

Mjerenje i modeliranje skupljanja i puzanja cementnih materijala

Zuanović, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:430510>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Zuanović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Zuanović

Mjerenje i modeliranje skupljanja i puzanja cementnih materijala

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2018.

Mjerenje i modeliranje skupljanja i puzanja cementnih materijala

Sažetak

Kemijsko skupljanje cementnih materijala od velike je važnosti pri praktičnoj primjeni cementnih materijala. Ipak, mjerenje kemijskog skupljanja je zahtjevno i teško, a jedan od razloga je i vrlo dugo trajanje samog mjerenja. Kako bi se bolje razumjeli uzroci i tijek kemijskog skupljanja, koje dovodi do pojave pukotina i smanjenja trajnosti ugrađenog materijala, potrebna su pouzdana mjerenja. U ovom radu istražena je mogućnost razvoja jeftine i učinkovite aparature za mjerenje kemijskog skupljanja. Dane su smjernice za daljnji rad.

Ključne riječi: kemijsko skupljanje, cement, mjerenje

Measurement and modeling of cement material's shrinkage and creep

Summary

Chemical shrinkage of cement materials is of great importance for cement applications in practice. However, chemical shrinkage is tedious to measure, and one of the reasons is long duration of measurement itself. In order to better understand causes and development of chemical shrinkage that lead to crack formation and durability issues, one has to make reliable measurements. In this work, an attempt is made to develop low cost and high throughput measurement setup for chemical shrinkage measurement. Guidelines for further work are given.

Key words: chemical shrinkage, cement, measurement

SADRŽAJ

| | | |
|---------|--|----|
| 1. | UVOD | 1 |
| 2. | OPĆI DIO..... | 2 |
| 2.1 | MEHANIZMI HIDRATACIJE C ₃ S ILI ALITA | 5 |
| 2.1.1 | INICIJALNA REAKCIJA | 7 |
| 2.1.1.1 | HIPOTEZA METASTABILNE BARIJERE | 7 |
| 2.1.1.2 | HIPOTEZA SPOROG OTAPANJA | 10 |
| 2.1.2 | PERIOD UBRZANJA..... | 13 |
| 2.1.2.1 | VRIJEME NUKLEACIJE C-S-H | 14 |
| 2.1.2.2 | MEHANIZAM RASTA C-S-H I MORFOLOGIJA | 15 |
| 2.1.3 | PERIOD USPORAVANJA/DEAKCELERACIJE | 18 |
| 2.2 | C ₃ A, ALUMINATNA FAZA I PORTLAND CEMENTI | 21 |
| 2.2 | KEMIJSKO SKUPLJANJE | 23 |
| 3. | EKSPERIMENTALNI DIO..... | 25 |
| 4. | REZULTATI I RASPRAVA | 36 |
| 5. | ZAKLJUČAK | 43 |
| 6. | LITERATURA..... | 44 |
| 7. | ŽIVOTOPIS | 48 |

1. UVOD

Cement i cementni materijali proizvode se i koriste u tolikoj mjeri, da je danas gotovo nemoguće zamisliti moderan život i komfor stanovanja, putovanja itd. bez njihove uporabe. Široka primjena cementnih materijala, koji se u najvećoj mjeri pripremaju iz portland cementa, dovodi u pitanje potrošnju energije i sirovina, utjecaj na okoliš, te održivost. Trajnost ugrađenih cementnih materijala je zato od presudne važnosti, ne samo zbog ekonomskih aspekata, nego i zbog utjecaja na okoliš.

Trajnost cementnih materijala ovisi o njihovoj poroznosti i permeabilnosti, odnosno lakoći kojom kemijski agresivne specije iz okoliša (zraka, vode i tla) dolaze u doticaj i prodiru u dubinu cementnih materijala, ponajviše betona.

Pojava pukotina u cementnim materijalima višestruko olakšava pristup kemijski agresivnih specija, što dovodi do brže korozije željezne armature i betona, smanjuje čvrstoću i stabilnost konstrukcija, te skraćuje trajnost i životni vijek materijala.

Kemijsko skupljanje cementnih materijala je posljedica kemijskih reakcija između minerala portland cementa i vode. Kao posljedica hidratacije cementa nastaju produkti hidratacije koji imaju manji volumen od reaktanata, tj. vode i cementa iz kojeg su nastali. Na mikroskopskom nivou, nastali materijal ima veću poroznost, a na makroskopskom nivou zapažamo kontrakciju volumena odnosno linearnih dimenzija i sklonost pojave pukotina.

Ova je pojava vrlo složena, zato jer tijekom hidratacije cementa dolazi i do značajnih reoloških promjena, odnosno prijelaza cementne paste, morta i betona (Binghamova fluida) u očvršli materijal, tzv. 'cementni kamen'. Kako bi se pojava kemijskog skupljanja i smanjenja dimenzije cementnih materijala, te pojave pukotina bolje razumjela, potrebno je provesti pouzdana mjerenja linearnih dimenzija materijala i/ili kemijskog skupljanja u ovisnosti o nizu čimbenika. Neki od čimbenika su: sastav i količina mineralnih faza cementa, dodatak kalcijeva sulfata, raspodjela veličina čestica, vodocementni omjer, vrsta i količina mineralnih dodataka dodanih tijekom mljevenja itd.

U ovom je radu istraženo nekoliko metoda mjerenja kemijskog skupljanja, te je, razvijena varijanta aparature mjerenja kemijskog skupljanja gravimetrijskom metodom i dane su smjernice za daljnji rad.

2. OPĆI DIO

Cement općenito, skupni naziv za različite vrste hidrauličnih veziva; u užem smislu, *portland cement (PC)*, kojemu se osnovni sastojak, *klinker*, dobiva pečenjem sirovine koja sadrži okside kalcija, silicija, aluminijska i željeza u potrebnim omjerima. Najčešće su to smjese vapnenca i gline, a mogu biti prirodne (lapor) ili pripravljene tvornički. Pri sinteriranju na temperaturi od oko 1450 °C nastaju minerali klinkera, pretežito kalcijevi silikati i aluminati, a o njihovu omjeru ovise svojstva cementa: čvrstoća, toplina hidratacije, kemijska otpornost i dr. Klinker se melje u fini prah, cement, uz dodatak približno 3.5% gipsa, koji služi za usporavanje vezanja, tj. produženje stanja obradivosti

Portland cement, osim klinkera i gipsa, može sadržavati i tvari koje same nemaju hidrauličnih svojstava (npr. troska visoke peći, pucolani, lebdeći pepeo), ali fino samljevene reagiraju s kalcijevim hidroksidom iz cementa (nastaje reakcijom kalcijevih silikata i vode) i također očvršćuju. Te tvari, osim za uštedu, služe za poboljšanje nekih svojstava cementa, npr. za smanjenje topline hidratacije ili povećanje otpornosti prema sulfatima. Ako je udio tih tvari veći od 35%, cement se naziva *metalurškim* ili *pucolanskim cementom*. Posebnu namjenu imaju: cement tzv. visokih ranih čvrstoća, cement niske topline hidratacije (za masivne betonske blokove) ili sulfatno otporni cementi (za betone koji su izloženi kemijskoj agresiji sulfatnoga tla ili voda).

Od ostalih cemenata posebnog sastava i namjene važan je *bijeli cement*. On uglavnom služi pri izradbi bijelih fasadnih žbuka, a kako ne smije sadržavati željezo, to se umjesto obične gline kao sirovina uzima kaolin. Cementi za naftne bušotine imaju modificiran mineralni sastav i sadrže dodatke da što dulje ostanu obradivi pri povišenim temperaturama i tlakovima koji vladaju na dubinama od nekoliko tisuća metara. *Aluminatni cement* najviše se primjenjuje pri izradbi vatrostalnih mortova i betona za obloge peći u procesnoj industriji. Postiže čvrstoću od 75N/mm², i to vrlo brzo, pa nakon 24 sata ima čvrstoću kakvu obični portland cementi postignu tek nakon 28 dana. Susreće se i pod nazivima visokoaluminatni cement, taljeni cement i Lafarge cement. Vrlo je skup, daje beton otporan prema kemijskoj agresiji, a ne smije se miješati s portland cementom jer se masa trenutačno stvrdne i ne može se upotrijebiti. Portland cement u današnjem je smislu proizveo Englez John Smeaton 1756., a

ime mu je dao zbog čvrstoće i trajnosti slične kvalitetnomu građevinskom kamenu s engleskog poluotoka Portlanda. Kao nenadomjestiv građevni materijal, bez kojega je nemoguće zamisliti današnju civilizaciju, ubrzo se afirmirao i otada se njegova proizvodnja i primjena neprestano povećavaju, pa je cement po količini prvi industrijski proizvod u svijetu.

Razumijevanje mehanizama kinetike hidratacije cementa je od interesa za akademsku zajednicu, kao i praktičnu primjenu. Sa akademskog gledišta, kemijski i mikrostrukturalni fenomeni koji karakteriziraju hidrataciju cementa su poprilično kompleksni i međusobno ovisni, što otežava shvaćanje pojedinih mehanizama ili parametara koji određuju njihove brzine kojima se odvijaju.

S praktičnog stajališta, zahtjevi za proizvodnjom održivih cementnih materijala dovode do kompleksnijih dizajna koji uključuju dodavanje sekundarnih mineralnih sirovina koje se uglavnom dobivaju kao nusproizvodi nekih drugih industrijskih procesa i široke palete aditiva koji mogu poboljšati primjenska svojstva cementa.

Potrebno je cjelovitije znanje o osnovnim kinetičkim mehanizmima hidratacije kao podloga za sastav smjese cementa i pravilnog odabira kemijskih aditiva.

Nekoliko detaljnijih pregleda su napisana na temu mehanizama koji definiraju kinetiku hidratacije [1-4].

Za vrijeme njihovog izdavanja, nekoliko bitnih problema – mehanističko porijeklo indukcijskog perioda, mehanizmi koji kontroliraju brzinu tijekom akceleracijskog perioda, najbitniji faktori za deakceleraciju hidratacije itd. – je ustanovljeno, ali je i dalje ostalo neriješeno zbog nedostatka podataka ili nedovoljno čvrstih dokaza za različita stajališta. Na svu sreću, u nadolazećim godinama je postignut znatni napredak u eksperimentalnim tehnikama i teoretskim modelima. Fokus ovoga rada su upravo ta nedavna postignuća, koja omogućuju ažuriranja postignutih znanja i predložak su za rješavanje dosad neriješenih pitanja. Konačno, potrebna su daljnja istraživanja hidratacije cementa koja će riješiti preostala neriješena pitanja.

Hidrataciju cementa čine povezane reakcije, te se svaka odvija brzinom koja je definirana i prirodom procesa i stanjem u kojem se sustav (cement, voda, aditivi) u danome trenutku nalazi.

Ti procesi spadaju u jednu od slijedećih kategorija:

1. *Otapanje/disocijacija* – uključuje odvajanje molekularnih jedinica od površine krutine u kontaktu s vodom. Sveobuhvatan pregled kinetike otapanja je napravljen od strane Dove-a i ostalih [5-6].
2. *Difuzija* – opisuje prijenos komponenti otopine kroz pore u cementnoj pasti ili uzduž površine krutina u adsorpcijskom sloju.
3. *Rast* – uključuje spajanje površina, inkorporaciju molekularnih jedinica u strukturu kristalinične ili amorfne krutine u sklopu adsorpcijskog sloja.
4. *Nukleacija* – inicira taloženje na čvrste površine ili u otopine, gdje je pokretačka sila (ukupna slobodna energija) za stvaranje krutina veća od energetskog platoa za stvaranje novih međupovršina krutina-kapljevina.
5. *Kompleksacija* – reakcije između jednostavnih iona koji tvore ionske komplekse ili molekularne komplekse adsorbirane na čvrste površine.
6. *Adsorpcija* – akumulacija iona i ostalih molekularnih jedinica na međupovršini, poput površina čvrste čestice u kapljevini/tekućini

Navedeni procesi mogu se odvijati u serijama, paralelno, ili u nekim kompleksnijim kombinacijama. Na primjer, jednostavni rast kristala iz otopine uključuje difuziju otopljene tvari blizu čvrste čestice, potom adsorpciju otopljene tvari na česticu, kompleksaciju nekoliko jedinki otopljene tvari koje se mogu uklopiti u kristalnu strukturu, i konačno, vezanje u strukturu. Kada su u seriji, ovi procesi su nizani tako da produkti prvog koraka su reaktanti slijedećega. Često se događa da jedan proces ima znatno manju brzinu nego ostali u nizu. U tom slučaju, svi osim najsporijeg procesa, tj. *stupnja koji kontrolira brzinu reakcije*, mogu postići ravnotežu i utjecati će na aktivnost reaktanata i produkata u stupnju koji kontrolira brzinu. U ovome jednostavnome slučaju, kada je samo jedan proces kontrolirajući, također određuje kinetiku reakcije, konstantu brzine i njenu ovisnosti o temperaturi. Kada su brzine nekoliko stupnjeva približno jednake/usporedive, tada su brzine reakcija i njihove ovisnosti u sustavnim varijablama kompleksnije i za promatranje i za definiranje.

Nažalost, konkretna primjena ovih koncepata je trenutno nedostižna pri proučavanju hidratacije cementa zbog kompleksnosti izdvajanja i promatranja individualnog kemijskog procesa koji se odvija. Zadatak koji se čini jednostavnim, poput određivanje brzine otapanje Ca_3SiO_5 koji se slaže s termodinamičkim zakonima i zakonu o djelovanju masa, je zapravo poprilično kompleksan zbog utjecaja efekata taloženja manje topljivih tvari iz otopine, otežane karakterizacije površine na kojoj se odvija otapanje, ili još banalnije, zbog podataka za brzinu reakcije koji se obično dobivaju za polidisperzne suspenzije bez potpune

karakterizacije veličina čestica ili apsolutne površine gdje se reakcije odvijaju. Problem postaje još teži pri analizi kompleksnih sustavima poput portland cementa (istodobno je prisutno više mineralnih polidisperznih faza, niz organskih (većinom polimernih) aditiva, razvija se mikrostruktura, reološka svojstva kao posljedica razvoja i interakcije površinskog naboja polidisperznih čestica se mijenjaju na složen način i niz drugih fizikalnih i kemijskih procesa).

Gotovo svaki rad o kinetici hidratacije portland cementa (PC) uglavnom se fokusira na karakteristike hidratacije trikalcij silikata Ca_3SiO_5 , tj. C_3S prema konvencionalnoj cementnoj notaciji. Razlike u rezultatima istraživanja brojnih istraživačkih grupa, nastaju barem dijelom stoga jer nečisti (u smislu da sadrži niz drugih elemenata primjesa) monoklinski polimorf C_3S -a, pod nazivom alit, čini 50% do 70% mase portland cementa. Napredak u razumijevanju kinetike je izgledniji ako se pažnja fokusira na ovaj jednostavniji podsustav, jer analiza postaje iznimno kompleksna sa povećanjem broja komponenti i faza. Dodatno, alit pretežno dominira tijekom rane faze hidratacije koji se sastoji od stvrdnjavanja i razvoja čvrstoće, iz razloga jer je ta komponenta najviše odgovorna za stvaranje kalcij silicij hidratnog gela (C-S-H), glavnog produkta hidratacije.

U skladu s ovim trendom, veliki dio novoga napretka u hidrataciji cementa je ostvaren upravo proučavanjem C_3S ili samog alita.

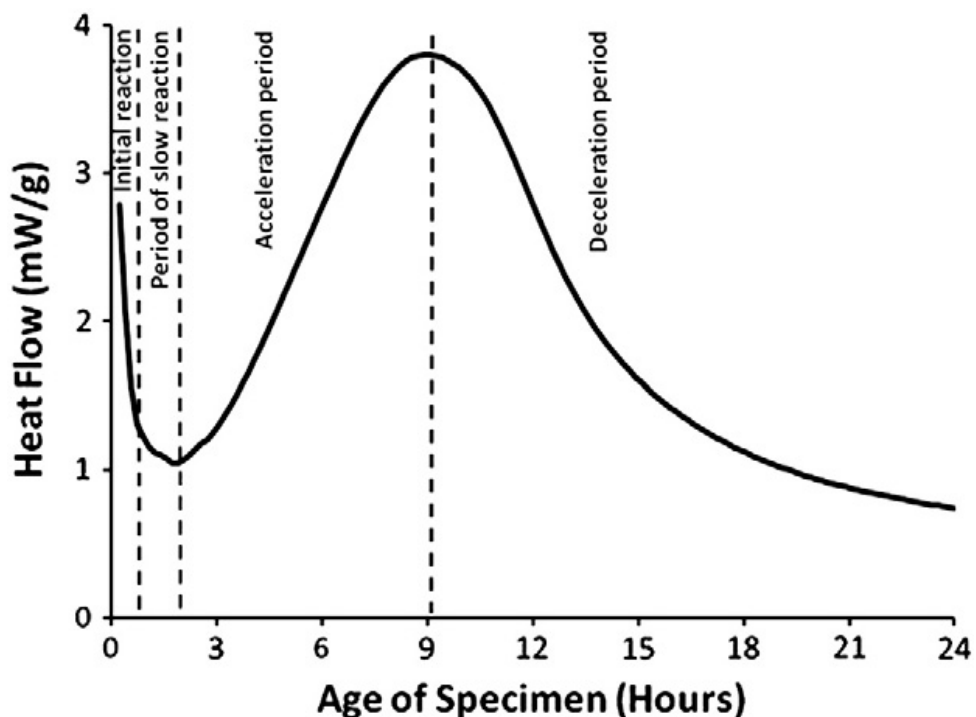
Nedavna istraživanja[7] ukazuju da triklinski C_3S ima značajno različitu mikrostrukturu i kinetiku hidratacije nego nečisti, monoklinski alit. Prašci čistog C_3S -a mnogo su finiji nego praškasti alit pripremljen i mljeven pod istim uvjetima, uglavnom zbog nečistoća, poput magnezija i aluminija, koji potiču rast zrna tijekom hlađenja poslije mljevenja. Dodatno, neki istraživači tvrde da nečistoće u alitu ili drukčija kristalna struktura, mijenjanju gustoću reaktivnih mjesta na površini što utječe na brzinu otapanja. Konačno, postoje dokazi da morfologija rasta C-S-H produkta može biti manje porozna i posljedično otežava transport čestica u C_3S pastama više nego u alitnima[8]. Ovaj zaključak može se povezati s eksperimentalnim opažanjem da hidratacija C_3S -a često znatno uspori pri manjem stupnju hidratacije nego što se to događa pri hidrataciji alita.

2.1 MEHANIZMI HIDRATACIJE C_3S ILI ALITA

Brzine hidratacije (triklinskog) C_3S , alita i čak PC-a su dugo proučavane, te je ustanovljeno/zaključeno da jako variraju na jedan vrlo zamršen i kompliciran način.

Povijesno, ova je činjenica dovela to podjele cjelokupnog procesa hidratacije na četiri ili pet faza/stupnjeva, definiranih karakterističnim trenucima u brzini hidratacije tijekom vremena (sve na temelju eksperimentalnih zapažanja). Za naše svrhe u raspravi o kinetičkim mehanizmima, promatramo četiri perioda brzine hidratacije (mjerena kalorimetrijski, tj. brzinom oslobađanja topline) u ovisnosti o vremenu. Na Slici 1 prikazani su periodi: (1) inicijalna reakcija koja se odvija po dodatku vode, (2) period spore reakcije, (3) period ubrzavanja, (4) period usporavanja. Početak i kraj svakog navedenog perioda je teško jasno definirati, ali ovakvom je podjelom moguće dobiti precizniju sliku o trenutnom poimanju fenomena hidratacije portland cementa.

