJED	SVOJSTVO	OZNAKA
1	KOLIČINA AGREGATA (g)	SK
2	KOLIČINA CEMENTA (g)	Z1
3	KOLIČINA VODE (g)	W1
4	UKUPNA KOLIČINA (g)	G
5	$\frac{CEMENT}{UKUP.KOLIČ.} = koef.$	$\frac{Z1}{G} = F1$
6	$\frac{VODA}{UKUP.KOLIČ.} = koef.$	$\frac{W1}{G} = F2$
7	$\frac{VODA}{CEMENT} = koef.$	$\frac{W1}{Z1} = F3$
8	UZORAK + KALUP (g)	BRUTO
9	KALUP (g)	TARA
10	UZORAK (g)	NETTO
11	ODREĐIVANJE MASE CEMENTA U UZORKU: $NETTO(g) \cdot F1$	Z2
12	ODREĐIVANJE MASE VODE U UZORKU: $NETTO(g) \cdot F2$	W2
13	KONTROLA: $\frac{W1}{Z1} = \frac{W2}{Z2}$	/

6. RAČUNALNA SIMULACIJA HIDRATACIJE U BETONU

6.1. RAČUNALNA SIMULACIJA PROCESA HIDRATACIJE

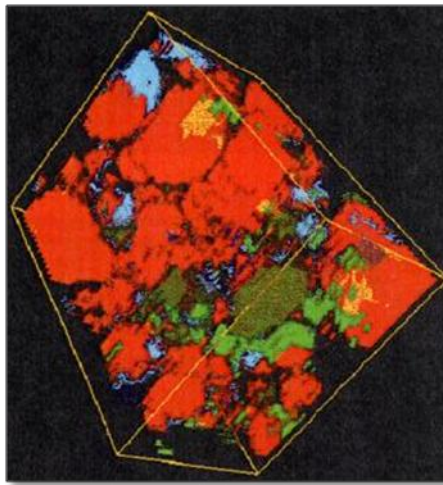
Kako smo već spomenuli, zbog važnosti procesa hidratacije razvile su se brojne metode proučavanja toka hidratacije, a u novije vrijeme proučavanje se odvija računalnim programima koji se konstantno poboljšavaju tako da daju puno točnija rješenja u usporedbi s podacima dobivenim drugim metodama, pogreške se svode na minimum, a vrijeme proučavanja postaje kraće. Modeli koji se koriste za analizu dubinskih procesa, mogu biti simulirani u povećanom nivou detalja. Većina računalnih modela za modeliranje hidratacije cementa su shematizirane mikrostrukture na mikrorazini koje nude jasnu sliku procesa koji upravljaju hidratacijom cementa.

U posljednjih dvadesetak godina razvijeni su računalni programi koji simuliraju razvoj mikrostrukture materijala na bazi cementa te predviđaju njihov transport i mehanička svojstva. Većina računalnih programa vezanih uz tijek topline hidratacije zasniva se na postavljanju modela C-S-H strukture te računalnom simuliranju njenog ponašanja tijekom hidratacije. Najpoznatiji programi za simulaciju razvoja mikrostrukture su *CEMHYD3D*, *DuCOM*, *NAVIJEV MODEL* te *HYMOSTRUC*.

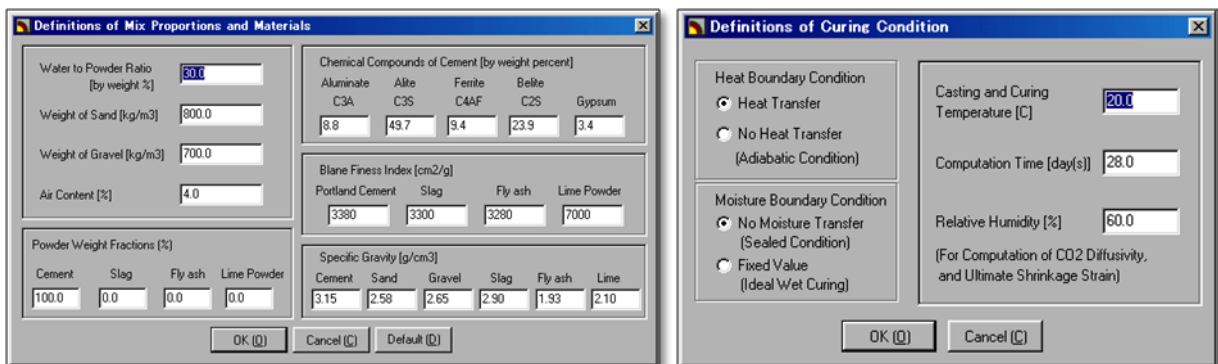
6.2. PREDNOSTI I MANE RAČUNALNIH PROGRAMA

Kako u realnom stanju svaka cementna struktura nije fizički idealna ili podjednaka, a modeli su samo shematizirane mikrostrukture, nije u potpunosti moguće sastaviti dovoljno precizan model, odnosno simulaciju, koji bi uključio sve moguće procese i utjecaje. Stoga, svaki od prethodno navedenih programa, a time i pripadajući modeli, imaju svoje prednosti i nedostatke. Model *CEMHYD3D* (slika 6.1.) u prednosti je što uzima u obzir stehiometrijske reakcije cementa i naglasak stavlja na stvarnu mikrostrukturu čestica cementa (granulometrijski sastav te udio i distribuciju minerala). U modelu programa *DuCOM* (slika 6.2.) naglašen je utjecaj

različitih minerala na kinetiku hidratacije, a u ovom modelu granulometrijski sastav čestica cementa nije uzet u obzir, već je pretpostavljeno da su sve čestice cementa jednake veličine. U *NAVIJEVOM MODELU* uzima se u obzir utjecaj distribucije veličina različitih čestica, kinetika hidratacije C_3S , dok utjecaj uvjeta njegovanja nije uzet u obzir. Model programa *HYMOSTRUC* uzima u obzir, utjecaj različitih parametara kao što su kemijski i mineraloški sastav cementa, granulometrijski sastav cementa, v/c omjer te temperatura. Ipak, unatoč različitostima, moguće je kombinirati dobivene rezultate ispitivanja te usporedbom i udruživanjem postići najrealniju sliku tijeka topline. [15, 16, 17]



Slika 6.1.: Mikrostruktura uzorka dana modelom CEMHYD3D [15]



Slika 6.2.: Radni zasloni računalnog programa DuCOM [15]

6.3. RAČUNALNI PAKET HYMOSTRUC

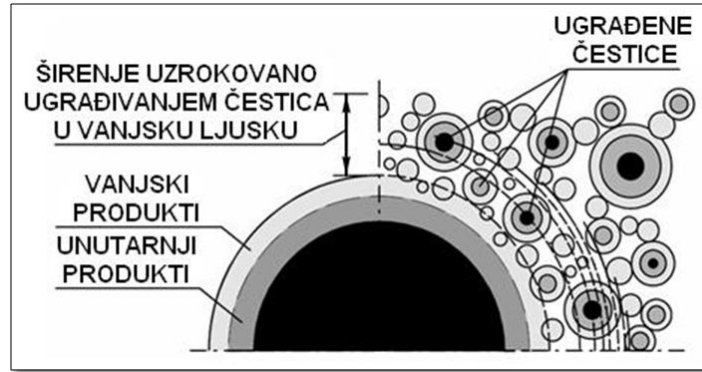
6.3.1. Opis programa

Osnove *HYMOSTRUC* (*Hydration, Morphology and Structural Development*) programa razvijene su s ciljem simuliranja procesa hidratacije i formiranja mikrostrukture u cementnim kompozitima. Program se, uz to, može iskoristiti za procjenu vizualne mikrostrukture, a osigurava i mogućnost izračuna povezanih karakteristika materijala. U ovom modelu stupanj hidratacije je simuliran kao funkcija granulometrijskog sastava cementa, njegovog kemijskog sastava, v/c omjera i temperature na kojoj se reakcija odvija, a stupanj hidratacije izračunava se iz stupnja hidratacije svih čestica cementa. Glavna karakteristika ovog modela je da u obzir uzima interakciju između kemijskih i fizikalnih aspekata procesa hidratacije. Ovim programom moguće je numerički predvidjeti krivulje hidratacije u adijabatskim i izotermalnim uvjetima. [18,19,20]

6.3.2. Model

Kod modela (slika 6.3.) čestice cementa modelirane su u sfernom obliku, proizvoljno raspoređene u trodimenzionalnom tijelu, dok su čestice koje hidratiziraju, modelirane kao sferne čestice koje se povećavaju. Proces hidratacije prikazan je kao proces koncentričnog unutarnjeg prodiranja čelne reakcije i istovremeni vanjski razvoj ljuske reakcijskih produkata.

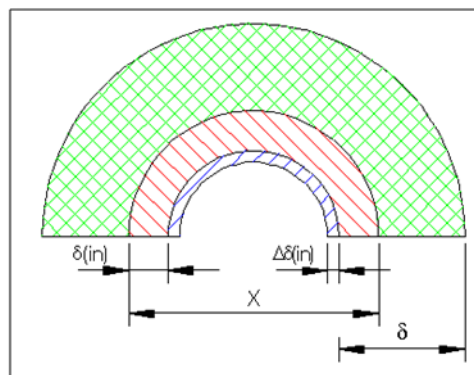
Kako cement hidratizira, čestice se polako otapaju te se formira porozna ljuska produkata hidratacije oko čestica, što naposljetku rezultira njihovim širenjem. Budući da produkti hidratacije zauzimaju više prostora od cementnog klinkera (za faktor $v \approx 2.2$), povećava se vanjski promjer hidratizirane čestice i mikrostruktura raste. Povećanjem čestice dolazi do spajanja više čestica cementa te se najprije formiraju male izolirane nakupine. Velike nakupine se formiraju kada manje čestice cementa postanu ugrađene u vanjsku ljusku većih čestica, što ujedno ubrzava širenje tih čestica. Kako hidratacija napreduje, čestice koje se povećavaju postaju bolje povezane te se naposljetku materijal mijenja iz suspenzije u poroznu krutinu.



Slika 6.3.: Shematski prikaz simulacijskog modela hidratacije [15]

Pretpostavlja se da pojedine kemijske komponente od kojih se sastoje cementne čestice hidratiraju jednakom brzinom, a da početna brzina prodiranja ovisi o sastavu klinkera (količini C_3S i C_2S). Na početku, reakcija počinje kao reakcija granične faze, a napretkom procesa hidratacije spoj između cementnih čestica postaje sve intenzivniji, dok brzina reakcijskog procesa postepeno postaje kontrolirana difuzijom.

Pri formiranju vanjskih i unutarnjih produkata hidratacije (slika 6.4.) razlikuje se promjer čestice prije hidratacije, tj. početni promjer (x), ukupna debljina plašta čestice cementa (δ), dubina penetracije (δ_{in}) te inkrement penetracije ($\Delta\delta_{in}$).



Slika 6.4.: Shematski prikaz formiranja vanjskih i unutarnjih produkata hidratacije [15]

Program *HYMOSTRUC* odvaja unutarnje i vanjske hidratacijske produkte. U programu su u obzir uzete značajke da se reakcijski produkti formiraju u neposrednoj blizini hidratizirajućih čestica cementa, da je u slučaju njegovanja na izotermalnim uvjetima gustoća hidratacijskih

produkata konstantna, da otapanje (hidratacija unutarnjeg proizvoda) kao i širenje (vanjskih hidratacijskih proizvoda) napreduje koncentrično, da je brzina nastajanja hidratacijskih produkata funkcija kemijskog sastava cementa i temperature, da je brzina formiranja hidratacijskih proizvoda ista za cementna zrnca iste veličine te da se čestice sa promjerom manjim od 3.0 μm smatraju otopljenima prije početka hidratacije.

6.3.3. Mehanizam stvaranja produkata hidratacije

U određenom vremenu t_j stupanj je hidratacije cementnih čestica s promjerom x jednak $\alpha_{x,j}$, a pripadajuća dubina penetracije (dubina do koje su nastali unutarnji hidratacijski produkti) $\delta_{in,x,j}$, iznosi (jednadžba 6.1.) [15]:

$$\delta_{in,x,j} = \frac{x}{2} \cdot \sqrt[3]{1 - \alpha_{x,j}} \quad (6.1.)$$

Volumen čestice koja hidratizira $v_{ou,x,j}$, pri stupnju hidratacije $\alpha_{x,j}$, veći je od volumena nehidratizirane čestice i iznosi (jednadžba 6.2.) [15]:

$$v_{ou,x,j} = (v - 1) \cdot \alpha_{x,j} \cdot v_x \quad (6.2.)$$

Pri čemu je v_x volumen nehidratizirane čestice promjera x . Ukoliko ne postoje druge čestice cementa u blizini radijus čestice koja se širi jednak je (jednadžba 6.3.) [15]:

$$R_{ou,x,j} = \left[\frac{v_{ou,x,j}}{4\pi/3} + \left(\frac{x}{2}\right)^3 \right]^{1/3} \quad (6.3.)$$

Dok debljina vanjske ljuske iznosi (jednadžba 6.4.) [15]:

$$\delta_{ou} = R_{ou,x,j} - \frac{x}{2} \quad (6.4.)$$

6.3.4. Brzina penetracije (debljina unutarnjih hidratacijskih produkata)

Povećanje dubine penetracije (δ_{in}) tijekom vremena računa se preko osnovne formule brzine (jednadžba 6.5.) [15]:

$$\blacksquare \frac{\Delta\delta_{in,x,j+1}}{\Delta t_{j+1}} = K_0(C_3S) \cdot \Omega(v/c) \cdot F_1(T) \cdot \left\{ F_2(\beta_2) \cdot \left[\frac{\delta_{tr}(C_2S)}{\delta_{x,j}} \right]^{\beta_1} \right\}^{\lambda} \quad (6.5.)$$

Pri čemu je $\Delta\delta_{in,x,j+1}$ oznaka za povećanje dubine penetracije u vremenskom intervalu Δt_{j+1} , $\Delta K_0(C_3S)$ osnovni faktor brzine penetracije (u $\mu\text{m/h}$), $\Omega(v/c)$ utjecaj vodo-cementnog omjera na brzinu hidratacije, $F_1(T)$ Arrheniusova funkcija, $F_2(\beta_2)$ funkcija koja uzima u obzir promjene morfologije uzrokovane temperaturom, $\delta_{tr}(C_2S)$ ukupna debljina unutarnjih i vanjskih hidratacijskih proizvoda pri kojoj brzina reakcije postaje ovisna o difuziji te β_1 i β_2 empirijske konstante.

