

# Mjerenje i modeliranje kemijskog skupljanja cementnog materijala

---

Cmrk, Karlo

Master's thesis / Diplomski rad

2020

*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:149:712019>

*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**

**Karlo Cmrk**

**MJERENJE I MODELIRANJE KEMIJSKOG SKUPLJANJA CEMENTNOG  
MATERIJALA**

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada:

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi ispitne komisije:

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, veljača 2020.

## SAŽETAK

Beton je kompozitni materijal koji se sastoji od cementa, vode, pijeska, agregata i niza dodataka kojima se postižu potrebna reološka i druga primjenska svojstva. Hidratacijom minerala cementa dolazi do porasta temperature i očvršćivanja betona, te njegova nepovratnog skupljanja koje se naziva kemijsko skupljanje. Kemijsko skupljanje dovodi do naprezanja cementnog materijala, te stvaranja mikropukotina koje smanjuju trajnost betona. Zbog velike primjene betona kao građevnog materijala, ključno je očuvati i poboljšati njegovu trajnost radi manjeg utjecaja na okoliš te financijske uštede. U ovom radu ispitana je gravimetrijska metoda mjerenja kemijskog skupljanja u aparaturi vlastite izvedbe. Prednost ovakvog pristupa je niža cijena aparature, mogućnost mjerenja više uzoraka odjednom, te kompenzacija utjecaja okoline dodanim referentnim senzorom.

**Ključne riječi:** *kemijsko skupljanje, cement, gravimetrijska metoda*

## SUMMARY

Concrete is a composite material consisting of cement, water, sand, aggregates and a number of admixtures that provide the required rheological and other appropriate properties. Hydration of cement minerals results in an increase in temperature and hardening of concrete, and its irreversible shrinkage is called chemical shrinkage. Chemical shrinkage leads to strain on the cementitious material, creating a micro-crack that reduces the durability of the concrete. Due to the extensive use of concrete as a building material, it is crucial to preserve and improve its durability in order to lessen the environmental impact and bring financial savings. This paper examines the gravimetric method of measuring chemical shrinkage in self-made devices. The advantage of this approach is the lower cost of the device, the ability to measure more than one sample at a time and offsetting the environmental impact by the addition of a reference sensor.

**Keywords:** *chemical shrinkage, cement, gravimetric method*

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b>	<b>3</b>
2.1. Dobivanje i vrste portland cementa	3
2.2. Reakcije hidratacije portland cementa	6
2.3. Deformacija i skupljanje betona	8
2.4. Kemijsko skupljanje	10
2.4.1. Model cementne paste Powersa i Brownyarda	12
2.4.2. Mjerenje kemijskog skupljanja	15
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	<b>19</b>
3.1. Aparatura	19
3.1.1. Fotoelektrični senzor	19
3.1.2. Pomični mehanizam	21
3.1.3. Elastični element sa zastavicom	22
3.2. Mjerna ćelija s uzorkom i način mjerenja	24
3.2.1. Postupak mjerenja	28
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	<b>30</b>
4.1. Kalibriranje fotoelektričnog senzora i testiranje aparature	30
4.2. Uzorak A	32
4.3. Uzorak B	34
4.4. Uzorak C	37
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	<b>42</b>
<b>6. LITERATURA</b>	<b>43</b>
<b>7. ŽIVOTOPIS</b>	<b>45</b>

# 1. UVOD

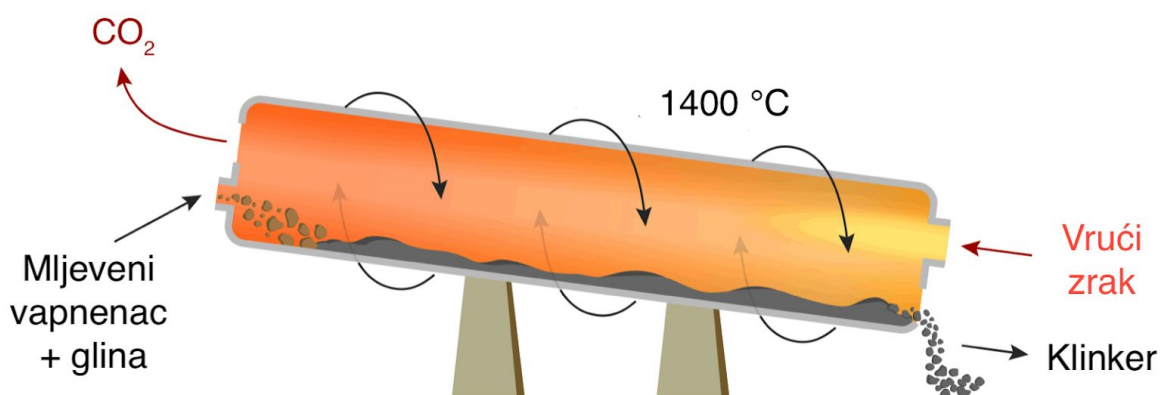
Cement je fino mljeveni sintetski pripravljen anorganski materijal koji pri miješanju s vodom i agregatom daje beton. Općenito, cementom se može nazvati svako vezivo izraženih hidratnih svojstava, što znači da vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom dajući stabilne i slabo topljive produkte. U njih spadaju sve vrste cementa te hidraulično vapno. [1]