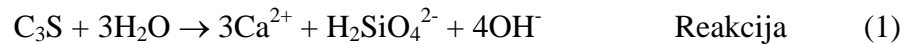
Kroz ovo poglavlje prolazimo kroz nedavna istraživanja na eksperimentalnom i teoretskom polju hidratacije cementa u smislu njezinog mehanizma i razvoja mikrostrukture. Fokus je na napredak ostvaren u prethodnih 10 godina, s povremenim osvrtom na starija istraživanja samo gdje je potrebno.



Slika 1. Brzina hidratacije alita kao funkcija vremena određena izotermnom kalorimetrijom. Ucertana je uobičajena podjela tijekom hidratacije na četiri karakteristična razdoblja/perioda hidratacije

2.1.1 INICIJALNA REAKCIJA

Inicijalni period ili početno razdoblje hidratacije, karakterizirano je brzom reakcijom između C_3S -a i vode, koja započinje kvašenjem i velikim egzotermnim signalom u kalorimetrijskim mjerenjima. Signal se sastoji od topline oslobođene kvašenjem praha cementnog materijala, ali i topline otapanja C_3S -a. Entalpija kongruentnog otapanja C_3S je 138 kJ/mol, prema sljedećoj reakciji:



Kemijskom analizom faza u otopini pružen je čvrst dokaz da se C_3S otapa kongruentno i vrlo brzo u prvim sekundama nakon kvašenja. U razrijeđenim suspenzijama C_3S , primjerice, porast koncentracije silikata u prvih 30 s govori da je brzina otapanja najmanje $10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

Teoretski produkt topljivosti C_3S -a je izračunat da iznosi $K_{sp} \approx 3$ kada se gleda reakcija (1). Ova vrijednost implicira da se C_3S otapa sve dok se ne uspostavi ravnotežna koncentracija silikatnih i kalcijevih iona u otopini od nekoliko stotina mmol/L. Poznato je da se brzina otapanja C_3S usporava vrlo naglo dok je otopina još uvijek nezasićena, i to to 17 redova veličine u odnosu na ionski produkt reakcije (1). Mehanizam ovog ranog usporavanja je predmet diskusije i istraživanja zadnjih godina. Predstavljena su tri mehanistička objašnjenja koja imaju najveće uporište u nedavnim eksperimentalnim i teoretskim istraživanjima.

2.1.1.1 HIPOTEZA METASTABILNE BARIJERE

Stein i suradnici[9,10] smatraju da se usporavanje događa zbog naglog stvaranja tankog kontinuiranog *metastabilnog* sloja kalcijeva silikat hidrata, nazvanog C-S- $H_{(m)}$. Nastali sloj C-S- $H_{(m)}$ efektivno pasivira površinu smanjujući njezino izlaganje vodi ili smanjuje difuziju iona koji se otpuštaju s površine. Pretpostavlja se da ovaj tanki sloj C-S- $H_{(m)}$ uspostavlja ravnotežu s otopinom na kraju inicijalnog perioda.

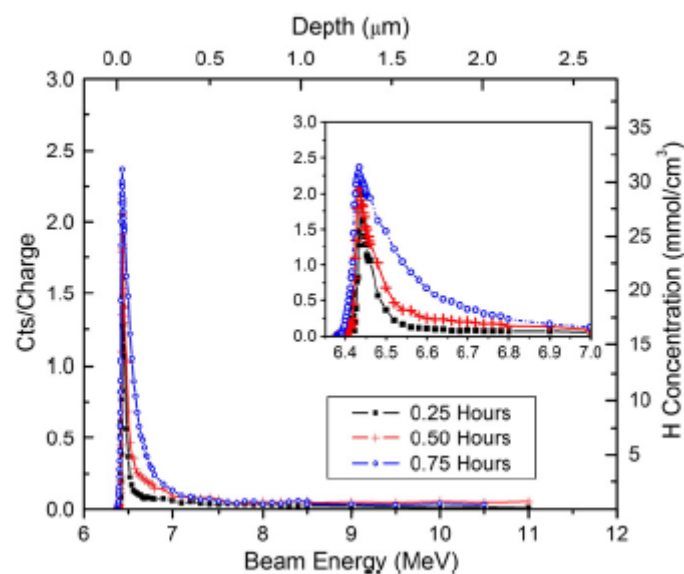
Hipoteza metastabilne barijere implicira da metastabilni hidrat izolira alit od otopine, ali mehanizam kojim inicijalni period završava nije čvrsto dokazan. Činjenica da kraj perioda spore reakcije ima preciznu i ponovljivu točku implicira da mora postojati neki kritični proces tijekom tog perioda. To bi morala biti kemijska reakcija (ili više njih) koje destabiliziraju metastabilnu barijeru. Kalorimetrijskim je mjerenjem utvrđeno da toplinski signal nikada ne

doseže nulu tijekom perioda spore reakcije (eng. *dormant period*).

Bullard[11] je simulirao hipotezu metastabilne barijere za hidrataciju C_3S -a, koristeći stanični kinetički automat (eng. *cellular automaton*) s uparenim reakcijama i difuzijskim modelima koristeći zakon djelovanja masa i detaljnih omjera. Simulacije koje koriste hipotezu metastabilne barijere sadrže pretpostavke o varijabilnosti sastava i pasivirajućeg sloja i stabilnih oblika C-S-H produkta temeljene na direktnim i indirektnim eksperimentalnim dokazima. Simulacije su kvantitativno reproducirale niz eksperimentalnih opažanja na temu sastava otopine, varijabilnosti sastava C-S-H i brzine hidratacije C_3S pri dva različita vodocementna omjera (eng. *water to cement ratio*) i inicijalnim uvjetima otopine.

Jedan problem s hipotezom metastabilne barijere je nepobitni direktni dokaz postojanja takvog sloja. Usprkos tome u posljednjih nekoliko godina ostvaren je napredak po tome pitanju. Analiza nuklearnih reakcija (NRRA) bazirana na 1H (^{15}N , α , γ)[12.13] rezonanciji je upotrebljavana za mjerenje profila dubine vodika, na i unutar površine uzorka, s rezolucijom od nekoliko nm i osjetljivosti na vodik od nekoliko $\mu g/g$.

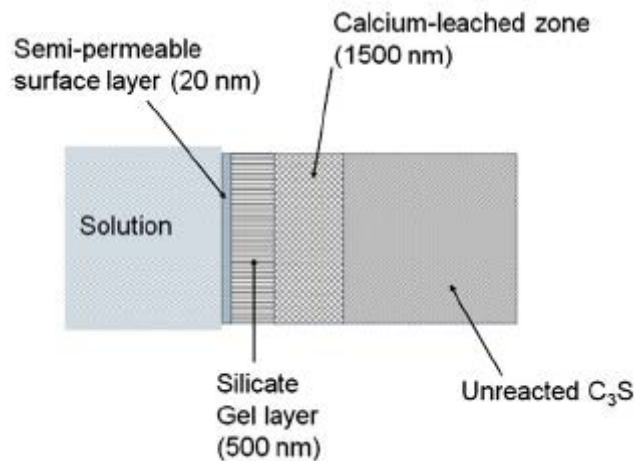
Analizom profila koncentracije tvari po dubini (ispod površine) cementnih faza uronjenih u vodene otopine u različitim vremenskim okvirima, uočena je razlika u profilu vodika tijekom vremena. Neki karakteristični profili hidratiziranog triklinskog C_3S se nalaze na Slici 2.



Slika 2. Profil koncentracije vodika po dubini u sustavu C_3S - H_2O , mjeren NRRA metodom.

Profil je karakteriziran Gausovim maksimumom na površini, dok je ispod površine profil koncentracije sličan profilu karakterističnom za difuziju tvari. Gaussov pik je protumačen kao tanki, ali kontinuirani tanki sloj. Temeljeno na idejama iz literature o koroziji stakla,

cjelokupni profil dubine vodika mjereno NRRA metodom je protumačen kao niz slojeva s različitim kalcij/vodik izmjenama tj. supstitucijama, što je prikazano na Slici 3. Gaussov pik praktički ostaje fiksiran kako vrijeme odmiče (Slika 2.), dok difuzijski profil nastavlja prodirati dublje u čvrstu česticu, dostižući dubinu od 0,4 μm nakon 45 minuta pri 30°C. Ovo povećanje prosječnog prodiranja vodika u dubinu pokazuje da se i tijekom perioda spore reakcije (eng. *dormant period*) događaju reakcije hidratacije.



Slika 3. Shematski prikaz nastanka tankog metastabilnog filma C-S-H_(m), na temelju kalorimetrijskih i NRRA istraživanja hidratacije C₃S.

U zadnje vrijeme proučavane su paste i razrijeđene suspenzije nanočestica C₃S u vodi. Koristeći ²⁹Si NMR, uočeno je da se u ranoj fazi hidratacije stvara kalcij silikatna faza koja sadrži hidratizirane silikatne monomere, rezultat koji se poklapa sa ranijim istraživanjima. Rezultati ukazuju, barem za nanočestice C₃S, da se hidratacija odvija u dvije faze: stvaranje silikat hidratne faze koji se pretvara u C-S-H kada otopina postigne dovoljnu koncentraciju iona kalcija.

Sa sve većim i čvršćim dokazima postojanja hidratne faze u ranoj fazi hidratacije, još uvijek ostaje pitanje da li ta faza uistinu pasivira C₃S kada je u pitanju prijelaz u period spore reakcije. NRRA rezultati su tumačeni tako da nakon doticaja vode i C₃S, na površini C₃S nastaje tanka površina hidrata koji propušta ione kalcija i vodu, ali ne i silikat-anione, iako je ovo samo pretpostavka s obzirom da NRRA ne analizira niti profil koncentracije kalcija niti profil koncentracije silicija (polimerizirane silicijeve kiseline).

Trajanje perioda spore reakcije podudara se s vremenom koje je potrebno da bi se ostvarila kritična vrijednost za NRRA eksperimente. Primjerice, povećanje temperature smanjuje period spore reakcije i povećava brzinu prodiranja vodika ispod površine (Slika 2). Kada je u otopinu dodana saharoza, usporivač hidratacije C₃S, brzina prodiranja je puno

manja. Svi ovi rezultati raznih istraživanja pružaju čvrste dokaze direktne korelacije duljine perioda spore reakcije i stvaranja sloja hidrata. Preostalo pitanje da li razvoj sloja hidrata kontrolira brzinu hidratacije ili brzina hidratacije kontrolira razvoj sloja hidrata.

Ako je hipoteza metastabilne barijere točna, sloj bi trebao pokrivati većinu površina C_3S čestica i biti poprilično gust, ako već blokira difuziju jedne ili više otopljenih tvari. Postoje primjeri nano metalnih oksida, poput glinice, koji mogu pasivirati aluminijske čestice i ograničiti daljnju oksidaciju, ali u takvim primjerima sloj je jako mehanički i termodinamički stabilan, za razliku od metastabilne C-S-H faze.

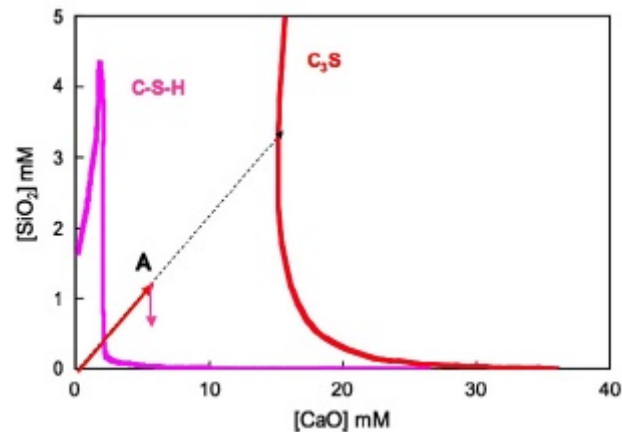
Nastanak kontinuiranog sloja tanke metastabilne $C-S-H_{(m)}$ faze na površini C_3S pokušao se eksperimentalno dokazati metodom mikroskopije atomskih sila na ravnim površinama C_3S u vodi i metodom elektronske mikroskopije visoke rezolucije na pripremljenim (sušenim) uzorcima. Uočeni su dijelovi nekakvog taloga na površini tijekom ranog perioda hidratacije, ali dokaz postojanja kontinuiranog sloja nije pronađen koristeći ove direktne eksperimentalne metode.

2.1.1.2 HIPOTEZA SPOROG OTAPANJA

Hipoteza metastabilne barijere raspravljana u prethodnom odlomku pretpostavlja da je brzina otapanja C_3S u periodu inicijalne reakcije neprekidno velika i u otopinama visoke koncentracije iona kalcij i silikatnih aniona (koncentriranim otopinama). Dio istraživača pretpostavlja da brzina otapanja C_3S opada iz nekog drugog razloga, a ne zbog nastanka pasivirajućeg sloja hidrata. Barret i suradnici[14,15] pretpostavljaju da „površinski hidrosilirani sloj“ stvara na površinama C_3S u kontaktu s vodom i da se otapanje iona iz ovoga sloja odvija mnogo sporije nego što bi se očekivalo za minerale u jako nezasićenim otopinama. Nonat i suradnici[16-20] su usvojili ovu pretpostavku za sporo otapanje C_3S i naknadno razvili alternativno mehanističko objašnjenje za inicijalne reakcije koje se temelji na stabilnom stanju između sporog otapanja C_3S i inicijalno sporog stvaranja C-S-H. Prema navedenim autorima, navodna topljivost površinskog hidrosiliranog C_3S je mnogo manja od one za C_3S , i brzina otapanja naglo opada kada se koncentracija kalcij hidroksida poveća uslijed otapanja.

Kada se u otopini koncentracija poveća do prezasićenja u odnosu na C-S-H, C-S-H naglo nukleira na površinama C_3S i isprva sporo raste, zbog svoje inicijalno male površine. Rast C-S-H uzrokuje opadanje koncentracije silikata u otopini i rast molarnog omjera Ca:Si u otopini. U roku nekoliko minuta, uvjeti ravnoteže su uspostavljeni kada je otopina prezasićena

prema C-S-H, a nezasićena prema C₃S. Slika 4. prikazuje ovakvo ponašanje. Isprekidana strelica na slici ukazuje na putanju koncentracije otopine za kongruentno otapanje, koje se nastavlja do maksimalne prezasićenosti C-S-H (točka A). Nukleacija C-S-H uzrokuje pad koncentracije silikata (podebljana strelica na slici).



Slika 4. Detalj vrlo razrijeđenih otopina u sustavu CaO-SiO₂-H₂O, prema Nonat i sur.[16-20]

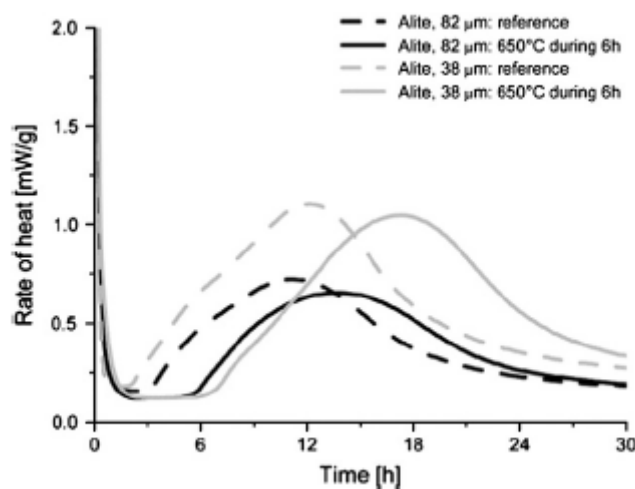
Dokaz koji podupire ovakav model je i u istraživanjima brzine otapanja C₃S u miješanim suspenzijama. Porast koncentracija kalcija i silicija u otopini je kontinuirano praćen u vrlo rijetkim suspenzijama C₃S, toliko rijetkim (w/s = 50000) da teoretski otopina nikada ne bi trebala postati prezasićena prema C-S-H. Bez komplikacija uzrokovanih nukleacijom i rastom C-S-H, kongruentno otapanje je uzrokovalo da koncentracije Ca i Si porastu do omjera 3:1. Na ovaj način određene, početne brzine otapanja C₃S iznose otprilike 10 μmol m⁻² s⁻¹, a ionski produkt tijekom ravnoteže iznosi log IAP = -17 kada se gleda reakcija (1), gotovo manji za 17 redova veličine nego produkt topljivosti izračunat iz slobodne Gibbsove energije navedene reakcije.

Uspoređujući s drugim slučajevima, brzine otapanja mnogih prirodnih minerala u vodenim otopinama ne prate standardne trendove ponašanja s obzirom na stanje zasićenosti otopine. Ukratko, različiti mehanizmi otapanja kontroliraju brzinu na temelju stanja zasićenosti otopine. Daleko od ravnoteže, velike brzine otapanja su omogućene stvaranjem jamica na defektnim položajima na površini čestica, dok bliže ravnoteži, ali još uvijek nezasićeno, pokretačka sila je nedovoljna da se stvore jamice i otapanje se odvija mnogo sporijim mehanizmom.

Ovaj pristup za slabo topljive minerale je primijenjen za alit. Mnoga eksperimentalna opažanja ukazuju da na brzine otapanja C₃S i alita utječe početna koncentracija otopine. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije (SEM) površine samljevenog alita hidratiznog u

otopinama različite zasićenosti, dodatno su potvrdili veliki utjecaj početnog stanja zasićenosti otopine. Uzorci hidratizirani u deioniziranoj vodi pokazali su znatnu površinsku koroziju u obliku malih površinskih rupa (promjera nekoliko stotina nanometara), dok uzorci hidratizirani u zasićenoj otopini vapna su imali glađu planarnu površinu. Druge studije izvršene na alitu ili cementnim pastama su također potvrdile prisutnost rupica u ranoj fazi hidratacije. Ovaj mehanizam stvaranja ili zatvaranja rupica, ovisno o pokretačkoj sili, ukazuje da je otapanje proces koji kontrolira brzinu i pruža zadovoljavajući temelj teoriji o malim brzinama otapanja alita s nezasićenosti na kraju perioda inicijalne reakcije.

Hipoteza sporog otapanja kao početak perioda spore reakcije je poduprta uočenim ulogama kristalografskih defekata u ranoj fazi hidratacije cementnog materijala. Maycock i suradnici[21], kao i Odler i Shuppstuhl[22] istraživali su efekt usporavanja u reakcijama alita i otkrili da što je jače usporavanje, biti će više kristalnih defekata, što rezultira u manjim indukcijskim periodima. Fierens i Verhaegen[23] su hladili C_3S različitim brzinama od $1600^{\circ}C$ do $1300^{\circ}C$ prije usporavanja, i slično su otkrili korelaciju trajanja indukcijskog perioda i trajanja toplinskog tretmana. Juilland i suradnici[24] su izveli proces sporog hlađenja grijanog alita s uskom raspodjelom veličine čestica, pokušavajući smanjiti gustoću defekata. Polimorfna promjena, iz monoklinskog M3 u triklinski T1, se dogodila bez prevelike promjene u raspodjeli veličine čestica. Izotermna kalorimetrija sporo hlađenih uzoraka pokazuje postajanje vrlo dugog indukcijskog perioda za tretirane uzorke (Slika 5.) podupirući hipotezu da površinski defekti kontroliraju brzinu otapanja i posljedično utječu na trajanje indukcijskog perioda.