$K_0(C_3S)$ je empirijski parametar (kojeg treba odrediti za svaku mješavinu posebno), odnosno osnovni faktor brzine penetracije, a određuje početnu brzinu penetracije (izraženu u $\mu\text{m/h}$) fronte reakcije u česticu cementa. Brzina penetracije ovisi o kemijskom sastavu cementa, a izračunava se prema izrazu (jednadžba 6.6.) [15]:

$$\blacksquare K_0 = 0.02 + 6.6 \cdot 10^{-6} \cdot C_3S(\%)^2 \quad (6.6.)$$

Raspon vrijednosti za K_0 je oko 0.015-0.070 $\mu\text{m/h}$.

$\delta_{tr}(C_2S)$ empirijski je parametar kojeg treba odrediti za svaku mješavinu posebno, a predstavlja debljinu ljuske čestice cementa u μm i u korelaciji je sa sadržajem C_2S u cementu. Kao prva aproksimacija može se odabrati vrijednost od 2.0-3.5 za cemente niske topline hidratacije, 2.0-6.0 za obične cementa te 3.0-6.0 za cemente s brzim prirastom čvrstoće. Kao početna vrijednost u programu debljina ljuske se izračunava prema izrazu (jednadžba 6.7.) [15]:

$$\blacksquare \delta_{tr} = 4 + 0.02 \cdot C_2S(\%) \quad (6.7.)$$

β_1 i β_2 su empirijski parametri koje je potrebno odrediti za svaku mješavinu betona posebno. β_1 predstavlja eksponent debljine ljuske koji se nalazi u granicama između 1.0 i 2.0, određujući da li će brzina penetracije biti obrnuto proporcionalna debljini ljuske ili kvadratu debljine ljuske. β_2 je, pak, koeficijent koji uzima u obzir veću gustoću produkata hidratacije formiranih na višim temperaturama, a vrijednost ovog koeficijenta se u programu uzima da je jednaka 2.0.

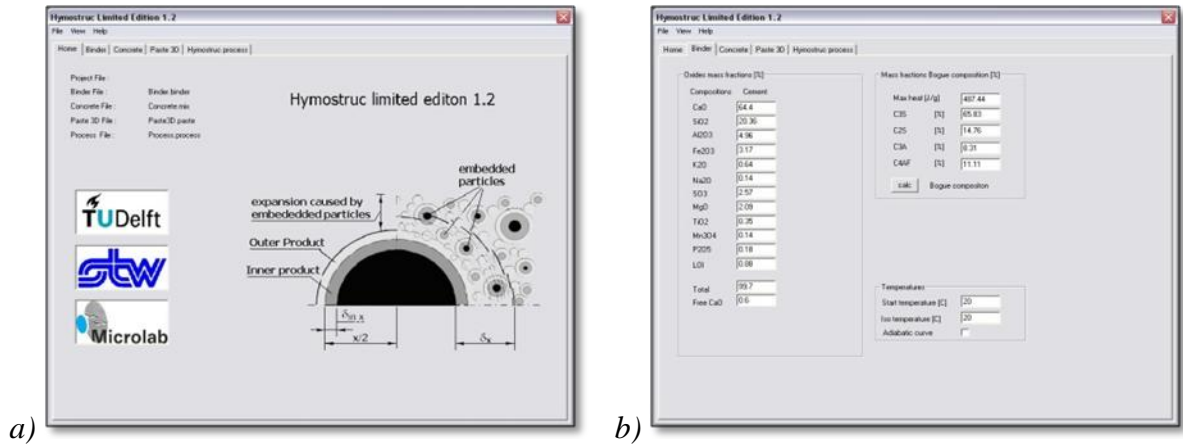
6.3.5. Opis rada i izlaznih parametara

Korisničko sučelje se sastoji od pet dijelova i to: *HOME*, *BINDER*, *CONCRETE*, *PASTE3D* te *HYMOSTRUC PROCES*, a u kojima se postavljaju ulazni parametri.

Dijaloški okvir *HOME* ("osnovni") predstavlja osnovno korisničko sučelje *HYMOSTRUC* modela koje omogućuje pristup do sljedećih dijaloških okvira, tj. pruža pregled svih datoteka koje se nalaze u modelu (slika 6.5. a).

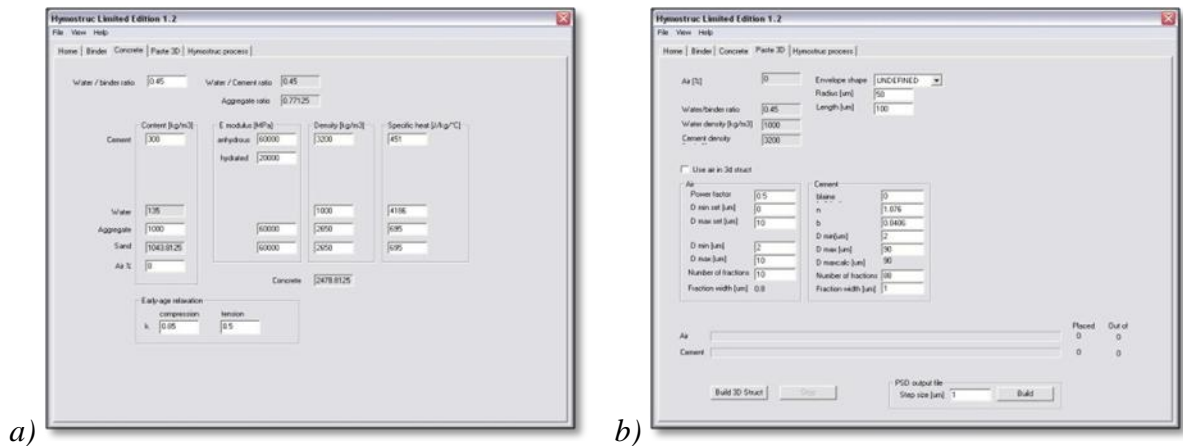
U dijaloškom okviru *BINDER* ("vezivo") nalazi se korisničko sučelje koje omogućuje korisniku da definira kemijski sastav cementa i početnu temperaturu. Okvir se sastoji iz tri dijela i to: udjela oksida, mineraloškog sastava i temperature njegovanja. Sadržaj osnovnih oksida dobiva se kemijskom analizom, a upisuje se u postotku mase. Iz kemijskog sastava, tj. udjela oksida, pomoću Bogueovih formula proračunava se udio glavnih minerala u cementu (*Mass Fractions Bogue Composition*) pri čemu program sam proračunava mineraloški sastav iz zadanih oksida. Treći dio okvira odnosi se na početnu temperaturu smijese (*Temperatures*), pa se zadaje početna temperatura (*Start Temperature*) kao i temperatura njegovanja, tj. temperatura pri kojoj se reakcije nastavljaju odvijati u izotermalnim uvjetima (*Iso Temperature*), a ukoliko se ova temperatura odabere jednaka početnoj tada se simulira proces hidratacije pri izotermalnim uvjetima (slika 6.5. b).

U dijaloškom okviru *CONCRETE* ("beton") unose se podaci o sastavu mješavine betona i to *v/c* omjer (*W/B ratio*), koji se većinom kreće u rasponu od oko 0.35-0.65, zatim sastojke smjese (u kg/m^3) i to vezivo (*Cement*), vodu (*Water*), krupni agregat (*Aggregate*), sitne čestice (*Sand*) te zrak (*Air*), a na poslijetku se unosi i modul elastičnosti (*E moduls*) cementa te sitnog i krupnog agregata, gustoća sastojaka (*Density*) te specifični toplinski kapacitet sastojaka (*Specific Heat*) (slika 6.6. a).



Slika 6.5.: Radni zasloni HOME (a) i BINDER (b)

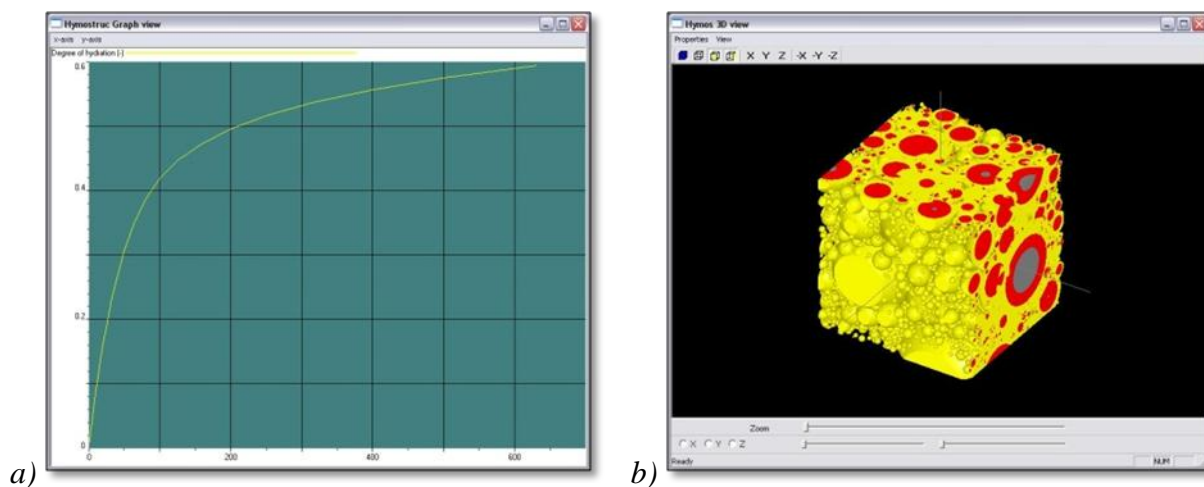
Dijaloški okvir *PASTE3D* pruža korisniku mogućnosti virtualne procjene svojstava i karakteristika mikrostruktura tijekom i nakon hidratacije. Dijaloški okvir sastoji se od dijelova u kojima odabiremo i zadajemo parametre. U prvom dijelu odabire se oblik tijela hidratacije (*Envelope Shape*), tj. tijela unutar kojeg će se rasporediti čestice cementa, a može se odabrati jedno od tri vrste oblika i to neodređeni (*Undefined*), okrugli (*Sphere*) te cijevasti (*Tube*). Simulaciju je moguće provesti uzimajući u obzir postojanje sferičnih mjehurića zraka u smjesi (*Use Air in 3D Struct*), pa je u tom slučaju potrebno zadati parametre kojima će se definirati broj i veličina mjehurića zraka. Naposljetku se zadaje i granulometrijski sastav cementa. Pritiskom na gumb *BUILD 3D STRUCT*, raspoređuju se čestice cementa unutar odabranog oblika, a u skladu s unesenim parametrima o postojanju i svojstvima zraka te o granulometrijskom sastavu cementa (slika 6.6. b).



Slika 6.6.: Radni zasloni CONCRETE (a) i PASTE3D (b)

Dijaloški okvir *HYMOSTRUC PROCESS* obuhvaća empirijske parametre koji kontroliraju tijek hidratacije i odabir izlaznih rezultata. Pri tome, se unose podaci o nezavisnim empirijskim parametrima koji kontroliraju brzinu penetracije fronte koja hidratizira te ispunjavamo ulazne podatke o vezivu (*Hymostruc Cement Parameters*). Nakon toga, se upisuje broj koraka simulacije koji je povezan s vremenom u logaritamskom mjerilu (*Simulation Model Parameters*), pri čemu 30 koraka iznosi otprilike 28 dana. Nadalje se odabiru željeni izlazni podaci koje treba analizirati, te naposljetku pritisom na tipku *RUN*, *HYMOSTRUC* počinje simulaciju hidratacije, a rezultati se upisuju u *Excel* datoteku.

Na temelju provedene simulacije i generirane mikrostrukture cementa *HYMOSTRUC* izračunava čitav niz različitih parametara vezanih za napredak hidratacije i fizikalne karakteristike hidratizirane cementne paste. Rezultate je moguće pregledati u obliku x/y grafova na kojima se prikazuje promjena pojedinog svojstva u vremenu ili analizom u 3D modelu (slika 6.7. a). Najznačajniji parametri koji se izračunavaju su vrijeme hidratacije, stupanj hidratacijske krivulje, podaci o stupnju hidratizacije čestica, temperatura tijekom očvršćavanja, zatim podaci u vezi pora, relativna vlaga u kapilarnim porama sustava, vodopropusnost, plinopropusnost i drugo. Mogući su prikazi mikrostrukture i vizualnih 3D podataka pri čemu se mogu razlučiti vanjska ljuska, penetracija prema središtu čestice i nehidratizirani cement u modelu (slika 6.7. b).



Slika 6.7.: Zasloni s rezultatima simulacije u obliku grafa (a) i 3D vizualizacije (b)

7. MODEL TIJEKA TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU

7.1. UVOD

Proračun temperaturnih promjena obuhvaća analizu međuovisnosti o npr. dimenzijama betonskih elemenata, rasporedu ugradnje, početnoj temperaturi betona, količini cementa u betonu i temperaturi okoliša s jedne strane te distribuciji temperature u betonskim elementima s druge strane. Ukoliko nastala distribucija temperature ne izaziva naprezanja veća od čvrstoće betona smatra se da neće doći do pojave pukotina.

Za provedbu proračuna promjena temperature potrebno je prikupiti ulazne parametre, odnosno podatke o svojstvima betona, mogućim načinima izvedbe konstrukcije, vrstama oplata, prosječnim temperaturama okoliša na mjestu ugradnje i slično. Osnovni matematički izraz kojim se određuje distribucija temperature u čvrstom tijelu koje sadrži unutarnji izvor topline razvio je Fourier. Ukoliko je materijal gustoće ρ i specifičnog toplinskog kapaciteta c homogen i izotropan vrijedi izraz (jednadžba 7.1.):

$$\lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q = \phi \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (7.1.)$$

Pri čemu je λ oznaka za toplinsku provodljivost, T oznaka za temperaturu, zatim, x , y , z koordinate u Kartezijevom koordinatnom sustavu, t oznaka za vrijeme i q oznaka za toplinu generiranu u unutrašnjosti diferencijalnog elementa u jedinici vremena. U slučaju proračuna temperaturnih promjena u betonu, prirast generirane količine topline q povezan je s prirastom temperature kao posljedicom hidratacije cementa. Metode koje kvantificiraju toplinu hidratacije cementa tvore osnovnu komponentu svih načina i metoda rješavanja gore predstavljenog matematičkog modela. Pri tome se može postaviti pitanje na koji način odrediti tijek oslobađanja topline hidratacije, a da se rezultati mogu primjeniti za provedbu proračuna temperatura u betonu.

