



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

Vježbe iz izbornog kolegija GRAĐEVNI MATERIJALI

Interna skripta za studente

Priredio dr. sc. Neven Ukrainczyk

(recenzent: dr. sc. Juraj Šipušić izv. prof.)

Zagreb, 2010.

Sadržaj

VJEŽBA 1. Metode ultrazvučne karakterizacije materijala.....	3
1. Teorija.....	3
1.1. Modul elastičnosti cementnog materijala	3
1.2. Metode ultrazvučne karakterizacije materijala.....	5
2. Zadatak vježbe:.....	7
3. Preporučena literatura:.....	8
VJEŽBA 2. Količina uklopljenog zraka u cementnom materijalu.....	9
1. Teorija.....	9
1.1. Tlačna standardna metoda	9
1.2. Računska (gravimetrijska) standardna metoda.....	10
2. Zadatak vježbe:.....	11
3. Preporučena literatura:.....	11
VJEŽBA 3. Volumne promjene cementnih materijala.....	12
1. Teorija.....	12
1.1. Terminologija:	12
1.2. Kemijsko skupljanje čistih minerala cementa	15
1.3. Metode mjerenja kemijskog skupljanja.....	16
2. Eksperimentalni Dio	17
2.1. Zadatak vježbe:.....	17
2.2. Mjerenje kemijskog skupljanja gravimetrijskom metodom	18
3. Preporučena literatura.....	19
4. Prilog	20
VJEŽBA 4. Određivanje toplinske difuzivnosti materijala.....	21
1. Teorija.....	21
1.1. Prijenos topline kroz porozni materijal	21
1.2. Metode određivanja toplinske difuzivnosti materijala	22
1.3. Određivanje toplinske difuzivnosti izlaganjem materijala skokovitoj promjeni temperature	22
1.4. Nestacionarni prijenos topline u beskonačnom valjku	22
1.4.1. Utjecaj kalupa.....	25
2. Eksperimentalni Dio	26
2.1. Zadatak vježbe:.....	26
2.2. Mjerenje toplinske difuzivnosti izlaganjem materijala nagloj promjeni temperature	26
3. Preporučena literatura.....	28
VJEŽBA 5. Određivanje toplinske vodljivosti materijala.....	29
1. Teorija.....	29
1.1. Metode određivanja toplinske vodljivosti	29
1.1.1. Metode u ustaljenom stanju.....	29
Metoda "zaštićene vruće ploče"	30
Metode s radijalnim tokom topline.....	30
1.1.2. Dinamičke metode.....	30
Fitch-ova metoda	30
Metoda vruće žice.....	31
2. Eksperimentalni Dio	35
2.1. Zadatak vježbe.....	35
2.2. Mjerenje toplinske vodljivosti metodom vruće žice.....	35
3. Literatura	37

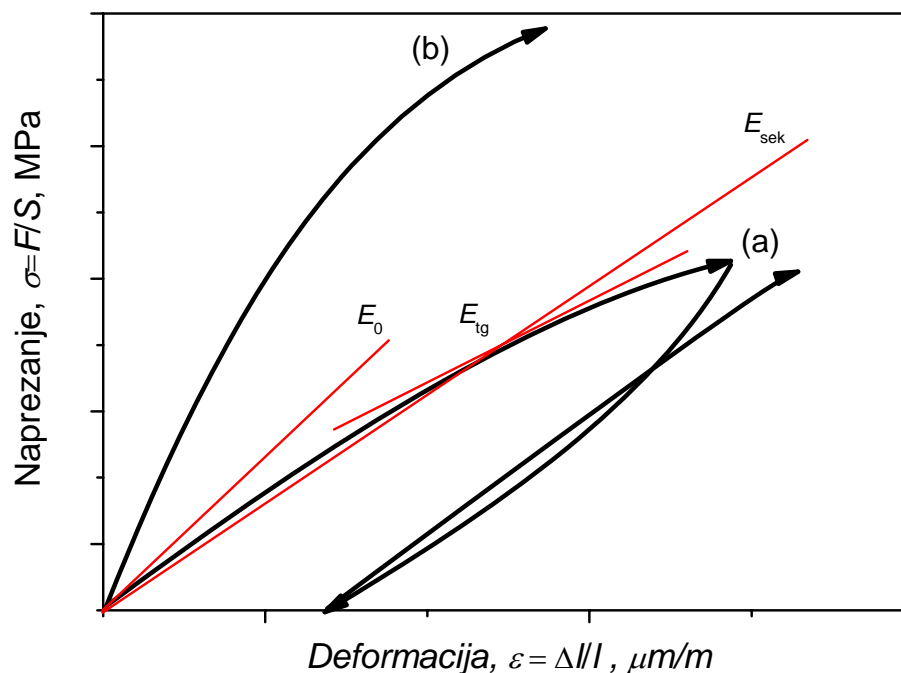
VJEŽBA 6. Toplina hidratacije cementnih materijala	39
1. Teorija.....	39
1.1. Model vođenja topline u kalorimetru	41
1.2. Određivanje parametara kalorimetra	44
2. Eksperimentalni Dio	46
2.1. Zadatak vježbe.....	46
PRILOG 1. Upute za računanje.....	49
VJEŽBA 7. Prionljivost (adhezija) materijala.....	51
1. Teorija.....	51
2. Eksperimentalni Dio	55
2.1. Zadatak vježbe.....	55
2.2. Eksperimentalni postupak	55
3. Literatura	57

VJEŽBA 1. Metode ultrazvučne karakterizacije materijala

1. Teorija

• 1.1. Modul elastičnosti cementnog materijala

Statički modul elastičnosti cementnog materijala dobiva se ispitivanjem uzorka oblika prizme ($a:h=1:3$) ili valjka ($d:h=1:3$). Uzorak se opterećuje na pritisak u smjeru dulje osi, a deformacije se mjere u srednjoj trećini, za koju se uzima, da su naprezanja uniformna (monoaksijalna). Sile (F) i odgovarajuće promjene duljine (Δl) se očitavaju nakon svakog ciklusa povećanja opterećenja, a naprezanja (σ) i relativne deformacije (ε) se dobiju dijeljenjem s površinom odnosno mjernom duljinom (Slika 1).



Slika 1. Radni dijagram cementnih uzoraka opterećenih na pritisak: a) beton manje čvrstoće, b) beton velike čvrstoće.

Radni dijagram je uvijek malo zakrivljena linija, tako da je modul elastičnosti (E_0) samo aproksimacija stvarnog ponašanja betona. Nelinearnost je utoliko veća, ukoliko se opterećenje sporije nanosi, te ukoliko se naprezanje više povećava. To je najvećim dijelom posljedica puzanja betona. Za betone većih čvrstoća modul elastičnosti je veći, a radni

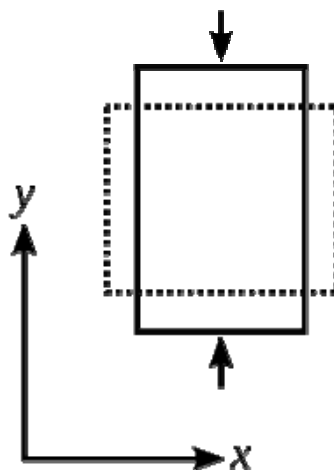
dijagram se bliži pravocrtnom (**Slika 1**). Također, ukoliko se primijeni veći broj ciklusa rasterećenja/opterećenja radni dijagram se približava pravocrtnom ("*treniranje* uzorka"), jer dolazi do konsolidacije u strukturi betona. Na prvoj krivulji radnog dijagrama mogu se odrediti tri vrste statičkog modula elastičnosti: početni, koji je najveći, sekantni i tangentni. Za praksu je važno odrediti modul elastičnosti na radnom dijagramu nakon što se ovaj stabilizirao *treniranjem* uzorka (početno pred-opterećenje od 10% od čvrstoće do naprezanja jednakog približno 40% od čvrstoće uzorka). Početno naprezanje od 10% nanosi se prije početka mjerenja, da se izbjegnu početne neravnomjernosti u mjerenju deformacija, koje su posljedica neravnosti kontaktnih ploha.

Ako materijal opteretimo na pritisak u smjeru osi y (**Slika 2**) tada je Poissonov omjer

$$\mu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} \quad (1)$$

gdje je ε_x - transverzalna deformacija (negativno za aksijalno vlačno naprezanje, pozitivno za aksijalno tlačno naprezanje)

ε_y – aksijalna deformacija (pozitivna za aksijalno vlačno naprezanje, negativna za aksijalno tlačno naprezanje).



Slika 2. Pravokutni uzorak opterećen na pritisak, Poissonov omjer $\mu \sim 0,5$ (guma).

Za hidratiziranu cementnu pastu Poissonov omjer se malo mijenja s promjenom vodo-cementnog omjera, a smanjuje se sa smanjenjem vlažnosti. Za vlažnu hidratiziranu cementnu pastu približno je 0,25, a za suhi oko 0,15. Za linijske elemente betonskih

konstrukcija Poissonov omjer se ne uzima u obzir pri proračunu. Kod plošnih i prostornih elemenata uzima se prosječna vrijednost 0,20.

Dinamički modul elastičnosti (E_0), smičnosti (G_0), stlačivosti (B_0) i poissonov omjer (μ) dobiva se mjerenjem brzine prolaza ultrazvuka kroz beton ili mjerenjem rezonantne frekvencije normiranog uzorka betona. Potrebno je napomenuti da su samo dva (od gore navedena četiri svojstva) neovisna, a preostala se mogu izračunati (kada su ova dva poznata, vidi jed. (2)-(6)).

U ovoj vježbi uporabit će se metoda mjerenjem brzine prolaza ultrazvuka.

• 1.2. Metode ultrazvučne karakterizacije materijala

Uporaba ultrazvuka je vrlo raširena, a pri ispitivanju materijala ta se metoda koristi za:

- karakterizaciju svojstava (procjena tlačnih čvrstoća, gustoća, modul elastičnosti, poroznost)
- pronalaženje defekata u materijalu.

Dvije osnovne vrste valova su:

- longitudinalni val (L-val): čestice titraju u smjeru širenja vala (zagusnuća i razrjeđenja u sredstvu u kojem se širi)
- transverzalni val (T-val), čestice titraju okomito na smjer širenja vala.

Postoji mnogo vrsta valova koji nastaju kombinacijom longitudinalnog i transverzalnog titranja.

Na površinu betona, na određenoj udaljenosti (L) postave se generator ultrazvučnog impulsa i prijemnik (**Slika 3**). Iz izmjerene udaljenosti i vremena prolaza izračuna se brzina (v , km/s). Onda je dinamički modul elastičnosti [GPa]:

$$E = \frac{v_L^2 \rho}{K} \quad (2)$$

gdje je ρ gustoća uzorka [g cm^{-3}], a koeficijent K iznosi:

$$K = \frac{(1-\mu)}{(1+\mu)(1-2\mu)} \quad (3)$$

a Poissonov omjer se računa prema jed. (4):

$$\mu = \frac{1 - 2 \left(\frac{v_T}{v_L} \right)^2}{2 - 2 \left(\frac{v_T}{v_L} \right)^2} \quad (4)$$

Dinamički modul smičnosti se računa prema jed. (5)

$$G = v_T^2 \rho \quad (5)$$

Dinamički modul stlačivosti glasi:

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\mu)} \quad (6)$$

Glavna prednost ove metode je u tome, što je nerazorna, brza i daje podatke o svojstvu betona po dubini. Prikladna je također za identifikaciju defekata (defektoskopija) u betonu (pukotine, segregacije), kao i određivanje njihovih dimenzija. Nadalje, mjerenje brzine prolaza ultrazvuka omogućuje praćenje promjene svojstava cementnog materijala tijekom vremena hidratacije ili korozivnih i drugih štetnih utjecaja.

Ultrazvučni uređaj (**Slika 3**) sastoji se od:

- a) ultrazvučnih sondi (odašilju i primaju ultrazvučne valove),
- b) elektroničkog uređaja (omogućuje napajanje, pobuđuje sondu električnim impulsima, pojačava ih i sinkronizira) i
- c) elektronskih sklopova (rezultati odašiljanja i prijema ultrazvuka prikazuju se u prikladnom obliku).



Slika 3. Mjerenje ultrazvučnim uređajem TICO Proceq Testing Instruments (El. uređaj: mjerno područje ~15-6550 μs , rezolucija 0,1 μs , naponski puls 1 kV, Brzina ponavljanja pulsa 3 s^{-1} , Ulazna impedancija 1 $\text{M}\Omega$; Ultrazvučne sonde: $f=54 \text{ kHz}$).

2. Zadatak vježbe:

Na uzorku cementnog morta (standardna prizma 4x4x16cm) odrediti:

- gustoću, ρ [g/cm^3]
- dinamički modul elastičnosti, E [GPa]
- dinamički modul smičnosti, G [GPa]
- modul stlačivosti, B [GPa]
- Poissonov omjer, μ

Tablica 1. Eksperimentalni rezultati.

Volumen, V / cm^3	Masa, m / g	Brzina transverznog UZV, $v_T /$ km s^{-1}	Brzina longitudinalnog UZV, $v_L /$ km s^{-1}

Tablica 2. Računski rezultati.

gustoća, $\rho / \text{g cm}^{-3}$	E / GPa	G / GPa	B / GPa	μ

3. Preporučena literatura:

1. Henč-Bartolić, Valovi i optika, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
2. M. Muravljov, Osnovi teorije i tehnologije betona, GR Konstrukcije, Beograd, 1991.
3. V. Ukrainczyk, Beton: struktura, svojstva i tehnologija, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, ALCOR, Zagreb, 1994.
4. V. Ukrainczyk, Poznavanje gradiva, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, IGH i ALCOR Zagreb, 2001.
5. HRN U.M1.042 1981 Beton. Odrađivanje brzine ultrazvuka i izrada kalibracijske krivulje.
6. HRN U.M1.025 1982 Beton. Odrađivanje statičkog modula elastičnosti pritiskom.
7. www.ndt.net

VJEŽBA 2. Količina uklopljenog zraka u cementnom materijalu

1. Teorija

Kemijski aditivi (aeranti, plastifikatori, polimeri) uvlače u strukturu svježeg cementnog materijala zatvorene pore sferičnog oblika, veličine 10 do 300 μm , koje poboljšavaju kohezivnost i obradljivost mješavine zamjenjujući odgovarajuću količinu sitnih čestica cementa ili pijeska. Količinu uklopljenog zraka može se odrediti standardnim metodama (tlačnom¹ ili gravimetrijskom²).

• 1.1. Tlačna standardna metoda

Ukupni volumen pora ispunjenih zrakom može se u svježem cementnom materijalu izmjeriti pomoću porometra (**Slika 1.**). Volumen lonca je 8 litara za betone, a za mortove i cementne paste je 1 litra. Postupak se zasniva na Boyle-Mariotteovom zakonu, prema kojem je umnožak pritiska p i volumena V idealnog plina pri konstantnoj temperaturi nepromijenjen ($pV = \text{konst.}$). U uzorku koji se ispituje uzima se, da su tekuća i kruta faza nestlačivi pri primijenjenim pritiscima. U posudu poznatog volumena stavi se uzorak i zatim poklopi, te prostor između uzorka i poklopca popuni vodom. U poklopcu je tlačna komora poznatog volumena V_1 u kojoj se pomoću pumpe može postići pritisak p_1 . Otvaranjem ventila pritisak se raspodijeli na zrak u porama uzorka (V_z), pa se na manometru očita prosječni pritisak p_2 zraka u porama uzorka i tlačnoj komori koji ima volumen:

$$V_2 = V_1 + V_z \quad (1)$$

Sada se može izračunati volumen zraka, V_z prema:

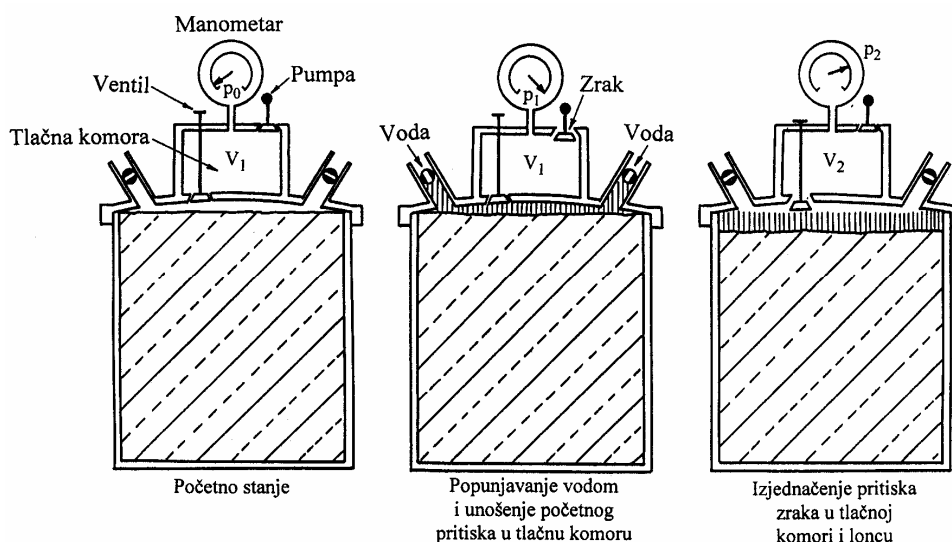
$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = p_2 (V_1 + V_z) \quad (2)$$

$$V_z = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_1}{p_2} = \frac{V_1 (p_1 - p_2)}{p_2} \quad (3)$$

Skala manometra na porometru obično je tako podijeljena, da se mogu odmah očitavati volumeni pora ispunjenih zrakom (jed. (4))

$$p_z = \frac{V_z}{V_p} \cdot 100 \text{ (Vol.\%)} \quad (4)$$

V_z - je volumen zraka u uzorku, V_p - je volumen uzorka u posudi, p_z - postotak zraka u uzorku.