Cementi se prema svom mineralnom sastavu dijele u dvije glavne skupine:

1. Silikatni cementi, kod kojih su glavni minerali klinkera silikati kalcija
2. Aluminatni cementi, kod kojih su glavni minerali klinkera kalcijevi aluminati [1]

Osnovne mineralne sirovine za proizvodnju cementa su vapnenac i lapor (silikatni cementi), odnosno vapnenac i boksit (aluminatni cementi) u kombinaciji sa škriljevcom, glinom, šljakom iz visoke peći, kvarcnim pijeskom i željeznom rudom. Sirovine moraju biti izvor minerala potrebnih za nastanak klinkera.

Cement je moguće proizvesti dvama procesima: mokrim i suhim. Glavna razlika između njih je što se sirovine u mokrom procesu melju s vodom prije nego što se ubace u peć. Bitno je spomenuti znatno veću potrošnju goriva kod izvedbe mokrog procesa te veću emisiju  $\text{CO}_2$ , zbog čega većina proizvođača cementa preferira suh proces.



**Slika 1.** Ilustracija proizvodnje cementa u rotacijskoj peći [2]

Najzastupljenija vrsta cementa u svijetu je *portland cement*. Izumio ga je i patentirao Joseph Aspdin 1824. godine. Aspdin je proizveo cement zagrijavanjem vapnenca u prahu pomiješanog s glinom u peći, te mljevenjem dobivenog klinkera u prah. Proizvod je nazvao "Portland Cement" zbog njegove sličnosti s kvalitetnim kamenom koji se vadi na otoku Portland. Kasnije je Aspdinov sin William poboljšao očev izum i tako je dobiven najčešće korišten cement u svijetu. [3] Cement u reakciji s vodom kao produkt daje beton, uz dodatak agregata (pijesak i šljunak). Beton, kao ključan materijal za gradnju većine tornjeva, parkirališta, mostova i brana, najčešće je korišten materijal kojeg je stvorio čovjek. Drugi je resurs po potrošnji u svijetu, odmah nakon vode [2], zbog čega je od velike važnosti poboljšati njegovu trajnost.

Trajnost cementnih materijala značajno se smanjuje s pojavom mikropukotina koje čak nisu vidljive golim okom, a pogotovo u slučaju pojave pukotina vidljivih golim okom. Nastanak pukotina omogućuje duboko prodiranje agresivnih tvari iz okoline u dubinu cementnog materijala što dovodi do značajnog smanjenja trajnosti materijala u razdoblju uporabe tj. primjene. Mikropukotine vrlo često nastaju zbog neodgovarajuće njege cementnog materijala nakon ugradnje, ponajviše zbog izraženog isušivanja površine materijala i djelomičnog isušivanja pora. Isušivanjem pora cementnog materijala dolazi do pojave kapilarnih sila koje dovode do pojave pukotina dok je cementni materijal još u plastičnom stanju i nije razvio dovoljnu čvrstoću. Cementni materijali općenito pokazuju tendenciju odnosno sklonost skupljanju i pojavi pukotina kao posljedica smanjenja volumena tijekom odvijanja reakcija hidratacije cementnog materijala (hidratno aktivni minerali cementa, ponajviše alit i belit). U ovom je radu razvijena jednostavna, robusna i jeftina laboratorijska aparatura za mjerenje kemijskog skupljanja cementnih materijala.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Dobivanje i vrste portland cementa

Četiri najzastupljenija minerala u sastavu portland cementa opće namjene dani su u tablici 1.