7.2. OPIS PRETPOSTAVLJENOG MODELA

Pri određivanju numeričkog modela oslobađanja topline hidratacije poželjno je težiti što jednostavnijoj formi te što manjem broju parametara koji se trebaju odrediti uz što točniji krajnji rezultat. Tijek oslobađanja topline hidratacije, pod takvim uvjetima, može se opisati troparametarskim eksponencijalnim modelom koji je dan jednadžbom 7.2.:

$$Q(t) = Q_{\infty} \cdot e^{-\left(\frac{\tau}{t}\right)^{\beta}} \quad (7.2.)$$

Pri čemu je $Q(t)$ oznaka za toplinu hidratacije koja će se osloboditi do vremena t , Q_{∞} oznaka za ukupnu toplinu hidratacije koja će se osloboditi do kraja procesa hidratacije cementa, τ je vremenski parametar, a β koeficijent zakrivljenosti krivulje. Povezanost između prirasta generirane količine topline q i oslobođene topline hidratacije $Q(t)$ prikazana je jednadžbom 7.3.

$$q = \frac{dQ(t)}{dt} \quad (7.3.)$$

Iz jednadžbe 7.3. može se uočiti da je prirast generirane količine topline ekvivalentan brzini oslobađanja topline hidratacije. Prema tome, problem određivanja ulaznih parametara za proračun promjena temperatura u betonu svodi se na određivanje parametara modela Q_{∞} , τ i β , odnosno, na traženje matematičkog modela kojim se može opisati oslobađanje topline hidratacije. Parametri modela mogu se odrediti regresijskom analizom podataka o oslobađanju topline hidratacije tijekom vremena, dok se podaci o oslobađanju topline hidratacije cementa mogu odrediti eksperimentalnim ili numeričkim metodama.

Kako bi se omogućila bolja karakterizacija razvoja topline hidratacije, rezultati dobiveni ispitivanjem pri različitim starostima betonskih mješavina, aproksimirani su krivuljom eksponencijalnog troparametarskog modela (jednadžba 7.2.). Jednadžba 7.2. odabrana je jer se njome može modelirati postepeni razvoj topline hidratacije tijekom vezanja, a također se asimptotski približava konačnoj vrijednosti topline hidratacije (Q_{∞}). Vremenska konstanta τ , pak, predstavlja vrijeme pri kojem je toplina hidratacije postigla vrijednost od $0.37 \cdot Q_{\infty}$. Što je vrijednost τ manja brži je proces topline hidratacije. Vrijednost $1/\tau$ je konstanta brzine za proces

hidratacije, tj. parametar koji pokazuje ovisnost brzine hidratacije o temperaturi njegovanja. Parametar β određuje nagib krivulje tijekom perioda akceleracije te utječe na brzinu kojom će se čvrstoća približavati vrijednosti Q_{∞} . Parametri modela određuju se na način da se preko eksperimentalnih podataka razvoja topline hidratacije prilagođava se krivulja eksponencijalnog modela metodom najmanjih kvadrata.

8. MJERENJE TIJEKA TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU

8.1. OPIS ISPITIVANJA

U ovom radu provedena su mjerenja topline hidratacije na uzorcima betona, u laboratoriju na Zavodu za materijale (Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu). Mjerenja su provedena diferencijalnim kalorimetrom ToniCAL, model 7336. Ispitivanja su provedena na šest različitih mješavina (uzoraka) betona, a mjerena je toplina hidratacije cementa unutar betonskog uzorka kroz prvih 96 sati. Osim topline hidratacije mjerena je i promjena temperature betonskog uzorka te brzina oslobađanja topline.

Mjerenjima je proučavan utjecaj v/c omjera i tipa cementa na toplinu hidratacije. Mješavine su izrađene s tri različita v/c omjera (0.4, 0.5 i 0.65) te dvije vrste cementa *CEM I 42.5R* i *CEM III/B 32.5 N SR-LH*. Za sve mješavine korišten je drobljeni agregat, vapnenac.

Osim mjerenja kalorimetrom, provedena su i ispitivanja:

- Konzistencije svježeg betona slijeganjem ili "slump" metodom
- Sadržaja pora svježeg betona pomoću porometra
- Gustoće svježeg betona
- Tlačne čvrstoće pri starosti od 28 dana

Sastavi betona na kojima su provedena ispitivanja prikazani su u tablici 8.1. U tablici su navedene i oznake za svaku mješavinu, pri čemu oznaka BCEMI označava beton izrađen s cementom tipa *CEM I*, a oznaka BCEMIII označava beton izrađen s cementom tipa *CEM III*.

Tablica 8.1.: Sastavi betona na kojima su provedena mjerenja topline hidratacije

SASTOJAK	OZNAKA MJEŠAVINE					
	BCEMI-0.4	BCEMI-0.5	BCEMI-0.65	BCEMIII-0.4	BCEMIII-0.5	BCEMIII-0.65
CEMENT (kg)	475,0	380,0	292,3	475,0	380,0	292,3
VODA (kg)	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0
v/c OMJER	0,4	0,5	0,65	0,4	0,5	0,65
AGREGAT (kg)	1793,4	1879,06	1958,1	1764,3	1855,9	1940,3

8.2. SVOJSTVA CEMENTA

Pri izradi betonskih mješavina korištena su dva tipa cementa (proizvođača Cemex Dalmacijacement) i to:

- *CEM I 42.5 R*, tj. čisti portland cement razreda čvrstoće 42.5 s brzim prirastom čvrstoće
- *CEM III/B 32.5 N SR-LH*, tj. metalurški cement koji se sastoji od 20-34 % portland cementa i 66-80 % granulirane zgure, razreda je čvrstoće 32.5 i normalnog razvoja čvrstoće, sulfatno je otporan, a oslobođena toplina hidratacije zadovoljava uvjete za cement niske topline hidratacije

Ispitivanja kemijskog sastva cementa (tablica 8.2.) i specifične površine provedena su u Laboratoriju IGH (tablica 8.3.). Kemijska analiza izvršena je u skladu s normom *HRN EN 196-2:2005*, fizikalna svojstva cementa određena su u skladu s normom *HRN EN 196-6:2003*, a toplina hidratacije određena je metodom otapanja u skladu s normom *HRN EN 196-8:2004*. Kemijski sastav cementa prikazan je u tablici 8.2. Fizikalna svojstva cementa prikazana su u tablici 8.3, a topline hidratacije izmjerene metodom otapanja u tablici 8.4.

Tablica 8.2.: *Kemijski sastav cementa korištenih u radu*

SASTOJAK	CEMENT CEM I 42.5 R	CEMENT CEM III/B 32.5 N SR-LH
	UDIO (%)	UDIO (%)
CaO	64,36	48,37
SiO ₂	20,32	29,36
Al ₂ O ₃	5,62	9,2
Fe ₂ O ₃	3,08	1,74
MgO	2,9	6,11
SO ₃	2,4	2,77
K ₂ O	1,03	0,57
Na ₂ O	0,42	0,29
MnO	0,21	0,32
Cl ⁻	0,007	0,071
GUBITAK ŽARENJEM	1,1	1,23

Tablica 8.3.: *Fizikalna svojstva cementa korištenih u radu*

SVOJSTVO	CEMENT CEM I 42.5 R	CEMENT CEM III/B 32.5 N SR-LH
SPECIFIČNA POVRŠINA (cm ² /g)	3082,0	3900,0
GUSTOĆA (kg/dm ³)	3,14	2,94
STANDARDNA KONZISTENCIJA (%)	27,2	29,6
POČETAK VEZANJA (min)	110,0	185,0
KRAJ VEZANJA (min)	140,0	220,0

Tablica 8.4.: *Toplina hidratacije cementa korištenih u radu*

PROTEKLO VRIJEME (dan)	TOPLINA HIDRATACIJE (J/g)	
	CEMENT CEM I 42.5 R	CEMENT CEM III/B 32.5 N SR-LH
1	172	105
3	266	171
7	289	205
28	333	243

8.3. SVOJSTVA AGREGATA

Za izradu betona korišten je drobljeni agregat, vapnenac s frakcijama 0-4 mm, 4-8 mm i 8-16 mm. Za proračun sastava agregata korištena je granulometrijska krivulja A prema institutu EMPA prikazana formulom (jednadžba 8.1.):

$$\blacksquare \quad A = 50 \cdot \left(\frac{d}{d_m} + \sqrt{\frac{d}{d_m}} \right) \quad (8.1.)$$

Gdje je d oznaka za promjer zrna, a d_m oznaka za najveći promjer zrna agregata. Rezultati prosijavanja te fizikalna svojstva agregata navedeni su u tablicama 8.5. i 8.6.

Tablica 8.5.: Numerički granulometrijski sastav

FRAKCIJA (%)	SITO (mm)								
	0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	4	8	16
0-4 mm	12,51	20,94	32,62	43,36	54,85	71,72	95,64	100,0	100,0
4-8 mm	1,12	1,22	1,27	1,33	1,36	1,40	3,63	78,62	100,0
8-16 mm	0,8	0,86	0,92	1,05	1,09	1,14	1,21	3,8	81,35
KRIVULJA A	3,3	4,8	7,0	10,4	15,6	23,9	37,5	60,4	100,0

Tablica 8.6.: Fizikalna svojstva agregata

FRAKCIJA (mm)	APSORPCIJA (%)	GUSTOĆA (kg/dm ³)
0-4	1,3	2,86
4-8	0,54	2,8
8-16	0,7	2,83

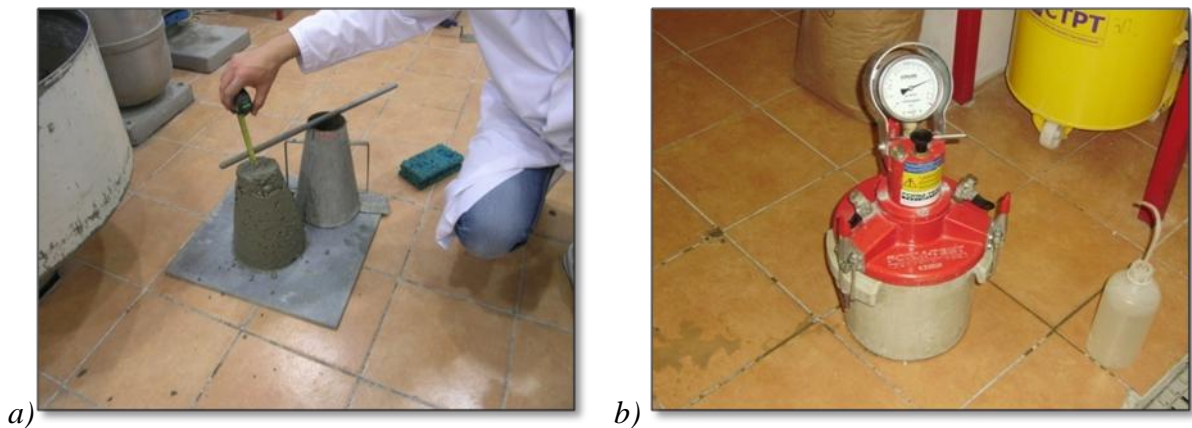
8.4. MIJEŠANJE BETONA I UGRADNJA UZORAKA

Prije miješanja betona sastojci su čuvani u laboratoriju na temperaturi od 20 ± 2 °C, kako bi temperatura svježeg betona bila što bliže temperaturi inertnog uzorka u kalorimetru od 23 °C. Za pripremu mješavine korištena je voda iz vodovoda (koju u skladu s *Tehničkim propisom za betonske konstrukcije* nije potrebno ispitivati), a koja je također bila približno iste temperature. Miješanje betona (slika 8.1.) provedeno je u skladu s normom *HRN EN 12350-1*.



Slika 8.1.: Spravljanje i ugradnja betonskih mješavina u laboratoriju

Nakon miješanja betona određena je konzistencija svježeg betona slijeganjem (slika 8.2. a), sadržaj pora u svježem betonu pomoću porometra (slika 8.2. b), gustoća svježeg betona te temperatura svježeg betona (slika 8.3. a). Priređeni su i uzorci kocaka za ispitivanje tlačne čvrstoće koja je ispitana nakon 28 dana starosti betona (slika 8.3. b). Uzorci za ispitivanje tlačne čvrstoće njegovani su u vlažnoj komori do trenutka ispitivanja. Zbijanje betona provedeno je na vibrostolu. Uzorak za provedbu mjerenja topline hidratacije ugrađen je u kalorimetar (slika 8.4. a, b) unutar 30 minuta od početka miješanja betona kako bi mjerenje (slika 8.4. c, d) započelo u što ranijoj fazi hidratacije.



Slika 8.2.: Laboratorijsko mjerenje konzistencije (a) i određivanje pora (b)



a)



b)

Slika 8.3.: Laboratorijsko mjerenje temperature (a) na uzorcima svježeg betona i određivanje tlačne čvrstoće uzoraka (b)



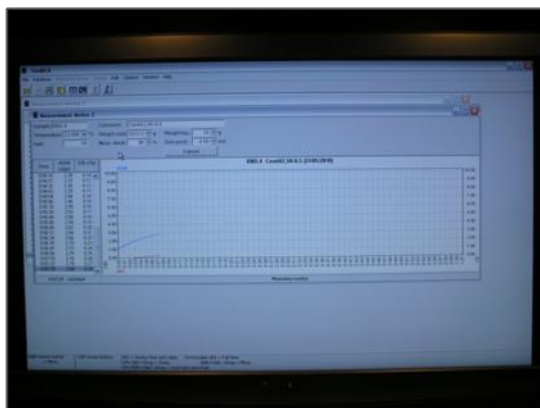
a)



b)



c)



d)

Slika 8.4.: Spravljanje i ugradnja betonskih mješavina (a), postavljanje svježeg uzorka betona sa sondom u kalorimetar (b), podešavanje mjernih uređaja kalorimetra (c) i mjerenje topline hidratacije (d)

8.5. REZULTATI ISPITIVANJA

8.5.1. Konzistencija, sadržaj pora, gustoća, tlačna čvrstoća

U tablici 8.7. prikazani su podaci dobiveni ispitivanjem konzistencije, sadržaja pora i gustoće svježeg betona te rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće nakon 28 dana za svih šest mješavina.