Slika 1. Aparatura za određivanje količine pora ispunjenih zrakom (porometar).

• 1.2. Računska (gravimetrijska) standardna metoda

Najveći utjecaj na promjene u gustoći cementnog materijala ima promjena u količini zraka, pa se mjerenjem gustoće ujedno može odrediti i količina zraka u betonu. Na tom principu se i zasniva standardna metoda za određivanje udjela uklopljenog zraka gravimetrijskom metodom².

U zatvorenom sustavu (bez izmjene tvari s okolinom) gustoća cementnog materijala je konstantna tijekom hidratacije jer je volumen uzorka praktično konstantan. (**Tablica 1.**) teoretska vrijednost gustoće materijala

Na temelju gustoća pojedinih komponenata te poznatom sastavu, gustoću cementnog materijala moguće je izračunati sljedećim izrazom:

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

2. Zadatak vježbe:

Na uzorku cementnog morta odrediti udio uklopljenog zraka standardnom računskom metodom¹ te standardnom tlačnom metodom².

Uzorak je pripremljen uz vodo-cementni omjer $v/c = 0,4$ i uz dodatak kvarcnog pijeska $p/c = 3$. Na temelju zadanog sastava pripremljenog (zamiješanog) uzorka izračunajte masene i volumne udjele te njegovu teoretsku gustoću. Iz razlike eksperimentalne (Vježba 1) i računске gustoće odredite udio uklopljenog zraka u uzorku (koji je njegovan u zatvorenim uvjetima tj. bez izmjene tvari s okolinom).

Tablica 1. Vrijednosti gustoća komponenata uzorka morta te izračunati njihovi maseni i volumni udjeli u uzorku.

Komponenta	$\rho, \text{g/cm}^3$ ($T=22 \text{ }^\circ\text{C}$)	Maseni udio, %	Volumni udio, %
Aluminatni cement	3,20		
Kvarcni pijesak	2,64		
Voda	0,9975		
Zrak	0,0012		

3. Preporučena literatura:

1. HRN U.M1.031 1982 Beton. Određivanje sadržaja uklopljenog zraka u svježem betonu (ili EN 1015-7: Pressure method for Air Content of Hydraulic Cement Mortar).
2. ASTM C185 - 08 Standard Test Method for Air Content of Hydraulic Cement Mortar
3. V. Ukrainczyk, Beton: struktura, svojstva i tehnologija, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, ALCOR, Zagreb, 1994.
4. V. Ukrainczyk, Poznavanje gradiva, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, IGH i ALCOR Zagreb, 2001.

VJEŽBA 3. Volumne promjene cementnih materijala

1. Teorija

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

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

Volumne promjene tijekom ranog razdoblja dozrijevanja cementnog materijala smatraju se glavnim uzrokom nastanka pukotina koje slabe čvrstoću i trajnost betonskih konstrukcija.

Općenito, kada govorimo o skupljanju materijala, razlikujemo **autogeno skupljanje** i **kemijsko skupljanje** cementnog materijala (Slika 1).

• 1.1. Terminologija:

1) **Kemijsko skupljanje** (engl. *chemical shrinkage*): smanjenje apsolutnog volumena cementnog uzorka povezano s hidratacijom cementnog uzorka. Kemijsko skupljanje je unutrašnje-mikroskopsko smanjenje volumena, a rezultat je reakcija između cementa i vode odnosno manjeg volumena produkata hidratacije od volumena reaktanata (cementa i vode):

$$v_{ph} < v_c + v_H.$$

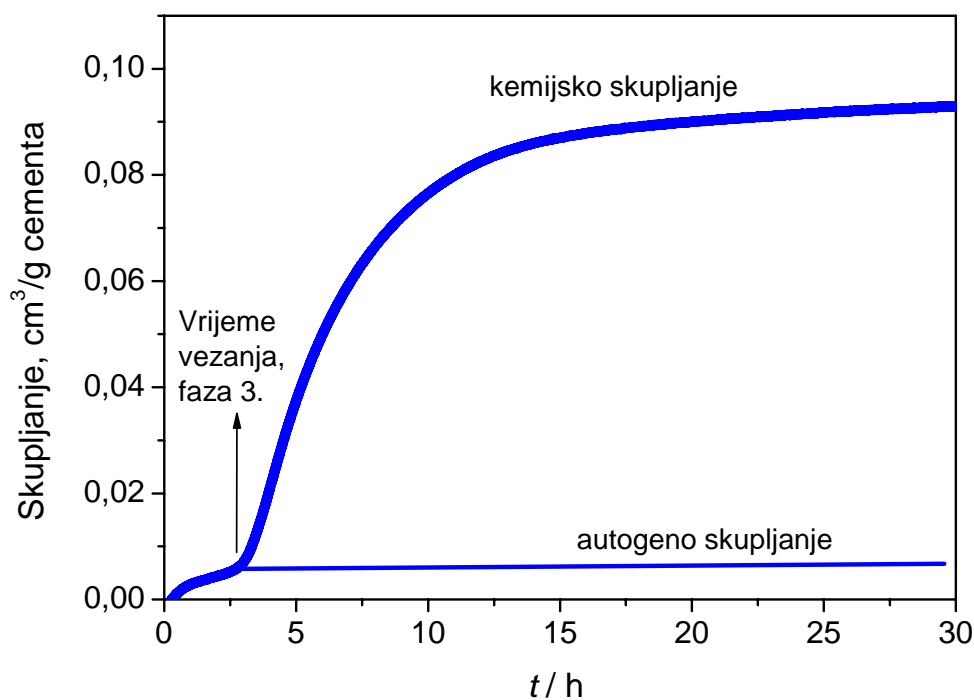
2) **Autogena deformacija** (engl. *autogenous deformation*): ukupna makroskopska promjena volumena zatvorenog, izotermnog sustava cementnog uzorka, bez utjecaja

vanjskih sila. Tijekom prvih nekoliko sati (do početka vezanja) glavna pokretačka sila autogenog skupljanja je kemijsko skupljanje (**Slika 1**).

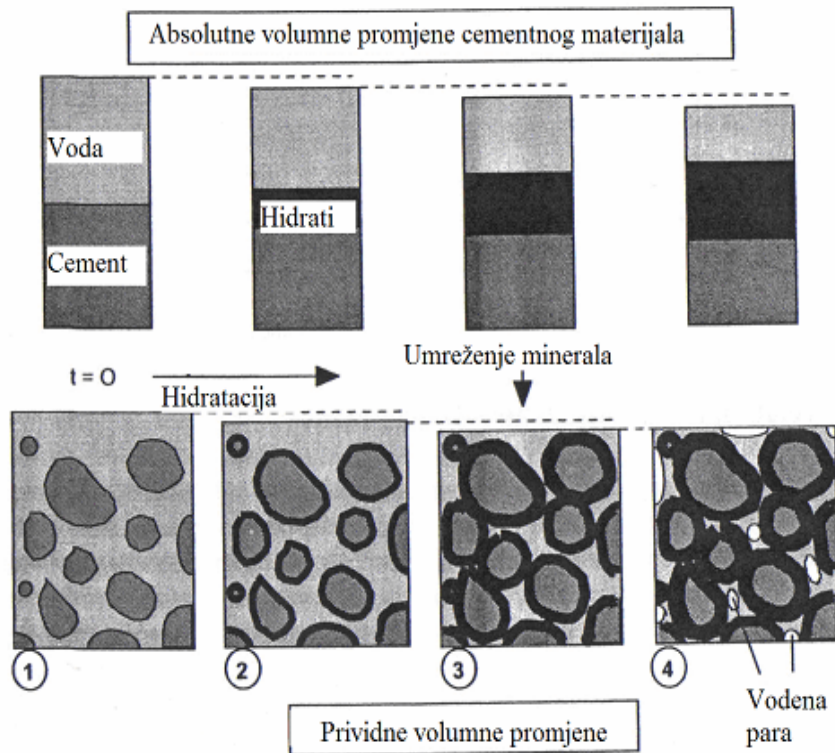
3) **Autogena relativna promjena vlažnosti** (engl. *autogenous relative humidity change*): promjena unutarnje relativne vlažnosti zatvorenog, izoternog sustava cementnog uzorka, bez utjecaja vanjskih sila.

4) **Samosušenje** (engl. *self-desiccation*): relativna promjena vlažnosti sustava cementnog uzorka uzrokovano kemijskim skupljanjem.

5) **Skupljanje samosušenjem** (engl. *self-desiccation shrinkage*): autogena deformacija sustava cementnog uzorka nakon vezivanja, uzrokovano samosušenjem te djelovanjem kapilarnih sila.



Slika 1. Primjer skupljanja cementne paste tijekom ranog razdoblja hidratacije.



Slika 2. Samosušenje kao posljedica kemijskog skupljanja.

Tijekom faza **1** i **2** na **Slici 2** krute čestice su suspendirane u tekućoj fazi. Uzorak nije otporan na promjene volumena, pa je kemijsko i autogeno skupljanje identično. Taj period može biti vrlo kratak, osobito kod pasti s niskim vodo-cementnim omjerima (v/c). Tijekom **3.** faze krutost uzorka postepeno se povećava kako se hidratacija nastavlja. U toj fazi dolazi do povezivanja krutih čestica produktima hidratacije koje tvore tzv. linije krutine (engl. *solid path – percolation*) u cementnoj pasti (1D). Ova, tzv. granica umrežavanja minerala (engl. *percolation treshold*) može se otkriti ultrazvučnom tehnikom ispitivanja, a odgovara trenutku kada se iznos autogenog skupljanja počne razlikovati od kemijskog skupljanja. Uslijed umrežavanja minerala otežavaju se daljnje promjene vanjskih dimenzija uzorka pa se brzina autogenog skupljanja usporava i postaje niža od kemijskog skupljanja. Između **3.** i **4.** faze dolazi do prijelaza iz tekućeg u kruti oblik. U **4.** fazi pojavljuje se umrežavanje krute mreže u tri dimenzije. Od ove faze nadalje promjene kemijskog skupljanja su znatno veće od promjene vanjskih dimenzija uzorka te se u kapilarnim porama javljaju značajne količine pare. Pri niskim v/c omjerima (gdje unutarnja relativna vlaga pada ispod 100%), pojavljivanje parne faze (samosušenje) dovodi do autogenog sušenja uslijed kapilarnih sila (skupljanje samosušenjem, vidi terminologiju).

• 1.2. Kemijsko skupljanje čistih minerala cementa

Uz poznatu stehiometriju reakcije hidratacije čistih minerala cementa i poznate gustoće komponenata može se izračunati kemijsko skupljanje pojedinih cementnih faza za potpunu hidrataciju.

Prema definiciji kemijskog skupljanja direktna formula za njeno računanje za potpunu hidrataciju 1g minerala cementa m glasi:

$$KS_c = V_H + V_c - V_{\text{produkti}} \quad (1)$$

gdje je:

$$V_{\text{produkti}} = \sum_{ph} \left(\frac{M_{ph} \nu_{ph}}{M_c \nu_c \rho_{ph}} \right)_{\text{produkti}} ; \quad V_H = \frac{M_H \nu_H}{M_c \nu_c \rho_H}; \quad V_c = \frac{1}{\rho_c} \quad (2)$$

M_h – molarna masa komponenata (c – cement, ph -produkti hidratacije, H-voda), g/mol

ν – stehiometrijski koeficijent komponente

ρ_{ph} - gustoća komponente, g cm⁻³

Gustoće reaktanata i produkata prikazane su u **Tablici 1**.

Tablica 1. Gustoće i molarne mase komponenata cementnog materijala.

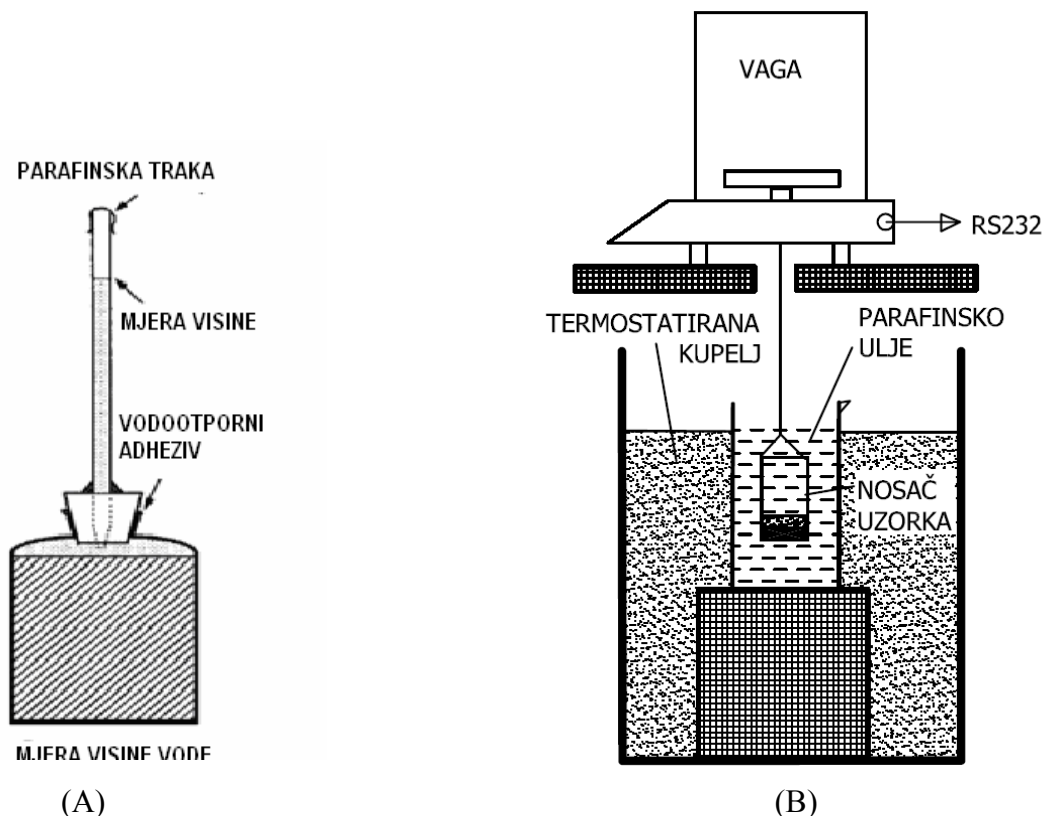
Mineral	ρ / g cm ⁻³	M / g mol ⁻¹
CA	2,98	158,1
CAH ₁₀	1,72	338,1
C ₂ AH ₈	1,96	358,2
C ₃ AH ₆	2,52	378,3
AH ₃	2,44	156,0
C ₁₂ A ₇	2,85	1387
C ₄ AF	3,73	485,9
FH ₃	2,20	213,7
CH	2,24	76,1

Tablica 2. Računske vrijednosti za kemijsko skupljanje prema odgovarajućim reakcijama hidratacije.

Mineral	Reakcija	KS , cm ³ /g minerala
CA	CA + 10 H → CAH ₁₀	
CA	2 CA + 11 H → C ₂ AH ₈ + AH ₃	
CA	3 CA + 12 H → C ₃ AH ₆ + 2 AH ₃	
C ₁₂ A ₇	C ₁₂ A ₇ + 60H → 5C ₂ AH ₈ + 2CAH ₁₀	
C ₃ A	C ₃ A + H → C ₃ AH ₆	
C ₄ AF	C ₄ AF + 10H → C ₃ AH ₆ + CH + FH ₃	

• 1.3. Metode mjerenja kemijskog skupljanja

Postoje tri glavne metode kojima se mjeri kemijsko skupljanje, to su: volumetrijska, piknometrijska i gravimetrijska, **Slika 3**.



Slika 3. Pojednostavljeni prikaz mjerenja kemijskog skupljanja: (A) volumetrijskom i (B) gravimetrijskom metodom.