**Tablica 1.** Najzastupljeniji minerali u portland cementu

Naziv minerala	Kemijski spoj	Kemijska formula	CCN
ALIT	Trikalcijev silikat	$3\text{CaO}\times\text{SiO}_2$	C <sub>3</sub> S
BELIT	Dikalcijev silikat	$2\text{CaO}\times\text{SiO}_2$	C <sub>2</sub> S
ALUMINATNA FAZA	Trikalcijev aluminat	$3\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3$	C <sub>3</sub> A
FERITNA FAZA	Tetralcalcijev alumino-ferit	$4\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times\text{Fe}_2\text{O}_3$	C <sub>4</sub> AF

Posljednji stupac u tablici 1. označava "Cement chemist notation". Naime, u kemiji cementa uobičajeno je označavanje spojeva pomoću kratica za pojedine okside koji ulaze u njihov sastav, tako da će u nastavku ovog rada kemijski spojevi (minerali koji se javljaju u cementu) biti prikazani tim načinom. U tablici 2. navedene su oznake za glavne okside u kemiji cementa.

**Tablica 2.** Skraćene oznake oksida uobičajenih u kemiji cementa

Oksid	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Simbol	C	S	A	F	T	<u>S</u>	K	K	N	H	<u>C</u>



U nastavku su opisani osnovni koraci u proizvodnji portland cementa suhim procesom:

1. Drobljenje i mljevenje: sirovine dobivene iz kamenoloma drobe se i usitnjavaju do potrebnih granulacija (1 do 8 cm), nakon čega se melju u fini prah.
2. Podešavanje udjela sirovina: sirovine se miješaju u određenim pravilnim omjerima kako bi dobili smjesu sirovina. Upuhivanjem zraka kroz dno vertikalnih silosa, smjesa se fluidizira, miješa, rahli i homogenizira.
3. Zagrijavanje u rotacijskoj peći: smjesa sirovina uvodi se u ciklonski izmjenjivač topline i zagrijava na oko 1000 °C, pri čemu iz vapnenca nastaje vapno. Nakon toga ulazi u gornji kraj rotacijske peći gdje se u zoni najviše temperature zagrijava na 1400 do 1500 °C. (slika 1.)
4. Nastanak klinkera: proizvod koji se dobiva iz peći naziva se klinker. Njegova kvaliteta ovisi o sastavu sirovine. Po izlasku iz peći naglo se hladi se i šalje u cementni mlin.
5. Mljevenje klinkera uz dodatak gipsa: klinker se melje u mlinu do stvaranja finog praha specifične površine od oko 3500 cm<sup>2</sup>/g. Mala količina (oko 3,5%) prirodnog ili umjetnog gipsa dodaje se tijekom mljevenja za kontrolu brzine vezanja. [3] Također se mogu dodati troska, tuf, vapnenac, filterska prašina te razni minerali.

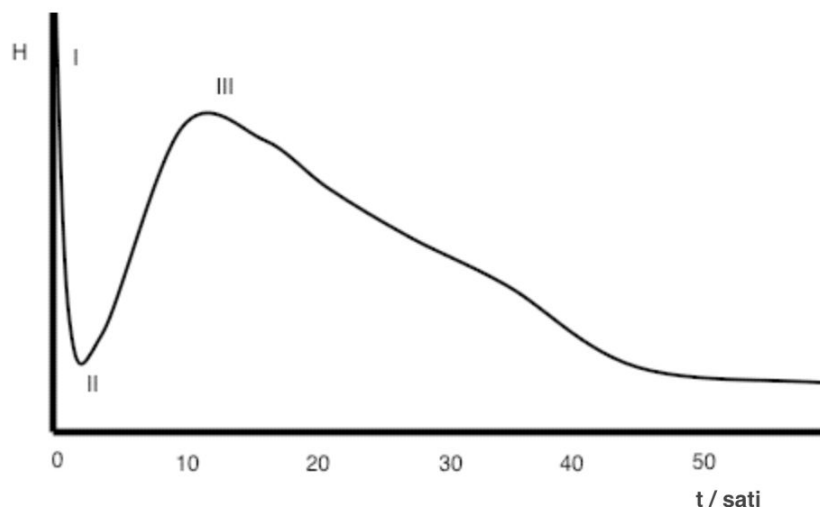
Konačan proizvod je cement, fini sivi prah koji se pakira u vreće ili skladišti u silose.