Tablica 8.7.: Rezultati ispitivanja svježeg betona

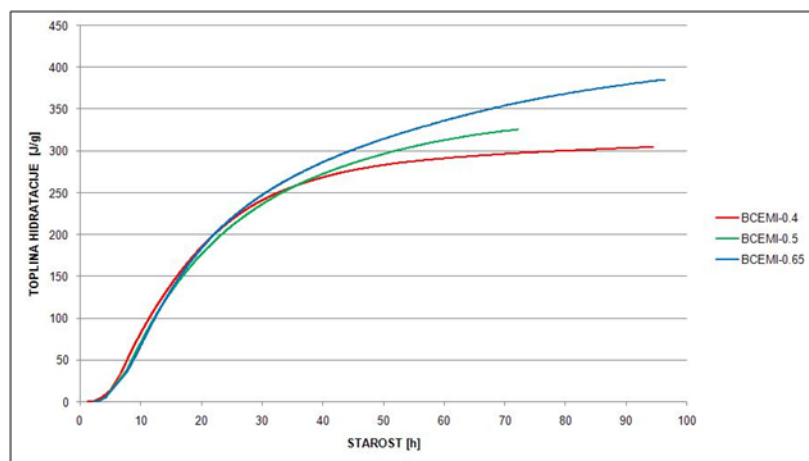
SVOJSTVO	OZNAKA MJEŠAVINE					
	BCEMI-0.4	BCEMI-0.5	BCEMI-0.65	BCEMIIII-0.4	BCEMIIII-0.5	BCEMIIII-0.65
SLIJEGANJE (cm)	1,8	1,1	1,4	2,2	1,0	1,2
PORE (%)	3,5	5,0	7,5	1,0	3,0	6,0
GUSTOĆA (kg/dm ³)	2,48	2,49	2,48	2,45	2,47	2,46
TLAČNA ČVRSTOĆA (MPa)	60,33	48,46	40,1	59,5	41,67	36,7

8.5.2. Rezultati ispitivanja kalorimetrom

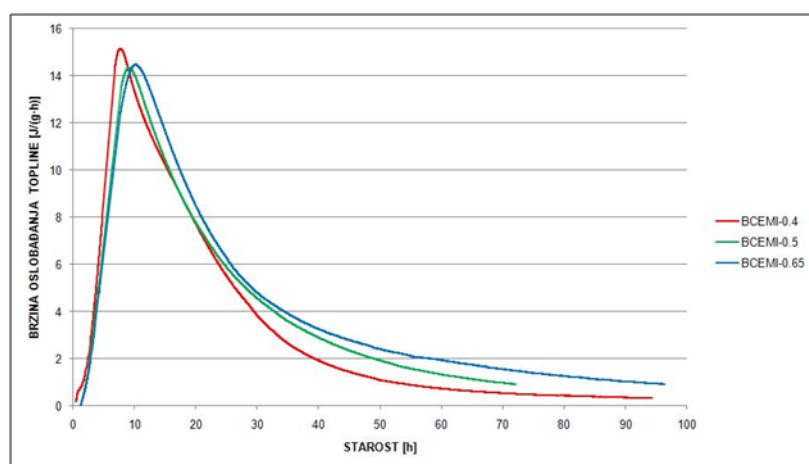
Kalorimetrom je mjerena toplina hidratacije i razvoj temperature uzoraka tijekom hidratacije, a ispitivanja su trajala 96 sati. Pri tome su dobiveni rezultati za temperaturu, toplinu hidratacije i brzinu oslobađanja topline hidratacije za uzorak BCEMI i BCEMIIII (za sva tri v/c omjera).

Rezultati ispitivanja za mješavine izrađene s cementom *CEM I* prikazani su na slikama 8.5. do 8.7. Na slici 8.5. prikazana je izmjerena toplina hidratacije. Na slici 8.6. prikazana je brzina oslobađanja topline hidratacije, a na slici 8.7. je prikazana temperatura u uzorcima tijekom mjerenja.

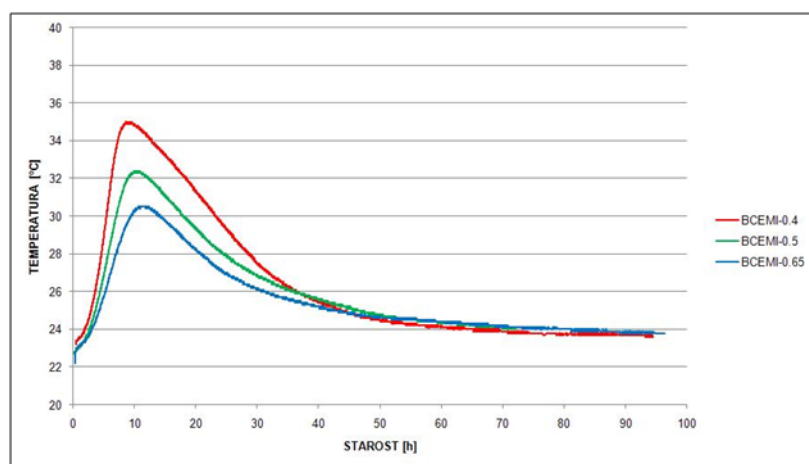
Rezultati ispitivanja za mješavine izrađene s cementom *CEM III* prikazani su na slikama 8.8. do 8.10. Na slici 8.8. prikazana je izmjerena toplina hidratacije. Na slici 8.9. prikazana je brzina oslobađanja topline hidratacije, a na slici 8.10. prikazana je temperatura u uzorcima tijekom mjerenja.



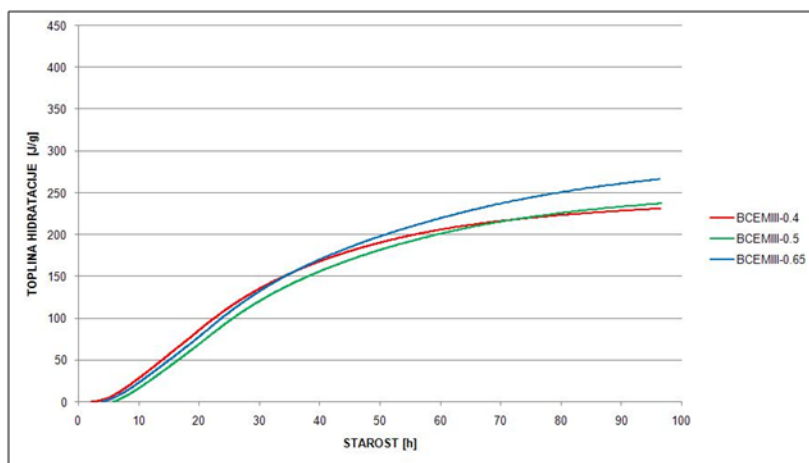
Slika 8.5. Toplina hidratacije uzoraka BCEMI za $v/c = 0.4; 0.5; 0.65$



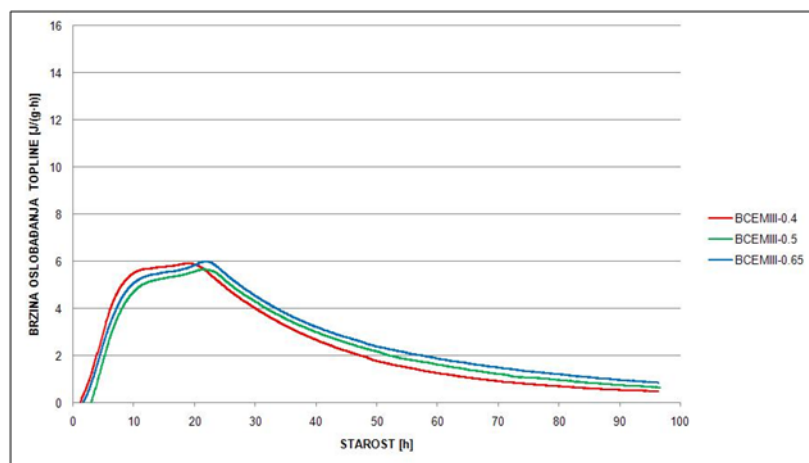
Slika 8.6. Brzina oslobađanja topline hidratacije uzoraka BCEMI za $v/c = 0.4; 0.5; 0.65$



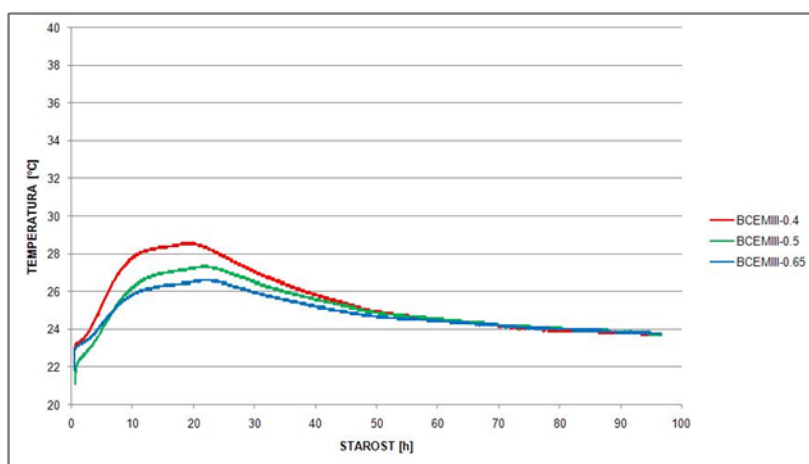
Slika 8.7. Temperatura uzoraka BCEMI za $v/c = 0.4; 0.5; 0.65$



Slika 8.8. Toplina hidratacije uzoraka BCEMIII za $v/c = 0.4; 0.5; 0.65$



Slika 8.9. Brzina oslobađanja topline hidratacije uzoraka BCEMIII za $v/c = 0.4; 0.5; 0.65$



Slika 8.10. Temperatura uzoraka BCEMIII za $v/c = 0.4; 0.5; 0.65$

9. RAČUNALNA SIMULACIJA TIJEKA TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU

9.1. OPIS ISPITIVANJA

U ovom radu izvedene su simulacije hidratacije cementa u betonu programskim paketom *HYMOSTRUC*. Simulacijom je određen tijek topline hidratacije u betonu.

Kako bismo mogli usporediti rezultate dobivene simulacijom i mjerenjem za simulacijski model odabrani su sastavi betona jednaki kao i kod eksperimentalnih ispitivanja. Pri tome je pretpostavljeno korištenje istih vrsta cementa, iste vrste agregata (jednakog granulometrijskog sastava) te istih v/c omjera, kao ulaznih parametara za simulaciju.

Simulacije su provedene za šest različitih sastava betona (tablica 8.1.), a u ovom poglavlju biti će opisane samo simulacije za mješavine s cementom BCEMI (razlog će se pojasniti u daljnjem dijelu rada). Podaci o svojstvima cementa korištenih u provođenju simulacije navedeni su u tablicama 8.2. i 8.3. Za provođenje simulacije potrebno je u program unijeti podatke o kemijskom sastavu cementa te gustoći i finoći mliva određenoj ispitivanjem Blaineovim postupkom. Podaci o svojstvima agregata korištenog u simulaciji su količina krupnog agregata (veličina zrna iznad 4 mm), količina sitnog agregata (veličina zrna manja od 4 mm) i gustoća agregata (tablica 8.6.). Za svaku mješavinu određena je količina krupnog i sitnog agregata te je navedena u tablici 9.1.

Tablica 9.1. Količina krupnog agregata u mješavinama različitog v/c omjera

AGREGAT	UZORAK		
	BCEMI-0.4	BCEMI-0.5	BCEMI-0.65
SITNI AGREGAT (kg)	657	684	712
KRUPNI AGREGAT (kg)	1155	1210	1261

9.2. PROVOĐENJE SIMULACIJE

Provedena je simulacija hidratacije cementa u betonu za mješavine izrađene s portland cementom BCEMI-0.4, BCEMI-0.5 i BCEMI-0.65. Prilikom ispitivanja topline hidratacije diferencijalnim kalorimetrom početna temperatura betona iznosi 23.0 °C (slika 8.7.) što je pretpostavljeno i u simulaciji. Temperatura u uzorcima betona za vrijeme ispitivanja diferencijalnim kalorimetrom raste do 35.0 °C za mješavinu BCEMI-0.4, 32.4 °C za mješavinu BCEMI-0.5 i do 30.5 °C u mješavini BCEMI-0.65 (slika 8.7.). U simulaciji je pretpostavljeno da temperatura na kojoj se odvija hidratacija raste do najveće temperature postignute za pojedinu mješavinu u kalorimetru, a nakon toga postaje konstantna. Temperatura na kojoj se odvija hidratacija ima veliki utjecaj na brzinu oslobađanja topline hidratacije pa je zbog toga u simulaciji pretpostavljen navedeni tijek temperatura.

Provedena je i simulacija hidratacije cementa u betonu za već navedene mješavine, ali je u simulaciji pretpostavljeno konstantno zadržavanje temperature, odnosno pretpostavljeno je da se hidratacija odvija pri konstantnoj temperaturi mješavine u kalorimetru od 23.0 °C. Ovakvo modeliranje vrši se u svrhu dokaza prividnosti povećanja brzine hidratacije s opadanjem v/c omjera.

9.3. REZULTATI SIMULACIJE HIDRATACIJE

Programom *HYMOSTRUC* izračunava se podatak o promjeni stupnja hidratacije cementa u betonu. Kako bi se na temelju stupnja hidratacije mogla izračunati količina oslobođene topline potrebno je stupanj hidratacije pomnožiti s ukupnom količinom topline (Q_{uk}) koju cement može osloboditi.

Minerološki sastav portland cementa proračunat je iz kemijskog sastava cementa (tablica 8.2.) korištenjem Bogueovih formula (tablica 9.2.). Toplina hidratacije pojedinih minerala portland cementa izračunata je prema Bogueu (tablica 9.3.).