Slika 6. Rezultati kalorimetrijskog mjerenja hidratacije uzorka alita u ovisnosti o veličini čestica i naknadnoj toplinskoj obradi kojom se smanjila koncentracija defekata u strukturi.

Problem s hipotezom sporog otapanja je u povezivanju brzina otapanja sa uočenom vremenskom ovisnošću koncentracije silikata u prvim minutama hidratacije. Većina eksperimenata daje oštar vrh na krivulji koncentracije silikata u prvim minutama nakon kvašenja, koji gotovo jednako tako oštro opada, a kasnije tijekom duljeg razdoblja koncentracija polagano opada tijekom perioda spore reakcije. Prije oštrog maksimuma, porast koncentracije silikata može se tumačiti kao otapanje C_3S . Naglo opadanje se tumači kao smanjivanje broja dostupnih površina s obzirom na nastajanje C-S-H. Unutar 20 minuta, koncentracija silikata opada na gotovo pola početne vrijednosti i nastavlja polagano padati slijedećih 20 minuta. Stoga, trebalo bi očekivati da će brzina otapanja C_3S nakon 20 minuta biti usporediva s brzinama na lijevoj strani maksimuma iste koncentracije silikata u eksperimentima gdje je koncentracija kalcija fiksirana na 11 mmol/L, jer u oba slučaja otopina ima praktički isti sastav, i samim time istu pokretačku silu za otapanje. Ipak, takve velike brzine otapanja C_3S nisu eksperimentalno uočene nakon prvog naglog opadanja u koncentraciji silikata sve dok ne započne period ubrzanja. Jedno od mogućih objašnjenja je da površine C_3S na desnoj strani od silikatnog maksimuma su značajno prekrivene C-S-H, tako da gledajući otapanje po jediničnoj površini možda i je jednaka, ali zbog ukupne manje dostupnosti površina, ukupna brzina je manja.

2.1.2 PERIOD UBRZANJA

U ne tretiranim C_3S i alitnim sustavima, tijekom razdoblja spore reakcije, brzina hidratacije je minimalna. Razdoblje odgode (također indukcijsko razdoblje) traje nakon razdoblja inicijalne reakcije sve do početka razdoblja ubrzanog rasta produkata hidratacije. Pravi indukcijski period čini se da postoji kao izraženi korak samo kada su dodani kemijski usporivači ili kada su materijali tretirani. Nadalje, čini se da je odgoda posljedica spore reakcije sve do kritične točke kada procesi nukleacije i rasta dovode do značajnog ubrzanja hidratacije.

Kroz period nukleacije i rasta (N + R) hidratacije C_3S i alita, brzina hidratacije, izražena kao vremenska derivacija stupnja hidratacije, da/dt , raste kao a , kada je $2/3 < r < 1$, gdje je r promjer čestica cementa [2]. Analogijom autokatalitičkih reakcija, slijedi da brzina hidratacije ovisi o količini nekog produkta hidratacije, vjerojatno C-S-H. Podupirući ovu pretpostavku veliki i rastući broj dokaza (eksperimentalnih i modelnih) upućuje da je korak koji kontrolira brzinu hidratacije tijekom ovoga perioda povezan s heterogenom nukleacijom i rastom C-S-H

na alitu i možda na drugim površinama minerala. Dokaz za ovo proizlazi iz promatranja pretražnom mikroskopijom, mikroskopijom atomskih sila i ostalih metoda, da C-S-H primarno nastaje na površinama C₃S ili alita. Nadalje, Zajac[25] je NMR spektroskopijom odredio da je brzina hidratacije C₃S proporcionalna površini C-S-H. Ako je rast C-S-H taj koji kontrolira brzinu, tada je za očekivati da je brzina hidratacije proporcionalna s brojem aktivnih područja za rast C-S-H.

2.1.2.1 VRIJEME NUKLEACIJE C-S-H

Ranija istraživanja, kao što je već istaknuto, su zaključila da nukleacija stabilnog C-S-H počinje nakon stvaranja metastabilnog hidratnog sloja na alitnim površinama i da se rast stabilnog istaloženog C-S-H događa konverzijom metastabilnog sloja, bilo direktno ili kroz otopinu. Eksperimentalna istraživanja i rezultati modeliranja u posljednjih desetak godina, su bacili sumnju na nužnost ovakvoga zaključka, te se nukleacija i rast C-S-H može dogoditi u ranim fazama i ne zahtijeva postojanje prvotnog oblika hidratne faze.

Direktno opažanje prve nukleacije C-S-H u C₃S ili alitnim sustavima su teška. Zaključci nedavnih istraživanja su uglavnom temeljeni na modelima dobivenima iz eksperimentalnih rezultata. Primjerice, Garrault i Nonat[8] su koristili hipotezu sporog otapanja i tumačili pad koncentracije silikata u početnim sekundama ili minutama hidratacije kao rezultat nukleacije C-S-H, prethodeći ravnoteži koja će se uspostaviti između otapanja C₃S i rasta C-S-H. Primjena Avramijevog modela na rezultate izotermne kalorimetrije i QENS (eng. Quasi Elastic Neutron Scattering) mjerenja zahtjeva pretpostavku trajanja indukcijuskog perioda od najmanje 1 sat prije bilo kakve nukleacije C-S-H. Thomas je modificirao Avramijev model nukleacije i rasta, uzevši u obzir samo nukleaciju i rast na graničnim površinama (Boundary NR)[26]. Primjenom Thomasovog modela na podacima izotermne kalorimetrije, od strane Schererera i suradnika[27.28], uz podatke o kemijskom skupljanju, ukazuje da se inicijalna nukleacija C-S-H događa blizu vremena miješanja.

Bullard[29.30] je koristeći stanični kinetički automat za simulaciju mikrostrukturnog rasta i kemije otopine tijekom hidratacije C₃S uz hipotezu nastanka metastabilne barijere ili hipotezu sporog otapanja za inicijalnu reakciju i period odgode, ustanovio da se heterogena nukleacija C-S-H na površinama čestica C₃S može pripisati eksperimentalnim opažanjima promjena sastava otopine i stupnja hidratacije. Simulacije su razlikovale heterogenu nukleaciju i rast C-S-H, tvrdeći da se nukleacija događa naglo, u poprilično kratkom vremenskom periodu nakon samo nekoliko minuta, ili na kraju perioda inicijalne reakcije (ako

govorimo o hipotezi sporog otapanja) ili na početku N + R perioda (ako govorimo o hipotezi metastabilne barijere). Uski vremenski prozor nukleacije C-S-H javlja se u obje simulacije jer nukleacija troši kalcijeve, a pogotovo silikatne čestice u otopini, snižavajući indeks zasićenosti C-S-H dovoljno da termodinamička pokretačka sila za rast postojećih istaloženih čestica postane manja nego energetska barijera nukleacije.

Važnost (stabilne) nukleacije C-S-H kao kontrolirajući faktor u ranoj fazi hidratacije C_3S je naglašena eksperimentima napravljenima od strane Thomasa i suradnika[31], u kojima je C_3S pasta dodana reaktivna forma C-S-H za vrijeme miješanja. U takvim eksperimentima, induksijski period ne postoji i hidratacija je uznapredovala do N + R perioda.

2.1.2.2 MEHANIZAM RASTA C-S-H I MORFOLOGIJA

Gotovo je utvrđena činjenica da rast C-S-H kontrolira kinetiku hidratacije od perioda odgode do neke točke nakon maksimalne brzine. Mehanizam rasta trebao bi biti povezan s uočenim razvojem strukture C-S-H kao posljedica agregacije nanočestica ili velikih, ali defektnih silikatnih slojeva. Gartner[32] je predložio mehanizam rasta razgranatih slojeva u slaganju s utvrđenom kinetikom hidratacije. Mehanizam uključuje slaganje silikatnih tetraedara i uklapanje iona kalcija i hidroksid aniona u prostore između slojeva koji potom tvore strukturu sličnu tobermoritu ili jenitu.

Svaki nastali nukleus raste na ovakav način, i kako rastu, slojevi tvore organizirana složena područja kristalinične strukture duljine otprilike 5nm. Kako slojevi rastu u 2D, vjerojatnost nastanka većih defekata raste kako se povećavaju mjesta rasta. Naprezanja u rešetci mogu uzrokovati savijanje slojeva i međusobno udaljavanje. Ovaj mehanizam je podudaran sa kinetikom, i konceptom da su nanozrna C-S-H zapravo područja povezanih, ali defektnih kalcij silikatnih slojeva, te bi mogao objasniti jake kohezivne sile C-S-H.

Alternativna teorija rasta C-S-H se temelji na agregaciji nanočestica C-S-H koje tvore fraktalnu strukturu. U ovome slučaju, čvrste čestice C-S-H rastu do karakteristične veličine, kada prestaju rasti i ostaju neko vrijeme stabilne. Međutim, postojeće nanočestice C-S-H mogu ili stimulirati heterogenu nukleaciju novih čestica na svojoj površini ili agregaciju prethodno istaloženih C-S-H čestica iz otopine. Problem ove ideje je potrebna jaka pokretačka sila (npr. prezasićenost otopine), za heterogenu nukleaciju na postojećim površinama i homogenu nukleaciju nanočestica iz otopine, jača od rasta postojećih čestica. Kemijski modeli

i eksperimentalna opažanja ukazuju da je prezasićenost dovoljna samo u prvim minutama hidratacije za nukleaciju C-S-H, jedino ako stvaranje C-S-H nije kontrolirano nukleacijom stabilnog, umjesto metastabilnog C-S-H, tada se nukleacija događa poprilično rano.

Što uzrokuje početak N + R perioda?

Gartner i suradnici[4] su predložili četiri mehanizma za početak primjetnog ubrzanja brzine hidratacije nakon perioda odgode, što je prikazano na Tablici 1. Svaka hipoteza ima temelje u literaturi, kao i eksperimentalni rezultati koji idu u prilog svima. Ovo pitanje je još uvijek kontroverzno, no vjerojatno će se riješiti daljnjim napredkom tehnologije.

Valja naglasiti da N + R modeli pretpostavljaju da i brzina rasta područja produkata u bilo kojem linearnom smjeru je konstantna s vremenom, kao i brzine nukleacije novih područja. Stoga ti modeli impliciraju da promjene u ukupnoj brzini hidratacije s vremenom nastaju samo zbog promjene veličine područja interakcije produkata i otopine. Ova pretpostavka također zahtjeva da je pokretačka sila za nukleaciju i rast vremenski konstantna, barem za vrijeme glavnog hidratacijskog maksimuma. Nadalje implicira da je brzina otapanja C_3S kontrolirana brzinom nukleacije i rasta, a ne obratno. I hipoteza metastabilne barijere i hipoteza sporog otapanja mogu objasniti ovisnost brzina otapanja o nukleaciji i rastu C-S-H. Hipoteza metastabilne barijere predlaže da metastabilni sloj oko čestica C_3S ima veću topljivost nego stabilni C-S-H i kontrolira koncentracije kalcij i silikatnih iona u otopini. Kako se taloži stabilni hidratacijski produkt, metastabilni se kontinuirano otapa iz vanjskih slojeva i tako otpušta ione u otopinu, dok se istodobno obnavlja iznutra, sve dok sve površine čestica nisu prekrivene hidratacijskim produktom (nakon najveće brzine). Prema hipotezi sporog otapanja, period odgode je uzrokovan malim brzinama otapanja kada sastav otopine nije dovoljno nezasićen C_3S -om. Tijekom akceleracijskog perioda i C-S-H i CH su prisutni i njihov sve brži rast kontinuirano troši ione iz otopine koji se potom ponovno stvaranju otapanjem C_3S .

Kao što je prethodno opisano, veliki broj eksperimentalnih dokaza ukazuje da nekakva forma C-S-H postoji prije kraja perioda spore reakcije, vjerojatno nastala blizu početka tog perioda. Stoga je teško utvrditi kako nukleacija C-S-H, sama po sebi, može izazvati akceleracijski period. Važno je napomenuti da ^{29}Si NMR detektira dimerne silikate samo na kraju perioda spore reakcije.

Tablica 1. Mogući uzroci početka perioda nukleacije i rasta, prema[4]

| Hipoteza/mehanizam | Kratki opis |
|-----------------------------|---|
| Nukleacija i rast C-S-H | Nukleacija i rast stabilnog C-S-H se događa na kraju perioda spore reakcije i kontrolira brzinu tokom akceleracijskog perioda, jer metastabilni zaštitni sloj hidrata postaje kemijski nestabilan i izlaže visoko topljivi C ₃ S |
| Rast stabilnog C-S-H | Nukleusi stabilnog C-S-H su već stvoreni tokom inicijalne reakcije, rastu eksponencijalnom brzinom, rast C-S-H kontrolira brzinu, nema metastabilne barijere |
| Puknuće inicijalne barijere | Metastabilni C-S-H sloj je polupropusan. Otopina unutar sloja je blizu zasićenja C ₃ S-om, Osmotski tlak izaziva puknuće |
| Nukleacija portlandita (CH) | Nukleacija i rast portlandita kontrolira brzinu (i time indirektno i brzinu rasta C-S-H) |

Iako ova tehnika nije osjetljiva na male količine, dimerizacija silikata ukazuje na moguću promjenu strukture C-S-H na kraju perioda spore reakcije. Stoga, gledajući da kontinuirana nukleacija i rast C-S-H sama po sebi uzrokuje prijelaz iz razdoblja spore reakcije u razdoblje nukleacije i rasta treba preispitati, zato da se ustanovi da li promjena u strukturi postojećih C-S-H dodatno ubrzava rast ili je rast uzrokovan samo porastom površine produkta.

Od četiri predložena mehanizma u Tablici 1. mehaničko pucanje površinske barijere u dobrom je slaganju s podacima NRRA opisano u odlomku 2.1.1.1. Ako je granični sloj propustan za Ca²⁺ i vodu, ali ne za silikat anione, tada se nakupljanjem gela bogatog silikatima, manje gustoće od gustoće C₃S, stvara mehaničko naprezanje. Ovom teorijom, kritični volumen gela je dostignut kada barijera puca, dopuštajući silikatima da reagiraju s otopinom bogatom kalcijem i omogućavajući N + R period. Ako je uistinu zaštitni površinski sloj puknuo uslijed naprezanja stvorenog od silika gela, tada kritični volumen još uvijek nije definiran. Unatoč tome, kritični volumen bi trebao ovisiti o kemijsko-fizikalnim svojstvima površinskog sloja i substrata, i prema tome neovisan o w/s omjeru paste.

Posljednji predloženi mehanizam za kraj induksijskog perioda, odgođena nukleacija i taloženje CH, je predložen od strane Younga i suradnika[33]. Ova teorija ne uključuje barijerni sloj, nego se temelji na opažanju da je tijekom induksijskog perioda otopina prezasićena s CH i nakon induksijskog perioda koncentracije Ca^{2+} iona naglo padaju.

Od 1989. godine, hipoteza nukleacije CH postaje sve manje popularna u znanstvenim krugovima. Primjerice, dodavanjem malih čestica CH C_3S pasti, nije dalo efekt ubrzanja i čak bi moglo imati usporavajući efekt. Slično tome, hidratacija C_3S u otopini vapna je usporenija za razliku od hidratacije u čistoj vodi. Kada su razrijeđene otopine C_3S hidratizirane u vodenim otopinama u kojima je koncentracija kalcija nešto ispod točke zasićenja CH, trend kinetike hidratacije je kao onaj na Slici 1. unatoč činjenici da portlandit nije mogao nukleirati u suspenzijama.

Nedavna eksperimentalna istraživanja i modeli pokušavaju povezati hipotezu nukleacije CH s kontradiktornim rezultatima. Ukoliko je uzrok spore hidratacije C_3S tijekom perioda odgode fenomena u hipotezi sporog otapanja, umjesto hipoteze metastabilne barijere, tada su veće koncentracije kalcij i hidroksilnih iona uzrokovana zrnima CH ili upotrebom otopine vapna. Ovo će usporiti brzinu otapanja C_3S i posljedično produljiti vrijeme odgode. Međutim, ako se može postići velika početna prezasićenost portlanditom, tada se nukleacija portlandita i nukleacija i rast C-S-H mogu dogoditi bez prevelike količine otopljenog C_3S .

Gartner i suradnici[4] naveli su prije gotovo deset godina, da četiri hipoteze u tablici 1 „nisu uspješno koegzistirale“ u literaturi, iščekujući preciznije eksperimente. Narednih godina eksperimentalna istraživanja i napredak u modeliranju omogućili su detaljniji uvid u analizu fenomena koji se događaju u periodima spore reakcije i akceleracije, ali nažalost niti taj napredak nije još uvijek dovoljan da bi se mehanizam jasno i precizno definirao.

2.1.3 PERIOD USPORAVANJA/DEAKCELERACIJE

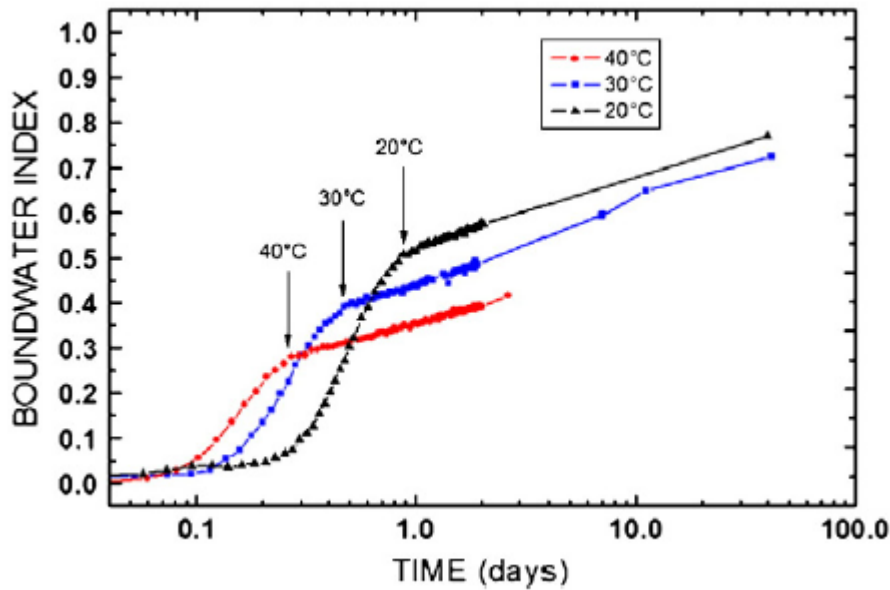
Period usporavanja nakon najveće brzine hidratacije (Slika 1.) je bitan u tehnologiji cementa zbog razvoja mehaničkih svojstava, međutim ne postoji mnogo studija koje proučavaju ovaj period. Opće je prihvaćeno da je u kasnijim fazama brzina hidratacije kontrolirana difuzijom, ali postoje još neki faktori koji bi mogli biti važni:

1. Potrošnja malih čestica, ostaju samo velike za reagirati
2. Nedostatak prostora
3. Nedostatak vode

Treći faktor se pokazao bitnim u praksi. Ukupni volumen produkata hidratacije je manji od ukupnog volumena reagirajućeg cementa i vode (manji za 5 – 10%). Ovo smanjenje u volumenu, poznato kao kemijsko ili le Chatelierovo skupljanje, dovodi do nastanka poroznosti, čije su pore „prazne“ (ispunjene zrakom i vodenom parom). Nakon stvrdnjavanja i smanjenja unutarnje relativnoj vlažnosti dolazi do smanjenja brzine hidratacije.