Kod volumetrijske metode mjeri se promjenu volumena tekućine u kontaktu sa cementnom pastom, dok se kod piknometrijske metode mjeri masa dodane vode potrebne za održavanje razine tekućine. Volumetrijska metoda se najčešće bazira na mjerenju promjene stupca vode u kapilarnoj cijevi iznad uzorka paste. Prednosti volumetrijske metode je cijena i jednostavnost, a nedostaci su dugotrajnost manualnog mjerenja.

Gravimetrijska metoda se bazira na Arhimedovom zakonu promjeni uzgona u kapljevinu (parafinsko ulje) do koje dolazi uslijed promjene volumena vode iznad hidratiziranog uzoraka (**Slika 3**).

Kemijsko skupljanje se određuje prema jed (3):

$$KS = \frac{\Delta V_{paste}(t)}{m_{cem}} = \frac{m(t) - m(0)}{\rho_{par} \cdot m_{cem}} \quad (3)$$

gdje je: ΔV_{paste} (ml) promjena volumena paste, m_{cem} (g) masa cementa, $m(t)$ (g) težina uzorka uronjenog u parafinsko ulje u vremenu t , $m(0)$ (g) je početna težina uronjene paste nakon uranjanja u parafinsko ulje, a ρ_{par} (g/cm^3) gustoća parafinskog ulja pri temperaturi T (vidi **Sliku 6** u Prilogu). Rezultati mjerenja kemijskog skupljanja prikazuju se kao promjena volumena po gramu cementa (cm^3/g cementa).

Treba imati na umu da, iako prividno jednostavne, ove metode ispitivanja imaju nekoliko eksperimentalnih poteškoća koje mogu dovesti do netočnih rezultata. Prvo, na rezultate utječe debljina uzorka, jer deblji uzorci (osobito uzorci sa niskim v/c omjerom) imaju slabiju poroznost i voda ne može putovati dovoljno brzo da ispuni parom-ispunjen prostor koji nastane kod kemijskog skupljanja (**Slika 2** faza 4). Pored toga, voda na površini uzorka može imati drugačiji kemijski sastav od tekućine u porama, što može rezultirati jačim otapanjem uslijed razrijeđenja. Razlike u temperaturi uzorka do kojih dolazi kod hidratacije također mogu utjecati na rezultate, osobito ako su uzorci veliki. Uz to, uzorci cementnih pasta pripremaju se uz vibriranje da se uklone preostali mjehurići zraka. Zaostali mjehurići zraka koji naknadno prelaze u parafin čine sustavnu pogrešku mjerenja.

2. Eksperimentalni Dio

• 2.1. Zadatak vježbe:

Odredite razvoj kemijskog skupljanja (KS , cm^3/g cementa) te brzinu dKS/dt tijekom ranog razdoblja hidratacije čistog minerala CA. Izračunajte teoretske vrijednosti kemijskog skupljanja pri potpunoj hidrataciji minerala cementa datih u **Tablici 2**.

Na kraju mjerenja hidratacija CA prekida se uklanjanjem slobodne vode mljevenjem uzorka CA paste u tarioniku uz dodatak acetona. Kvantitativnom rendgenskom difrakcijskom analizom praha (QXRD) određen je doseg hidratacije CA, $\alpha_{\text{CA}}=0,80$. Usporedite eksperimentalnu i računsku vrijednost razvijenog kemijskog skupljanja tijekom hidratacije CA.

Tablica 2. Rezultati QXRD analize te usporedba računskog i izmjerenog kemijskog skupljanja.

Uzorak	$T, ^\circ\text{C}$	Vrijeme hidratacije t_h, h	α_{CA} (QXRD)	$KS, \text{cm}^3/\text{g}$ cementa		Odstupanje, %
				Model	Eksperiment	
CA			0,80			

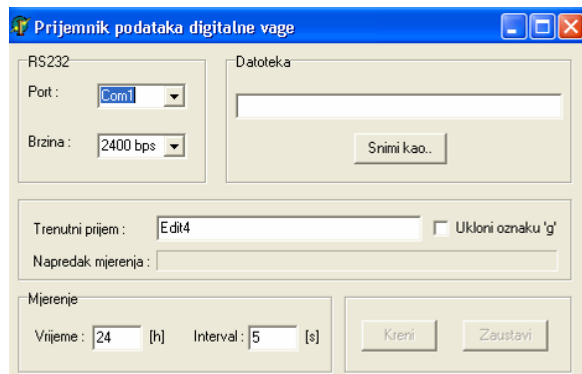
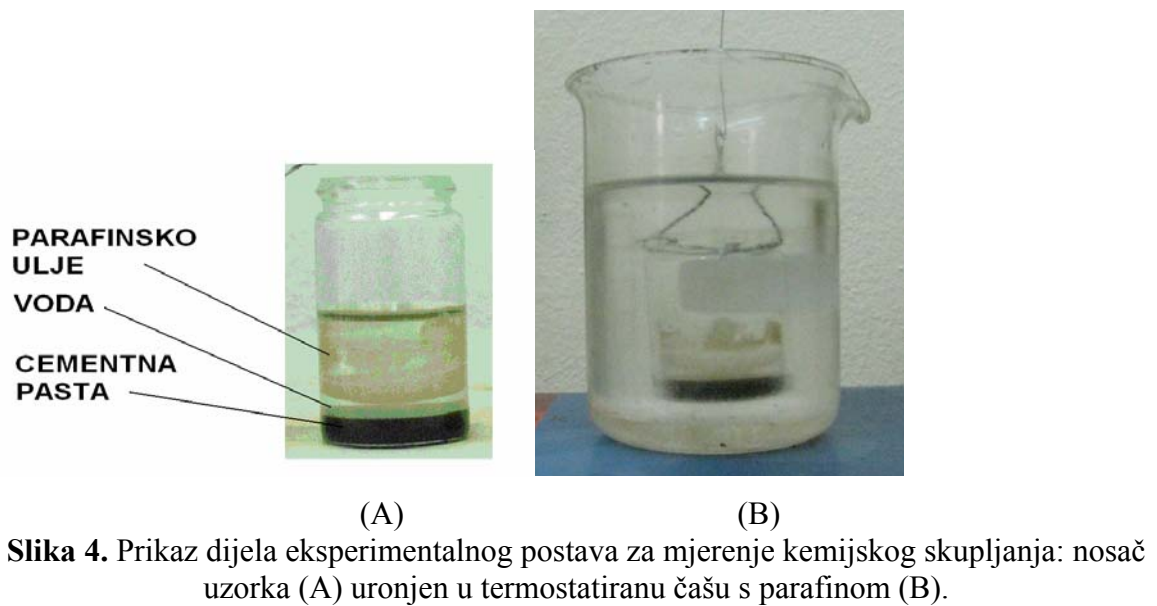
• 2.2. Mjerenje kemijskog skupljanja gravimetrijskom metodom

U ovoj vježbi kemijsko skupljanje cementne paste mjeriti će se gravimetrijskom metodom. Uređaj za ispitivanje je prikazan na **Slici 3(B) i 4**. Uzorci cementne paste pripremaju se vaganjem cementa čistog minerala CA (4 g) u nosaču uzorka (staklena ili plastična posudica) te dokapavanjem odgovarajuće količine demineralizirane vode (vaganjem) uz $v/c = 1,0$. Smjesa se pomiješa vibriranjem. Zatim se dodatno dokapava voda na uzorak paste, $v/c = 1,7$ po rubu stijenke nosača uzorka (staklene poudice) da se postigne bistra zona vode iznad cementne paste (**Slika 4**).

Ova količina vode odabrana je za kompenzaciju otprilike 7-10 % promjene volumena koja se može očekivati tijekom hidratacije. Time je osigurano da cijela površina cementne paste bude prekrivena vodom tijekom ispitivanja. Nakon što je voda dodana na površinu paste, dodava se parafinsko ulje kap po kap, sve dok ono nije prekrilo cijelu površinu vode u posudi. Nakon toga se ulije još parafinskog ulja do vrha nosača uzorka koji se zatim uronja u termostatiranu laboratorijsku čašu od 400mL s parafinskim uljem, **Slika 3(B) i 4**. Na nosač uzorka je postavljena omča od metalne žice koja je ovješena o metalnu žicu (**Slika 3(B)**) debljine 0,5 mm. Metalni ovjes je spojen na ploču precizne vage (0,1mg). Kako bi se održala konstantna temperatura uzorka, spremnik s parafinskim uljem je uronjen u vodenu kupelj s reguliranom temperaturom ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) u kojoj voda cirkulira i koja sadrži oko 15 litara destilirane vode.

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

Prividna masa uzorka uronjog u parafinsko ulje tijekom hidratacije mjeri se analitičkom vagom KERN ALS 220-4 koja je povezana s računalom (RS 232 protokolom) koje svakih 15 s bilježi promjenu prividne mase. Posebno izrađeno korisničko sučelje pruža kontrolu nad vremenom ukupnog odvijanja mjerenja te učestalosti primanja podataka, a prikazano je na **Slici 5**.

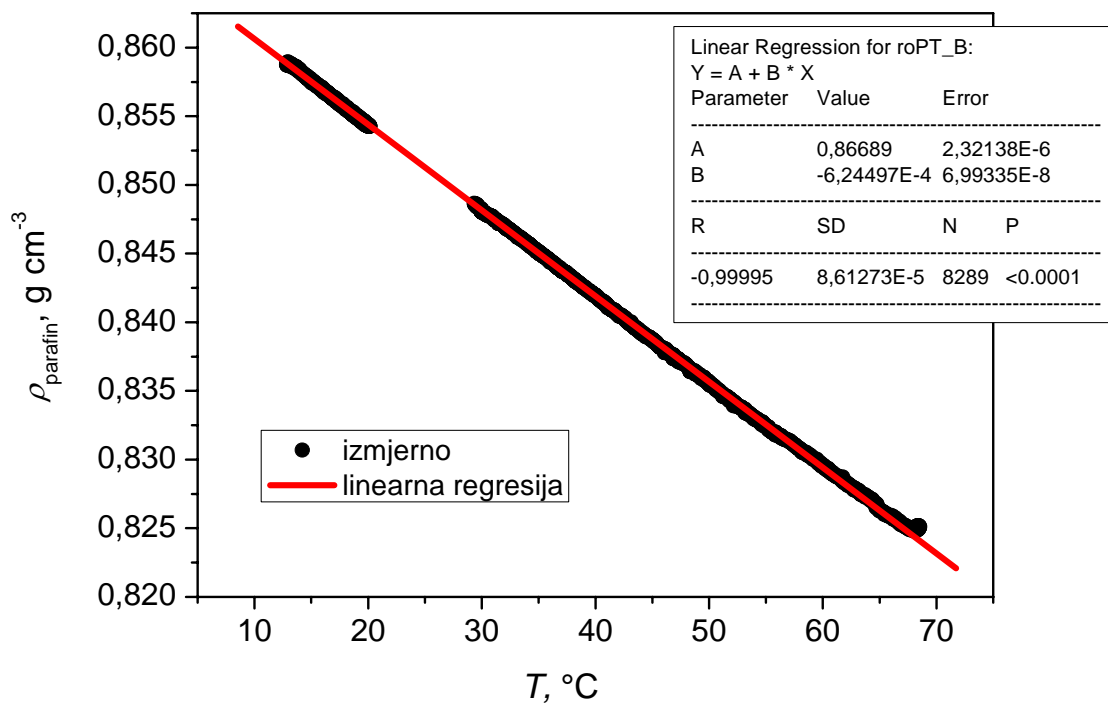


Slika 5. Prikaz korisničkog sučelja za prikupljanje podataka.

3. Preporučena literatura

1. V. Ukrainczyk, Beton: struktura, svojstva i tehnologija, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, ALCOR, Zagreb, 1994.
2. RILEM Report 25: Early Age Cracking in Cementitious Systems - Report of RILEM Technical Committee 181-EAS: Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems, Ed., A. Bentur, 2003.

4. Prilog



Slika 6 . Određivanje temperaturene ovisnosti gustoće uporabljenog parafinskog ulja.

VJEŽBA 4. Određivanje toplinske difuzivnosti materijala

1. Teorija

Toplinska svojstva materijala prirodno se pojavljuju pri opisu fenomena prijenosa topline. Određivanje toplinskih svojstava materijala od presudne je važnosti za njihovu tehničku primjenu^{1,2}.

Toplinska difuzivnost (a , m^2/s) opisuje dinamičko ponašanje materijala pri kondukciji topline (prijelazne pojave, nestacionarni uvjeti), a povezuje specifični toplinski kapacitet (c_p , $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$), toplinsku vodljivost (λ , $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) i gustoću materijala (ρ , kg/m^3):

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (1)$$

U mnogim slučajevima toplinska difuzivnost materijala nije poznata, primjerice cementnih materijala različitog sastava tijekom hidratacije^{1,2}, praškastih ili poroznih produkata različite heterogene strukture te niza drugih kompozitnih materijala. Određivanje toplinske difuzivnosti na osnovi rezultata dinamičkih mjerenja pripada klasi tzv. inverznih problema (engl. *inverse, ill-posed problems*). Procjena toplinske difuzivnosti vrlo je osjetljiva prema mjerenim veličinama (promjena temperature) potrebnim za njihovo računanje pa je interval nesigurnosti procjene veliki.²

Toplinska svojstva cementnog materijala najčešće se određuju za cementne materijale koji će se uporabiti kao izolacijski materijali, gradivo brana (masivni betonski elementi) ili u nuklearnim postrojenjima. Za točniji opis procesa hidratacije potrebno je točnije poznavati i promjenu toplinskih svojstava cementnog materijala tijekom hidratacije jer temperatura utječe na brzinu odvijanja kemijskih reakcija.

• 1.1. Prijenos topline kroz porozni materijal

Porozni (granularni) materijali predstavljaju složeni heterogeni, višefazni i polidisperzni sustav. Prijenos topline kroz takve materijale odvija se kombinacijom različitih mehanizama³, uključujući kondukciju kroz čvrstu fazu, kondukciju i konvekciju kroz plinovitu i tekuću fazu, mehanizam isparavanja i kondenzacije, i radijaciju sa površina krute

faze. Mehanizam isparavanja i kondenzacije opisuje prijenos latentne topline prilikom isparavanja vode na toplijoj površini krute faze, difuzije kroz plinsku fazu i kondenzaciju na hladnijoj površini.

Uslijed složenosti studiranih procesa prijenosa topline kroz porozni (višefazni) materijal i ograničenja postojeće teorije, ukupni proces prijenosa topline moguće je praktično opisati modelom kondukcije (**Slika 1**) uz neku prividnu (efektivnu) vrijednost parametra kondukcije.¹⁻³ Stoga treba napomenuti da su potpuniji nazivi ovakvih prividnih toplinskih parametra:

- **prividna** toplinska vodljivost λ
- **prividna** toplinska difuzivnost materijala D .

• **1.2. Metode određivanja toplinske difuzivnosti materijala**

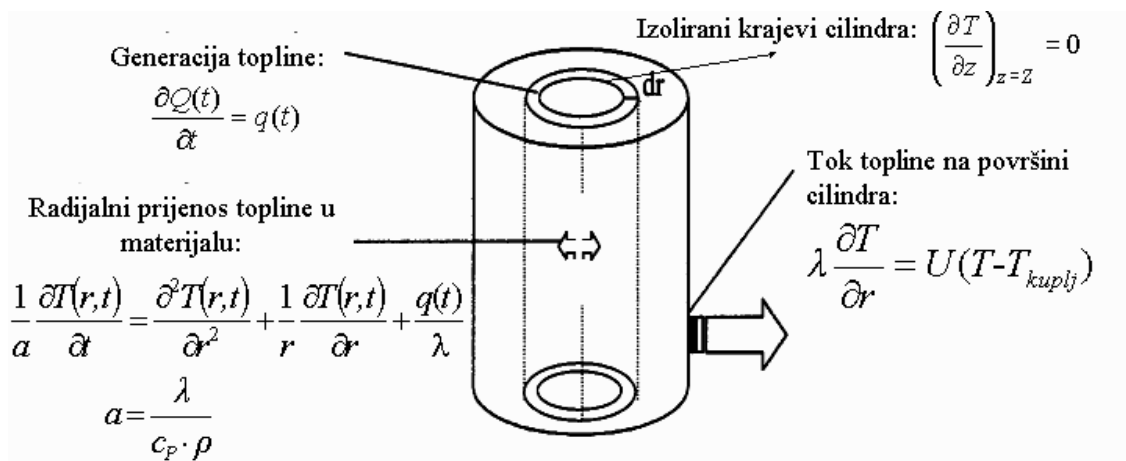
Postoji nekoliko metoda za mjerenje toplinske difuzivnosti materijala. Metoda pobude laserom (engl. *Laser flash method*) zahtijeva relativno kompleksnu instrumentaciju^{4,5}, tanke uzorke (manje od ~ 1 mm) i posebnu tehniku pripreve za ispitivanje materijala male toplinske vodljivosti (cementni materijali). Metoda vruće žice, standardna dinamička (tranzijentna) metoda za određivanje toplinske vodljivosti, prilično je neosjetljiva i nepouzdana za određivanje toplinske difuzivnosti materijala.