Tablica 9.2. Minerološki sastav portland cementa izračunat iz kemijskog sastava

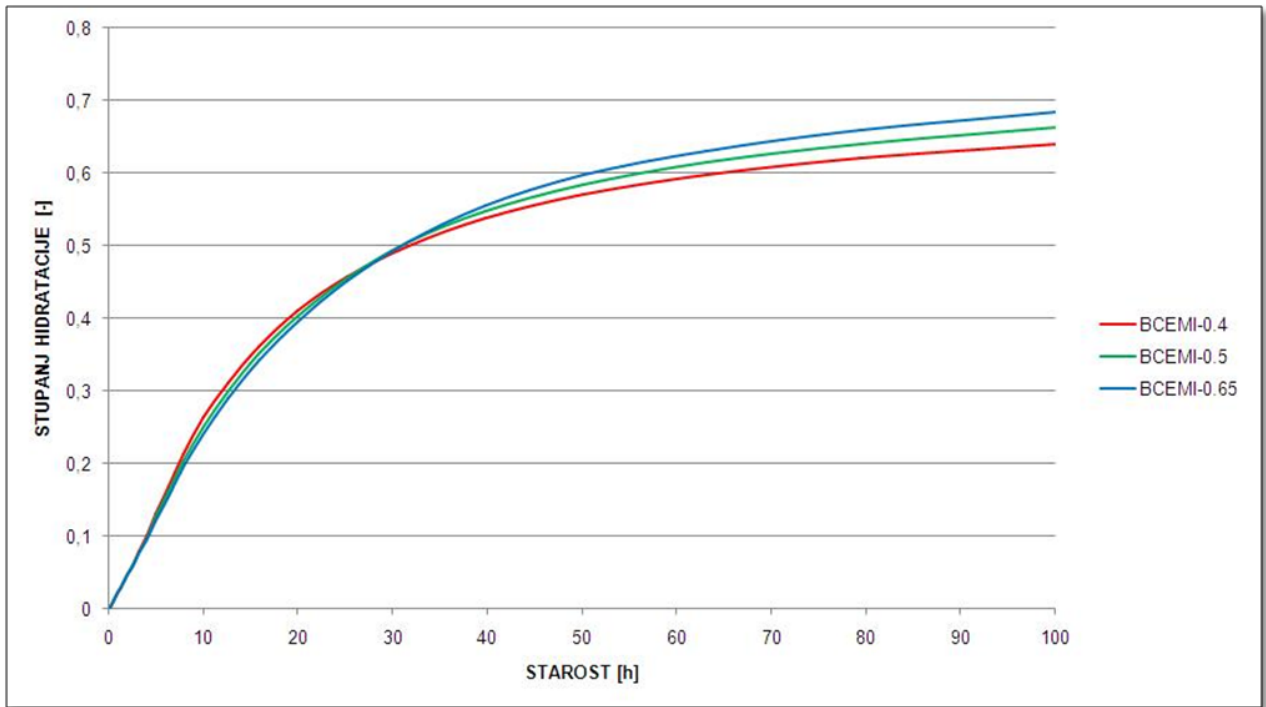
SASTOJAK	UDIO (%)	MINERAL	UDIO(%)
CaO	64,36	C ₃ S	65,3
SiO ₂	20,32	C ₂ S	9,3
Al ₂ O ₃	5,62	C ₃ A	9,7
Fe ₂ O ₃	3,08	C ₄ AF	9,4

Tablica 9.3. Toplina hidratacije glavnih minerala portland cementa

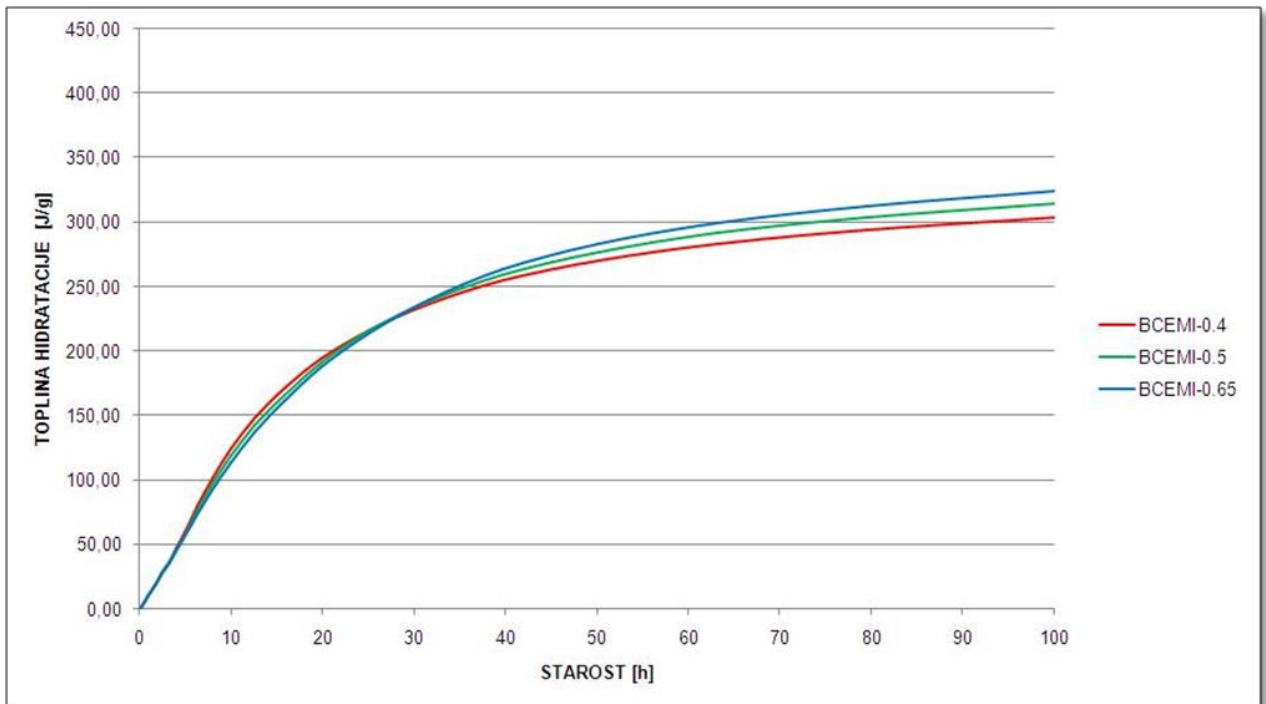
MINERAL	BOGUE, Q (J/g)	UKUPNA TOPLINA, Q _{uk} (J/g)
C ₃ S	500	474
C ₂ S	260	
C ₃ A	866	
C ₄ AF	420	

Rezultati simulacije za mješavine izrađene s cementom *CEM I* (pri promjenjivoj temperaturi u simulacijskom modelu) prikazani su na slikama 9.1. i 9.2. Na slici 9.1. prikazana je promjena stupnja hidratacije tijekom vremena dobivena simulacijom, a na slici 9.2. prikazana je promjena topline hidratacije tijekom vremena.

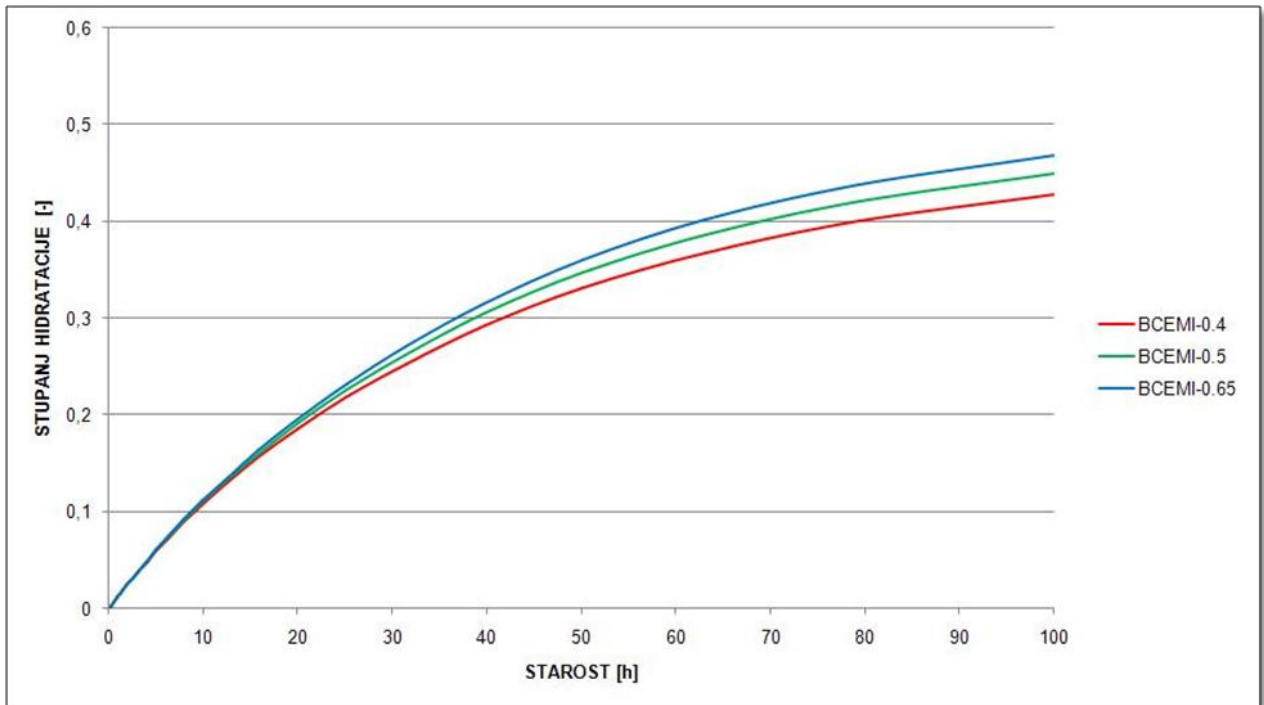
Rezultati simulacije za mješavine izrađene s cementom *CEM I* (pri konstantnoj temperaturi u simulacijskom modelu) prikazani su na slikama 9.3. i 9.4. Na slici 9.3. prikazana je promjena stupnja hidratacije tijekom vremena dobivena simulacijom, a na slici 9.4. prikazana je promjena topline hidratacije tijekom vremena.



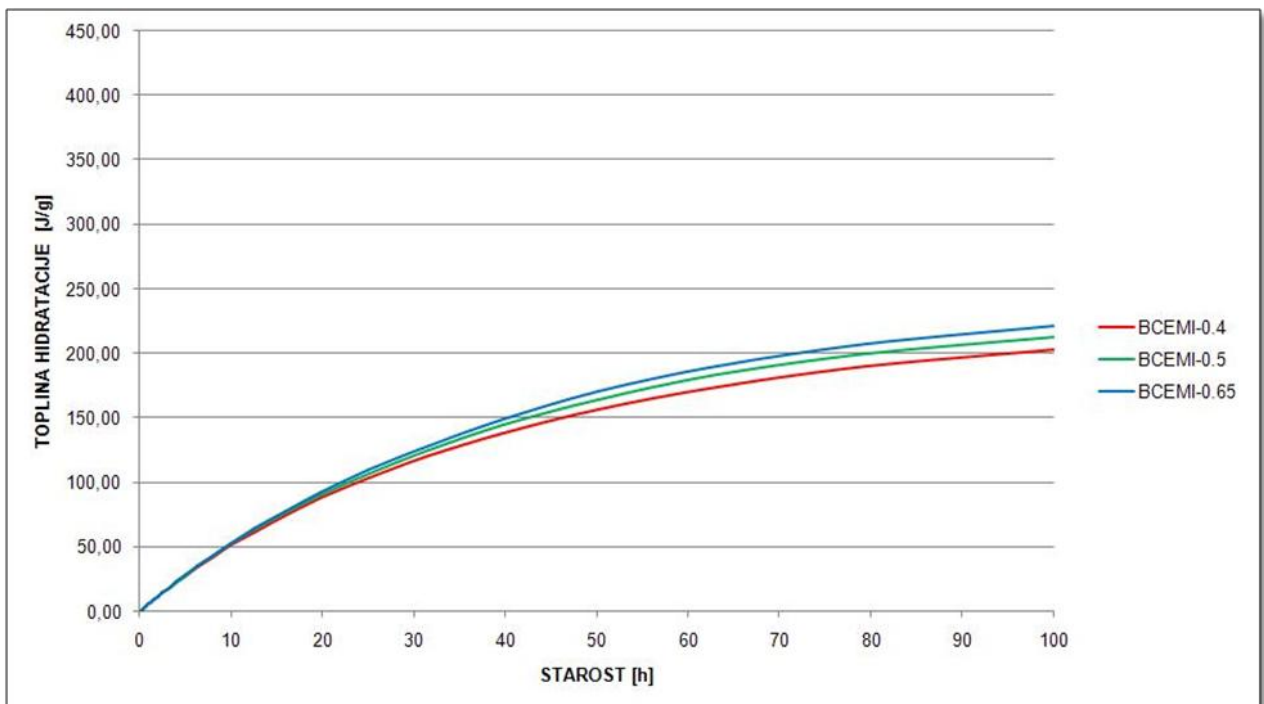
Slika 9.1. Promjena stupnja hidratacije u vremenu dobivena simulacijom procesa hidratacije pri promjenjivoj temperaturi u simulacijskom modelu



Slika 9.2. Promjena topline hidratacije u vremenu dobivena simulacijom procesa hidratacije pri promjenjivoj temperaturi u simulacijskom modelu



Slika 9.3. Promjena stupnja hidratacije u vremenu dobivena simulacijom procesa hidratacije pri konstantnoj temperaturi u simulacijskom modelu



Slika 9.4. Promjena topline hidratacije u vremenu dobivena simulacijom procesa hidratacije hidratacije pri konstantnoj temperaturi u simulacijskom modelu

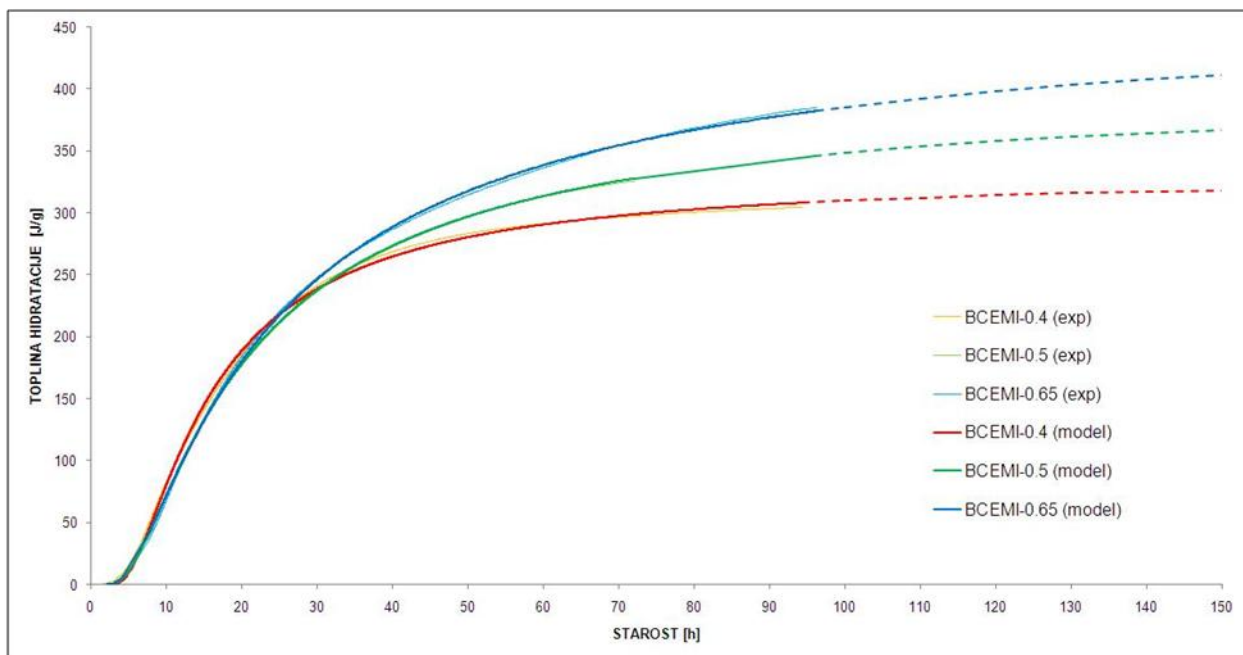
10. PRILAGODBA MODELA EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA TIJEKA TOPLINE HIDRATACIJE U BETONU

U ovom radu provedena su modeliranja hidratacije cementa u betonu troparametarskim eksponencijalnim matematičkim modelom (jednadžba 7.2). Parametri su određeni regresijskom analizom podataka o oslobađanju topline hidratacije koji su dobiveni eksperimentalno (tablica 10.1.). Troparametarskim eksponencijalnim matematičkim modelom izračunava se podatak o količini oslobođene topline hidratacije te njegova prva derivacija (jednadžba 7.3) kako bi se na temelju oslobođene topline hidratacije mogla prikazati brzina oslobađanja topline hidratacije. Slaganje rezultata mjerenja i vrijednosti dobivenih modelom za mješavine izrađene s cementom *CEM I* prikazani su na slikama 10.1. i 10.2. Na slici 10.1. prikazana je izmjerena i modelirana toplina hidratacije. Na slici 10.2. prikazana je brzina oslobađanja topline hidratacije dobivena mjerenjima i vrijednosti izračunate iz prve derivacije troparametarskog modela (jednadžba 7.3). Rezultati modeliranja za mješavine izrađene s cementom *CEM III* prikazani su na slikama 10.3. i 10.4. Na slici 10.3. prikazana je izmjerena i modelirana toplina hidratacije. Na slici 10.4. prikazana je brzina oslobađanja topline hidratacije dobivena modelom i mjerenjima.