Utjecaj veličine čestica nije samo bitan tijekom glavnog hidratacijskog maksimuma, već i nakon njega. U tipičnom cementu, veličina početnih čestica varira od oko 50 – 60 μm sve do onih manjih od 1 μm . Čestice manje od 3 μm su potrošene nakon 7 sati, a do 7 μm nakon 24 sata. Knudsen[34] je ukazivao 1980. da istovremena hidratacija čestica različitih veličina ometa mehanizam koji kontrolira brzinu hidratacije, ali njegova je pretpostavka vjerojatno točna samo u kasnijim fazama, jer u fazama nukleacije i nesmetanog rasta C-S-H ovisi samo ukupnoj površini, stoga su neovisne o veličini čestica. Neovisno o tome, Costoya i Bishnoi i Scrivener[7,35] su prihvatili praksu izučavanja alita podijeljenog u razrede na temelju veličine čestica.

Vremenska ovisnost dosegaja reakcije ponekad ima izražen prijelaz, prikazano na grafu ovisnosti indeksa vezane vode dobivenog QENS mjerenjima na slici 6. Kada se promatra ovaj prijelaz, često se pretpostavlja da označava početak difuzije. U prilog ovoj pretpostavci je slaganje kvantitativnog indeksa vezane vode o vremenu koji često prelazi u parabolnu ovisnost o vremenu. S druge pak strane, prijelaz nije uvijek očit kao na slici 6, čak i u QENS mjerenjima. Prijelaz nije naglašen kao na slici 6 kada se promatraju tri populacije vezane vode kada se računa indeks vezane vode. Prijelaz je još manje očigledan kada se radi o kumulativnim podacima. Zapravo, podaci neutronskog raspršenja se poklapaju s kalorimetrijskima sve do nakon glavnog maksimuma, gdje se onda razdvajaju. Jedan od razloga zašto, mogao bi biti jer kalorimetrija prati egzotermno otapanje C3S, dok neutronske raspršenje prati mikrostrukturalne značajke hidratacijskih produkata (stanja vode) kao mjerilo tijeka reakcije. Ova razlika u tome kako se mjere promjene (napredovanje hidratacije), može značiti da prijelaz mjeren QENS-om može značiti promjenu u mikrostrukturi hidrata prije nego promjena brzine reakcije. Važno je napomenuti da prijelaz *nije isti onaj* prijelaz maksimum u brzini hidratacije da/dt . da/dt maksimum predstavlja točku infleksije na kumulativnoj krivulji, gdje ne postoji indikacija u mehanizmu koji kontrolira brzinu.



Slika 6. Rezultati QENS određivanja indeksa vezane vode tijekom hidratacije C_3S pri temperaturama od 20, 30 i 40 °C [36].

Iz ovih i ostalih dokaza, čini se manje vjerojatnim da prijelaz u kontrolu procesa difuzijom ima utjecaja na period deakceleracije odmah nakon glavnog maksimuma, iako difuzija može postati mehanizam koji kontrolira brzinu u kasnijim fazama.

Prijelaz odnosno trenutak kada difuzija postaje mehanizam koji kontrolira brzinu, ako se uopće i pojavi, vjerojatno nastupa nakon perioda početnog opadanja i kada brzina generacije topline dosegnu gotovo nulu. Takav prijelaz kontrole brzine bi se dogodio zbog stvaranja debelog sloja produkata koji usporavaju transport reaktanata. Zbog toga što je ovo mikrostrukturalni efekt, korisno je sagledati ukupni razvoj mikro- i nanostrukture kako bismo dobili zaključke. Allen i suradnici[37-39] su koristeći SANS pokazali fraktale površina povezanih s depozicijom nano C-S-H na hidratirajuće čestice, dok su Mori i suradnici[40] uvidjeli postepenu promjenu fraktalnih dimenzija C-S-H gela od površinskih do volumnih, što povezuju s podebljanjem sloja hidratiziranih produkata oko zrna C_3S . Dodatno, promatranjem mikrostrukture pretražnom elektronskom ili pretražno-transmisijskom elektronskom mikroskopijom često se pokazuju ili rupe ili područja produkata niže gustoće u blizini reagirajućih zrna, dok se produkti hidratacije skupljaju dalje od zrna. Ovakve mikrostrukturalne značajke impliciraju da ne mora uvijek postojati značajna barijera za transport kemijskih vrsta do i od zrna. Drugi indirektni dokaz za pobijanje teorije o kontroli procesa samo difuzijom se može naći u radu Petersona i Juengera[41], koji su koristili QENS da bi proučavali hidrataciju C_3S u vodi i otopini $CaCl_2$ ili saharoze. Analizirali su kumulativni

tijek reakcije (karakteriziran indeksom vezane vode) i utočnili krivulje empirijskim modelom u sklopu Avrami modela, koji je podijelio kinetiku hidratacije u tri faze: (1) indukcijski period u ranim stadijima, (2) nukleacijski i period rasta u sredini vremena, (3) difuzijsko kontrolirani period u kasnijim vremenima. U ovome slučaju kasniji period je sezao do svega 48 sati nakon miješanja, što je još uvijek relativno rano u hidrataciji cementa. Njihovo utočnjavanje ukazuje da difuzijski koeficijent C-S-H mora ovisiti o još nekom čimbenku, osim o tome dali se u eksperimentu koristio triklinski ili monoklinski C_3S .

2.2 C_3A , ALUMINATNA FAZA I PORTLAND CEMENTI

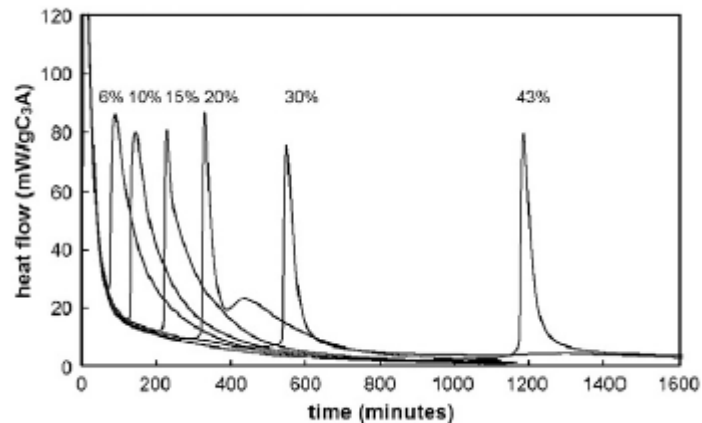
U portland cementima, koji je baza za gotovo 99% cementa koji se danas koristi, faza koja osim alita najviše utječe na kinetiku hidratacije je C_3A . Reakcija C_3A bez prisutnosti kalcij sulfata je vrlo brza. Za razliku od alita, nema perioda spore reakcije i stvrdnjavanje započinje gotovo trenutno. Prvi stvoreni hidrati su slabo kristalizirani aluminij hidroksid ili AFm faze ($(Al_2O_3-Fe_2O_3\text{-mono})$) generalno imaju formulu $[Ca_2(Al, Fe)(OH)_6] \cdot XH_2O$, gdje je X formulsku jedinku aniona, ili pola jedinice dvostruko nabijenog aniona[42], generalno opisane kao C_2AH_8 i C_4AH_{13} , iako se vjerojatno pojavljuju i kao čvrste otopine. S vremenom, metastabilne faze se transformiraju u stabilni produkt – hidrogarnet – C_3AH_6 . Ova transformacija počinje u roku 25 minuta na sobnoj temperaturi i brzina prijelaza se povećava s temperaturom.

Ovo brzo stvrdnjavanje je nepoželjno u cementu, gdje ipak treba postojati određeni vremenski prozor u kojem se s cementom može raditi, kako bi se odgovarajuće ugradio/primijenio. Zbog ovog razloga, dodaje se topljivi kalcij sulfat za kontrolu reakcija aluminatnih faza.

Dodani kalcij sulfat je obično u obliku gipsa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), ali i anhidrit ($CaSO_4$), kao najčešći oblik prirodnog izvora u gipsu. Hemihidratna forma ($CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$) može biti prisutna zbog djelomične dehidratacije gipsa tijekom mljevenja.

Uz dostupan izvor kalcij sulfata, tijekom reakcije C_3A se drastično mijenja, kao što je prikazano na slici 7. Postoji inicijalni period burne reakcije, nakon kojega brzina naglo opada u roku nekoliko minuta. Tijekom inicijalne reakcije, etringit ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$) je glavni produkt nastao hidratacijom. Nakon inicijalnog perioda burne reakcije slijedi slabi temperaturni signal, čije trajanje ovisi o količini kalcij sulfata u sustavu. Kada se potroši sav kalcij sulfat, brzina reakcije ponovno naglo ubrzava, s kalcij monosulfoaluminatom kao

glavnim produktom.



Slika 7. Toplinska krivulja za vrijeme hidratacije C_3A u otopinama zasićenim portlanditom, uz postepeno povećanje količine gipsa

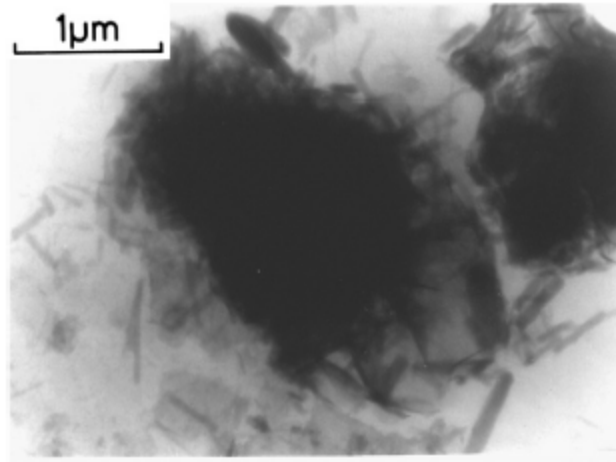
U cementima, period spore reakcije C_3A trebao bi biti dugo nakon najveće brzine alita, kako bi stvrdnjavanje bilo pravilno. Glavno pitanje oko mehanizma hidratacije C_3A u prisustvu kalcij sulfata je razlog zašto dolazi do naglog usporavanja inicijalne reakcije. Postoje tri moguća objašnjenja:

1. Produkt etringit usporava reakciju stvarajući difuzijsku barijeru na površinama C_3A
2. Neke druge faze, poput AFm, usporavaju reakciju na isti način
3. Reakcija je usporena direktno s adsorpcijom otopljenih ionskih vrsta kalcij sulfata

Veliki dio stručne literature, koja prati ranije faze istraživanja, pripisuje opadanje brzine stvaranju i zgušnjavanju barijere kristala etringita. Međutim, kako su istaknuli Scrivener i Pratt[43], morfologija etringita kao šesterokutni štapići ne čini lako moguće stvaranje barijere za prijenos iona. Direktnim promatranjem rane reakcije C_3A sa kalcijevim sulfatom pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa ustanovljeni su raspršeni štapićasti kristali etringita u otopini. (Slika 8). Kada se uzorci suše za analizu SEM-om, štapići se raspadnu na površini, ali i tada je područje s štapićina vrlo propusno.

Scrivener i Pratt[43] ranije su otkrili neorganizirani sloj koji se nalazi direktno na površini reagirajućeg zrna C_3A : zaključili su da bi ovaj, nalik gelu, sloj mogao biti odgovoran za usporavanje reakcije. Međutim studija Minarda i suradnika[44] ukazuje da je ovaj produkt vrsta AFm faze, koji se također stvara kada C_3A hidratizira bez kalcij sulfata (kada nema usporavanja otapanja C_3A). Nadalje, otkrili su da je bilo više nastalog AFm produkta kada je

C_3A hidratiziran s gipsom, za razliku od hidratacije s hemihidratom, gdje nastaje malo AFm faze. Usporavanje reakcije je bilo izraženije s hemihidratom nego s gipsom.



Slika 8. Mikrografija zrna C_3A nakon 10 min hidratacije u prisutnosti kalcijeva sulfata.

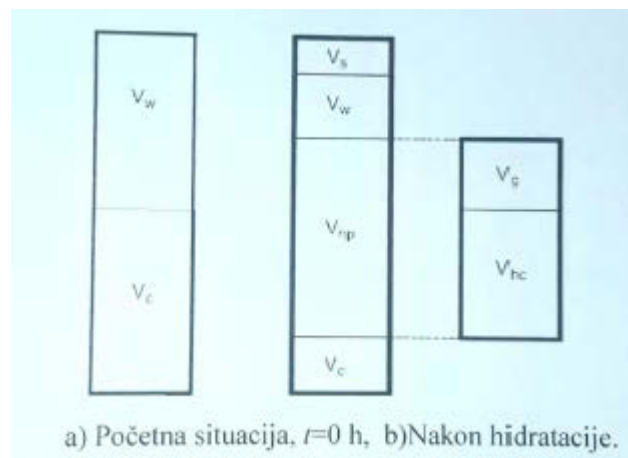
Procesom eliminacije, prve dvije mogućnosti su odbačene – Minard i suradnici[44], pripisali su rano usporavanje reakcije C_3A , adsorpciji sulfatnih iona na površini C_3A . Ovo bi moglo objasniti zašto reakcija naglije usporava s brže topljivim hemihidratom, nego s sporije topljivim gipsom.

Trajanje perioda spore reakcije u sustavima C_3A + sulfati, približno se povećava s kvadratom početnog omjera sulfat/aluminat u sustavu. Minard i suradnici[44] su pokazali da trajanje perioda varira ugrubo linearno s količinom kalcij sulfata, ali je izražen i utjecaj raspodjele veličine čestica. Linearan odnos ukazuje da se nastanak etringita i potrošnja sulfata tijekom ovoga perioda događa konstantnom brzinom kontroliranom otapanjem C_3A . Linearna ovisnost također bi dodatno podupirala zaključak da je smanjenje u brzini uzrokovano promjenom brzine otapanja, a ne zbog stvaranja barijernog sloja.

2.2 KEMIJSKO SKUPLJANJE

Volumne promjene u ranoj fazi dozrijevanja cementnog materijala uzimaju se u obzir kao glavni mehanizam koji vodi do ranog pucanja, a za posljedicu ima gubitak čvrstoće u betonskim konstrukcijama. Hidratacija cementa egzotermni je proces, a znatna se toplina razvija u samom početku što ubrzava vezanje i očvršćivanje. Tijekom ovih procesa dolazi do promjene volumena vezujuće cementne mase, što može rezultirati stezanjem ili širenjem materijala. Do volumnih promjena dolazi prvenstveno iz razloga što su

volumeni reaktanata i produkata koji nastaju tijekom hidratacije različiti. Powers i Brownyard[45]su bili prvi koji su sustavno istraživali reakcije između vode i cementa, te formiranje cementne paste. Kasnih 1940-ih predstavili su model kojim se povezuje količina preostalog cementa, slobodne vode, volumen produkata hidratacije i kemijsko skupljanje. Razlikuju se tri faze unutar cementne paste: kapilarna voda, neizreagirani cement i cementni gel. Cementni gel sastoji se od hidratiziranog cementa i gelske vode, a hidratizirani cement se sastoji od reagiranog cementa i kemijski vezane vode. Sve nabrojane komponente utječu, svojim specifičnim volumenom i gustoćom, na ukupnu promjenu volumena



Slika 9. Shematski prikaz tijeka hidratacije, odnosno pripadnih promjena volumena cementa, V_c , i vode, V_w , (reaktanata), te produkata hidratacije, V_{hp} , i rezultatno smanjenje volumena, V_s . Volumen produkata hidratacije sastoji se od volumena gelske poroznosti, V_g , i volumena hidratnih faza, V_{hc} .

Općenito, kada govorimo o skupljanju materijala, razlikujemo autogeno skupljanje i sušenje betona. Autogeno skupljanje se definira kao vanjsko makroskopsko smanjenje volumena. Tijekom prvih nekoliko sati glavna pokretačka sila autogenog skupljanja je kemijsko skupljanje. Kemijsko skupljanje je unutrašnje-mikroskopsko smanjenje volumena, a rezultat je reakcija između cementa i vode. Osnovne reakcije hidratacije izražavaju se reakcijama glavnih minerala klinkera: C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF . Sve reakcije u kojima sudjeluju navedeni minerali, a koje zahtijevaju vodu, su egzotermne i rezultiraju manjim volumenom produkata hidratacije. Ovo smanjenje volumena ili kemijsko skupljanje započinje odmah nakon što se pomiješaju cement i voda, a brzina je najveća prvih nekoliko sati i dana.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

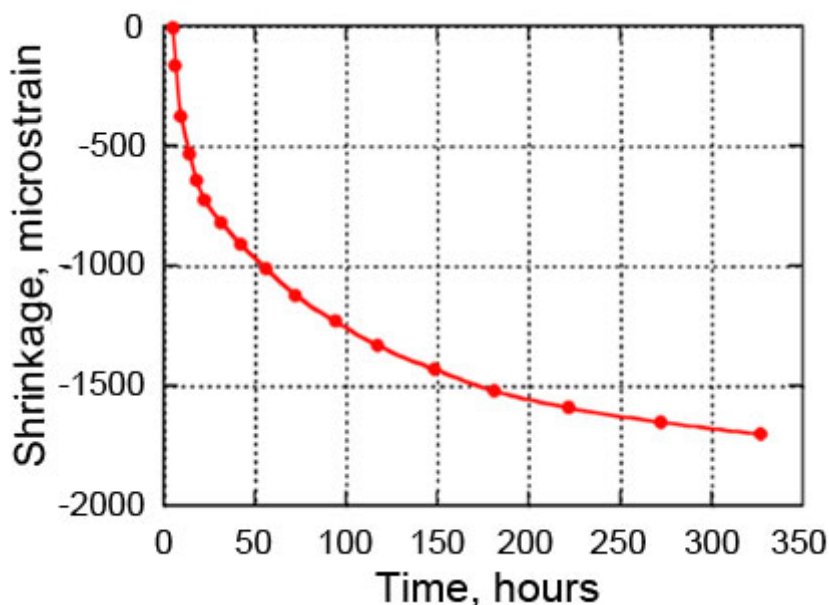
U teoretskom dijelu opisane su vrlo složene fizikalnokemijske transformacije koje se odvijaju tijekom hidratacije portland cementa. Brojni procesi se odvijaju od samog trenutka dodatka vode cementu, te praktično ne prestaju ne samo nakon 28 dana, nego niti nakon više mjeseci i godina (iako su sve manjeg intenziteta). Kemijsko skupljanje koje se javlja kao posljedica smanjenja volumena produkata hidratacije u odnosu na ukupni volumen vode i cementa od posebne je važnosti za praksu, odnosno za postizanje dobrih/poželjnih svojstava cementnih materijala, ponajviše betona. Smanjenje volumena tijekom hidratacije cementa dovodi do pojave pukotina u betonu, pukotina vidljivih ne samo mikroskopom nego i golim okom. Pukotine smanjuju mehanička svojstva materijala, olakšavaju koroziju materijala, te time skraćuju životni vijek ugrađenog materijala. Pojava pukotina u betonu onemogućuje izradu velikih elemenata izlivenih u jednom dijelu što rad čini složenijim, uz mogućnost pojave više grešaka koje kasnije treba sanirati (odnosno utrošiti dodatno vrijeme i rad).

Prije samog opisa eksperimenta, navesti ću standardom propisanu metodu ASTM C1698 koja se koristi u praksi. Aparatura za ispitivanje kemijskog skupljanja prikazana je na slici 10. Posebice važan dio aparature je naborana plastična cijev koja se ispuni cementnom pastom, mjerilo linearnog pomaka s rezolucijom reda 1 μm , te nosač uzorka od invara ili drugog materijala vrlo malog temperaturnog koeficijenta linearnog širenja.