• **1.3. Određivanje toplinske difuzivnosti izlaganjem materijala skokovitoj promjeni temperature**

Jednostavna eksperimentalna metoda temeljena na praćenju temperaturnog odziva valjkastog uzorka pri nagloj pobudi plašta (stijenke) materijala pokazala se učinkovita i pouzdana za procjenu toplinske difuzivnosti materijala^{1,2}. Eksperiment ne zahtijeva skupocjene i sofisticirane uređaje, a rabi reprezentativne makro-kompozitne uzorke uz malu promjenu temperature materijala.

• **1.4. Nestacionarni prijenos topline u beskonačnom valjku**

Za uspješan opis procesa prijenosa topline što jednostavnijim matematičkim modelom definirana je geometrija beskonačnog valjkastog uzorka (**Slika 1**), što je praktično postignuto velikim odnosom visine i polumjera valjka ($l/R > 10$), a krajevi valjka zatvoreni su izolacijskim materijalom. Ako se toplina prenosi samo kroz plašt valjka, a ne i kroz baze, tada se temperatura mijenja samo u radijalnom smjeru, tj, $T = T(r,t)$.



Slika 1. Matematički prikaz nestacionarnog prijenosa topline u beskonačnom valjku.

Na osnovu eksperimentalnog postava pretpostavljeno je da raspodjela temperature u uzorku slijedi jednodimenzionalni model nestacionarnog prijenosa topline u beskonačnom valjkastom uzorku (za slučaj konstantnih, temperaturno neovisnih svojstava materijala)⁶:

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

$$T(r,t=0) = T_0, \quad \text{pocetni uvjet}$$

$$T(r=R,t) = T_R, \quad \text{rubni uvjet} \tag{3}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(r=0,t) = 0, \quad \text{simetrija}$$

gdje je: q_v – volumetrijska generacija topline (Wm^{-3}), R – polumjer valjka.

Za materijale u kojima se ne odvijaju kemijske reakcije ili fazne promjene, volumetrijski izraz generacije topline q_v (Wm^{-3}) u jednadžbi (2) je nula. Na početku, temperatura uzorka materijala ima određenu raspodjelu temperature $T(r, t \ll 0) = f(r)$. Nakon odgovarajućeg razdoblja stabilizacije temperature te bez generacije topline, u materijalu se postiže ujednačena temperatura $T(r, t = 0) = T_0$. Za rubni uvjet (3), uz dobar koeficijent prijelaza topline sa fluida kupelji na stjenku materijala, U (W/m^2) može se pretpostaviti da je temperatura materijala u doticaju sa stjenkom nosača uzorka jednaka temperaturi kupelji. To se eksperimentalno postiže tankom stjenkom cilindra velike toplinske vodljivosti te dobrim miješanjem fluida u kupelji.

Parcijalna diferencijalna jednadžba (2-3) uz zadane rubne i početne uvjete ima sljedeće analitičko rješenje (ovisnost bezdimenzijske temperature o vremenu)^{6,7}:

$$\Theta(r_M, t) = \frac{T(r_M, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\zeta_n} \frac{J_1(\zeta_n) J_0(\zeta_n r_M / R)}{J_0^2(\zeta_n) + J_1^2(\zeta_n)} \cdot e^{-\left(\frac{\zeta_n}{R}\right)^2 a t} \quad (4)$$

gdje je Θ bezdimenzijska temperatura, T_i je početna temperatura materijala, a T_∞ je konačna temperatura materijala, r_M je radijalni položaj temperaturnog osjetila, J_i je Besselova funkcija prve vrste i -tog reda a ζ_n su tabelirane vrijednosti pozitivnih nultočki karakteristične jednadžbe^{6,7} (**Tablica 1**):

$$\zeta_n J_1(\zeta_n) - \frac{UR}{\lambda} J_0(\zeta_n) = 0 \quad (5)$$

gdje je U koeficijent prelaza topline kroz stijenku materijala. Red (4) vrlo brzo konvergira (uz visoki U) te se pokazalo dovoljnim uzeti prvih nekoliko članova reda. Računanjem karakterističnih vrijednosti Besselovih funkcija⁶ J_i uz dane vrijednosti eksperimentalnog postava r_M i R pojednostavljeni zapis jed. (4) glasi:

$$\Theta(t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-B_n a (t - t_0)) \quad (6)$$

gdje su vrijednosti konstanti A_n i B_n dobivene usporedbom **jed. (6)** i **(4)**:

$$A_n \left(\frac{r_M}{R} \right) = \frac{2}{\zeta_n} \frac{J_1(\zeta_n) J_0(\zeta_n r_M / R)}{J_0^2(\zeta_n) + J_1^2(\zeta_n)} \quad (7)$$

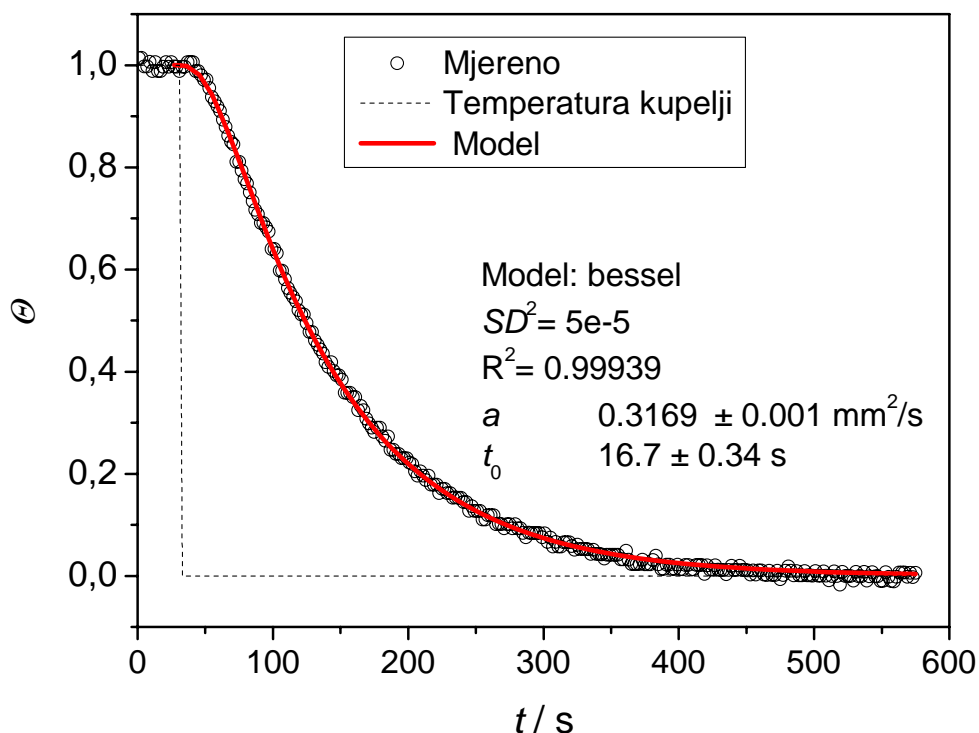
$$B_n (R) = \left(\frac{\zeta_n}{R} \right)^2 \quad (8)$$

Parametar t_0 odgovara početku temperaturne pobude stijenke materijala. U **Tablici 1** date su izračunate vrijednosti konstanti za slučaj $R = 13$ mm te $r_M = 0$.

Tablica 1. Vrijednosti parametara analitičkog rješenja u obliku Besselovog reda (jed. (6)) uz

$$R = 13 \text{ mm te } r_M = 0.$$

n	ζ_n	A_n	B_n
1	2,4048	1,6021	0,03422
2	5,5201	-1,0646	0,18030
3	8,6537	0,8513	0,44312



Slika 2. Primjer procjene toplinske difuzivnosti materijala.

• 1.4.1. Utjecaj kalupa

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

Za točnije i preciznije određivanje toplinske difuzivnosti na uzorcima koji zahtijevaju uporabu kalupa može se uporabiti numeričko rješenje 1D modela vođenja topline⁶. Takav numerički model zamjenjuje pretpostavku idealne skokovite promjene temperature stijenke, sa *izmjerenom* promjenom temperature stijenke materijala (rješavanje *inverznog* problema).

2. Eksperimentalni Dio

• 2.1. Zadatak vježbe:

Pripremiti valjkasti uzorak cementne paste ($2R = 51$ mm, $l = 250$ mm) zamješana uz vodu cementni maseni omjer, $v/c = 0,4$. Izmjeriti temperaturnu promjenu u aksijalnom središtu valjkastog materijala pri skokovitoj promjeni temperature stjenke. Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka odrediti toplinsku difuzivnost pripravljene cementne paste primjenom analitičkog rješenja matematičkog modela bilance topline u materijalu valjkaste geometrije jednolike početne temperature. U Tablici 2 izračunajte parametre analitičkog rješenja u obliku Besselovog reda (jed. (6)) uz $R = 25,5$ mm te $r_M = 0$ prema jed. (4).

Tablica 2. Vrijednosti parametara analitičkog rješenja u obliku Besselovog reda (jed. (7)) uz

$$R = 25,5 \text{ mm te } r_M = 0.$$

n	ζ_n	A_n	B_n
1	2,4048		
2	5,5201		
3	8,6537		
4	11,7915		
5	14,9309		
6	18,0711		
7	21,2116		

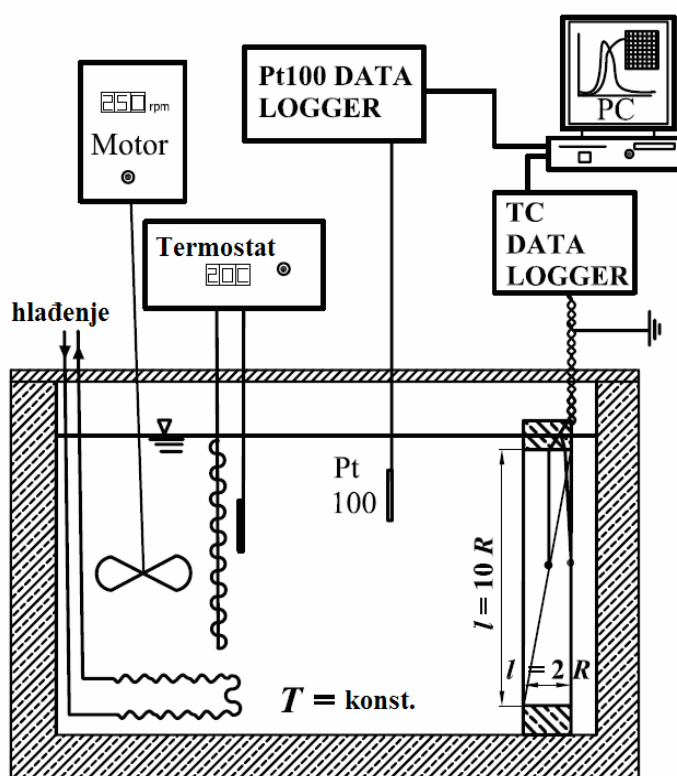
• 2.2. Mjerenje toplinske difuzivnosti izlaganjem materijala nagloj promjeni temperature

Mjerenje toplinske difuzivnosti izvodi se pomoću dvije vodene kupelji, bakrenih (ili aluminijskih) cijevi, tankih termoparova i uređaja za akviziciju temperaure (**Slika 3 i 4**). Prvo treba pripremiti uzorak. 1,4 kg cementne paste zamiješane u plastičnoj posudi puni se do vrha u bakreni cijevni kalup (uz vibriranje). Za kalup su uporabljene bakrene cijevi dimenzije: ($2R = 51$ mm, $l = 250$ mm, $d = 1$ mm). U kalupu su postavljena 2 termopara tipa K (NiCr-AlCr, debljine 0,2 mm, 'grounded twisted-shielded wiring') na polovini cilindra, u os valjka i jedan na nutarnju stjenku bakrenog plašta. Valjak se zatvori, izolira na rubovima i uroni u termostat (**Slika 3 i 4**). Mjerne žice izlaze kroz gornju bazu valjka koja je iznad razine vode u termostatoranoj kupelji. Temperatura uzoraka tijekom hidratacije mjeri se termoparom K-tipa uređajem *PICO Logger* (20 bita) koji je povezan s računalom na kojem se zapisuje i prati (svakih 100 ms) pomoću programa *PicoLog for Windows* u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Hladno spojište termopara je spojeno na izotermni blok ulaznih konektora mjernog uređaja *PICO Logger*. Kako bi se ostvarila zadovoljavajuća

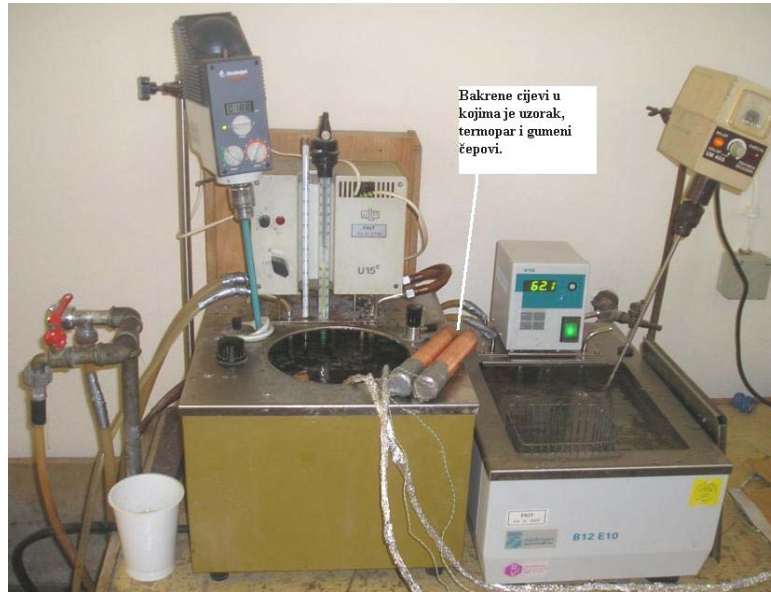
kompenzacija hladnog spojišta treba spriječiti nagle promjene temperature izoternog bloka.

Uzorci se izlože skokovitoj promjeni temperature prebacivanjem iz jedne kupelji temperature T_1 u drugu temperature T_2 . Prije prebacivanja u drugu kupelj potrebno je ostvariti temperaturnu stabilizaciju (jednoliku temperaturu) uzorka u prvoj kupelji.

Kod mjerenja, točan aksijalni položaj termopara ($r_M = 0 \pm 1\text{mm}$) osiguran je na slijedeći način. Termopar je smješten na polovici nategnute plastične žice (0,3 mm debljine) koja je poduprta dijagonalno pri bazama valjka, kako je prikazano na **Slici 3**.



Slika 3. Pojednostavljeni prikaz eksperimentalnog postava za određivanje toplinske difuzivnosti materijala.



Slika 4. Dvije vodene kupelji uporabljene za mjerenje toplinske difuzivnosti.

3. Preporučena literatura

1. Ukrainczyk N, Matusinović T, Thermal Properties of Hydrating Calcium Aluminate Cement Pastes, *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 128 -136.
[doi:10.1016/j.cemconres.2009.09.005](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.005)
2. Ukrainczyk N, Thermal Diffusivity Estimation Using Numerical Inverse Solution for 1D Heat Conduction, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (2009) 5675-5681. [doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.07.029](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.07.029)
3. De Vries D.A., The theory of heat and moisture transfer in porous media revisited, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **30** (7), 1343-1350, 1987.
4. Vozar L., and Hohenauer W., Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements Using the Laser Flash Method, *International Journal of Thermophysics*, 26 (6) (2005) 1899-1915
5. Hay B., Filtz J. R., Hameury J., and Rongione L., Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements by Laser Flash Method, *International Journal of Thermophysics*, 26 (6) (2005) 1883-1898.
6. Sadik Kakac, Yaman Yener, Heat Conduction, 2nd ed., Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1985.
7. Bairi A., Laraqi N., Garcia de Maria J.M., Determination of thermal diffusivity of foods using 1D Fourier cylindrical solution, *Journal of Food Engineering* 78 (2007) 669–675

VJEŽBA 5. Određivanje toplinske vodljivosti materijala

1. Teorija

Razvijeno je više eksperimentalnih metoda mjerenja toplinske vodljivosti materijala koje prema načelu mjerenja možemo podijeliti na statičke i dinamičke. Uobičajene metode mjerenja toplinske vodljivosti u ustaljenom stanju nisu pogodne za određivanje toplinskih svojstava mokrih i poroznih (cementnih) materijala zbog transporta vode u materijalu prilikom dugotrajnih mjerenja. Dok statičke metode zahtijevaju laboratorijske uvjete (npr. izvrsnu toplinsku izolaciju, toplinski ponor i sl.), dinamičke metode se najčešće lako mogu izvesti i u realnim uvjetima te su pogodne za terenska ispitivanja. Određivanje toplinske vodljivosti na osnovi rezultata mjerenja je izazovno (engl. *inverse, ill-posed problems*) jer je procjena parametara vrlo osjetljiva prema mjerenim veličinama potrebnim za njihovo računanje.