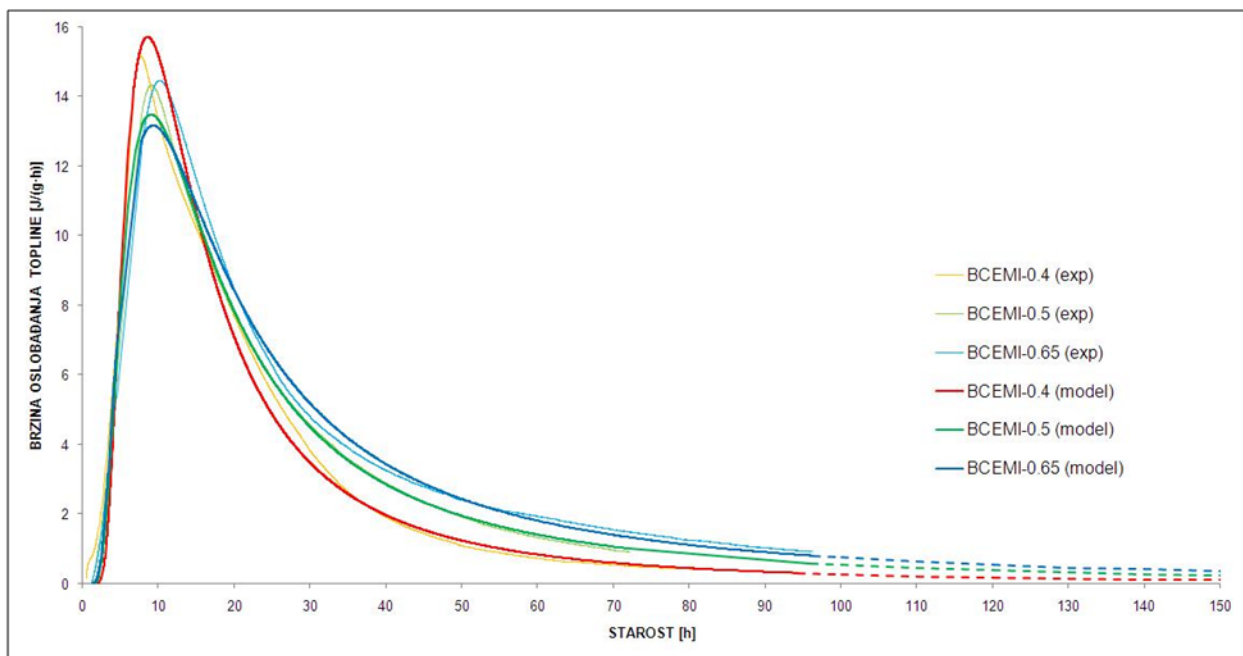
Utjecaj v/c omjera i tipa cementa na veličine parametara dani su slikama 10.5., 10.6. i 10.7. tako da je omogućeno očitavanje parametara i za bilo koji drugi v/c omjer te dva navedena tipa cementa.

Tablica 10.1. Parametri eksponencijalnog modela koji opisuje razvoj topline hidratacije

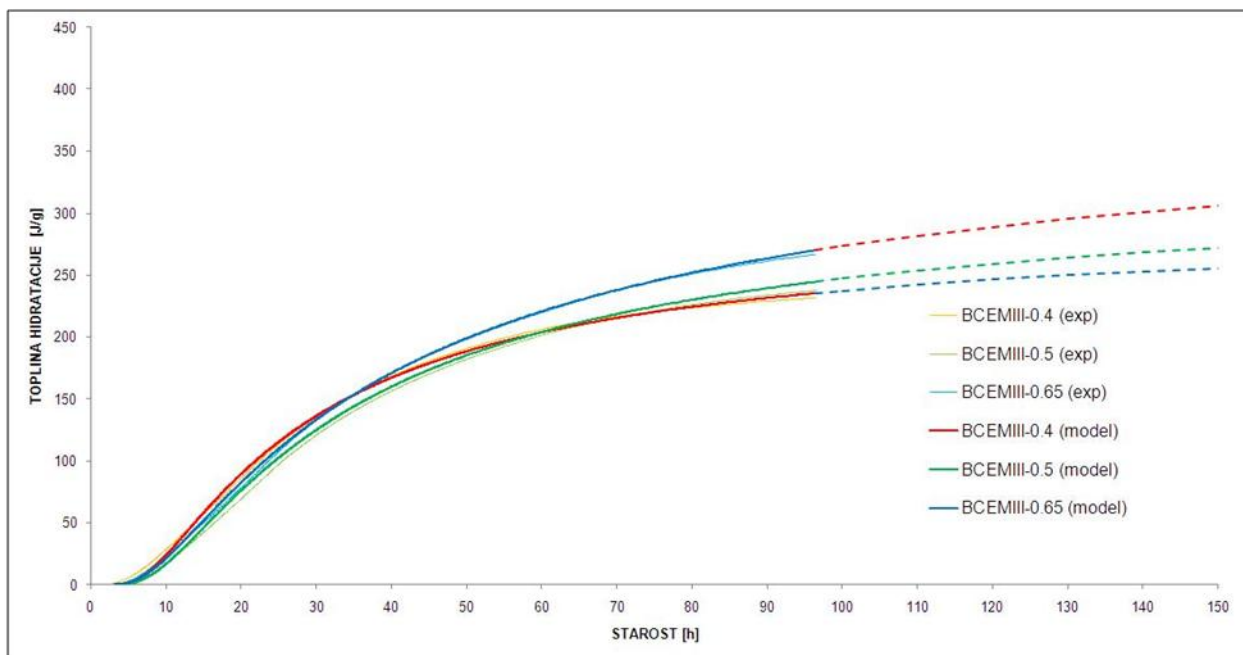
CEMENT	OZNAKA MJEŠAVINE	PARAMETRI		
		Q_{∞} (J/g)	τ (h)	β
CEM I 42.5 R	BCEMI-0.4	331	13,0	1,34
	BCEMI-0.5	403	16,6	1,08
	BCEMI-0.65	470	19,2	0,97
CEM III/B 32.5 N SR-LH	BCEMIII-0.4	292	23,4	1,09
	BCEMIII-0.5	326	28,8	1,03
	BCEMIII-0.65	393	32,7	0,91



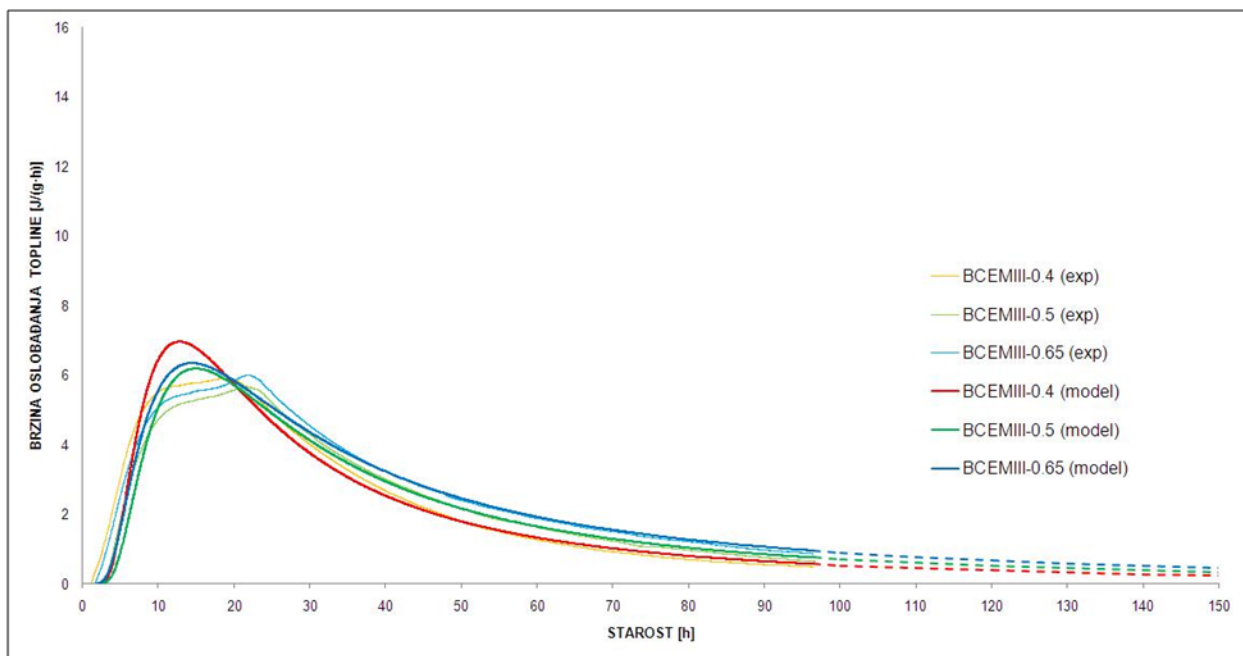
Slika 10.1. Toplina hidratacije uzoraka BCEMI za $w/c = 0.4; 0.5; 0.65$



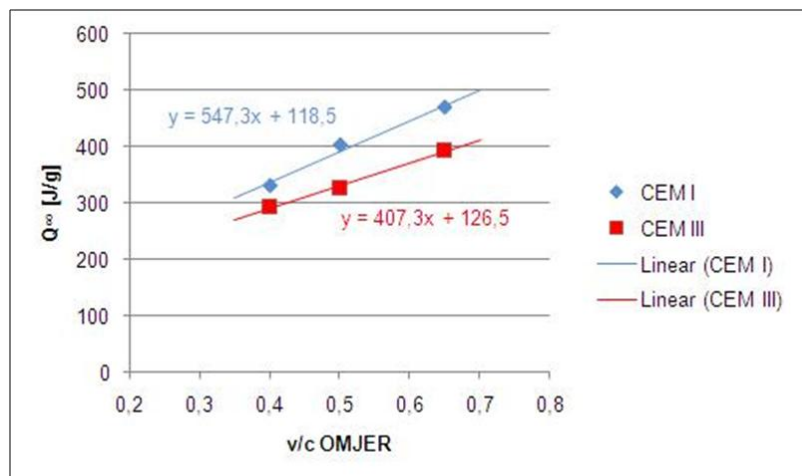
Slika 10.2. Brzina oslobađanja topline hidratacije uzoraka BCEMI za $w/c = 0.4; 0.5; 0.65$



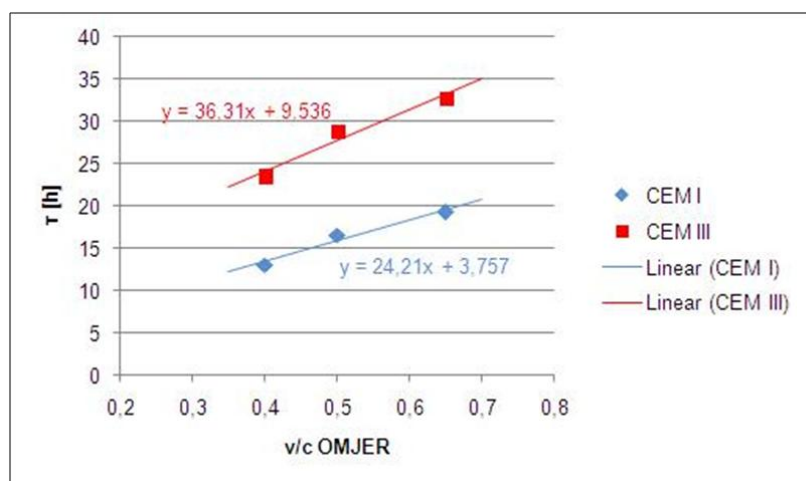
Slika 10.3. Toplina hidratacije uzoraka BCEMIII za $v/c = 0.4; 0.5; 0.65$



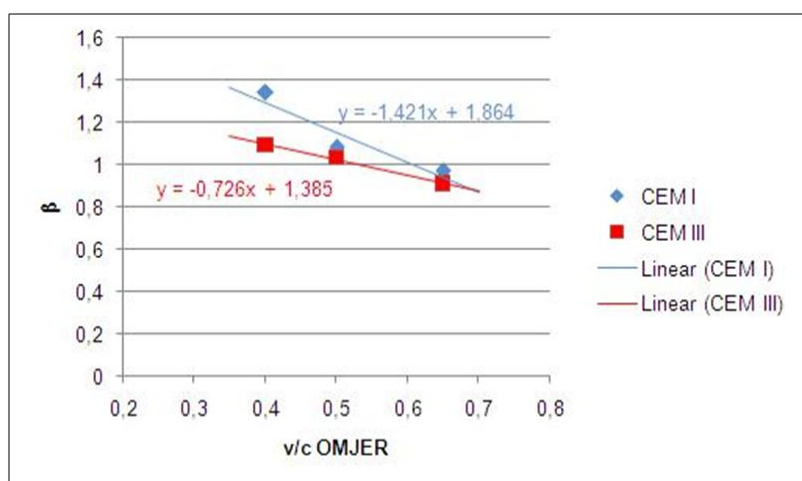
Slika 10.4. Brzina oslobađanja topline hidratacije uzoraka BCEMIII za $v/c = 0.4; 0.5; 0.65$



Slika 10.5. Utjecaj v/c omjera i tipa cementa na količinu ukupne topline hidratacije



Slika 10.6. Utjecaj v/c omjera i tipa cementa na veličinu vremenskog parametra τ



Slika 10.7. Utjecaj v/c omjera i tipa cementa na veličinu koeficijenta zakrivljenosti krivulje β

11. ANALIZA REZULTATA

11.1. ANALIZA REZULTATA DOBIVENIH MJERENJEM

Na temelju dobivenih rezultata laboratorijskih ispitivanja i mjerenja u diferencijalnom kalorimetru uočena su bitna svojstva ponašanja betonskih uzoraka tijekom procesa hidratacije.