Slika 10. Aparatura za mjerenje kemijskog skupljanja cementnih pasti, prema ASTM C1698.

Metoda se temelji na mjerenju linearnog autogenog skupljanja cementnog materijala. Specijalni plastični kalup omogućava neometano/slobodno(uz minimalnu silu otpora) skupljanje materijala i sprječava gubitak vlage. Na slici 11 prikazani su tipični rezultati mjerenja kemijskog skupljanja cementne paste.

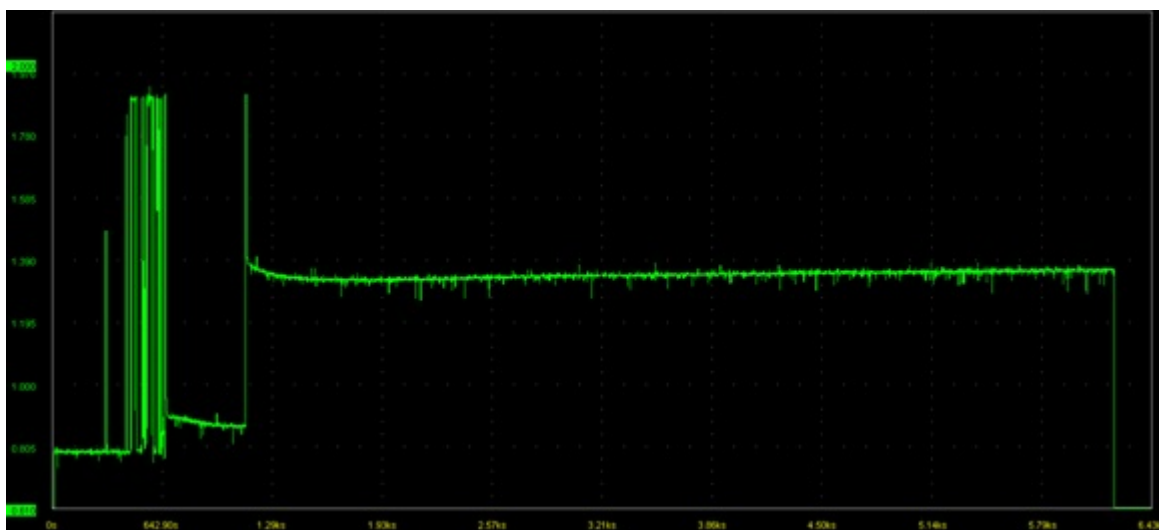


Slika 11. Tipični rezultati mjerenja kemijskog skupljanja cementne paste.

Iz rezultata prikazanih na slici 11, vidljivo je da do smanjenja linearne dimenzije uzorka dolazi tijekom trajanja cijelog mjerenja, tj. 336 h odnosno 14 dana. Promjena linearnih dimenzija najbrža je na početku, dok se kasnije usporava. Ukupna kontrakcija linearne dimenzije iznosi oko 1700 μm po metru, odnosno 1.7 mm/m. Nadalje, vidljivo je da je mjerenje vrlo dugotrajno i diskontinuirano (zahtijeva nazočnost kvalificiranog osoblja). Unaprijeđena komercijalno dostupna aparatura mjeri linearne pomake na oba kraja uzorka, a rezultati mjerenja prenose se na računalo za lakšu obradu i iskazivanje rezultata.

Cilj ovog rada bio je razvoj jeftine i pouzdane aparature za mjerenje promjene linearnih dimenzija većeg broja uzoraka cementnog veziva. S obzirom na potrebnu preciznost mjerenja, reda veličine 1 μm , te potrebnu stabilnost mjerenja, tijekom više dana, zadatak nije bio trivijalan. Stoga je u početnom istraživanju odabran sustav gips-voda, zato jer su kemijske promjene vrlo brze, te je i pripadna promjena linearnih dimenzija (gips tijekom otvrdnjavanja povećava linearne dimenzije) također vrlo brza i takav rad omogućuje donošenje odluka o daljnjem poboljšanju aparature na dnevnoj bazi.

Za mjerenje malih pomaka (i prijenos podataka na računalo) uporabljen je jeftin elektrooptički element kakav se koristi primjerice u pisačima za točno pozicioniranje papira. Mjerni sustav se sastoji od laboratorijskog izvora napajanja, otpornika, digitalnog osciloskopa i prijenosnog računala. Moguće je postići da linearni pomak od svega 0,200 mm, tj. 200 μm uzrokuje promjenu naponskog signala od 800 mV. Najveća poteškoća se ipak pokazala izrada odgovarajućeg nosača uzorka, koji bi omogućio ugodan rad, ponovljivu pripravu uzorka (primjerice bez mjehurića zraka), te koji bi omogućio nesmetani prijenos pomaka uzorka. Na slici 12 prikazani su konačni rezultati.

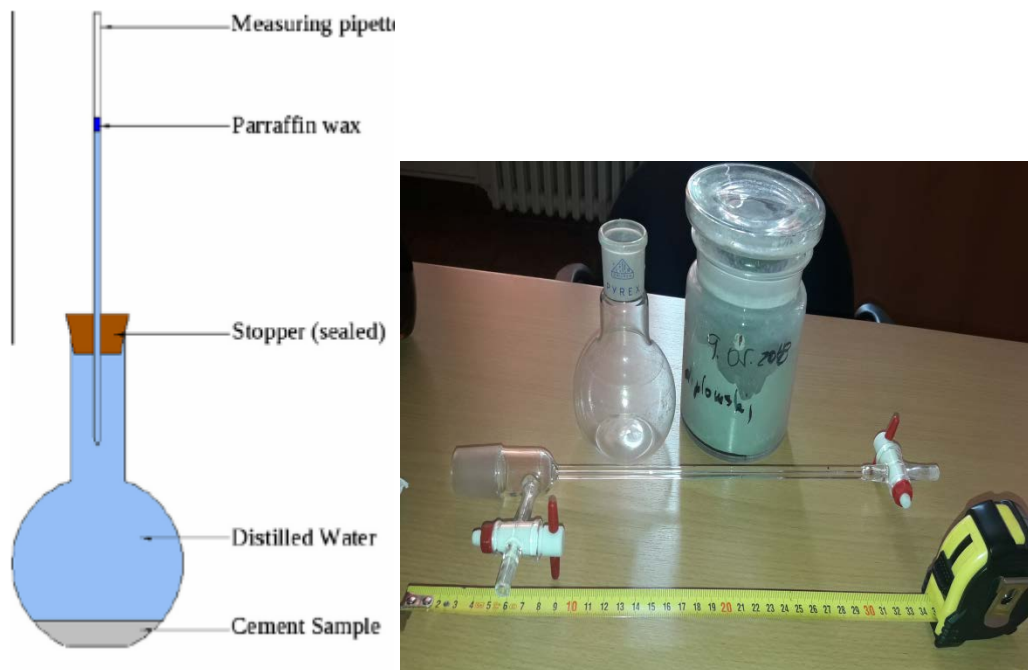


Slika 12. Grafički prikaz ovisnosti napona o vremenu za konačan rezultat mjerenja promjena linearnih dimenzija uzorka gipsa.

Eksperimentalne poteškoće dovele su do toga da se odustalo od daljnjeg mjerenja promjena linearnih dimenzija uzorka veziva.

Piknometrijsko određivanje kemijskog skupljanja

Volumne promjene tijekom hidratacije cementa moguće je pratiti i piknometrijski. Kako napreduje hidratacija cementa, a volumen produkata hidratacije je manji od volumena reaktanata, promjene volumena se lako prate promjenom razine vode u kapilari (slika 13). Mjerenje kemijskog skupljanja mjeri se direktno mjerenjem pada razine vode u tankoj cjevčici/kapilari. Parafin je dodan u cijev kako bi se izbjegao gubitak vode isparavanjem.



Slika 13. Shematski prikaz piknometrijskog mjerenja kemijskog skupljanja (lijevo), te dijelovi aparature s ubrušenim čepom i teflonskim pipcima za lakše odzračivanje.

Poteškoća ove metode je također potreba za „danonoćnim“ očitavanjem razine kapljevine, te neizbježni problemi, tj. potreba za termostatiranjem. Uzmimo za primjer piknometrijsko određivanje, te procijenimo kako promjena temperature utječe na promjenu razine kapljevine (vode) u cijevi. U tablici 2 prikazane su gustoće destilirane vode u ovisnosti o temperaturi.

Tablica 2. Ovisnost gustoće destilirane vode o temperaturi. U posljednjem stupcu tablice prikazana je promjena razine kapljevine u kapilari promjera 2 mm, u odnosu na referentnu razinu „0“ pri točno 21 °C. U proračunu je uzeto da je volumen vode svega 250 ml pri 21 °C.

| $T / ^\circ\text{C}$ | ρ / gcm^{-3} | $\Delta V / \text{cm}^3$ | $\Delta h / \text{cm}$ |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| 19 | 0,9984 | -0.100 | -3.18 |
| 20 | 0,9982 | -0.050 | -1.59 |
| 21 | 0,9980 | 0 | 0 |
| 22 | 0,9978 | +0.050 | +1.59 |
| 23 | 0,9976 | +0.100 | +3.18 |

Primjer proračuna za 19 °C:

Prvo je potrebno izračunati masu 250 cm³ vode pri 21 °C.

$$m(\text{vode}) = \rho * V = 0.9980 \text{ g/cm}^3 * 250 \text{ cm}^3 = 249.50 \text{ g}$$

Zatim je potrebno odrediti volumen poznate mase vode pri temperaturi od 19 °C.

$$V(\text{vode}, 19 \text{ °C}) = m(\text{vode}) / \rho(19 \text{ °C}) = 249.50 \text{ g} / 0.9984 = 249.90 \text{ cm}^3$$

Potrebno je odrediti promjenu volumena.

$$\Delta V = V(\text{vode}, 19 \text{ °C}) - V(\text{vode}, 21 \text{ °C})$$

$$\Delta V = V(\text{vode}, 19 \text{ °C}) - 250.00 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V = 249.90 \text{ cm}^3 - 250.00 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V = -0.100 \text{ cm}^3$$

Ova promjena volumena odgovara sljedećoj promjeni nivoa u kapilari promjera 2 mm (odnosno radijusa 1 mm):

$$\Delta h = \Delta V / (r^2 \pi) = -0.100 \text{ cm}^3 / (0.1 \text{ cm})^2 \pi$$

$$\Delta h = -0.100 \text{ cm}^3 / (0.1 \text{ cm})^2 \pi$$

$$\Delta h = -3.18 \text{ cm}$$

U proračunu je zanemarena promjena volumena staklene tikvice, te činjenica da voda u doticaju s cementnom pastom *nije* destilirana jer sadrži otopljene soli, najviše Ca(OH)₂.

Gravimetrijsko određivanje kemijskog skupljanja

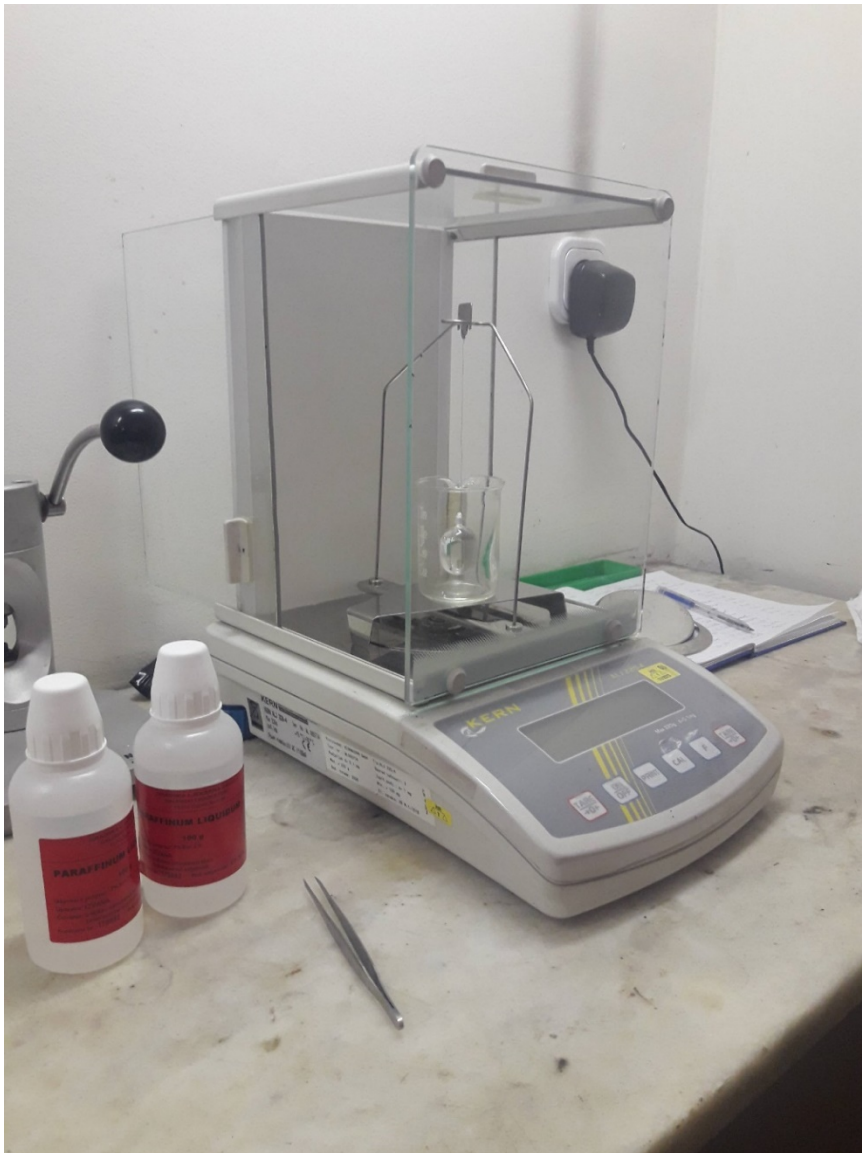
Za vrijeme hidratacije, osim promjene volumena, dolazi i do promjene mase čvrstog materijala, tj. masa hidratiziranog cementa veća je od mase cementa dodanog u reakciju, a gustoća hidratiziranog cementa manja je od gustoće bezvodnih minerala cementa. Stoga je napredovanje hidratacije moguće pratiti mjerenjem prividne (promjene) mase cementnog materijala. Jednadžba na kojoj počiva ovaj princip mjerenja je[46]:

$$m_v = m_{\text{kon}} - (m_{\text{kon}} / \rho_{\text{kon}}) * \rho_f \quad (2)$$

U jednadžbi (2) je m_v prividna masa uzorka koja je jednaka stvarnoj masi uzorka u nekom trenutku hidratacije, m_{kon} , umanjenom za masu istisnutog fluida gustoće ρ_f . U tom trenutku je gustoća uzorka jednaka ρ_{kon} , a istisnuti volumen fluida jednak je $m_{\text{kon}} / \rho_{\text{kon}}$.

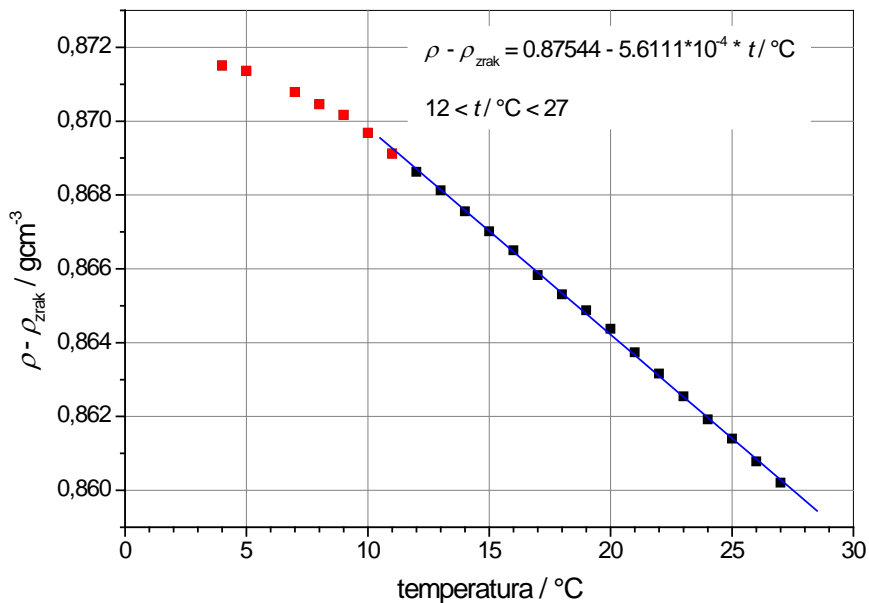
Na slici 14 prikazan je postupak/aparatura za određivanje gustoće fluida (medicinskog

parafina) prema metodi Arhimeda. Aparatura je standardni dodatak koji je komercijalno dostupan uz analitičku vagu proizvođača Kern & Sohn.

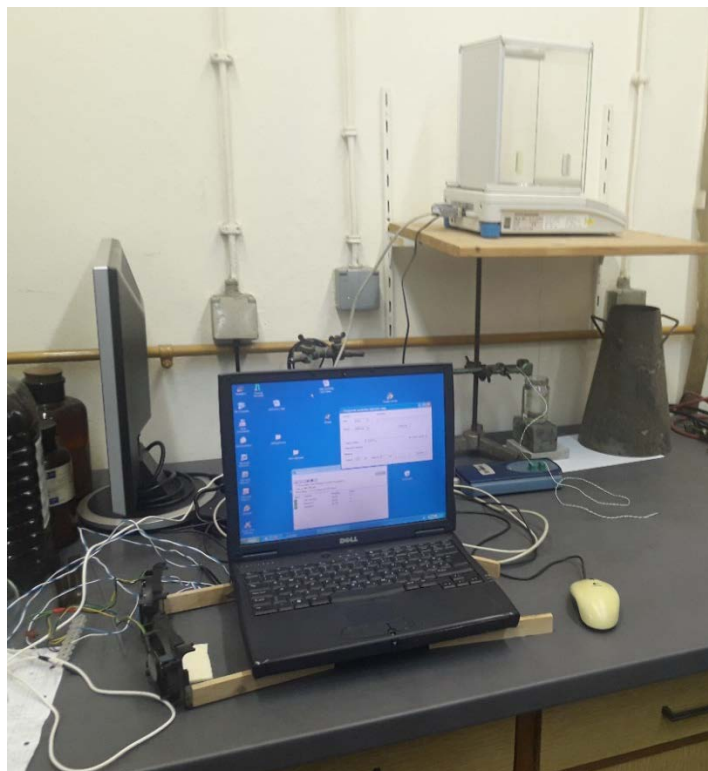


Slika 14. Aparatura za određivanje gustoće fluida (medicinskog parafina) prema metodi Arhimeda. Na slici je vidljivo stakleno ronilo deklariranog volumena, a nije prikazan stakleni termometar kao dio standardne aparature

Aparaturom prikazanom na slici 14 određena je temperaturna ovisnost gustoće medicinskog parafina uporabljenog u ovom radu. Istraživani uzorci veziva tijekom hidratacije nisu termostatirani, te je bilo potrebno odrediti gustoću parafina kako bi se unijela potrebna korekcija pokazivanja vage (mjerjenje prividne mase uzorka). Na slici 15 prikazani su rezultati određivanja gustoće medicinskog parafina.