Uslijed složenosti studiranih procesa prijenosa topline kroz porozne višefazne materijale i ograničenja postojeće teorije, ukupni proces prijenosa topline moguće je pojednostavljeno opisati modelom kondukcije uz prividnu (efektivnu) vrijednost parametra toplinske vodljivosti.^{1,2}

- **1.1. Metode određivanja toplinske vodljivosti**

- **1.1.1. Metode u ustaljenom stanju**

Metode za određivanje toplinske vodljivosti u ustaljenom stanju temelje se na primjeni Fourier-ovog zakona prijenosa topline (1):

$$Q = \lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x} t \quad (1)$$

gdje je:

- Q = količina topline, J
- λ = toplinska vodljivost, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
- A = poprečni presjek, m^2
- ΔT = temperaturna razlika, K
- Δx = duljina, m
- t = vrijeme, s

- **Metoda "zaštićene vruće ploče"**

Metoda "zaštićene vruće ploče" (eng. *guarded hot plate*) je najčešće rabljena metoda za mjerenje koeficijenta toplinske vodljivosti slabo vodljivih materijala, $\lambda < 1 \text{ W/m K}$.³ Koristi se za suhe homogene uzorke koji su smješteni između izvora topline i ponora topline. Vruća ploča okružena je drugim (koncentričnim) grijačem (tzv. toplinskim štitom) od kojeg je u potpunosti ili djelomično odvojena. Štitom se smanjuju gubici topline s grijala i uzorka u radijalnom smjeru te osigurava jednodimenzionalni (aksijalni) tok topline. Uspostavljanjem stabilnih temperatura ploča izvora topline i ponora topline postignuto je ustaljeno stanje. Toplinska vodljivost se računa na temelju poznate količine topline Q , temperaturne razlike kroz uzorak ΔT , i dimenzija uzorka prema jednadžbi (1). Uspostavljanje ustaljenog stanja je dugotrajno pa metoda nije prikladna za mokre porozne materijale.

- **Metode s radijalnim tokom topline**

Metode s radijalnim tokom topline pokazale su se vrlo uspješnim u određivanju koeficijenta toplinske vodljivosti čvrstih praškastih i zrnatih materijala. Uzorak je u obliku valjka s rupom u kojoj je smješteno središnje grijalo pri čemu je tok topline usmjeren prema površini uzorka. Nakon postizanja ustaljenog stanja toplinska vodljivost se računa na temelju poznatog izvora topline Q , temperaturne razlike kroz uzorak ΔT , i dimenzija uzorka prema stacionarnom modelu vođenja topline u cilindričnim koordinatama.

- **1.1.2. Dinamičke metode**

Dinamičke metode temelje se na analizi temperaturnih odziva pri prijelaznim pojavama prijenosa topline. Prednosti dinamičke metode u odnosu na metode u ustaljenom stanju su kraće vrijeme mjerenja i mogućnost određivanja toplinske vodljivosti materijala koji sadrže vlagu.

- **Fitch-ova metoda**

Fitch-ova metoda se primjenjuje za uzorke malih dimenzija i nije primjenjiva za određivanje toplinske vodljivosti na visokim temperaturama. Kao izvor topline koristi se toplinski izolirana posuda konstantne temperature. Dobro vodljivo dno posude prisloni se na uzorak i služi kao plošni izvor topline. Početna temperatura uzorka jednaka je temperaturi ponora topline. Ponor topline je bakreni blok izoliran sa svih strana osim one okrenute prema posudi. Posuda čija je temperatura oko $20 \text{ }^\circ\text{C}$ viša od uzorka dovede se u doticaj s uzorkom. Temperatura bakrenog bloka i posude mjeri se pomoću termoparova. Model pretpostavlja

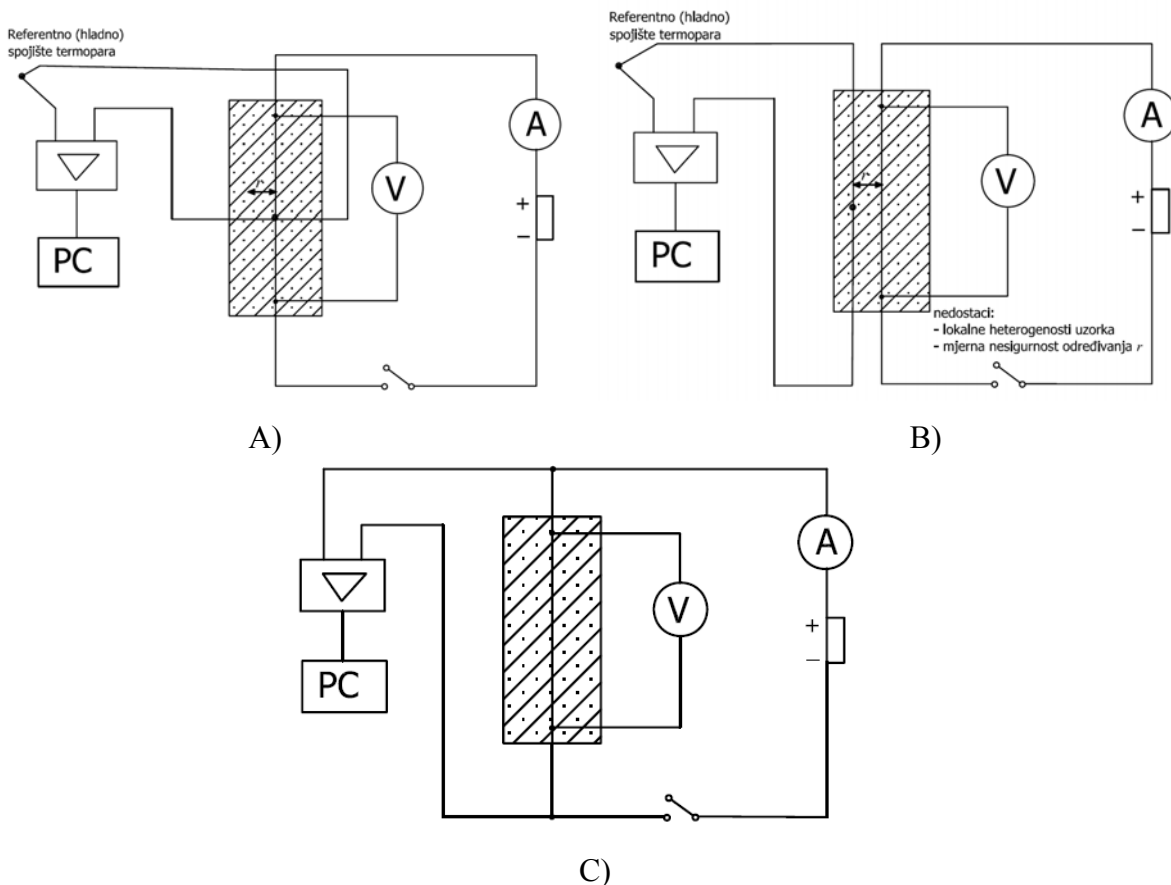
linearni temperaturni profil, zanemarivu akumulaciju topline u uzorku i zanemariv kontaktni otpor između bloka i posude:

$$\ln\left(\frac{T_0 - T_\infty}{T - T_\infty}\right) = \frac{\lambda A}{l m_{Cu} c_{Cu}} t \quad (2)$$

gdje je A - površina prijenosa topline (m^2), λ - toplinska vodljivost uzorka ($W m^{-1} K^{-1}$), l - debljina uzorka (m), m_{Cu} - masa bakrenog bloka (kg), c_{Cu} - toplinski kapacitet bakra, ($J kg^{-1} K^{-1}$), t - vrijeme, (s), T - temperature bakrenog bloka ($^{\circ}C$), T_0 - početna temperatura ($^{\circ}C$), T_∞ - temperatura dna posude ($^{\circ}C$). Toplinska vodljivost izračuna se iz nagiba linearnog dijela grafa logaritma bezdimenzijske temperature u ovisnosti o vremenu (2).

• **Metoda vruće žice**

Metoda vruće žice⁴⁻¹² (engl. *Hot-wire*) pokriva određivanje toplinskih svojstava krutina, prašaka i fluida u području od kriogenih temperatura do oko 1800 K. Specifični toplinski kapacitet i toplinska difuzivnost se mogu također mjeriti, ali sa znatno manjom točnošću.



Slika 1. Tri osnovne izvedbe metode vruće žice: A) poprečna, B) paralelna i C) otpornička žica.

Metoda vruće žice temelji se na zagrijavanju pogodne žice poznatom konstantnom snagom, te na mjerenju porasta temperature žice ili okolnog materijala. Na osnovi izmjerenih podataka, parova točaka: vrijeme; temperatura, prema poznatom modelu (vidi niže jed. (3 i 4)), određuje se toplinska vodljivost. Toplinski tok se stvara u određenom vremenskom intervalu kroz dugu tanku žicu (jednakih svojstava) smještenu u kalup. Temperaturni odziv se određuje mjerenjem promjene otpora iste žice ili drugim temperaturnim osjetilom (termoparom). Moguće su tri osnovne izvedbe: poprečne žice (engl. *Cross wire*, termoparom se mjeri temperatura grijače žice), otpornička žica (grijača žica je i temperaturno osjetilo, engl. *Resistive wire*) i paralelne žice (engl. *Parallel wire*, termoparom se mjeri temperatura materijala na udaljenosti r od grijače žice), **Slika 1**. Metoda je primjenjiva za izotropne i anizotropne materijale.

Temperaturni odziv se analizira u podudarnosti sa modelom koji odgovara određenoj jednačbi dobivenoj rješenjem modela fizikalnog procesa opisanog parcijalnom diferencijalnom jednačbom uzimajući u obzir granične i početne uvjete koji se odnose na uvjete eksperimenta. Model pretpostavlja da je žica neznatnog toplinskog kapaciteta tj., izvor topline vrlo malog radijusa $r \rightarrow 0$ i velike duljine $l \rightarrow \infty$ koja je u potpunosti umetnuta u neograničeni materijal bez toplinskog kontaktnog otpora, početne jednolike temperature T_0 . Pretpostavljena je homogenost i izotropnost istraživanog materijala sa nepromjenjivim toplinskim svojstvima α i λ . Žica djeluje kao izvor topline konstantne snage, oslobađajući toplinu po cijeloj duljini. Sva stvorena toplina trenutno prelazi na materijal kroz koji se daljnjim vođenjem topline u cijelosti prenosi. Promjena temperature vruće žice debljine r_w dana je sljedećim izrazom⁴⁻⁶:

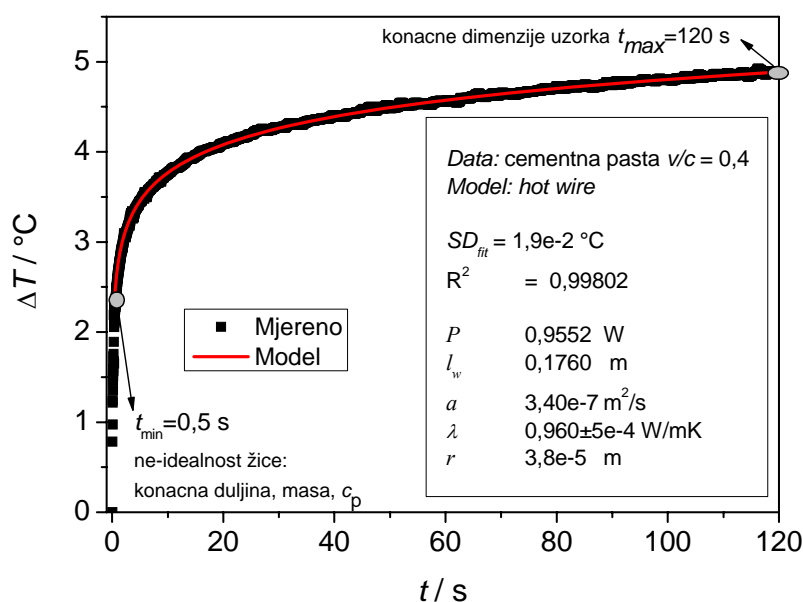
$$\Delta T(t, r)_{t=0}^{t=t} = \frac{q}{4 \pi \lambda} \left[-E_i \left(-\frac{r^2}{4at} \right) \right] \quad (3)$$

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

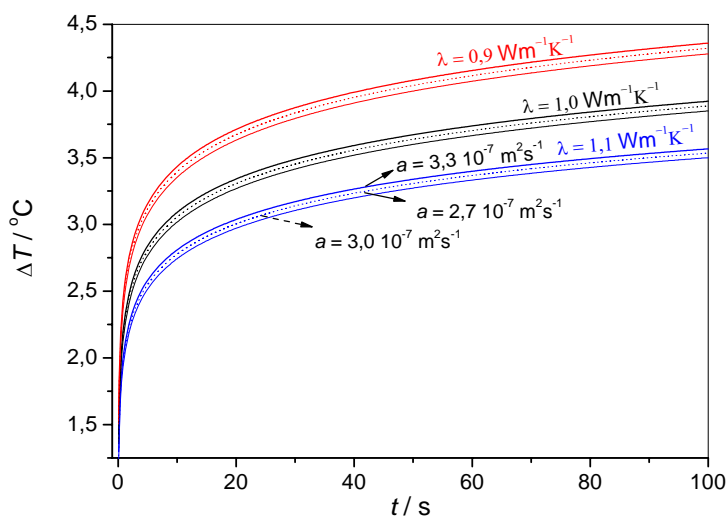
gdje, E_i predstavlja eksponencijalni integral ($\gamma = 0.5772156649\dots$ je Euler-ova konstanta, a argument $z = r^2/(4at)$), q je snaga grijača (W/m) a r je položaj temperaturnog osjetila ili radijus žice grijača.

Na **Slici 2** je prikazan primjer procjene toplinske vodljivosti. Toplinska vodljivost je određena ugađanjem traženog parametra prema eksperimentalnim rezultatima na osnovu

analitičkog modela vruće žice (3). U model je potrebno uvrstiti vrijednost toplinske difuzivnosti materijala i eksperimentalne uvjete (snagu grijanja q/Wm^{-1} , promjer žice), a eksponencijalni integral (4) je izračunat nizom od 8 članova. Uporabljena je gradijentna metoda optimiranja *Levenberg-Marquardt* (pomoću računalnog programa *Origin Pro 7.5 SRO*). Jednostavna analiza osjetljivosti parametara modela (3), **Slika 3**, ukazuje da mjerna nesigurnost uporabljene vrijednosti toplinske difuzivnosti ima mali (gotovo neznan) utjecaj na procjenu toplinske vodljivosti.



Slika 2. Primjer rezultata procjene toplinske vodljivosti na temelju mjenenog odziva i radijalnog modela vođenja topline prema jed. (3 i 4).¹²



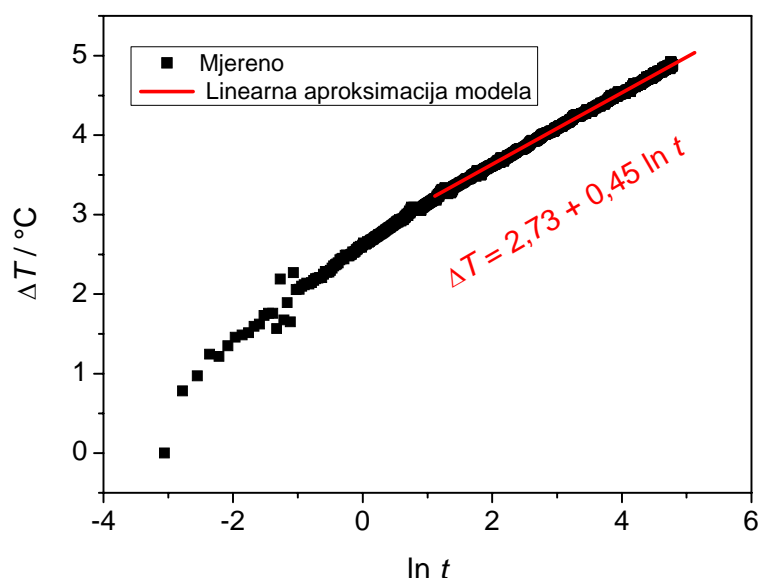
Slika 3. Analiza osjetljivosti parametara. Utjecaj ± 10 %-tne promjene vrijednosti toplinske vodljivosti i toplinske difuzivnosti na teoretski temperaturni odziv jed. (3).⁴

Za vrijednosti $r \ll \sqrt{4at}$, što je moguće postići izvedbom otporničke ili poprečne žice gdje je r radijus žice grijača (**Slika 1**), jed. (3) je moguće pojednostaviti uzimajući u obzir samo prva dva člana eksponencijalnog integrala (4):

$$\Delta T(r, t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \left(\ln t + \ln \frac{4a}{e^\gamma r^2} \right) \quad (5)$$

Time ovisnost $\Delta T(r, t)$ o logaritmu vremena ($\ln t$), prikazana na **Slici 4**, ima linearni dio iz čijeg se nagiba $m = q/(4\pi\lambda)$ dobiva toplinska vodljivost materijala:

$$\lambda = \frac{q}{4\pi m} \quad (6)$$



Slika 4. Linearna aproksimacija modela vruće žice prema jed. (5).