Ovom metodom proizvodi se *portland cement* opće namjene. On se naziva *čisti portland cement*. Također se proizvodi i *Portland cement s dodacima*, koji uz minerale klinkera i gipsa sadrži dodatak troske visoke peći, pucolan, lebdeći pepeo ili vapnenac u udjelu do 35%. Ako je udio navedenih tvari veći od 35%, tada govorimo o *metalurškom*, *pucolanskom* ili *miješanom cementu*. Dodaci u cementu služe za poboljšanje određenih svojstava cementa, kao što su smanjenje topline hidratacije, smanjenje propusnosti ili povećanje otpornosti prema kemijskim utjecajima, a mogu se dodavati pojedinačno ili u kombinaciji. U Republici Hrvatskoj većinski se proizvodi standardni *portland cement* različitih vrsta u količinama od 1500 do 3000 tona klinkera dnevno. Tvornice, odnosno proizvođači su Koromačno, Našicecement i cementara u Splitu.

Najbitnije vrste portland cementa opisane su u nastavku:

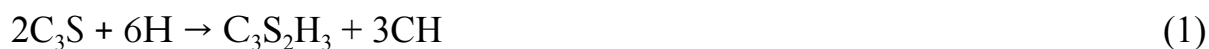
- *Portland cement otporan na sulfata*: onemogućen je ulazak sulfata u beton čime se sprječava njegovo pucanje, ljuštenje ili ekspanzija, što produljuje životni vijek betona.
- *Portland cement koji brzo očvršćuje*: vrlo sličan čistom portland cementu. Sadrži finije samljevene čestice, čime se olakšava reakcija s vodom.
- *Portland cement niske topline hidratacije*: razvija čvrstoću sporije od ostalih vrsta cementa. Koristi se kod vrlo velikih betonskih konstrukcija.
- *Bijeli portland cement*: prema sastavu jednak čistom portland cementu, ali se pri proizvodnji umjesto gline koristi kaolin koji sadrži vrlo malo željeza i mangana.

Čisti portland cement sastoji se od četiri minerala klinkera iz tablice 1. u određenom omjeru, zajedno s malim količinama gipsa, magnezijevog oksida, kalcijevog oksida, alkalijskih sulfata i drugih spojeva. Pri miješanju portland cementa s vodom, najvažniju ulogu u procesu imaju kalcijevi silikati, alit ( $C_3S$ ) i belit ( $C_2S$ ), a najreaktivniji je aluminat ( $C_3A$ ). Proces se može sažeti u tri glavna stupnja, što je grafički prikazano na slici 2.



**Slika 2.** Grafički prikaz razvijanja toplote tijekom vremena pri reakciji hidratacije, od trenutka dodatka vode do 60 sati nakon miješanja [4]

Odmah nakon dodavanja vode otapa se dio gipsa i sulfata iz minerala klinkera prilikom čega nastaje otopina lužine bogata sulfatom. Ubrzo nakon miješanja, aluminat reagira s vodom te nastaje gel bogat aluminatom (područje označenom brojem I na krivulji, slika 2.). Reakcija je vrlo brza (traje tek par minuta) i izrazito egzotermna. [4] Slijedi tzv. latentni (br. II, slika 2.) period reakcije relativno niskog razvitka topline koji u pravilu traje par sati. On je od velikog praktičnog značaja jer omogućuje transport i ugradnju betona. Na kraju latentnog perioda, alit i belit počinju reagirati s vodom te kao produkti nastaju kalcijev silikat hidrat gel, približnog sastava  $C_3S_2H_3$  i kalcijev hidroksid, CH. Općenito se te dvije reakcije mogu prikazati sljedećim kemijskim jednadžbama:



Rezultat je rast čvrstoće cementa, odnosno stvrdnjavanje cementnih materijala. Reakcija hidratacije napreduje te se količina reaktanata neprekidno smanjuje. [5] U sljedećem poglavlju pobliže su objašnjene kemijske reakcije hidratacije cementa, citirane iz radova Mounanga i suradnika. [6]