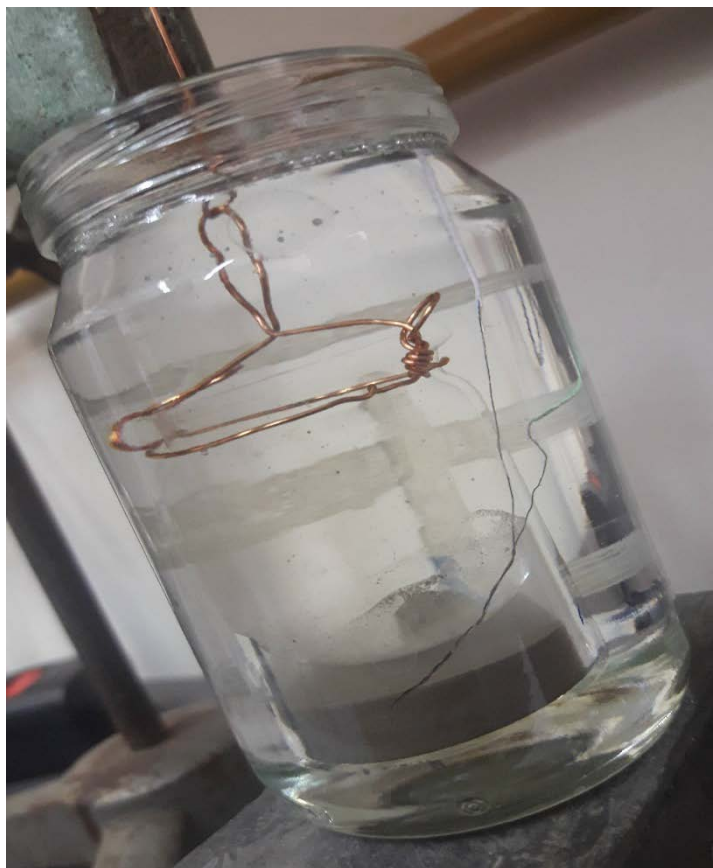
Slika 15. Grafički prikaz gustoće medicinskog parafina određen Arhimedovom metodom (slika 14). Crveno označena mjerenja nisu uzeta u obzir zbog brze promjene temperature.



Slika 16. Aparatura za određivanje kemijskog skupljanja cementne paste gravimetrijskom metodom. Na računalu se istodobno bilježi podatak vaganja i temperatura u mjernoj ćeliji.

Na slici 16 prikazana je aparatura kojom je moguće istodobno na računalu bilježiti

podatak odvage s analitičke vage i temperaturu u mjernoj ćeliji (slika 17). Ovakvom je aparaturom moguće mjeriti kemijsko skupljanje „danonočno“, odnosno ovakva aparatura ne zahtijeva daljnji angažman tijekom dugotrajnog (više dana) mjerenja.



Slika 17. Mjerna ćelija za mjerenje kemijskog skupljanja cementne paste.

U praktičnom radu pokazalo se da zapravo samo jedno mjerenje kemijskog skupljanja cementne paste zahtijeva neprekidan rad i zauzeće prijenosnog računala, vanjske jedinice za mjerenje temperature, Pico TC-08 i analitičke vage. Nadalje, analitička je vaga neprestano opterećena, a za takav režim rada zapravo nije dimenzionirana. Nakon 5-7 dana, raspolaže se velikim datotekama o prividnoj masi uzorka i njegovoj temperaturi. Budući da laboratorijski prostor nije klimatiziran, neizbježno se javljaju brze i spore dnevne promjene temperature, te promjenjivo strujanje zraka. Kao posljedica toga, mjerenje je „neuspjelo“ jer se analitička vaga ponovno kalibrira, nakon čega njeno očitavanje počinje sa „0.0000 g“, odnosno očekivana krivulja kemijskog skupljanja je „izrezana“ na veliki broj dijelova koje je vrlo teško (velika mogućnost pogreške) ponovno „sastaviti“. Slijedi da se nakon velikog angažmana opreme i vremena ne postižu kvalitetni rezultati, odnosno radi se samo o jednom mjerenju (za određeni cement, dodatak aditiva i određene količine vode).

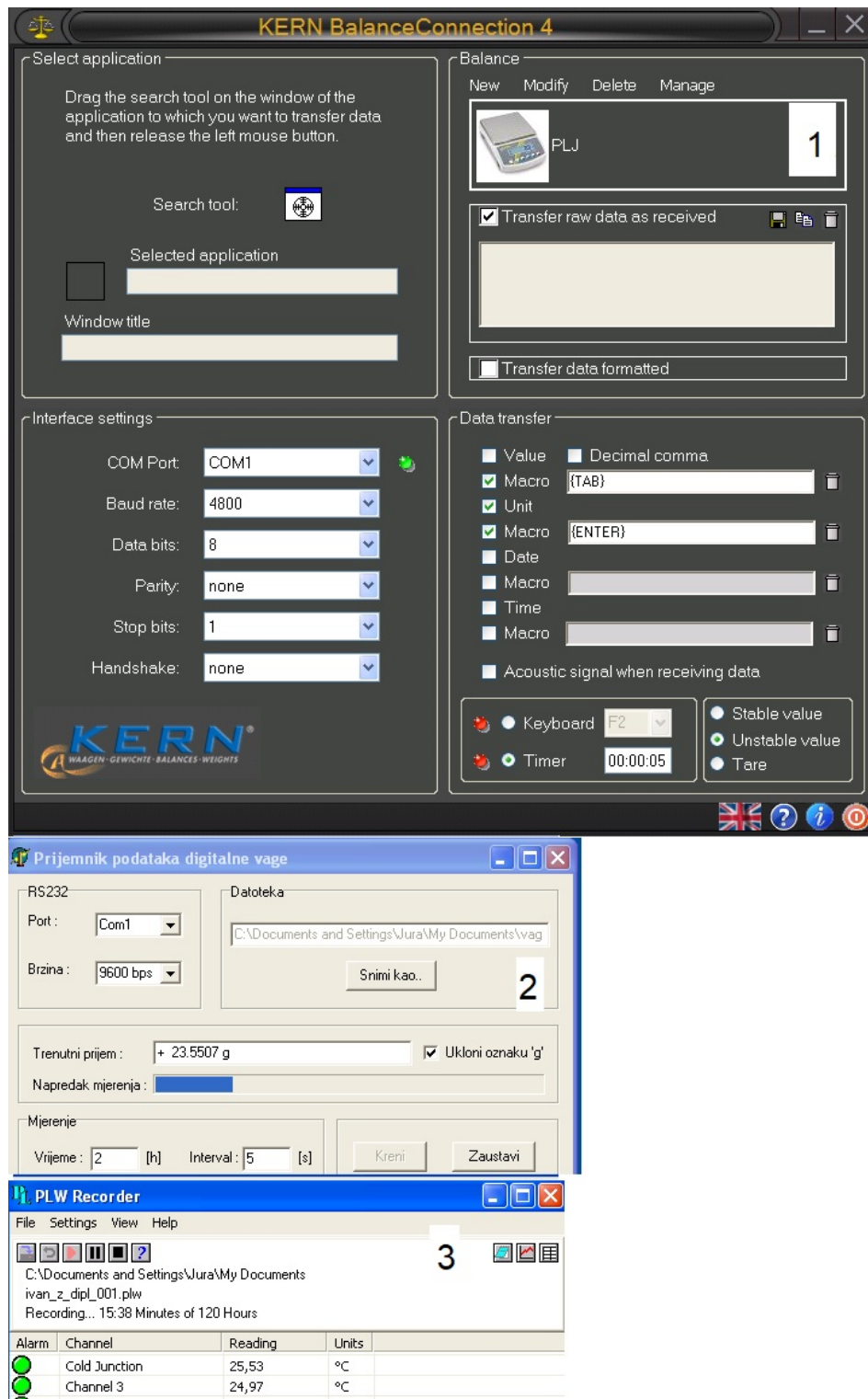
Daljnji je rad stoga isključio analitičku vagu, a odvaga uzorka je praćena preko pomaka elastićne opruge. Pomak je praćen fotoelektrićnim elementnom KTIR 0421 DS, prikazanim na slici 18. Nova aparatura koristi laboratorijski izvor istosmjerne struje za rad fotoelektrićnog elementa, te za mjerenje napona uređaj Pico TC-08 povezan s prijenosnim raćunalom (slika 19).



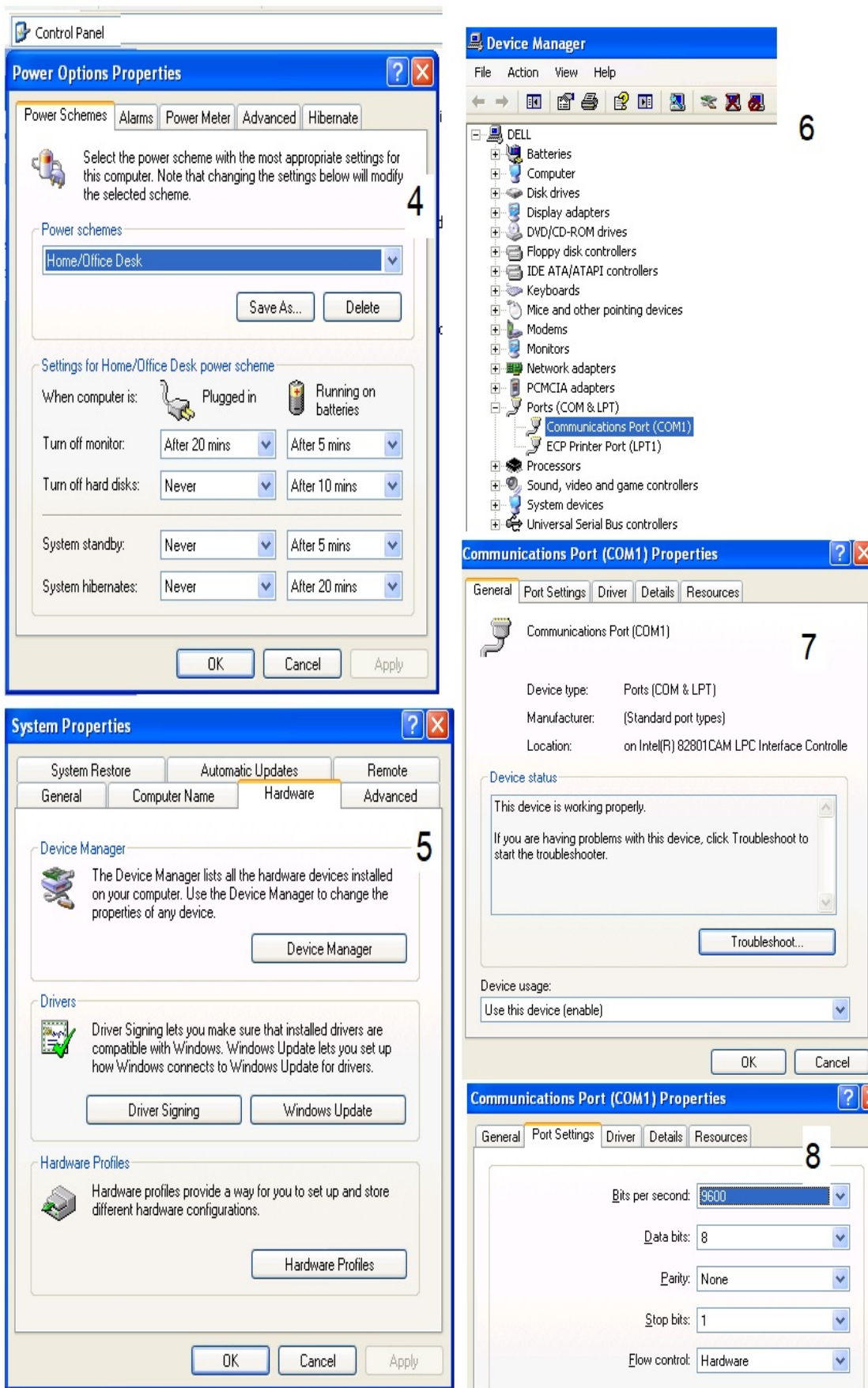
Slika 18. Fotoelektrićni element, KTIR 0421 DS. Cijena 12 HRK.

Aparatura i metoda radi na slijedeći naćin, zamiješani cement i vodu se stavi u malu ćašicu, doda se još malo vode i potom parafin. Sve je to stavljeno u veću ćašu i napunjeno parafinom dok nije sve prekriveno (mjerna ćelija, slika 17). Princip metode je kao i kod gravimetrije, zasniva se na uzgonu, osim što se ovdje ne mjeri masa, već pomak. Kako napreduje hidratacija, mijenja se uzgon, te sila deformira elastićnu oprugu ćiji pomak mijenja položaj optićeke zapreke/zastavice postavljene u/između optićeke detektor KTIR 0421 DS.

Optićeke detektor na jednoj ćeljisti ima odašiljać infracrvene svjetlosti, a na drugoj detektor kolićine emitirane svjetlosti (fototranzistor). Ovisno o tome koliko fizićkom preprekom (u ovome slućaju netransparentna zastavica) blokiramo detektoru oćitanje svjetlosti, toliko se i mijenja krajnji signal koji se s detektora preko naponskog dijelila zapisuje na programskom paketu raćunala. Ustanovljeno je da aparatura dobro radi, ali za kvalitetno je mjerenje potrebno termostatirati mjernu ćeliju i fotoelektrićni element KTIR 0421 DS. Na slikama 19a i 19b prikazani su detalji podešavanja programskog sućelja za istodobnu akviziciju podataka/odvaga analitićeke vage i mjernog signala uređaja Pico TC-08.



Slika.19a. Detaljan prikaz podešavanja programskog paketa prilikom mjerenja

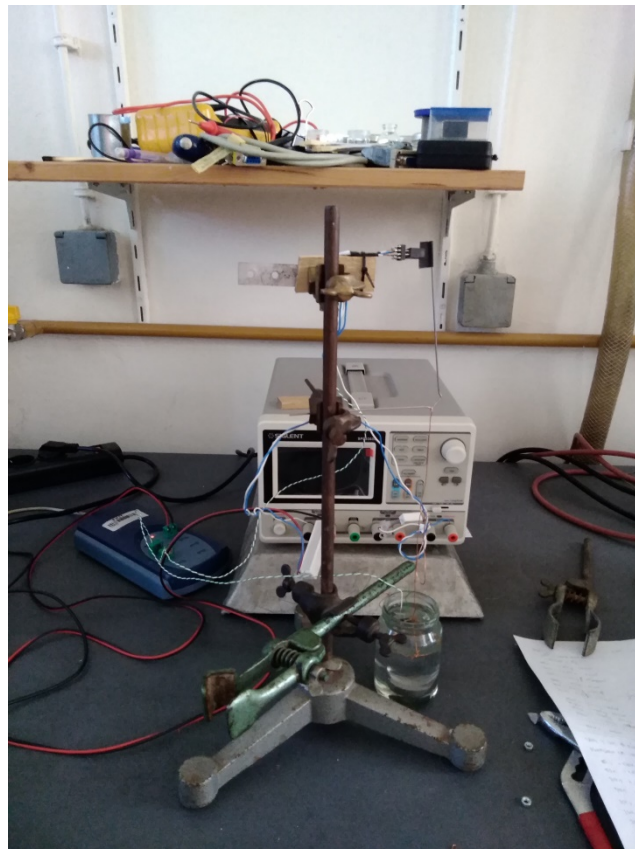


Slika.19b. Detaljan prikaz podešavanja programskog paketa prilikom mjerenja

4. REZULTATI I RASPRAVA

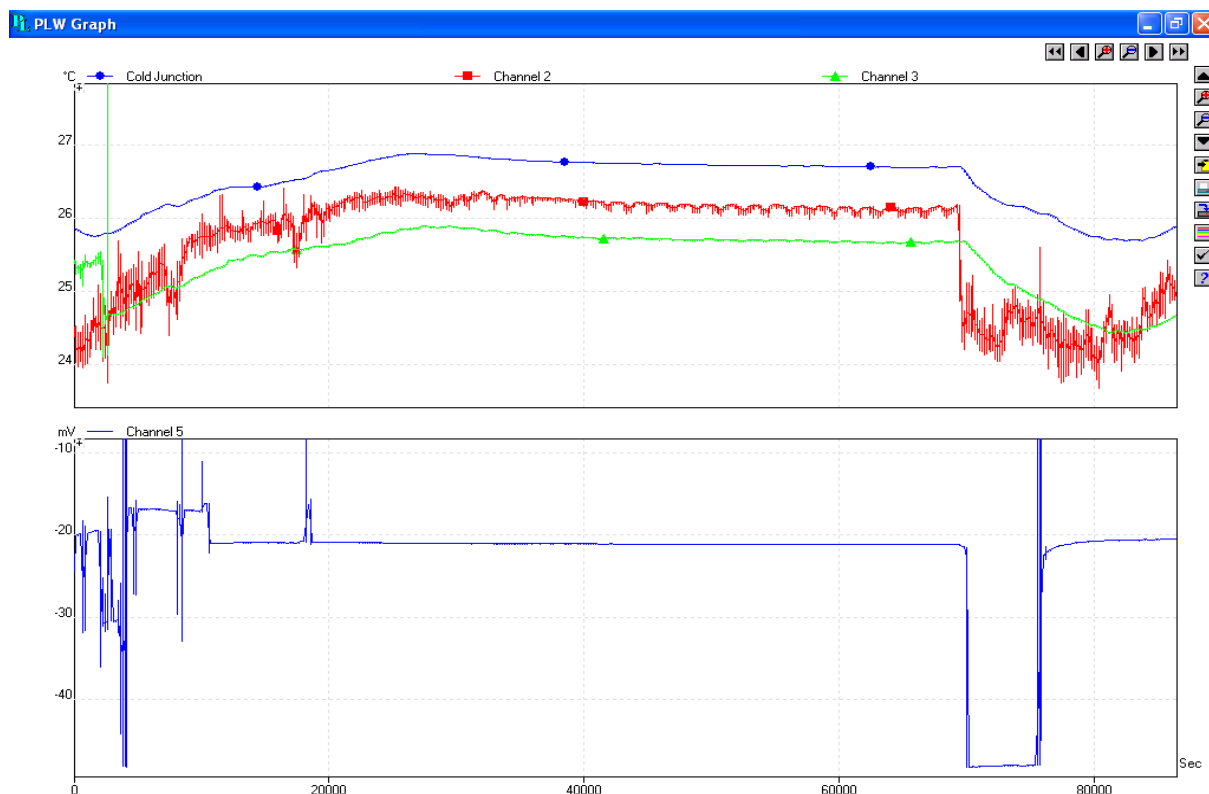
U ranoj fazi izrade diplomskog rada cilj je bio izmjeriti promjenu duljine uzorka cementnog veziva/paste tijekom hidratacije. Stoga je proučen komercijalno dostupan uređaj kojim se kemijsko skupljanje prati mjerenjem promjene duljine vodoravno položenog valjkastog uzorka, prema normi ASTM C1698. Glavni dio uređaja je tzv. komparator, koji ima mogućnost preciznog mjerenja pomaka od nekoliko milimetara sa rezolucijom od 0.01 mm (odnosno 10 μm) ili još i bolje. Nosač uzorka cementne paste je naborana plastična cijev koja se na pogodan način napuni cementnom pastom, začepi i postavi na vodoravni nosač od invara ili drugog pogodnog materijala sa malom promjenom duljine pri promjeni temperature. Prethodna iskustva u mjerenju malih pomaka uporabom jeftinog i lako dostupnog fotoelektričnog elektroničkog elementa, primjerice KTIR 0421 DS, činila su se dovoljnim za izvršenje mjerenja. Međutim, kao najveća prepreka pokazalo se nemogućnost pronalaska odgovarajuće naborane cijevi kao nosača uzorka. Tražena cijev mora biti dovoljno kruta da omogući punjenje cijevi cementnom pastom, ali ne i prekruta, da ometa pomak koji se javlja pri vezanju cementnog veziva. Tada je kao nosač uzorka odabrana plastična injekcija, te je jedan kraj učvršćen, a pomak drugog slobodnog kraja zatvorenog gumenim klipom je mjeren fotoelektričnim senzorom (slika 12). Zbog puno brže hidratacije, kao modelni sustav odabran je gips, no praktični rad je pokazao velike poteškoće pri punjenju nosača uzorka (plastična injekcija), te pri montiranju i samom mjerenju. Daljnji se rad usmjerio prema piknometrijskom određivanju kemijskog skupljanja. U tu je svrhu izrađen poseban stakleni nastavak s dva pipca od teflona kako bi se omogućilo lakše punjenje tikvice i kapilare destiliranom vodom, lakše uklanjanje mjehurića zraka, te kako bi se spriječilo isparavanje vode (slika 13). Glavni nedostatak ovakve aparature je potreba za termostatiranjem tikvice, te potreba velikog angažmana, jer je za očitavanje i zapis očitavanja potrebna osobna nazočnost. Nakon više dana mjerenja, raspolaže se malim skupom podataka, te je sustavno detaljno istraživanje potrebno utrošiti puno vremena, čak i u slučaju da se istodobno mjeri više tikvica. Kao jedan od nedostataka ove metode je utjecaj prevelikog, u odnosu na praksu, omjera mase vode u doticaju sa cementnim materijalom[47]. Pri tome dolazi do znatno većeg otapanja kalcija iz cementa nego što je slučaj u praksi. Druga je poteškoća i utjecaj debljine cementnog materijala na dnu staklene tikvice. Ako je sloj cementnog materijala vrlo tanak, mjerenje nije dovoljno osjetljivo jer se prati kemijsko skupljanje male mase cementa. Ako je sloj cementnog materijala prevelik, tada postoji poteškoća difuzije vode u nezasićenu unutrašnjost sloja cementnog materijala. Vrijednost kemijskog skupljanja za određene mineralne faze