Odstupanja od idealiziranog modela vruće žice (jed. (3)) mogu se svrstati u unutrašnja i vanjska. Unutrašnja odstupanja posljedica su uporabe žice konačne duljine, promjera i toplinskog kapaciteta, a uklanjaju se odbacivanjem početnog vremenskog razdoblja odziva koji ovisi o svojstvima žice, $t < t_{\min}$. Vanjska odstupanja nastaju zbog konačnih dimenzija ispitivanog uzorka, a uklanjaju se odabirom maksimalnog vremena tajanja pulsa grijanja žice tijekom kojeg je utjecaj vanjskih granica materijala na odziv neznatan, $t > t_{\max}$. Vremenski interval $t_{\min} < t < t_{\max}$ određuje reprezentativni odziv ispitivanog materijala. Numeričkom simulacijom i analitičkom aproksimacijom uz pretpostavljenu maksimalu sustavnu pogrešku od 0,1 do 0,5 % dobiveno je slijedeća aproksimacija:

$$t_{\min} \geq 10 \frac{r^2}{a} \quad (7)$$

i

$$t_{\max} \leq 0.2 \frac{R^2}{a} \quad (8)$$

gdje je a toplinska difuzivnost ispitivanog materijala, R radijus materijala a r položaj osjetila ili radijus žice grijača.

2. Eksperimentalni Dio

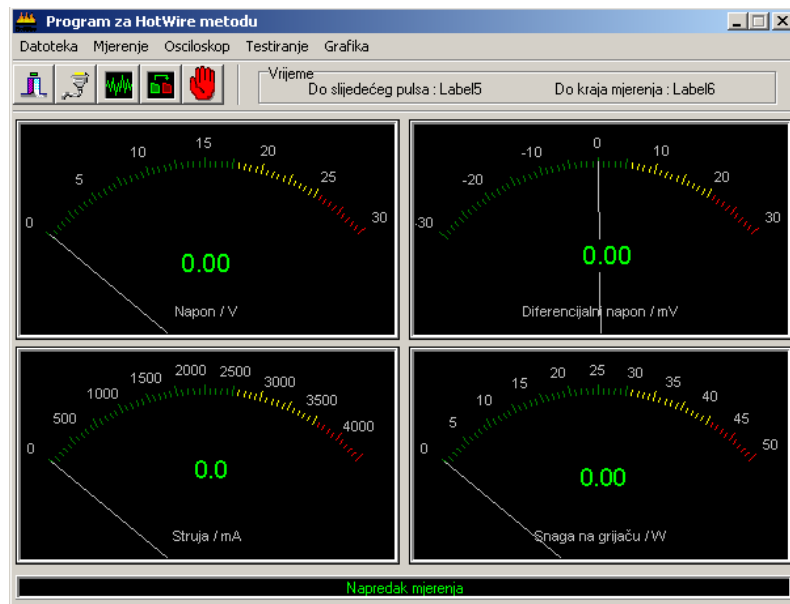
• 2.1. Zadatak vježbe

Pripremiti valjkasti uzorak cementne paste ($R = 23,5$ mm, $l = 300$ mm) zamješana uz vodo cementni maseni omjer, $v/c = 0,4$. Izmjeriti temperaturnu promjenu žice grijača od platine u aksijalnom središtu valjkastog materijala jednolike početne temperature. Prikažite grafički porast temperature žice u ovisnosti o vremenu i logaritmu vremena. Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka odrediti toplinsku vodljivost pripravljene cementne paste.

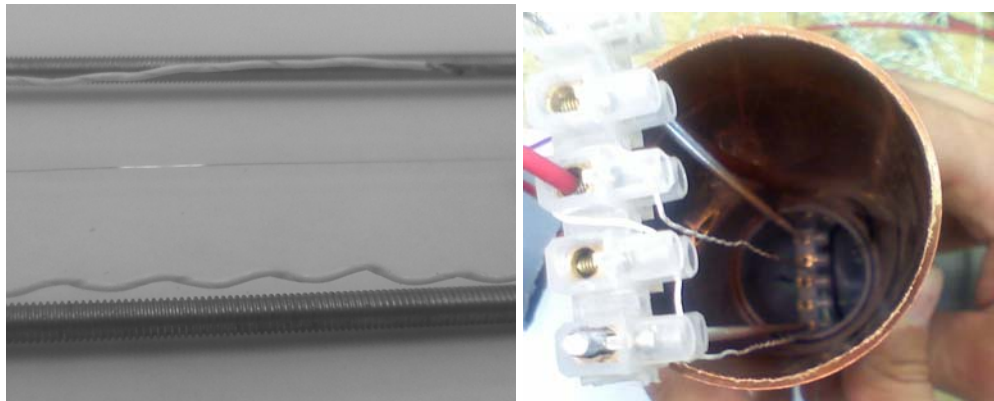
• 2.2. Mjerenje toplinske vodljivosti metodom vruće žice

Mjerenja i akvizicija podataka obavljena su računalno vođenim prototip uređajem *HotWire*¹¹ posebno napravljenim na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Samo srce uređaja čini Microchipov mikrokontroler PIC 16F877 opskrbljen 8 kanalnim 10 bitnim A/D pretvornikom i elektronički riješenim RS232 protokolom. Cjelokupno upravljanje uređajem obavlja izrađeni program s grafičkim sučeljem na osobnom računalu putem serijske komunikacije sa mikrokontrolerom. Komunikacija se obavlja posebno razrađenim protokolom kako bi se mogla iskoristiti puna brzina prijenosa podataka. Uređaj radi na principu mjerenja vrućom žicom od Platine koja istodobno služi i kao grijalo konstantne snage i kao temperaturno osjetilo. Dinamička metoda mjerenja toplinske vodljivosti odabrana je zbog mogućnosti izvedbe više mjerenja na samom cementnom materijalu tijekom očvršćavanja što nije moguće pratiti metodama u ustaljenom stanju. Izvedba *HotWire* uređaja s jednom žicom odabrana je stoga što druge izvedbe zahtijevaju točno poznavanje udaljenosti temperaturnog osjetila od grijala, što u slučaju terenske primjene gotovo i nije moguće postići. Uređaj

HotWire karakterizira fleksibilnost rada ostvarena preko korisničkog sučelja, a mjerenja su ponovljiva uz vrlo dobar odnos signal/šum.



Slika 5. Prikaz grafičkog sučelja programa za upravljanje *HotWire* uređajem.¹¹



Slika 6. Eksperimentalni postav pri mjerenju toplinske vodljivosti materijala metodom vruće žice.

1,4 kg paste zamiješane u plastičnoj posudi puni se do vrha u kalup, koji se izolira na rubovima i uroni u termostat. Za kalup se koristi plastični valjak polumjera $r = 23,5$ mm duljine 300 mm, **Slika 6**. Kao materijal vruće žice uporabljena je Pt žica (99,99+% Aldrich) promjera 76 μm i duljine 176 mm smještena u os valjkastog kalupa pomoću okvira. Okvir osigurava napetost Pt žice, a sastoji se od po 5 rednih stezaljka na krajevima kalupa te dvije navojne šipke tik uz plašt cilindra (**Slika 6**).

Promjena otpora vruće žice se mjeri Wheatstoneovim neuravnoteženim mostom. Mjerenje se svodi na mjerenje razlike potencijala ΔU (mV). Baždarenjem je određena konstanta pretvorbe napona u temperaturu, a iznosi $k = 4,1$ mV/K.

3. Literatura

1. Ukrainczyk N, Matusinović T, Thermal Properties of Hydrating Calcium Aluminate Cement Pastes, *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 128 -136.
[doi:10.1016/j.cemconres.2009.09.005](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.005)
2. De Vries D.A., The theory of heat and moisture transfer in porous media revisited, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30 (1987), 1343-1350.
3. Mohsenin N.N., Thermal properties of food and agricultural materials. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1980.
4. Ukrainczyk N., Alešković J., Šipušić J., Determination of Thermal Conductivity by Transient Hot Wire Method, *14. International conference on Materials, Processes, Friction and Wear - MATRIB'09*, Vela Luka, Croatia, June 2009
5. Sadik Kakac, Yaman Yener, Heat Conduction, 2nd ed., Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1985.
6. Vožar L., A Computer-Controlled Apparatus for Thermal Conductivity Measurement by the Transient Hot Wire Method, *Journal of Thermal Analysis* 46 (1996) 495-505.
7. ISO 8894-2:2007 Refractory materials - Determination of thermal conductivity - Part 2: Hot-wire method (parallel)
8. ASTM C1113-99R04 Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire (Platinum Resistance Thermometer Technique)
9. ASTM D2717-95R00 Test Method for Thermal Conductivity of Liquids
10. ASTM D5334-00R04 Test Method for Determination of Thermal Conductivity of Soil and Soft Rock by Thermal Needle Probe Procedure

11. Alešković J., Dinamičko mjerenje toplinske vodljivosti metodom vruće žice, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
12. Ukrainczyk N., Razvoj modela procesa hidratacije cementa, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2009.

VJEŽBA 6. Toplina hidratacije cementnih materijala

1. Teorija

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

Adijabatski¹, semi-adijabatski kalorimetri², kalorimetrijska metoda otapanja³, te izotermni mikro-kalorimetri^{1,4,5} najčešće se upotrebljavaju za eksperimentalno određivanje razvoja topline reakcije. Adijabatske metode koriste kalorimetre za mjerenje porasta temperature u istraživanom uzorku, u adijabatskim uvjetima (bez izmjene topline sa okolinom). Semi-adijabatske metode koriste kalorimetre gdje je izmjena topline s okolinom ograničena.

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

Izotermne metode obično se primjenjuju za čiste cementne paste i omogućuju mjerenje količine topline razvijene u uzorcima pri konstantnoj temperaturi. Kalorimetrijska metoda otapanja je indirektna metoda i temelji se na mjerenju topline otapanja nehidratiziranog i hidratiziranog cementa u smjesi kiselina HF i HNO₃. Ova metoda, kojom se ispituju uzorka priprema usitnjavanjem, koristi se za određivanje topline hidratacije nakon nakon dugog razdoblja hidratacije koje kontinuirane metode zbog nedovoljne osjetljivosti nisu više u stanju mjeriti. Nedostaci standardne metode otapanja su nemogućnosti potpunog otapanja nekih cementa (npr. aluminatni i pucolani) i produkta hidratacije do istog stanja te

karbonatizacija hidratiziranog cementa (reakcija sa CO_2 iz zraka) tijekom pripreve uzorka usitnjavanjem.

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

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

Ukupna količina topline hidratacije PC približno je jednaka zbroju toplina hidratacije njegovih konstituenata (minerala cementa), tako da je moguće iz poznatog mineralnog sastava cementa procijeniti njegovu toplinu hidratacije za potpunu reakciju.

Hidratacija AC

U usporedbi s PC, AC ima znatno brži razvoj topline hidratacije pa tijekom rada s cementom dolazi do oslobađanja znatne količine topline u kratkom vremenu. Veliki dio topline oslobađa se između 3 – 6 h od početka dodatka vode, a oko 80 % topline se oslobađa unutar 24 h. Koliko će se osloboditi topline hidratacijom ovisi prvenstveno o uvjetima hidratacije te o sastavu cementnog materijala.

Ključni parametar koji određuje tijek hidratacije AC, tj. sastav produkata hidratacije, je temperatura materijala. Tako svojstva AC materijala bitno ovise o postignutoj temperaturi materijala tijekom hidratacije. U početnom razdoblju hidratacije AC ($T < 30\text{ }^\circ\text{C}$) nastaju metastabilni slojeviti hidrati koji pri povišenoj temperaturi i vlažnosti prelaze u stabilne kubične produkte. Tom naknadnom transformacijom povećava se poroznost materijala, te slabi čvrstoća i trajnost materijala pripravljenog od AC.

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

Dakle, struktura nastalih produkata hidratacije AC uvelike ovisi o temperaturi, a time su i svojstva materijala određena postignutom (maksimalnom) temperaturom materijala. Osim toga u ranom razdoblju hidratacije postoji i realna opasnost da mehanička naprezanja

uzrokovana gradijentima temperature i vlažnosti materijala dovedu do nastanka mikropukotina u cementnom materijalu. Nastale mikropukotine uzrokuju lošija mehanička svojstva, povećavaju vodopropustnost i povećavaju brzinu korozije. Stoga je njega (engl. *curing*) cementnog materijala, posebice u ranom razdoblju hidratacije presudna za pripremu kvalitetnog materijala.

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

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

Kako bi se smanjila opasnost od pojava pukotina u betonskim elementima (zbog mehaničkih naprezanja uzrokovanih promjenom temperature materijala) potrebno je poznavati očekivani rast temperature tijekom hidratacije cementa.^{1,6} Čimbenici koji utječu na brzinu rasta temperature, maksimalnu temperaturu i nastalu raspodjelu temperature u materijalu su brojni i složeni te uključuju uz gore navedene još:

- brzinu razvijanja topline, $q(t)$
- okolišne uvijete - temperatura, vjetar, vlažnost
- početna temperatura materijala
- omjer mješavine cementnih materijala
- vrsta agregata

• 1.1. Model vođenja topline u kalorimetru

Kad je tok topline u sustavu mnogo brži od prolaza topline kroz granice (stijenku) sustava može se primjenjeniti pojednostavljeni model s usredotočenim parametrima (engl. *lumped system analysis*).^{7,8} Biotova bezdimenzijska značajka predstavlja omjer unutarnjeg i vanjskog (površinskog) otpora prijenosa topline promatranog sustava (tijela):

$$Bi = \frac{Ul}{\lambda} \quad (1)$$

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

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

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

$$C_p \frac{d\Delta T}{dt} = \alpha \Delta T \quad (2)$$

gdje je α - konstanta propusnosti topline kalorimetra [$\text{J}/(\text{°C h})$].

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

$$\frac{dT(t)}{dt} = \beta (T(t) - T_{okoline}) \quad (3)$$

gdje je konstanta hlađenja sustava, β [h^{-1}] zapravo recipročna vrijednost vremenske konstante:

$$\beta = \frac{1}{\tau} = \frac{\alpha}{C_p} \quad (4)$$

Analitičko rješenje diferencijalne jed. (3) glasi:

$$T(t) = T_{okoline} + (T_0 - T_{okoline}) e^{-\beta t} \quad (5)$$

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

Kalorimetri mogu biti izvedeni kao uređaji s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. Ovi s dvije kalorimetrijske jedinice su tzv. diferencijalni kalorimetri, a mjeri temperaturnu razliku između mjerne i referentne ćelije, koji su međusobno termički odvojeni. U mjernoj ćeliji se odvija hidratacija, dok je u referentnoj ćeliji inertni uzorak. Na ovaj način kompenzira se utjecaj promjene temperature okoliša.