Iz laboratorijskih ispitivanja uzoraka (tablica 8.7.) zaključeno je da:

- Slijeganje je manje što je manji v/c omjer
- Volumen pora smanjuje se smanjivanjem v/c omjera
- Gustoća betona neovisna je o v/c omjeru (samo pri ovom slučaju)
- Tlačna čvrstoća je obrnuto proporcionalna s v/c omjerom
- Uzorci izrađeni cementom tipa *CEM I* (BCEMI) dosegli su veću gustoću, tlačnu čvrstoću, ali i slijeganje nego li uzorci izrađeni cementom *CEM III* (BCEMIII).

Iz mjerenja promjene temperature uzorka u diferencijalnom kalorimetru (slike 8.7. i 8.10.) zaključeno je da:

- Najviša temperatura u uzorcima se razvija u tijeku prvih 24 sata mjerenja, dok se nakon tog perioda temperatura postepeno smanjuje i približava temperaturi inertnog uzorka od 23 °C
- Najveća temperatura uzoraka se pojavljuje pri jednakoj starosti, neovisno o v/c omjeru
- Najveća temperatura raste u uzorcima s najmanjim v/c faktorom (0.4), dok je najniža temperatura očitana na uzorcima s najvećim v/c faktorom (0.65), a uzrok tome je veća količina cementa u uzorku s manjim v/c omjerom
- Uzorci izrađeni cementom tipa *CEM I* (BCEMI) dosegli su višu temperaturu nego uzorci izrađeni cementom *CEM III* (BCEMIII), a uzrok tome je upotreba cementa s sporijim oslobađanjem topline hidratacije kod uzoraka BCEMIII
- Temperaturne krivulje uzoraka izrađenih s cementom *CEM III* pokazuju da se pojavljuje sekundarni maksimum temperature što je tipično za cimente s dodatkom zgure

Iz mjerenja oslobođene topline hidratacije (slike 8.5. i 8.8.) zaključeno je da:

- Toplina u uzorcima brže se oslobađa u tijeku prvih 24 sata mjerenja, dok nakon tog perioda raste polaganim tempom
- Prelazak iz burnog u postepeno oslobađanje topline odvija se pri jednakoj starosti, neovisno o v/c omjeru
- Uzorci s većim v/c faktorom (0.65) razvili su najveću toplinu hidratacije, dok su najmanju toplinu razvili uzorci s najmanjim v/c faktorom (0.4), a ova pojava pripisuje se tome što u cementnoj pasti većeg v/c omjera postoji više vode raspoložive za hidrataciju cementa te također i više kapilarnog prostora u koji se mogu širiti čestice cementa
- Najveća toplina hidratacije nakon 96 sati mjerenja razvija se u uzorcima BCEMI, a uzrok tome je upotreba cementa niske topline hidratacije kod uzorka BCEMIII

Iz podataka mjerenja brzine oslobađanja topline hidratacije (slike 8.6. i 8.9.) zaključeno je da:

- Najveća brzina oslobađanja topline razvija se u prvih 24 sata mjerenja, dok se nakon tog perioda toplina hidratacije oslobađa postepeno
- Najveća brzina oslobađanja topline pojavljuje se pri jednakoj starosti, neovisno o v/c omjeru
- Uzorci s manjim v/c faktorom (0.4) u prvih 24 sata mjerenja najbrže su oslobađali toplinu, a nakon tog perioda toplina se oslobađala sporije u odnosu na uzorke s većim v/c omjerom
- Brzina oslobađanja topline hidratacije na uzorcima izrađenim s cementom *CEM I* veća je nego na uzorcima izrađenim s *CEM III*, a uzrok tomu jest zamjena 66-80 % portland cementa s granuliranom zgurom koja reagira sporije u odnosu na čisti portland cement
- Krivulje razvoja brzine oslobađanja topline pokazuju da se najbrže oslobađanje topline vremenski dulje zadržava na uzorcima BCEMIII, tj. pojavljuje se sekundarni maksimum

11.2. ANALIZA REZULTATA DOBIVENIH SIMULACIJOM

Na temelju dobivenih rezultata simulacije procesa hidratacije betonskih uzoraka, provedenih uz pomoć programskog paketa *HYMOSTRUC*, uočena su bitna svojstva ponašanja betonskih uzoraka (modela) tijekom procesa hidratacije.

Simulacija hidratacije uzoraka izrađenih cementom *CEM III* (BCEMIII) nije mogla u točnosti biti izvedena jer je osnova simulacije, programskog paketa *HYMOSTRUC*, zasnovana na obradi mineralno-kemijskog sastava isključivo portland cementa. Stoga, svi dobiveni rezultati su nelogični i različiti od onih dobivenih eksperimentalnim ispitivanjima pa ne mogu biti analizirani ili uspoređivani s rezultatima simulacije modela uzoraka izrađenih cementom tipa *CEM I* (BCEMI).

Iz podataka vezanih uz simulaciju procesa razvoja hidratacije pri promjenjivoj temperaturi u simulacijskom modelu (slike 9.1. i 9.2.) zaključeno je da:

- Toplina u uzorcima brže se oslobađa u tijeku prvih 7 dana simulacije, dok nakon tog perioda raste polaganim tempom
- Prelazak iz burnog u postepeno oslobađanje topline odvija se pri jednakoj starosti, neovisno o v/c omjeru
- Uzorci s većim v/c faktorom (0.65) postigli su veći stupanj hidratacije, dok su najmanji stupanj postigli uzorci s najmanjim v/c faktorom (0.4)
- Približno konačni stupnjevi hidratacije modela uzoraka, nakon dužeg vremena od otprilike 28 dana, pokazuju značajnije razlike nego li je to bilo pri početku procesa hidratacije, a u rasponu su od 0.65-0.71 %
- Rezultati simulacije razvoja stupnja hidratacije modela uzoraka izrađenih cementom tipa *CEM I* (BCEMI) ne mogu se usporediti s modelima uzoraka izrađenima cementom *CEM III* (BCEMIII) iz već navedenih razloga

Iz podataka vezanih uz simulaciju procesa razvoja hidratacije pri konstantnoj temperaturi u simulacijskom modelu (slike 9.3. i 9.4.) zaključeno je da ako se hidratacija betona odvija pri

stalnoj temperaturi moguće je vidjeti da je samo prividna pojava da opadanjem v/c omjera hidratacija u ranom stadiju ubrzava, a kasnije opada.

11.3. ANALIZA REZULTATA DOBIVENIH MODELIRANJEM

Na temelju dobivenih rezultata modeliranjem procesa hidratacije betonskih uzoraka, provedenih troparametarskim eksponencijalnim modelom, uočena su bitna svojstva ponašanja betonskih uzoraka (modela) tijekom procesa hidratacije.

Iz modeliranja oslobođene topline hidratacije (slike 10.5. do 10.7.) zaključeno je da:

- Promatrajući ukupne topline hidratacije (Q_{∞}) određene regresijskom analizom uočava se da mješavine izrađene s metalurškim cementom imaju manju ukupnu toplinu hidratacije
- Koeficijent determinacije prilikom određivanja parametara eksponencijalnog modela u svim mješavinama veći je od 0.98 to pokazuje da odabrani model može dobro opisati razvoj topline hidratacije i za portland cement i za metalurški cement
- Vremenski parametar (τ) s porastom v/c omjera raste nešto brže i ima veće vrijednosti za metalurški cement nego li za portland cement
- Koeficijent zakrivljenosti krivulje (β) s porastom v/c omjera opada nešto brže za portland cement i ima veće vrijednosti (do v/c omjera od 0.7, a zatim manje) nego li metalurški cement

Iz modeliranja oslobođene topline hidratacije (slike 10.1. i 10.3.) zaključeno je da:

- Toplina u modeliranim uzorcima brže se oslobađa u tijeku prvih 24 sata modeliranja, dok nakon tog perioda raste polaganim tempom
- Prelazak iz burnog u postepeno oslobađanje topline odvija se pri jednakoj starosti, neovisno o v/c omjeru
- Modelirani uzorci s većim v/c faktorom (0.65) razvili su najveću toplinu hidratacije, dok su najmanju toplinu razvili uzorci s najmanjim v/c faktorom (0.4), a ova pojava pripisuje se uzimanjem u obzir činjenice da u cementnoj pasti većeg v/c omjera postoji više vode

raspoložive za hidrataciju cementa te također i više kapilarnog prostora u koji se mogu širiti čestice cementa

- Najveća toplina hidratacije nakon 96 sati modeliranja razvija se u modeliranim uzorcima BCEMI, a uzrok tome je upotreba cementa niske topline hidratacije kod modeliranih uzorka BCEMIII
- Usporedbom oslobođene topline hidratacije dobivene eksperimentalno i modeliranjem uočava se da nema većih odstupanja te se promatrani podatak može veoma točno opisati

Iz modeliranja brzine oslobađanja topline hidratacije (slike 10.2. i 10.4.) zaključeno je da:

- Najveća brzina oslobađanja topline razvija se u prvih 24 sata modeliranja, dok se nakon tog perioda toplina hidratacije oslobađa postepeno
- Najveća brzina oslobađanja topline pojavljuje se pri jednakoj starosti, neovisno o v/c omjeru
- Modelirani uzorci s manjim v/c faktorom (0.4) u prvih 24 sata modeliranja najbrže su oslobađali toplinu, a nakon tog perioda toplina se oslobađala sporije u odnosu na uzorke s većim v/c omjerom
- Brzina oslobađanja topline hidratacije na modeliranim uzorcima izrađenim s cementom *CEM I* veća je nego na uzorcima izrađenim s *CEM III*, a uzrok tomu jest uzimanje u obzir činjenice da je u cement *CEM III* izrađen zamjenom 66-80 % portland cementa s granuliranom zgurom koja reagira sporije u odnosu na čisti portland cement
- Krivulje razvoja brzine oslobađanja topline pokazuju da na modeliranim uzorcima BCEMIII ne dolazi do pojavljivanja sekundarnog maksimuma
- Usporedbom brzine oslobađanja topline hidratacije dobivene eksperimentalno i derivacijom eksponencijalnog modela uočava se da se najveća odstupanja pojavljuju u mješavinama izrađenim s metalurškim cementom u blizini sekundarnog maksimuma (korištenjem složenijih modela može se točnije opisati brzina oslobađanja topline hidratacije, ali za proračun temperaturnih promjena u betonu upotreba troparametarskog modela dovoljno je točna).

11.4. USPOREDBA DOBIVENIH REZULTATA

U tablicama 11.1. i 11.2. uspoređeni su rezultati vezani uz toplinu hidratacije dobiveni mjerenjima (Q_{izmj}), simulacijom (Q_{simul}) i modeliranjem (Q_{model}). Iz njih se može zaključiti da se izmjereni podaci dobiveni laboratorijskim ispitivanjima podudaraju s rezultatima dobivenima računalnom simulacijom (u prosjeku oko 4 %, a maksimalno do 12 % greške za mješavine izrađene s cementom *CEM I*, dok za mješavine izrađene s *CEM III* nije bila moguća usporedba iz već navedenih razloga) te s podacima dobivenima numeričkim modeliranjem (u prosjeku oko 0.1 %, a maksimalno do 0.5 % greške za mješavine izrađene s cementom *CEM I*, te u prosjeku oko 1 %, a maksimalno do 5 % greške za mješavine izrađene s cementom *CEM III*).

Tablica 11.1. Usporedba rezultata topline hidratacije (mješavine izrađene s cementom CEM I) dobivenih laboratorijskim mjerenjima, računalnom simulacijom i numeričkim modeliranjem

MJEŠAVINA	OSLOBOĐENA TOPLINA HIDRATACIJE	STAROST (h)			
		25	50	79	∞
BCEMI-0.4	Q_{izmj} (J/g)	218	281	303	331
	Q_{simul} (J/g)	223	279	303	337
	Q_{model} (J/g)	218	280	302	331
BCEMI-0.5	Q_{izmj} (J/g)	212	297	/	403
	Q_{simul} (J/g)	223	286	313	434
	Q_{model} (J/g)	212	297	336	403
BCEMI-0.65	Q_{izmj} (J/g)	218	318	366	470
	Q_{simul} (J/g)	220	292	322	471
	Q_{model} (J/g)	217	318	366	470

Tablica 11.2. Usporedba rezultata topline hidratacije (mješavine izrađene s cementom CEM III) dobivenih laboratorijskim mjerenjima, računalnom simulacijom i numeričkim modeliranjem

MJEŠAVINA	OSLOBOĐENA TOPLINA HIDRATACIJE	STAROST (h)			
		25	50	79	∞
BCEMIIII-0.4	Q_{izmj} (J/g)	113	190	223	292
	Q_{simul} (J/g)	/	/	/	/
	Q_{model} (J/g)	115	188	223	292
BCEMIIII-0.5	Q_{izmj} (J/g)	97	182	225	326
	Q_{simul} (J/g)	/	/	/	/
	Q_{model} (J/g)	102	185	229	326
BCEMIIII-0.65	Q_{izmj} (J/g)	107	198	249	393
	Q_{simul} (J/g)	/	/	/	/
	Q_{model} (J/g)	110	198	250	393

11.5. PRIMJENA DOBIVENIH REZULTATA

U građevinskoj praksi najvažnija primjena tijeka topline hidratacije izražena je kod problema betonskih elemenata većih dimenzija (masivnih i hidrotehničkih betona). Osobitost masivnog betona njegovo je termičko ponašanje u vrijeme očvršćivanja, a pri projektiranju tehnologije izvedbe postavljaju se dva osnovna uvjeta. Jedan je maksimalna temperatura koju smije imati beton s obzirom na konačnu čvrstoću, a drugi je uvjet znatno složeniji i odnosi se na temperaturni gradijent koji se formira od unutrašnjosti prema površini, a posljedica je prelaza topline iz betonskog bloka na okolinu. Naime, u unutrašnjosti velikog betonskog bloka su adiabatski termički uvjeti, dok se prema površini temperatura obično smanjuje zbog disipacije topline u okoliš. Tako nastaje temperaturni gradijent, pa se u slučaju hlađenja betonskih elemenata većih dimenzija formira strmiji temperaturni gradijent što rezultira vlačnim naprezanjima i vlačnim puzanjem betona. Vlačno naprezanje povećava se zbog stezanja betona pa ako premaši vlačnu čvrstoću nastaju pukotine. U prvim se danima očvršćavanja betona brzo mijenjaju odnosi vlačne čvrstoće, modula elastičnosti, vlačnog puzanja i naprezanja betona pa je teško opisati konkretne granične uvjete za temperaturni gradijent kao osnovni kriterij za pokretanje mehanizma nastajanja pukotina u masivnom betonu. [21]

Tok procesa temperaturnih promjena i tijeka topline hidratacije u masivnom betonu (slika 11.1.) komplicirano je predvidjeti računski jer obuhvaća istodobni porast temperature u betonu, poradi oslobađanja topline hidratacije cementa i disipaciju topline iz betonskog bloka. Pri tome treba uzeti u obzir promjenjive uvjete okoline, promjene temperature zraka u toku dana i toplinski tok u susjednim blokovima. No, razvojem suvremene tehnike omogućeni su odgovarajući računalni programi koji omogućuju simulacije procesa hidratacije i analizu velikog broja programa betoniranja, donošenja odgovarajućih zaključaka i izmjena u tehnologiji izvedbe u smislu bržeg napredovanja radova i kvalitetnije izvedbe.