odredili su Brouwers i suradnici [45]. Daljnji rad usmjerio se na mjerenje kemijskog skupljanja gravimetrijskom metodom [46]. Aparatura za mjerenje kemijskog skupljanja cementnog materijala je relativno složena (slika 16) zato jer su na prijenosno računalo istodobno spojene dvije vanjske elektroničke komponente (analitička vaga i višekanalni digitalni termometar). Zbog bolje kvalitete mjerenja eksperimentalno je određena ovisnost gustoće parafina o temperaturi. Glavna poteškoća mjerenja bila je promjena temperature okoline, jer pri promjeni temperature dolazi do autokalibriranja analitičke vage, nakon čega slijedi mjerna vrijednost '0.0000 g'. Zapis odvaga u računalo (datoteka formata *.csv) tijekom nekoliko dana je izuzetno velika, sa više desetaka tisuća podataka, te je vrlo nepraktično, gotovo nemoguće, ručno intervenirati i 'spojiti' dijelove datoteke tako da odvage čine 'prirodni' trend. Veliki angažman vremena i opreme, također daje samo jedno mjerenje kemijskog skupljanja, te je detaljno ispitivanje nekog konkretnog veziva vrlo dugotrajno. Zbog svih navedenih razloga razvijena je aparatura (slika 20) kojom se prividna promjena mase cementnog uzorka prati mjerenjem pomaka elastične opruge fotoelektričnim elementom KTIR 0421 DS.



Slika 20. Aparatura za mjerenje kemijskog skupljanja gravimetrijskom metodom. Analitička vaga je zamijenjena jeftinim fotoelektričnim elementom i vanjskom jedinicom za akviziciju podataka (naponskog signala).

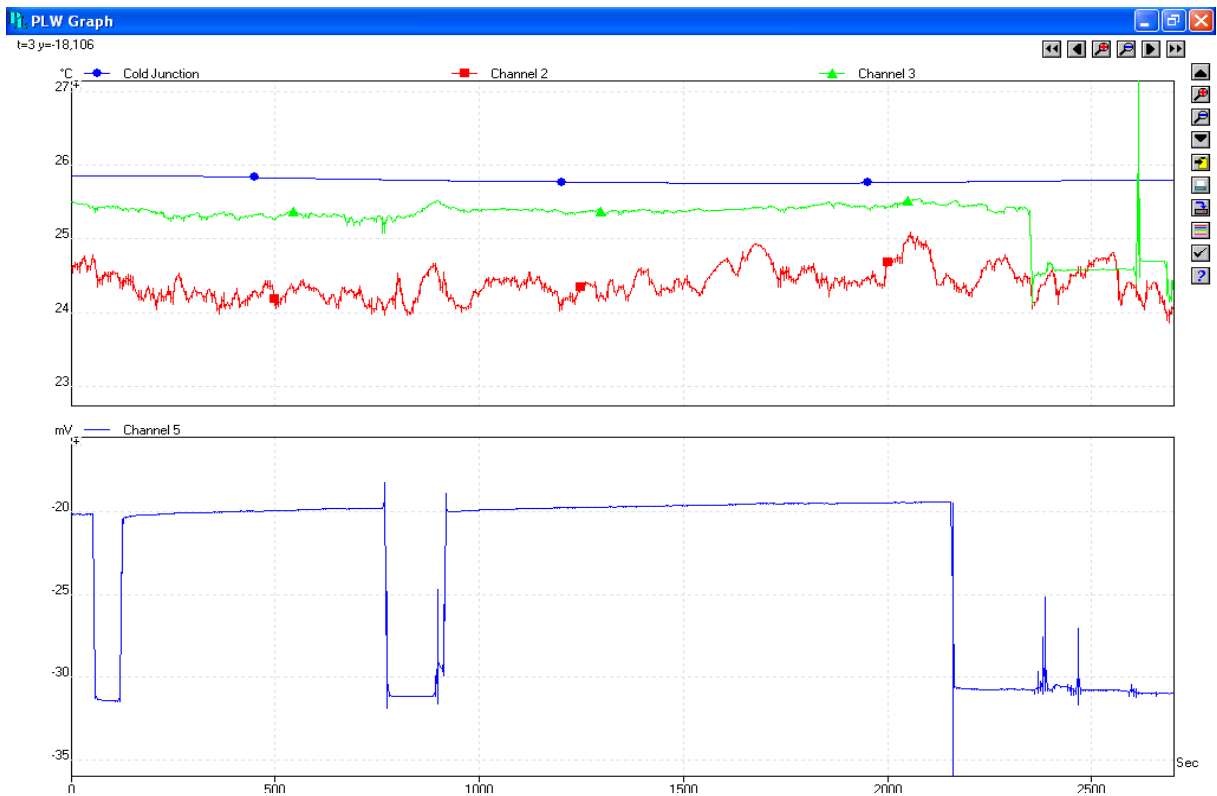
Na slici 21 prikazan je tijek ispitivanja mjerne aparature. Ispitivanje traje 24 h, tijekom kojeg se u pravilnim vremenskim razmacima bilježi temperatura zraka u neposrednoj blizini fotoelektričnog senzora (**channel 2**), temperatura parafina (**channel 3**) u mjernoj ćeliji (slika 17), temperatura hladnog spojišta termopara (**cold junction**), te naponski signal fotoelektričnog senzora (**channel 5**).



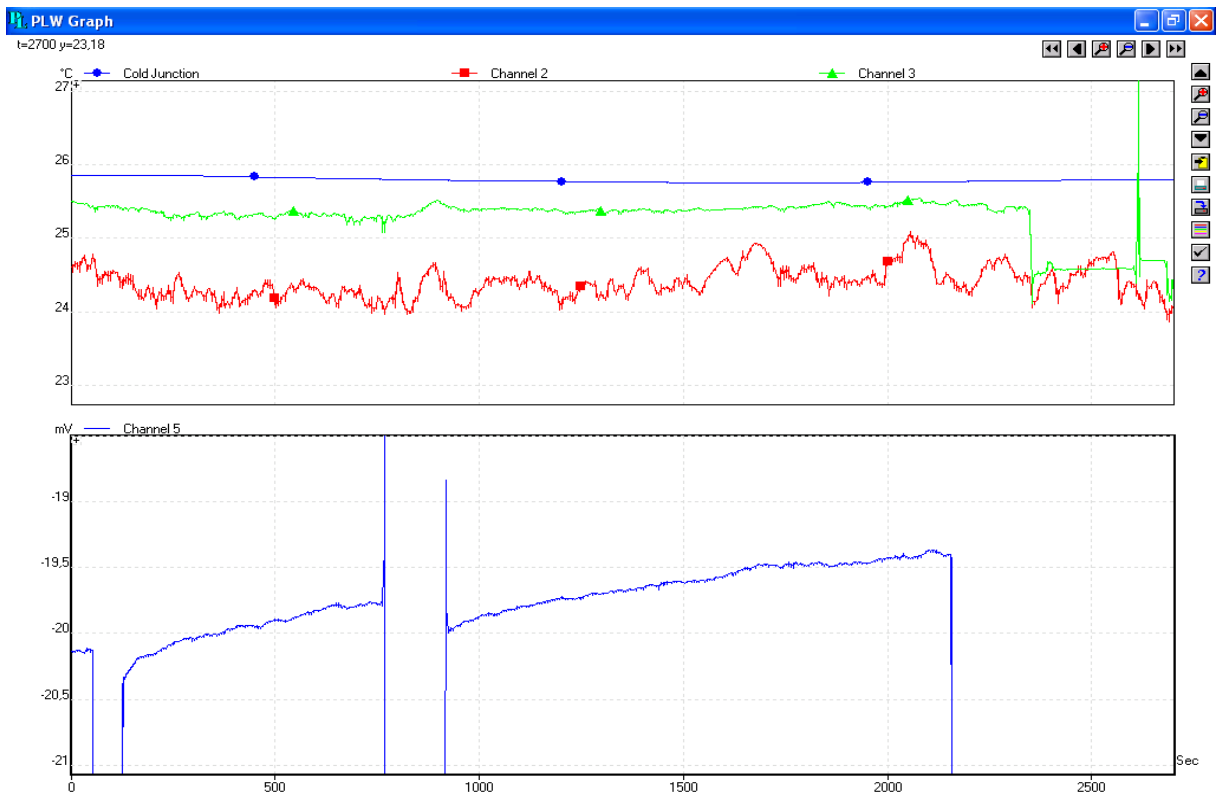
Slika 21. Tipični podaci ispitivanja mjerne aparature.

Na slici 22 prikazano je prvih 45 minuta ispitivanja tijekom kojeg je ustanovljeno da zbog dodatka ili oduzimanja utega od 350 mg dolazi do promjene mjernog signala od oko ± 10 mV. Na taj je način pokazana velika osjetljivost aparature, pogotovo uzevši u obzir da je razlučivost uređaja za akviziciju podataka, Pico TC-08, reda veličine $1 \mu\text{V}$. Na slici 23 prikazan je detalj slike 22, te je vidljivo da tijekom vremena dolazi do 'klizanja' naponskog signala kao posljedica nedovoljnog učvršćenja fotoelektričnog senzora. Na slikama 24 i 25 prikazani su rezultati mjerenja naponskog signala tijekom dodavanja i oduzimanja utega. Analizom rezultata slijedi da je za svako dodano ili oduzeto opterećenje postignut određeni naponski signal koji međutim nije linearno proporcionalan dodanom opterećenju. Ovo je svojstvo rezultat nelinearne karakteristike fotoelektričnog senzora, što je ustanovljeno uvidom

u detaljne tehničke podatke o proizvodu.

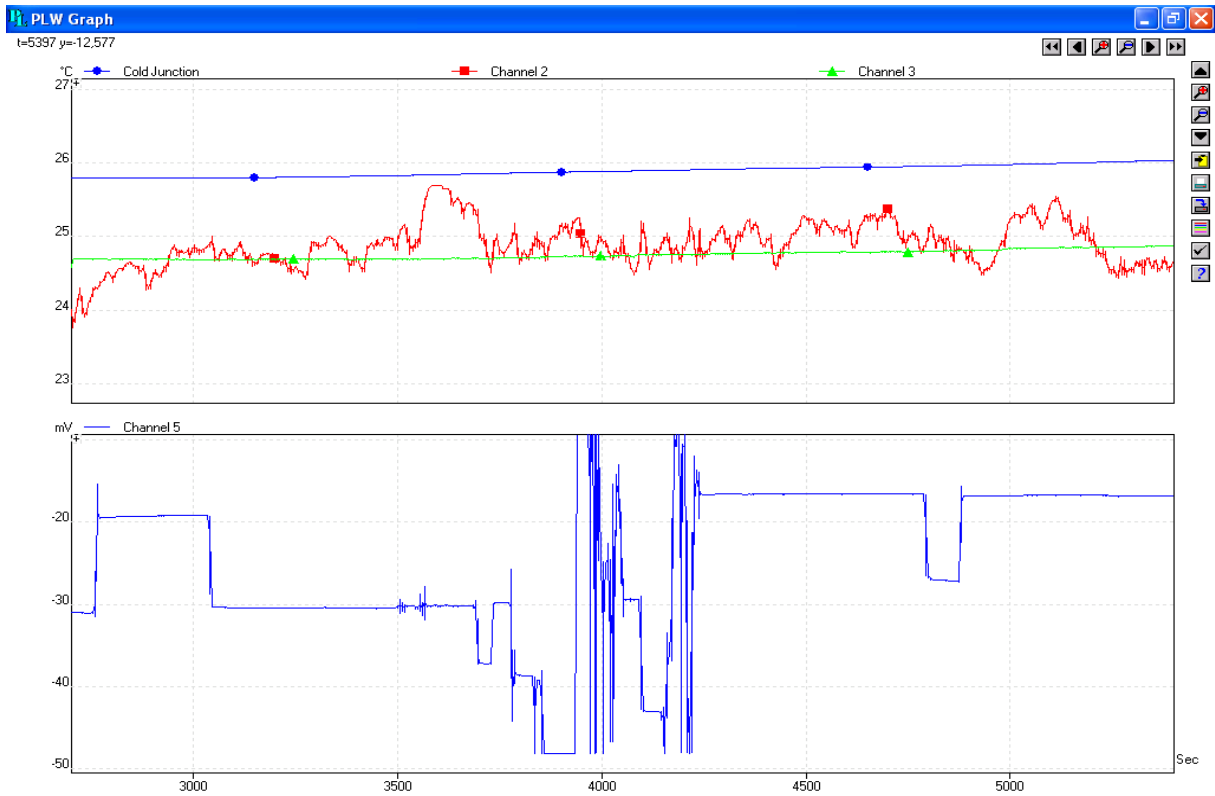


Slika 22. Detalj mjerenja tijekom 45 minuta. Promjene napona od ± 10 mV zbog dodavanja i oduzimanja utega od 350 mg.

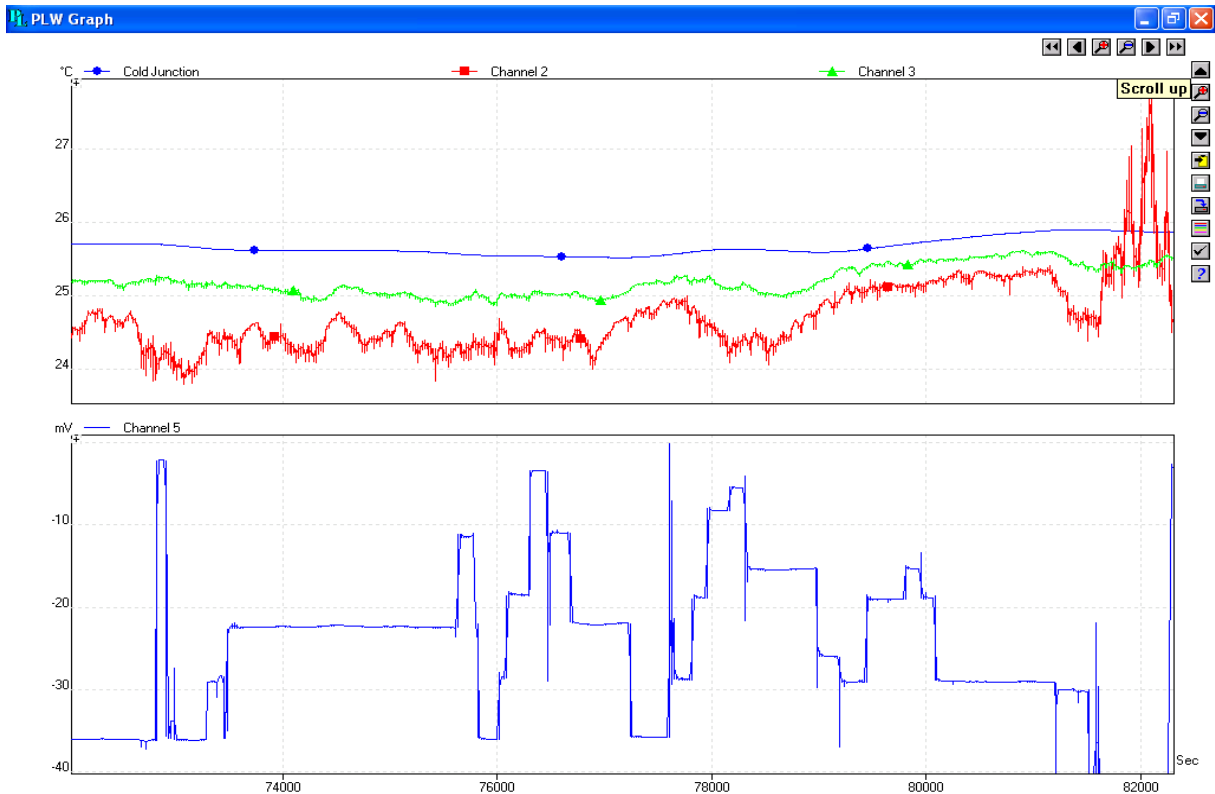


Slika 23. Detalj mjerenja tijekom 45 minuta. Promjene napona od oko 1 mV, nastaju zbog

nedovoljno pričvršćenog fotoelektričnog senzora.