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

$$Q = Q_A + Q_K \quad (6)$$

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

$$Q_A(t) = C_p \Delta T(t) \quad (7)$$

a Q_K količina topline koja se izmjeni s okolinom:

$$Q_K(t) = C_p \beta \int_0^t \Delta T(t) \quad (8)$$

Uvrštavanjem (7 i 8) u (6) oslobođena toplina hidratacije po gramu cementa (J/g) iznosi:

$$Q(t) = \frac{C_p}{m} \left(\Delta T(t) + \beta \int_0^t \Delta T(t) \right) \quad (9)$$

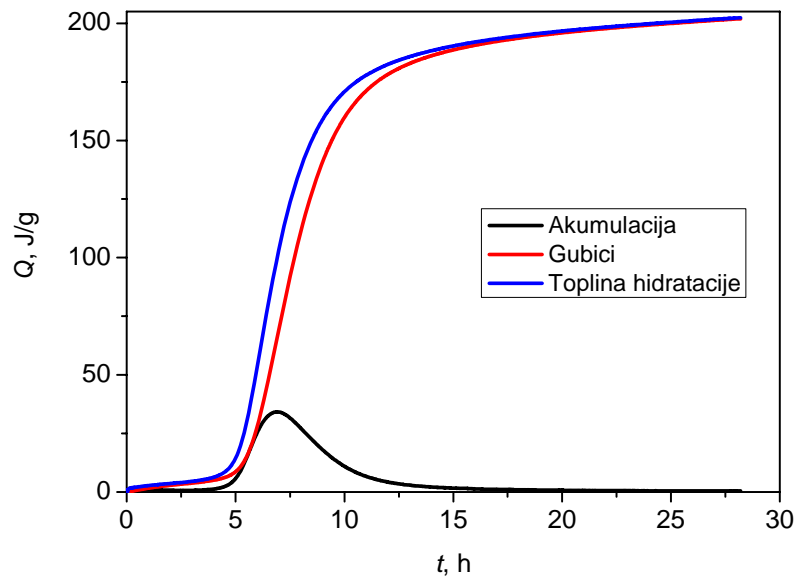
gdje je: C_p – efektivni toplinski kapacitet kalorimetra, J/°C

β – konstanta hlađenja kalorimetra, h⁻¹

m – masa cementa, g

Na Slici 1 prikazan je primjer određivanja topline hidratacije izotermnim diferencijalnim mikrokalorimetrom.

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



Slika 1. Primjer određivanja topline hidratacije izotermnim diferencijalnim mikrokalorimetrom.

• **1.2. Određivanje parametara kalorimetra**

Parametri kalorimetra su efektivni toplinski kapacitet, C_p i konstanta hlađenja kalorimetra β . Za određivanje ovih parametara kalorimetra u mjernu ćeliju se se postavlja električni grijač poznatog otpora R koji je namotan oko aluminijskog bloka ili hidratiziranog cementnog uzorka. Poznata količina (Joule-ove) topline koja se pomoću grijača unosi u kalorimetar određena je Joule-ovim izrazom:

$$Q = UI t = I^2 R t = \frac{U^2}{R} t \tag{10}$$

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

Konstanta hlađenja kalorimetra

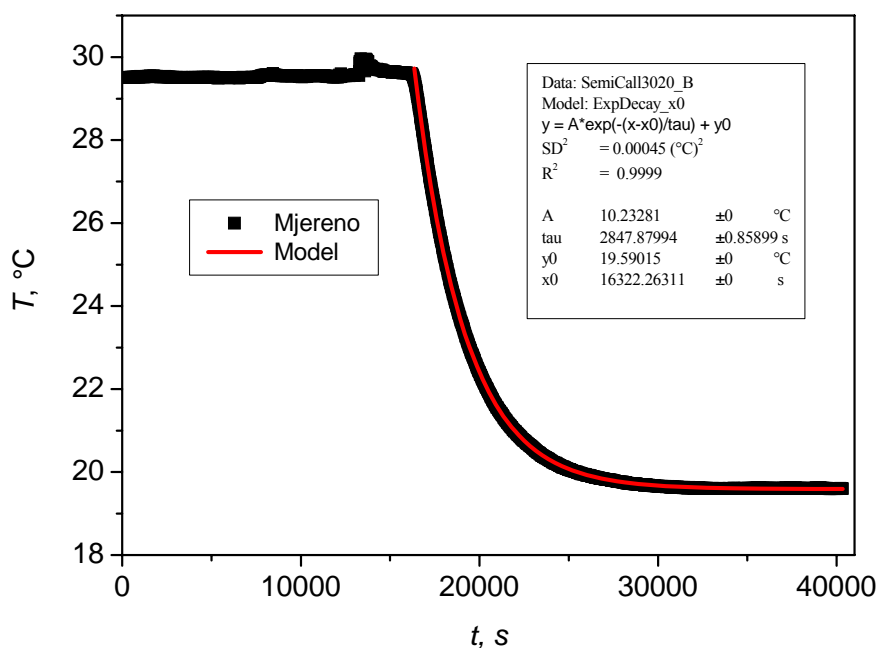
U ustaljenom stanju dovedena Joule-ova toplina jednaka je gubitku topline u okolinu te je konstanta propusnosti topline kalorimetra, α [$J/(\text{°C h})$]:

$$\alpha = \frac{I^2 R}{\Delta T} \quad (11)$$

Konstanta hlađenja kalorimetra uz poznati efektivni toplinski kapacitet računa se prema jed. (4).

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

Konstanta hlađenja se može odrediti i iz dinamičkog praćenja hlađenja kalorimetra nakon isključivanja grijača u stanju toplinske ravnoteže. Nelinearnom regresijom procjenjuje se parametar β u jed. (5). Primjer određivanja vremenske konstante kalorimetra prikazan je na **Slici 2**.



Slika 2. Primjer određivanja vremenske konstante kalorimetra.

Toplinski kapacitet kalorimetra

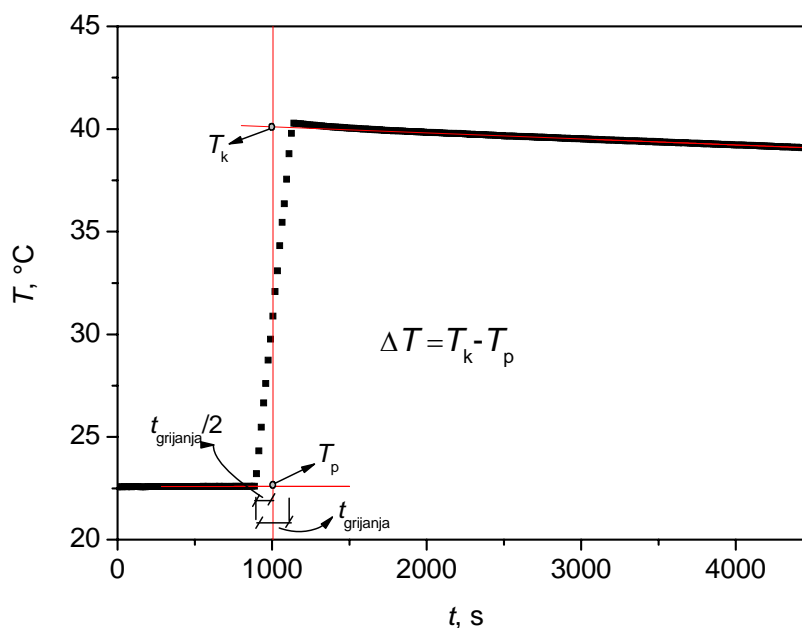
Iz poznate količina Joule-ove topline (jed. (10)) koja se pomoću grijača unosi u kalorimetar stanovito vrijeme t izračuna se efektivni toplinski kapacitet kalorimetra:

$$C_p = \frac{I^2 R t}{\Delta T} \quad (12)$$

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

$$C_{p,k} = C_p - C_{p,u} \quad (13)$$

Efektivni toplinski kapacitet kalorimetra se može odrediti i prema jed. (4) uz poznate vrijednosti konstanta propusnosti topline kalorimetra, α (određene u ustaljenom stanju, jed. (11)) i konstante hlađenja, β (određene iz dinamičkog hlađenja kalorimetra, **Slika 2**).



Slika 3. Primjer određivanja temperaturnog porasta za računanje toplinskog kapaciteta prema jed. (12).

2. Eksperimentalni Dio

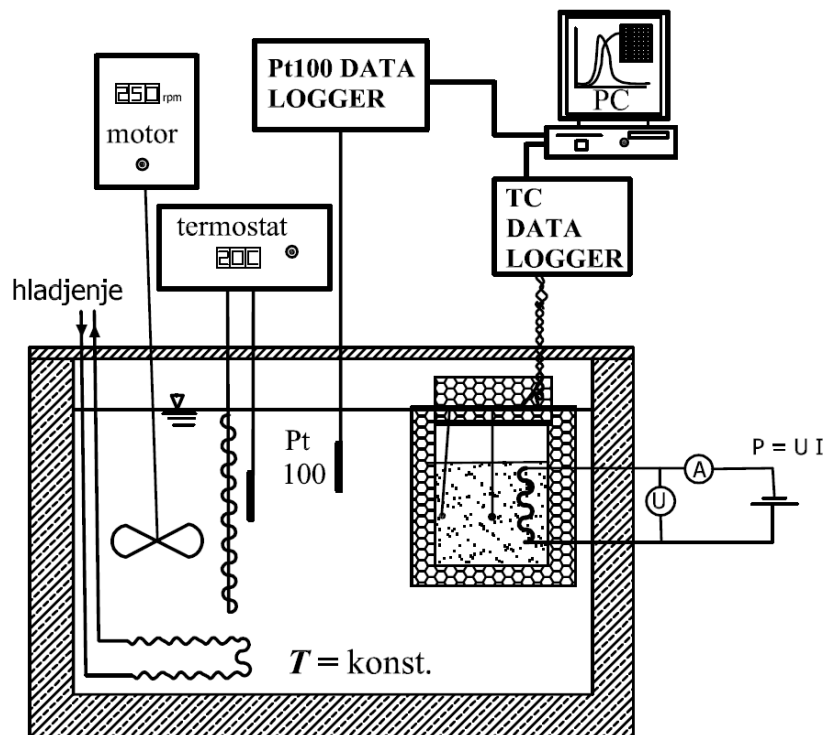
2.1. Zadatak vježbe

Odrediti efektivni toplinski kapacitet C_p [J/°C], konstantu hlađenja β [h⁻¹] i Biot-ovu značajku uporabljenog semi-adijabatskog kalorimetra. Odrediti razvoj topline hidratacije, $Q(t)$ [J/g] te generaciju topline $dQ(t)/dt$ [Jg⁻¹h⁻¹] AC tijekom ranog razdoblja hidratacije ($t < 30$ h) pripravljene cementne paste uz vodo-cementni maseni omjer $v/c = 0,4$ i 100 g AC.

2.2. Eksperimentalni postupak

Pojednostavljeni prikaz eksperimentalnog postava semi-adijabatskog kalorimetra prikazan je na **Slici 4**. Semi-adijabatski kalorimetar sastoji se od polistirenske izolacije, temperaturnih osjetila te termostatisirane kupelji. Izolacija kalorimetra je od polistirena debljine unutarnjeg promjera $2R = 60$ mm, visine $h = 55$ mm i debljine 10 mm. Kalorimetar se puni do $\sim 2/3$ visine s cementnom pastom odgovarajućeg v/c omjera te ostalih dodataka (npr. ubrzivača, usporivača, polimernih aditiva, plastifikatora) uz kontinuiranu primjenu vibracija. Temperaturno mjerno osjetilo (termopar) je smješteno u središte uzorka te na unutarnju stijenku kalorimetra, kako je to prikazano na **Slici 4**. To je ostvareno postavljanjem tankog drvenog štapića (1,3 mm) u aksijalnu os posudice. Kalorimetar se zatvara poklopcem te postavlja vertikalno u termostatisiranu kupelj ($\pm 0.03^\circ\text{C}$). Uporabljene su K-tip termopara. Temperatura uzoraka tijekom hidratacije mjerena je termoparom K-tipa ((NiCr-AlCr), debljine žice od 0,2 mm) uređajem *PICO Logger* (20 bita, 8 kanala) koji je povezan s računalom pomoću programa *PicoLog for Windows* u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Hladno spojište termopara je spojeno na izotermni blok ulaznih konektora koji je sastavni dio mjernog uređaja *PICO Logger*.

Za određivanje parametara kalorimetra (C_p , β) u uzorak cementne paste umetne se otpornička grijača žica pripremljena na tankoj izolacijskoj ljepljivoj traci.

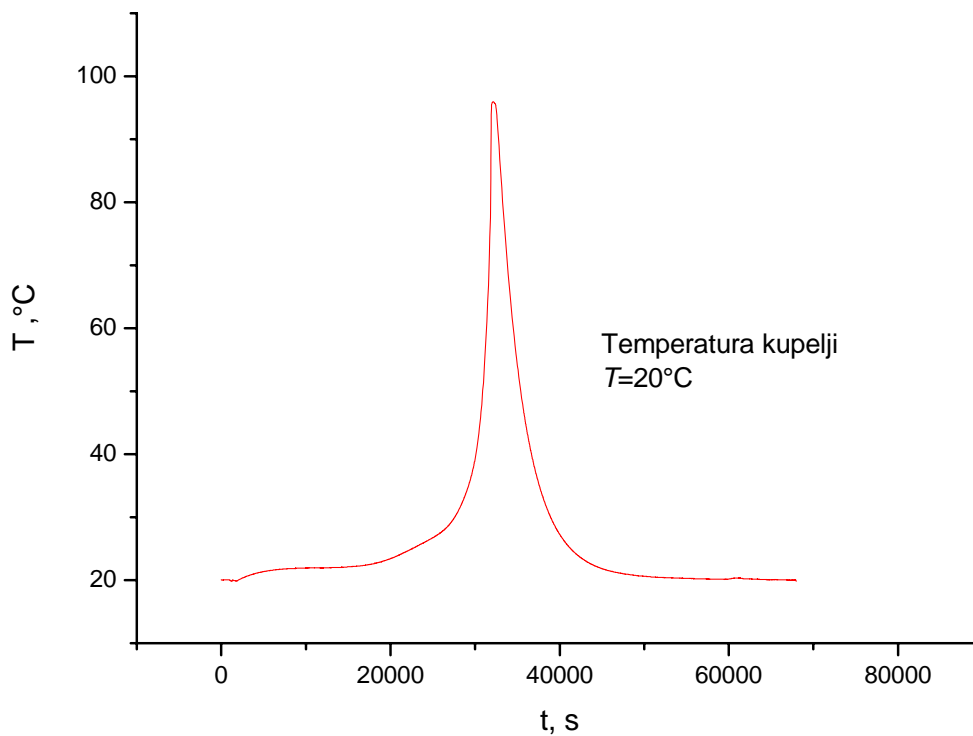


Slika 4. Pojednostavljeni prikaz eksperimentalnog postava semi-adijabatskog kalorimetra.

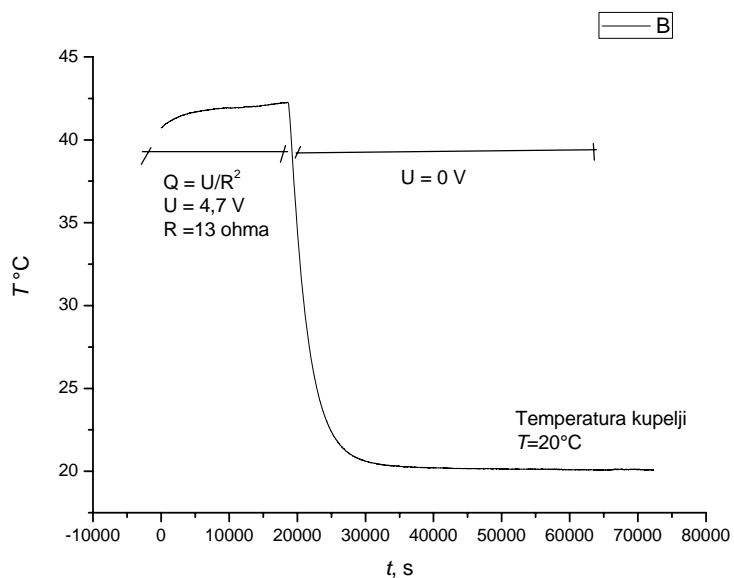
3. Literatura

1. R. Springenschmid (Ed.), Prevention of Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, RILEM report 15, E&FN London and NY, 1998.
2. EN 196-9 Methods of testing cement: Part 9: Heat of hydration – Semi-adiabatic method.
3. EN 196-8 Methods of testing cement – Part 8: Heat of hydration – Solution method.
4. L. Wadsö, Nordtest Techn. Report 522, An experimental comparison between isothermal calorimetry, semi-adiabatic calorimetry and solution calorimetry for the study of cement hydration, 2003. <http://www.nordtest.org/register/techn/tlibrary/tec522.pdf>
5. <http://www.youtube.com/tainstruments#p/u/22/KFJel64LzNs>
6. RILEM Report 25: Early Age Cracking in Cementitious Systems - Report of RILEM Technical Committee 181-EAS: Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems, Ed., A. Bentur, ISBN: 2-912143-33-0, 2003.
7. Antun Glasnović, Prijenos tvari i energije, skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije
8. W.J. Beek, K.M.K. Mutzall, *Transport Phenomena*, J. Wiley and Sons LTT, London, 1975.

PRILOG 1. Upute za računanje.



Slika A. Temperaturna promjena kalorimetra tijekom hidratacije cementa.