Stoga, ova komparacija rezultata dobivenih laboratorijskim ispitivanjima, računalnom simulacijom i numeričkim modeliranjem pokazala je da je moguće uskladiti procese i stanja koja se događaju pri realnim uvjetima s onima koji su simulirani ili modelirani. Ipak, potrebno je vrlo pažljivo odabrati početne podatke i uvjete o betonu te utjecaje okoline da bi se dobili pouzdani podaci za izradu programa betoniranja. Programski paketi koji bi se mogli razviti po pretpostavljenom numeričkom modelu omogućuju detaljnu analizu po raznim fazama i parametrima tehnologije izvedbe (dimenzije bloka, početna temperatura betona, redosljed betoniranja te uvjeti njege betona). Osnovni uvjet provedbe uspješne analize u korelaciji je s navedenim praktičnim uvjetima koji služe kao ulazni podaci za računalne simulacije ili numeričke modele, a rješavanje problema otkrivenog računalnom analizom u realizaciji rješenja problema (hlađenje sastojaka za izradu betona što je najčešća primjena kod hidrotehničkih betona, korištenje krupnije mljevenog cementa što dovodi do sporijeg oslobađanja topline te korištenje cementa odgovarajućeg sastava čije je obilježje niska toplina hidratacije).

Težnja da se smanji emisija CO₂ prilikom proizvodnje portland cementa dovela je do proizvodnje miješanih cemenata. Miješani cementi nastaju zamjenom dijela portland cementnog klinkera određenim dijelom mineralnog dodatka koji aktivno sudjeluje u procesu hidratacije. Kinetika hidratacije miješanih cemenata razlikuje se od kinetike hidratacije portland cementa pa je predviđanje tijeka topline hidratacije cementa složenije. Iako se metalurški cement proizvodi mljevenjem portland-cementnog klinkera i granulirane zgure visokih peći (u nastavku zgura), u

praksi se upotrebljava i naknadno miješani samljeveni klinker i zgura. Zgura visokih peći smanjuje brzinu oslobađanja topline hidratacije, ali ukupna toplina hidratacije granulirane zgure je veća ili jednaka nego kod običnog portland cementa. S tog aspekta, primjena miješanih cemenata u praksi vrlo je važna sa stajališta ne samo tehnologije izvedbe već i ekologije i održivog razvoja, a istraživanja svojstava istog (u ovom slučaju utjecaja na tijek topline hidratacije) od značajne su važnosti. [22]

Iz analize i korelacije rezultata laboratorijskih ispitivanja, računalne simulacije te numeričkog modeliranja, a koji su povezani s pojmom tijeka topline hidratacije, može se naslutiti kako bi se manjim poboljšanjima pretpostavljenog numeričkog modela i uključivanjem istog kao osnove funkcioniranja programskog paketa (pa i samog programskog paketa *HYMOSTRUC*, omogućujući time simulaciju s točnijim vrijednostima te simulaciju mješavina izvedenih s mješanim cementima) u budućnosti značajno, pa gotovo i s potpunom sličnošću s realnim, mogao predvidjeti proces hidratacije betona i time razvoja topline.



Slika 11.1.: Gradnja HE kao primjer važnosti primjene podataka o tijeku topline hidratacije [21]

12. ZAKLJUČAK

Tijek topline hidratacije i svojstva produkata hidratacije imaju velik utjecaj na svojstva cementnih kompozita poput čvrstoće i propusnosti, a osnovni preduvjet za provedbu pouzdanog proračuna promjena temperatura u betonu je poznavanje tijeka oslobađanja topline hidratacije. Zahvaljujući razvoju direktnih metoda ispitivanja hidratacije cementa, moguće je pouzdanije definirati produkte koji nastaju reakcijom između nehidratiziranih cementnih spojeva i vode te tako detaljnije i pouzdanije slijediti procese koji su nosioci promjene tvari u hidrataciji cementa. Jedan od načina proučavanja spomenutog problema ujedno je i računalna simulacija hidratacije s virtualnim formiranjem mikrostrukture cementa te numeričko modeliranje procesa hidratacije.

Ovim radom obrađeni su osnovni pojmovi cementnog veziva (drugo poglavlje), zatim pojmovi hidratacije pojedinih konstituenata cementnog klinkera te pojmovi istovremene hidratacije konstituenata u zajedničkom sistemu (treće poglavlje). Navedene su i opisane eksperimentalne metode određivanja topline hidratacije u betonu (četvrto poglavlje) i to: metoda otapanja, poluadijabatska i adijabatska metoda te metoda kondukcijske (izotermalne) hidratacije. Također, navedeni su i opisani programski paketi za računalne simulacije (peto poglavlje) i to: *CEMHY3D*, *DuCOM*, *NAVIJEV MODEL* te *HYMOSTRUC*. Opisan je i pretpostavljen troparametarski eksponencijalni matematički model kojim se određuje tijek topline hidratacije u betonu (šesto poglavlje).

U dijelu rada koji se odnosi na praktično određivanje tijeka topline hidratacije u betonu izrađen je eksperimentalni dio u vidu laboratorijskih ispitivanja u kojima je mjerena toplina hidratacije betonskih uzoraka pomoću diferencijalnog kalorimetra u prvim danima hidrationskog procesa. Također, izrađen je i računalni dio u vidu simulacije programskim paketom *HYMOSTRUC* kojim je određen proces hidratacije i razvoj produkata hidratacije kroz dulje vrijeme na simulacijskom modelu betonskog uzorka. Definiran je matematički model s pripadajućim parametrima kojim je uspješno opisano oslobađanje topline hidratacije u betonu. Svrha navedenih istraživanja bila je utvrditi utjecaj v/c omjera i tipa cementa na tijek hidratacije, dati matematički model tijeka hidratacije te usporediti i povezati rezultate dobivene ispitivanjima, računalnom simulacijom i numeričkim modeliranjem.

Na temelju dobivenih rezultata uočeno je da veći vodocementni omjer razvija veću toplinu hidratacije, što se pripisuje činjenici da u cementnoj pasti većeg v/c omjera postoji više vode raspoložive za hidrataciju cementa, a također i više kapilarnog prostora u koji se mogu širiti čestice cementa. Nadalje, uočeno je da krivulje oslobađanja topline hidratacije kod uzoraka izrađenih cementom tipa *CEM III* imaju razvijena dva maksimuma za razliku od uzoraka izrađenih s cementom tipa *CEM I* koji ima razvijen jedan maksimum. Razlog tome je dodatak zgure u cementu tipa *CEM III*. Prvi maksimum pripisuje se djelovanju portland cementa, a drugi se maksimum pripisuje djelovanju zgure. Usporedbom rezultata dolazimo do zaključka da se skoro u potpunosti, s relativno malim postotkom greške, podaci ispitivanja, simulacija (samo za portland cement, ali ne i za metalurški) i modeliranja podudaraju te se stoga manjim poboljšanjima pretpostavljenog numeričkog modela i uključivanjem istog kao osnove funkcioniranja programskog paketa u budućnosti mogu sa sigurnošću primjenjivati pri rješavanju problema hidratacije.

Važnost provedenih ispitivanja je da se rezultati dobiveni diferencijalnim kalorimetrom mogu koristiti kao ulazni parametri za proračun temperaturnog toka u betonskim konstrukcijama. Istovremeno, prikazani način simulacije i modeliranja procesa hidratacije je pokazatelj tijeka hidratacije cementa te vrijedan alat za proučavanje utjecaja različitih parametara na količinu i brzinu oslobađanja topline hidratacije bez mjerenja. Upravo sinteza ovih istraživanja topline hidratacije omogućuje potpuno rješavanje navedenog problema i tako, upotpunjujući jedna drugu, garantira olakšanu i bržu praktičnu realizaciju istih problema.

13. LITERATURA

- [1] Wikipedija - slobodna enciklopedija (<http://hr.wikipedia.org/wiki/Cement>)
- [2] Krstulović, P.: Svojstva i tehnologija betona; Institut građevinarstva Hrvatske, Građevinski fakultet Sveučilišta u Splitu; Split 2000.
- [3] Mikulić, D.: Predavanja iz kolegija gradiva; Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu; Zagreb 2009. (<http://info.grad.hr/gf/index.asp?pid=1715>)
- [4] Ukrainczyk, V.: Poznavanje gradiva; Alcor; Zagreb 1994.
- [5] Đureković, A.: Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton; Institut građevinarstva Hrvatske, Školska knjiga; Zagreb 1996.
- [6] Ukrainczyk, V.: Beton; Alcor; Zagreb 2001.
- [7] Jelinić, I.: Kemizam hidratacije portland cementa u normalnim uslovima; Cement-Broj 4/1966, str. 155-170
- [8] Krolo, P.: Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Vježbe iz Osnova laboratorijske i terenske nastave; Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Zavod za anorgansku tehnologiju i metalurgiju; Split 1999.
- [9] Darabuš, Martina: Mjerenje topline hidratacije cementa, završni rad-diplomski studij; Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, voditelj: prof. Mikulić. D.; Zagreb 2010.
- [10] HRN EN 196-8:2004: Metode ispitivanja cementa-8.dio: Toplina hidratacije-Metoda otapanja
- [11] RILEM TC 119-TCE: Avoidance of Thermal cracking in concrete at early ages, Materials and Structures, vol. 30, str. 451-464, 1997.
- [12] HRN EN 196-9:2004: Metode ispitivanja cementa-9. dio: Toplina hidratacije-Semiadiabatska metoda
- [13] NORDTEST REPORT, TR 522 Approved 2003-03; An Experimental Comparison between Isothermal Calorimetry, Semi-adiabatic Calorimetry and Solution Calorimetry for the Study of Cement Hydration
- [14] User Manual-Concrete Calorimeter ToniCAL, model 7336; Berlin 2009
- [15] Miša, M.: Modeliranje hidratacije cementa računalnim programima, završni rad-preddiplomski studij; Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, voditelj: prof. Mikulić. D.; Zagreb 2010.

- [16] Maekawa, K., Chaube, R.; Kishi, T.: Modelling of concrete performance-Hydration microstructure formation and mass transport; E&FN SPON; London 1999.
- [17] Guang, Y.: The microstructure and permeability of cementitious materials, PhD thesis; Delft Univ. Press; Delft 2003.
- [18] Van Breugel, K.: Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-Based Materials; Delf Univ. Press; Delft 1991.
- [19] Allas, G.: Numerical Simulation Model for Hydration and Microstructural Developmentn of Cement-Based Materials; Delft University of Tehnology; Stevinweg 1, 2001.
- [20] Sekulić, D., Mikulić, D., Gabrijel, I.: Prediction of concrete strength from the development of cement paste microstructure // Integral Service Life Moselling of Concrete Structures // Ferreira, Rui Miguel, Gulikers, Joost, Andrade, Carmen (ur.), Bagnoux (Francuska): RILEM Publications S.A.R.L., 2007, str.149-156
- [21] Ukrainczyk, V., Mikulić, D.: Temperature promjene u masivnom betonu brane Hemrin; Građevinar-Broj 32/1980, str. 517-522
- [22] ACI 233R-03.: Slag Cement in Concrete and Mortair; American Concrete Institute; 2003.

SAŽETAK

Autor: *Jure Barbalić*

Naslov rada: *Mjerenje i modeliranje tijeka topline hidratacije u betonu*

Nepovoljna distribucija temperature u betonskim elementima može dovesti do nastanka pukotina. Sprječavanje nastanka pukotina provodi se planiranjem tehnologije izvođenja. Velika pomoć pri tome su proračuni raspodjele temperature. Proračun temperaturnih promjena u betonu mora uzeti u obzir međudjelovanje betonskih elemenata s okolišem uz istovremeno generiranje topline u betonu od hidratacije cementa. Budući su uvjeti u okolišu i toplina koja se oslobađa promjenjivi u vremenu predviđanje distribucije temperature postaje složen problem. Tijek oslobađanja topline hidratacije u betonu predstavlja vrlo bitan parametar jer služi za proračun temperaturnih promjena, a također je i pokazatelj napretka hidratacije cementa. U ovom radu obrađeni su osnovni pojmovi vezani uz hidrataciju cementa i metode određivanja topline hidratacije. Prikazan je vlastiti matematički model kojim se opisuje razvoj topline hidratacije tijekom vremena. Provedena su laboratorijska ispitivanja oslobađanja topline hidratacije u betonu diferencijalnim kalorimetrom, simuliran je tijek oslobađanja topline hidratacije u betonu programskim paketom *HYMOSTRUC*, a izvršeno je i modeliranje hidratacije matematičkim modelom. Analize su provedene na šest mješavina betona izrađenih s različitim v/c omjerima i dvije vrste cementa. Dana je usporedba i sinteza rezultata dobivenih navedenim načinima određivanja procesa hidrataciju te zaključak s osvrtom na praktičnu primjenu dobivenih rezultata.

Ključne riječi: *toplina, hidratacija, cement, pukotine, matematički model*

SUMMARY

Author: *Jure Barbalić*

Title: *Measuring and modeling of hydration heat flow in concrete*

Adverse temperature distribution in concrete elements can lead to cracking. Prevention of cracking is made through planning of construction technology. Great help during planning are temperature distribution calculations. Calculation of temperature changes in concrete must take into consideration interaction of concrete elements with environment and simultaneously heat generation in concrete from cement hydration. As environmental conditions and heat liberation are both time dependent prediction of temperature distribution becomes complex problem. In concrete hydration heat liberation is a very important parameter because it serves for calculation of temperature changes and is also an indicator of progress of cement hydration. This paper is explaining a main concept of cement hydration and methods for determining cement hydration. In this paper is also presented a mathematical model which can describe hydration heat evolution in time. Laboratory tests of hydration heat liberation in concrete are made using differential calorimeter. It's also made a simulation of development of hydration heat in concrete with software package *HYMOSTRUC* and modelling of hydration with mathematical model. Analysis is made on six concrete mixtures made with different w/c ratio and two cement types. It's given a comparison and a synthesis of results given by mentioned methods for determining development of hydration and conclusion with overview on results practical application.

Key words: *heat, hydration, cement, cracks, mathematical model*