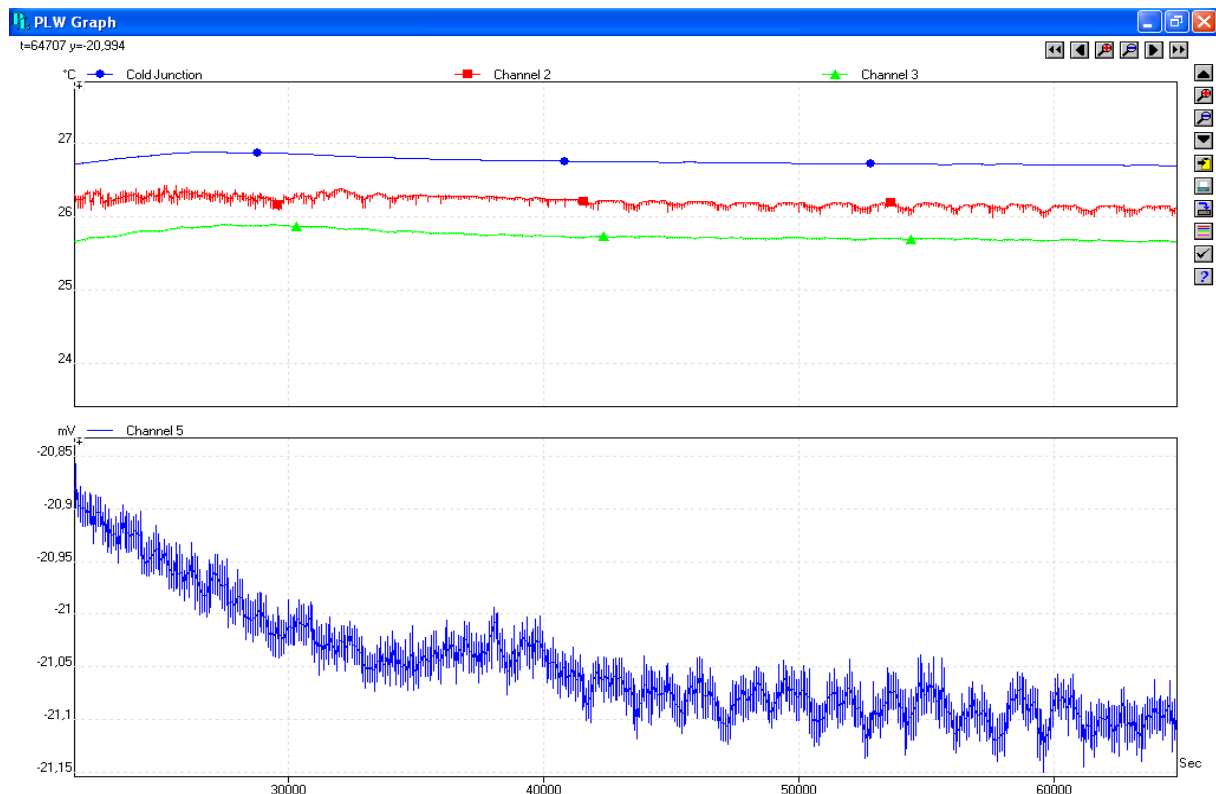
Slika 24. Detalj mjerenja tijekom 45 minuta. Promjene napona nastaju zbog dodavanja i oduzimanja utega mase 77 mg, 120 mg i 350 mg.



Slika 25. Detalj ponovljenog mjerenja tijekom 150 minuta. Promjene napona nastaju zbog

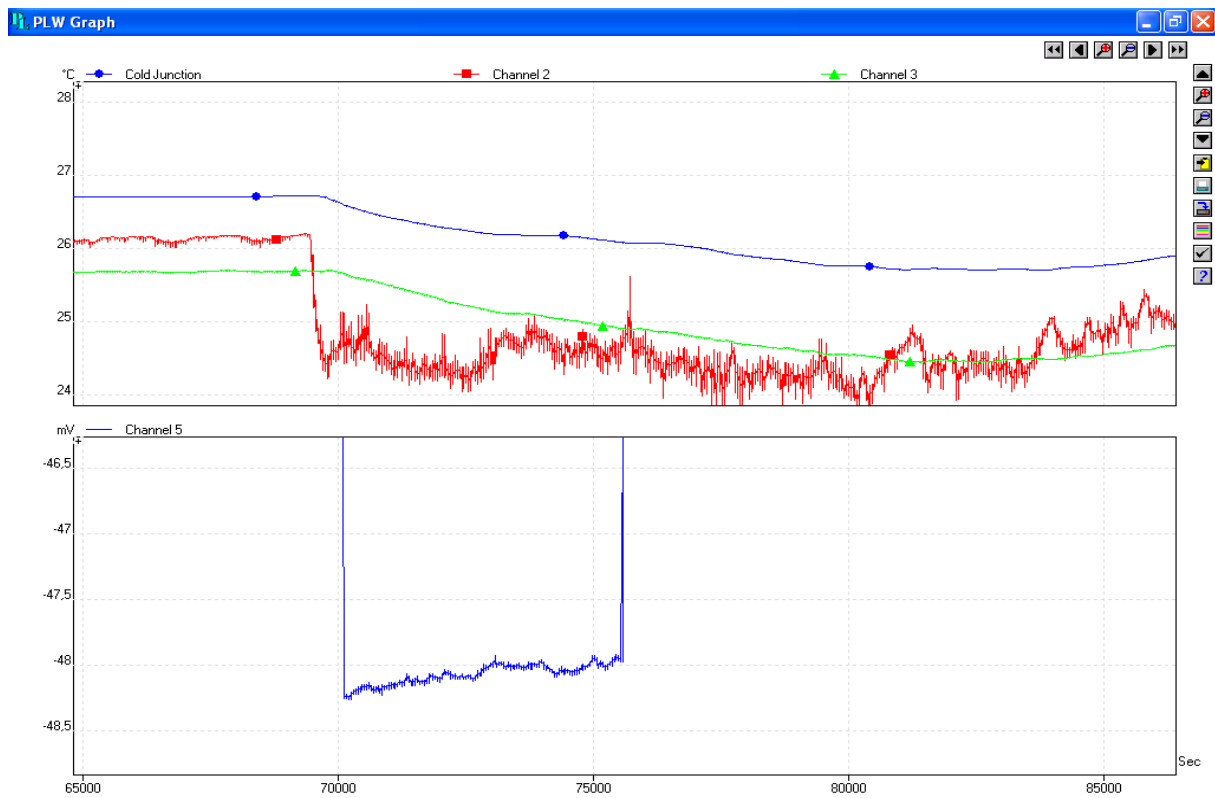
dodavanja i oduzimanja utega mase 77 mg, 120 mg i 350 mg.

Na slici 26 prikazan je detalj mjerenja od 22000 do 65000 s, pri konstantnoj masi (mjerenje tijekom noći). Analizom podataka sa slike 26 ustanovljeno je da je promjena temperature zraka i parafina relativno mala, no da postoje periodi porasta temperature zraka, puno više nego parafina, no vidljive su i oscilacije mjerenog napona. Ove su promjene objašnjene utjecajem povremenog uključivanja hlađenja prijenosnog računala.

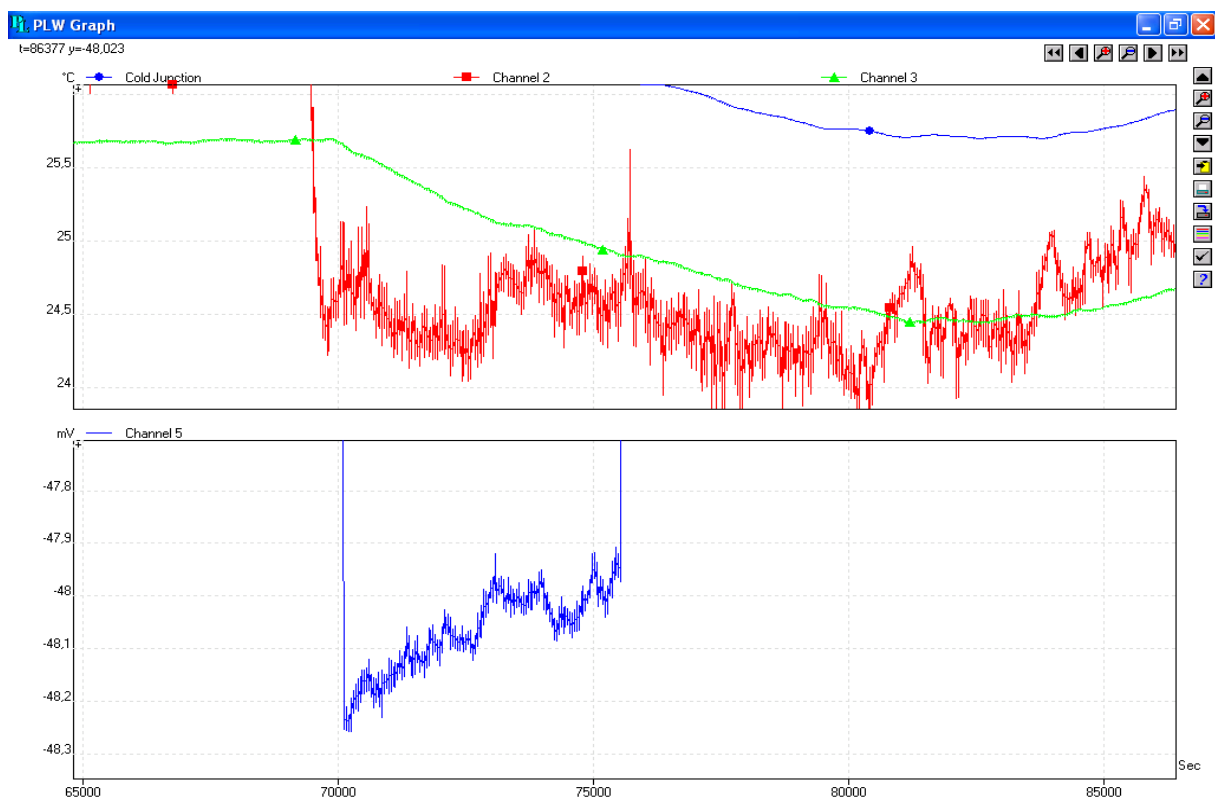


Slika 26. Detalj mjerenja od 22000 do 65000 s, pri konstantnoj masi (mjerenje tijekom noći). Utjecaj povremenog uključivanja hlađenja prijenosnog računala.

Na slici 27 prikazan je detalj mjerenja od 70000 do 75500 s, tijekom kojeg dolazi do znatnog pada temperature parafina. Pad temperature parafina mijenja silu uzgona, tj. prividnu masu ispitivanog uzorka (jednadžba 2). Ovime je pokazana osjetljivost mjerenja i potreba za termostatiranjem uzorka (mjerne ćelije). Na slici 28 prikazan je detalj promjene naponskog signala, te je vidljivo da temperatura fotoelektričnog senzora utječe na rezultat mjerenja. Ovime je pokazano da je za precizna i stabilna/ponovljiva mjerenja potrebno termostatirati i fotoelektrični senzor. Stoga je moguće zaključiti da je ovim radom pokazano da se relativno jednostavnim mjernim postavom može istodobno mjeriti kemijsko skupljanje više uzoraka cementnih veziva.



Slika 27. Detalj mjerenja od 70000 do 75500 s, pri konstantnoj masi, no uz promjenu temperature parafina veću od oko 0.7 °C.



Slika 28. Detalj slike 27. Fluktuacije temperature zraka utječu na izmjereni naponski signal fotoelektričnog senzora.

5. ZAKLJUČAK

S ciljem razvoja jeftine i pouzdane metode laboratorijskog mjerenja kemijskog skupljanja cementnih veziva istraženi su uzroci nastanka kemijskog skupljanja i pojave pukotina u cementnim materijalima. Nakon brojnih pokušaja, razvijena je varijanta aparature mjerenja kemijskog skupljanja gravimetrijskom metodom. Najskuplji dio aparature, analitička vaga, koja se inače koristi, zamijenjena je fotoelektričnim senzorom pomaka. Uporabom standardne laboratorijske aparature koja uključuje izvor istosmjerne struje, prijenosno računalo i uređaj za akviziciju podataka moguće je postići visoku osjetljivost, a potrebna stabilnost mjerenja mora se osigurati termostatiranjem mjerne ćelije i fotoelektričnog senzora. Moguće je istodobno mjerenje više uzoraka cementnog veziva, ako se raspolože višekanalnim uređajem za akviziciju podataka.

6. LITERATURA

- [1] H.F.W. Taylor, P. Barret, P.W. Brown, D.D. Double, G. Frohnsdorff, V. Johansen, D. Ménétrier-Sorrentino, I. Odler, L.J. Parrott, J.M. Pommersheim, M. Regourd, J.F. Young, The hydration of tricalcium silicate, *Mater. Struct.* 17 (1984) 457–468.
- [2] E.M. Gartner, J.M. Gaidis, Hydration mechanisms, I, in: J. Skalny (Ed.), *Materials Science of Concrete*, Vol. 1, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989, pp. 95–125.
- [3] J.M. Gaidis, E.M. Gartner, Hydration mechanisms, II, in: J. Skalny, S. Mindess (Eds.), *Materials Science of Concrete*, Vol. 2, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989, pp. 9–39.
- [4] E.M. Gartner, J.F. Young, D.A. Damidot, I. Jawed, Hydration of portland cement, in: J. Bensted, P. Barnes (Eds.), *Structure and Performance of Cements*, 2nd Edition, Spon Press, New York, 2002, pp. 57–113.
- [5] P.M. Dove, N. Han, J.J.D. Yoreo, Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 102 (43) (2005) 15357–15362.
- [6] P.M. Dove, N. Han, Kinetics of mineral dissolution and growth as reciprocal microscopic surface processes across chemical driving force, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 916, 2007, pp. 215–234.
- [7] M.M. Costoya, Effect of particle size on the hydration kinetics and microstructural development of tricalcium silicate, PhD dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Švicarska, 2008.
- [8] S. Garrault, A. Nonat, Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations, *Langmuir* 17 (2001) 8131–8138.
- [9] H.N. Stein, J.M. Stevels, Influence of silica on the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, *J. Appl. Chem.* 14 (1964) 338–346.
- [10] H.M. Jennings, P.L. Pratt, An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding portland cement during the induction period, *Cem. Concr. Res.* 9 (1979) 501–506.
- [11] J.W. Bullard, A determination of hydration mechanisms for tricalcium silicate using a kinetic cellular automaton model, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (7) (2008) 2088–2097.

- [12] R.A. Livingston, J.S. Schweitzer, C. Rolfs, H.W. Becker, S. Kubsky, Characterization of the induction period in tricalcium silicate hydration by nuclear resonance reaction analysis, *J. Mater. Res.* 16 (3) (2001) 687–693.
- [13] J.W. Schweitzer, R.A. Livingston, C. Rolfs, H.W. Becker, S. Kubsky, T. Spillane, M. Castellote, P.G. de Viedma, In situ measurements of the cement hydration profile during the induction period, Proceedings of the Twelfth International Congress on the Chemistry of Cement, National Research Council of Canada, Montreal, Kanada, 2007.
- [14] P. Barret, D. Ménétrier, Filter dissolution of C_3S as a function of the lime concentration in a limited amount of lime water, *Cem. Concr. Res.* 10 (1980) 521–534.
- [15] P. Barret, D. Ménétrier, D. Bertrandie, Mechanism of C_3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on, *Cem. Concr. Res.* 13 (1983) 728–738.
- [16] S. Garrault, A. Nonat, Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations, *Langmuir* 17 (2001) 8131–8138.
- [17] D. Damidot, F. Bellmann, B. Möser, T. Svoidnich, Calculation of the dissolution rate of tricalcium silicate in several electrolyte compositions, *Cement Wapno Beton* 12/74 (2) (2007) 57–67.
- [18] S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat, Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C–S–H) nucleation, *J. Cryst. Growth* 200 (1999) 565–574.
- [19] S. Garrault, E. Finot, E. Lesniewska, A. Nonat, Study of C–S–H growth on C_3S surface during its early hydration, *Mater. Struct.* 38 (2005) 435–442.
- [20] D. Damidot, A. Nonat, P. Barret, Kinetics of tricalcium silicate hydration in diluted suspensions by microcalorimetric measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (11) (1990) 3319–3322.
- [21] J.N. Maycock, J.P. Skalny, R.S. Kalyoncu, Solid-state defects and clinker mineral hydration, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 53 (1974) 326.
- [22] I. Odler, J. Schüppstuhl, Early hydration of tricalcium silicate 3. Control of the induction period, *Cem. Concr. Res.* 11 (1981) 765–774.
- [23] P. Fierens, J.P. Verhaegen, Induction period of hydration of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 2 (1976) 287–292.
- [24] J.M. Makar, G.W. Chan, End of induction period in ordinary portland cement as examined by high-resolution scanning electron microscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1292–1299.

- [25] M. Zajac, Étude des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pâtes et micro-mortiers de ciment portland. PhD dissertation, Université de Bourgogne, Dijon, France, 2007
- [26] J.J. Thomas, A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (10) (2007) 3282–3288.
- [27] G.W. Scherer, J. Zhang, and J.J. Thomas, Nucleation and Growth Models for Hydration of Cement, in preparation.
- [28] J. Zhang, E.A. Weissinger, S. Peethamparan, G.W. Scherer, Early hydration and setting of oil well cement, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1023–1033.
- [29] J.W. Bullard, A determination of hydration mechanisms for tricalcium silicate using a kinetic cellular automaton model, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (7) (2008) 2088–2097.
- [30] R.A. Livingston, J.S. Schweitzer, C. Rolfs, H.W. Becker, S. Kubsky, Characterization of the induction period in tricalcium silicate hydration by nuclear resonance reaction analysis, *J. Mater. Res.* 16 (3) (2001) 687–693.
- [31] J.J. Thomas, H.M. Jennings, J.J. Chen, Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement, *J. Phys. Chem. C* 113 (11) (2009) 4327–4334.
- [32] E.M. Gartner, A proposed mechanism for the growth of C–S–H during the hydration of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 27 (5) (1997) 665–672.
- [33] J.F. Young, H.S. Tong, R.L. Berger, Composition of solutions in contact with hydrating tricalcium silicate pastes, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 193–198.
- [34] T. Knudsen, Kinetics of the reaction of β -C₂S and C₃S with CO₂ and water vapor, *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (1980) 114–115.
- [35] S. Bishnoi, K.L. Scrivener, Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ ic, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 849–860.
- [36] S.A. FitzGerald, D.A. Neumann, J.J. Rush, D.P. Bentz, R.A. Livingston, In situ quasielastic neutron scattering study of the hydration of tricalcium silicate, *Chem. Mater.* 10 (1998) 397.
- [37] J.J. Thomas, A.J. Allen, H.M. Jennings, Hydration kinetics and microstructure development of normal and CaCl₂-accelerated tricalcium silicate (C₃S) pastes, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 19836–19844.
- [38] A.J. Allen, R.C. Oberthur, D. Pearson, P. Schofield, C.R. Wilding, Development of the fine porosity and gel structure of hydrating cement systems, *Philos. Mag. B* 56 (1987) 263–288.

- [39] A.J. Allen, Time-resolved phenomena in cements, clays, and porous rocks, *J. Appl. Cryst.* 24 (1991) 624–634.
- [40] K. Mori, et al., Observation of microstructure of hydrated Ca_3SiO_5 , *Phys. B Condensed Matter* 385 (2006) 517–519.
- [41] V.K. Peterson, M.C.G. Juenger, Hydration of tricalcium silicate: effects of CaCl_2 and sucrose on reaction kinetics and product formation, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5798–5804.
- [42] E. Gallucci, P. Mathur, K.L. Scrivener, Microstructural development of early age hydration shells around cement grains, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 4–13.
- [43] K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Microstructural studies of the hydration of C_3A and C_4AF independently and in cement paste, in: F.P. Glasser (Ed.), *Brit. Ceram. Proc.* 35, Stoke-on-Trent, *British Ceramic Society*, 1984, pp. 207–219.
- [44] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, A. Nonat, Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1418–1426.
- [45] H.J.H. Brouwers, The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1697–1716
- [46] Nataša Čorić, diplomski rad *Volumne promjene cementnog materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
- [47] T. Zhang, P. Gao, R. Luo, Y. Guo, J. Wei, Q. Yu, Measurement of chemical shrinkage of cement paste: Comparison study of ASTM C 1608 and an improved method, *Construction and Building Materials* 48 (2013) 662–669.