Slika B. Bazdarenje kalorimetra (primjena napona do uspostavljanja stacionarnog stanja te praćenje hlađenja kalorimetra isključivanjem struje).

$$U = 4,7 \text{ V}$$
$$R = 13 \text{ ohma}$$

Napomena 1. Određivanje konstanti kalorimetra:

β odredite iz hlađenja kalorimetra ($U=0V$) prema Slici 2 u materijalima za vježbu.
alfa -> jed. (11) uz eksperimentalne podatke iz prvog djela Slike B ($U=4,7V, \dots$)
 C_p -> odredite iz jednadžbe (4)

Napomena 2. Računanje topline hidratacije prema jed. (9):

1. Pretvorite krivulju $T=f(t)$ u $\Delta T=f(t)$
2. integrirajte krivulju (Origin->analysis/calculus/integrate)
3. Kreirajte novu kolonu (nazovite ju *int*) u Originu u tablici uz podatke te u nju ubacite integrirane podatke
4. U novu kolonu unesite funkciju za izračunavanje topline hidratacije (jed. (9))
(`integral_deltaT(t)` zamjenite s `col(int)`)

Podaci za računanje Biotove značajke:

$\lambda(\text{cementne paste}) = 1 \text{ W/(mK)}$

$\lambda(\text{stiropor}) = 0,03 \text{ W/(mK)}$

debljina izolacije (stiropor) = 3mm

Dimenzije uzorka cementne paste (valjak): $2r = 55 \text{ mm}$; $h = 40 \text{ mm}$

Napomena 2.: pri računanju koeficijenta prolaza topline sa sustava na okolinu, U [$\text{W/m}^2\text{K}$] zanemarite prijelaz topline sa stijenke čaše na kupelj (dobro mješanje kupelji).

VJEŽBA 7. Prionljivost (adhezija) materijala

1. Teorija

Ljepila imaju široku primjenu u građevinarstvu, za proizvodnju elemenata od drveta, metala i polimera, za lijepljenje montažnih elemenata, za zaštitu površina raznim slojevima zaštitnih materijala, za završne radove, za spajanje starog i novog betona, za naknadno ojačavanje konstrukcija lijepljenjem armature, za injektiranje pukotina te za sanacije konstrukcija.

Ljepila su nemetalni materijali koji mogu spajati različita tijela zajedničkim djelovanjem prijanjanja na dodirne površine (adhezija) i vlastite unutrašnje čvrstoće (kohezije), ne mijenjajući bitno strukturu tih tijela. Kod lijepljenja radi o sumarnom djelovanju:

- mehaničkog efekta uraštanja i zazubljanja ljepila u tijela koja se spajaju (u substrat),
- njihovim fizikalnim djelovanjima i
- kemijskim reakcijama.

Dominantnu ulogu kod djelovanja ljepila imaju površinske energije materijala, koje se manifestiraju kao:

- kvašenje čvrstih materijala kapljevina (kut kvašenja ljepila treba biti što manji)
- površinska napetost
- adsorpcija (fizisorpcija i kemisorpcija)

Kut kvašenja

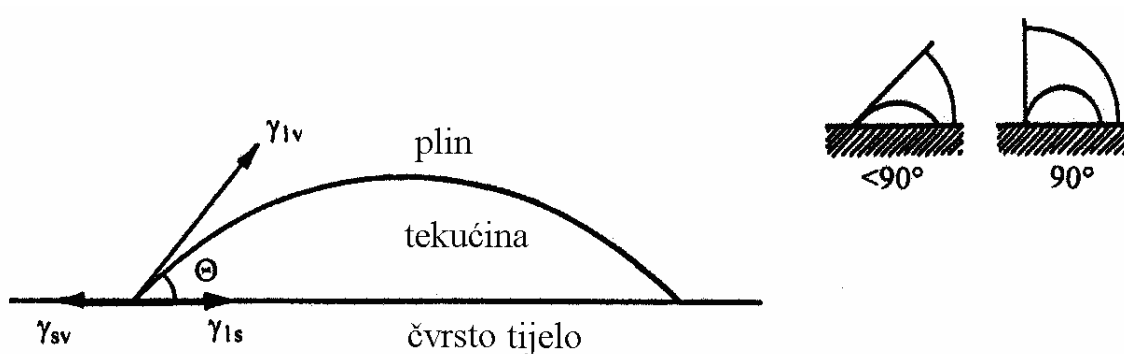
Ako se kap kapljevine stavi na kruto tijelo, njen oblik ovisi o relativnom odnosu triju površinskih energija:

- kapljevina-krutina γ_{ls}
- kapljevina-plin γ_{lv}
- krutina-plin γ_{sv} .

Na periferiji kapi tri sile djeluju kako je naznačeno na **Slici 1**, pa je konačna kontura kapi rezultat njihove ravnoteže:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

Ako je $\gamma_{sv} \geq \gamma_{ls} + \gamma_{lv}$ onda je kut kvašenja $\theta = 0^\circ$, i dolazi do potpunog kvašenja površine, a ako je $\gamma_{ls} + \gamma_{lv} > \gamma_{sv} > \gamma_{ls}$, onda je kut kvašenja $\theta < 90^\circ$ i dolazi do djelomičnog kvašenja.



Slika 1. Površinske energije na doticaju triju agregatnih stanja.

Adhezija

Važna je sposobnost adheziva da u potpunosti kvase površinu, posebno tamo gdje moraju penetrirati u spoj (npr. kod impregnacija). Rad potreban da se odvoji adheziv (viskozna kapljevina) od čvrstog tijela jednak je radu potrebnom da nastanu sučeljni kapljevina-plin i krutina-plin ekvivalentne površine doticaja kapljevina-krutina:

$$W = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{ls} \quad (2)$$

Uvrštavanjem jed. (2) u (1) dobivamo:

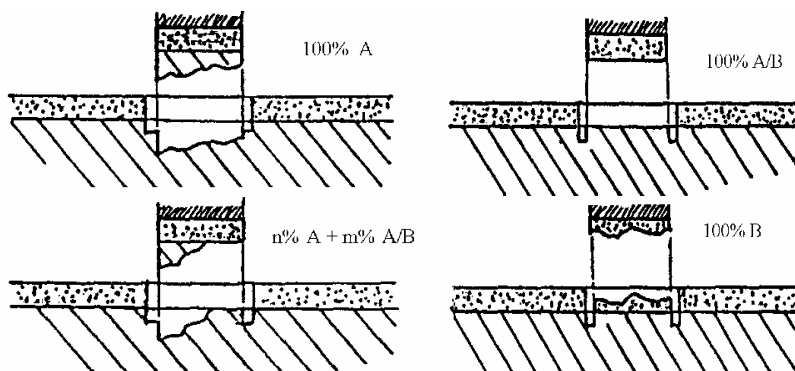
$$W = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (3)$$

Prema tome adhezija kapljevine i krutine se povećava sa sposobnošću adheziva da kvasi čvrsto tijelo i postiže maksimalnu veličinu za

$$W = 2\gamma_{lv} \quad (4)$$

kada je kvašenje potpuno tj. kut kvašenja $\theta = 0^\circ$. Pod tim uvjetom razdvajanje se dešava unutar adheziva.

Odnos veličina adhezije i kohezije ljepila može biti različit, pa već prema tome koja je od njih slabija, lom preopterećenog zalijepljenog spoja može nastati između sloja ljepila i tijela (adhezijski slom) ili u masi sloja ljepila (kohezijski slom) ili u samom tijelu koje se lijepi ili kao njihova kombinacija (Slika 2).



Slika 2. Neki načini zakazivanja lijepljenih spojeva.

Zbog različitih svojstava ljepila i tijela koja se sljepljuju (različiti moduli elastičnosti, termički koeficijenti, skupljanja ljepila pri očvršćavanju, itd.) u doticaju (engl. *interphase*) nastaju dodatna naprezanja pri različitim vanjskim djelovanjima. Zato mjesto spoja uvijek predstavlja oslabljenje u konstrukciji, čak i ako su čvrstoća (kohezija) ljepila i čvrstoća veze (adhezija) s tijelima koja se lijepe veće. U ovom posljednjem slučaju dolazi do zakazivanja u materijalu tijela, tik uz spoj.

Kvašenje, odnosno fizikalna adsorpcija između površine čvrstog tijela i ljepila počinje samo onda, ako je potencijalna energija površine čvrstog tijela dovoljna da vrši rad na kohezijskoj energiji ljepila i da ga "raširi" po površini čvrstog tijela. Iz toga proizlazi zahtjev, da se prikladnom obradom površine optimalno pripremi ili popravi adsorpcijska sposobnost površine čvrstog tijela. Postupci pripreme površine usmjereni su na to da se djelotvorna površina poveća. To se može postići:

- čišćenjem u smislu uklanjanja (desorpcije) adsorpcijom vezanih materijala;
- uklanjanjem oksidiranih slojeva vezanih glavnim valencijama;
- hrapavljenjem površine.

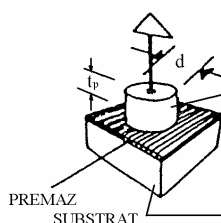
Time će se dobiti na površini čvrstog tijela mjesta bogata energijom i ponovo će se uspostaviti izvorna potencijalna energija nove nedirnete površine.

Ispitivanje adhezije

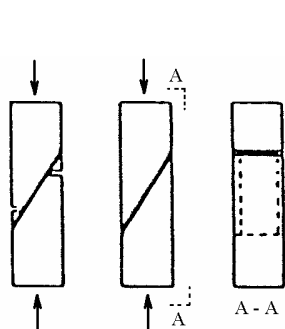
Karakteristični oblici zakazivanja spojeva ostvarenih lijepljenjem su:

- razdvajanje spoja pri prekoračenju vlačne čvrstoće
- razdvajanje spoja pri prekoračenju posmične čvrstoće
- ljuštenje spoja radi nekompatibilnosti slijepljenih materijala.

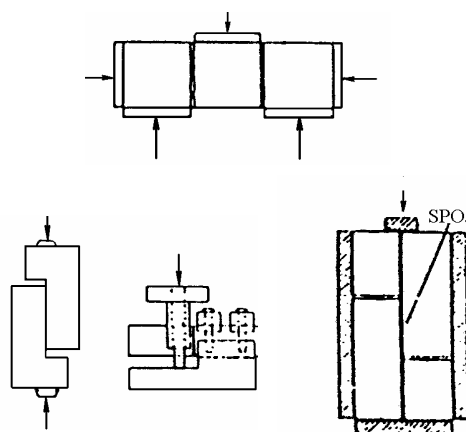
Premda su u realnim konstrukcijama spojevi izloženi vrlo različitim stanjima naprezanja, prilikom ispitivanja u laboratoriju ili na konstrukcijama testovi su koncipirani na način, da se ostvari neki od karakterističnih oblika zakazivanja. Na **Slici 3** prikazane su neke mogućnosti testiranja vlačne i posmične čvrstoće lijepljenih spojeva.



Test odvajanja (Pull-off)



Kosi posmični test



Direktni posmični test



Oblici zakazivanja pri opterećenju na savijanje

Slika 3. Neki testovi adhezije spojeva

2. Eksperimentalni Dio

• 2.1. Zadatak vježbe

Orediti adhezijsku čvrstoću hidratiziranog reparaturnog morta pripravljenog od aluminatnog cementa uz vodo-cementni maseni omjer $v/c = 0,4$ i prirodnog pijeska veličine zrna 0 – 4 mm uz omjer pjeska i cementa $p/c = 3$. Za poboljšanje adhezijske čvrstoće u mort je dodana suspenzija stiren-butadienskog lateksa, 10 % suhe tvari polimera na masu cementa.

• 2.2. Eksperimentalni postupak

Koristiti će se postupak opisan hrvatskom normom² HRN EN 1015-12: Metode ispitivanja mortova za zide-12 dio: Određivanje čvrstoće prionljivosti očvrsljih i unutarnjih žbuka na podloge.

Standardna metoda opisuje određivanje maksimalnog vlačnog napreznja primjenjenog okomito na površinu substrata. Substrat je potrebno prvo dobro očistiti i odmastiti. Svježi mort koji se testira se ravnomjerno nanosi na odgovarajući substrat (npr. beton) do postizanja debljine od $10 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. Postoje dvije metode za pripremanje uzoraka. Prvom, uzorak se priprema nakon početka vezivanja morta urezivanjem oštih rubova metalnog prstena (unutarnjeg promjera 50 mm i visine 25 mm) u mort do razine substrata. Drugom, valjkasti uzorak očvrsllog morta se dobiva urezivanjem (bušenjem) dijamantne krune u uzorak morta i substrata. Urezivanje mora biti do dubine od 2 mm u substrat. Uzorci se njeguju tijekom ranog razdoblja hidratacije pri visokoj relativnoj vlazi (pokriveni polietilenskom folijom) i temperaturi $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom prvih sedam dana a zatim slijedećih 21 dan u klimatskoj komori pri sličnoj temperaturi i relativnoj vlazi od $65 \% \pm 5 \%$. Uzorci se ispituju odmah nakon uklanjanja iz klimatske komore.

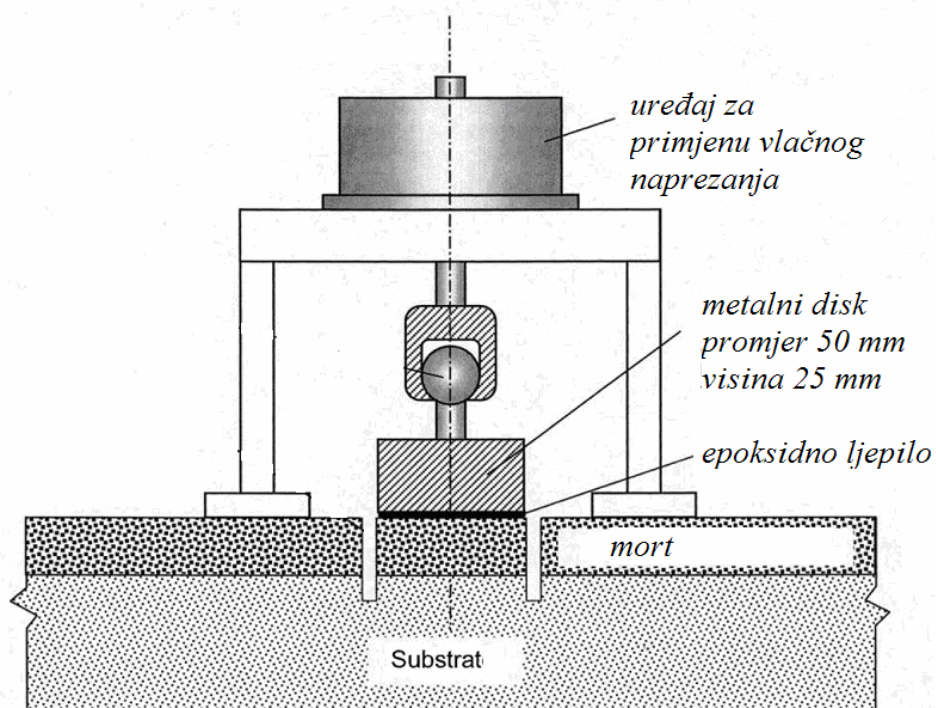
Metalni valjak (disk), **Slika 4** se lijepi s odgovarajućim ljepilom (dvokomponentnom brzoočvršćavajućom epoksi smolom) na površinu ispitnog morta. Uređaj za ispitivanje, **Slika 4** se spaja s metalnim valjkom te se primjenjuje okomita vlačna sila, zabilježi maksimalno napreznje loma. Rezultat je srednja vrijednost pet uzoraka, čvrstoća prionljivosti se mjeri preciznošću 0.05 N/mm^2 a srednja vrijednost se izražava na 0.1 N/mm^2 .

Standardna metoda uključuje tri načina zakazivanja lijepljenih spojeva (**Slika 2**):

- lom na granici morta i substrata
- lom unutar morta

- lom unutar substrata

Lom na granici morta i metalnog diska ljepljenog epoksidnom smolom predstavlja nezadovoljavajuće mjerenje.



Slika 4. Prikaz ispitivanja adhezijske čvrstoće materijala.

3. Literatura

1. V. Ukrainczyk, Poznavanje gradiva, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, IGH i ALCOR Zagreb, 2001.
2. ASTM C 1583 – 04: Standard Test Method for Tensile Strength of Concrete Surfaces and the Bond Strength or Tensile Strength of Concrete Repair and Overlay Materials by Direct Tension (Pull-off Method)
3. ASTM D7234 - 05 Standard Test Method for Pull-Off Adhesion Strength of Coatings on Concrete Using Portable Pull-Off Adhesion Testers.
4. HRN EN 1015-12: Metode ispitivanja mortova za zide-12 dio: Određivanje čvrstoće prionljivosti očvrsljih i unutarnjih žbuka na podloge (engl. *Determination of adhesive strength of hardened rendering and plastering mortar on substrates*).