## 2.2. Reakcije hidratacije portland cementa

U ovom poglavlju opisan je proces hidratacije cementa pomoću skupa pojednostavljenih kemijskih jednadžbi, u kojoj svaka definira osnovnu reakciju pojedinog minerala klinkera. Pošto se u sastavu portland cementa uz minerale klinkera nalazi i gips, prva jednažba upravo definira njegovu rekristalizaciju, koja se događa odmah po miješanju cementa i vode:



Potrebno je napomenuti da dio gipsa tijekom reakcije zbog visoke temperature prelazi u  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ . Sljedeće jednadžbe predstavljaju hidrataciju glavnih minerala klinkera, alita i belita. One su vrlo slične jednadžbama (1) i (2). Produkt je kalcijev silikat hidrat (C-S-H) gel, čiji je sastav prikazan kao  $C_{1,7}SH_4$ .



Kalcij silikat hidrat gel razvija se na reaktantima alitu i belitu te na već nastalom gelu.

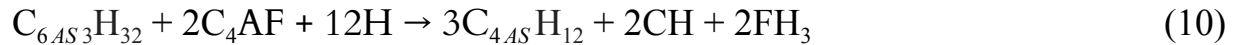
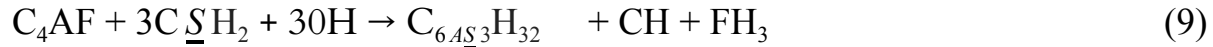
Kristali kalcijeva hidroksida talože se u slobodan kapilarni prostor ispunjen vodom.

Sljedećim jednadžbama prikazana je hidratacija trikalcijsva aluminata:



Hidratacijom aluminata u prisustvu gipsa nastaje etringit (6). Ako se sulfat iz gipsa potroši prije nego što aluminat u potpunosti hidratizira, etringit prelazi u monosulfoaluminat (7). Kada se potroši sav nastali etringit, preostali aluminat reagira prema jednadžbi (8).

Naposljetku, prikazana je i hidratacija feritne faze:

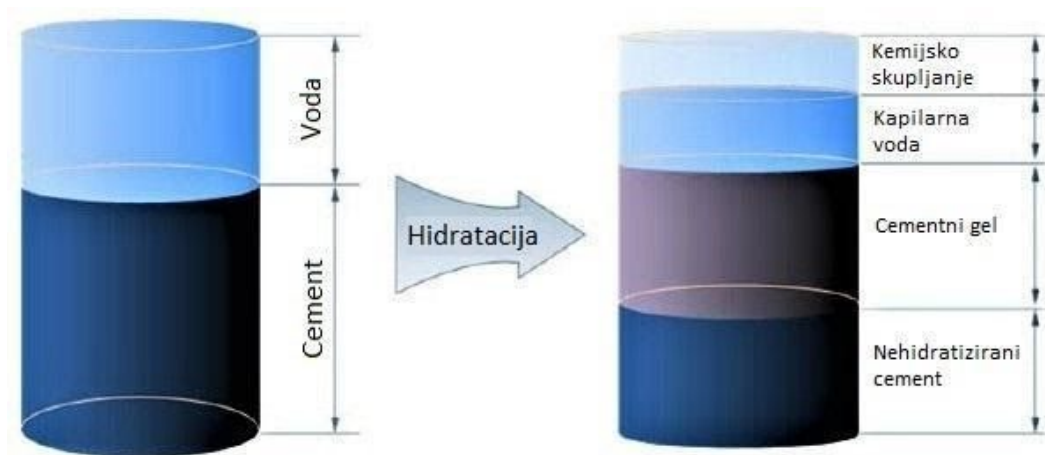


Kao i kod aluminata, hidratacijom feritne faze nastaju etringit (9), monosulfoaluminat (10) te željezov (III) hidroksid (11). Kalcijev hidroksid nastaje zbog većeg omjera Ca/Al u feritu (u odnosu na aluminat).

Sve reakcije karakterizirane su manjim volumenom produkata od volumena reaktanata, što u krajnosti dovodi do deformacije betona kao konačnog produkta.

### 2.3. Deformacija i skupljanje betona

U procesu očvršćivanja betona, volumen nastalih čvrstih produkata hidratacije cementa veći je od volumena cementa prije hidratacije, ali je manji od volumena reaktanata (cementa i vode). Ovo sveukupno smanjenje volumena dovodi do smanjenja volumena očvrstlog betona, odnosno njegovog nepovratnog skupljanja.



Slika 3. Ilustracija kemijskog skupljanja cementne paste [11]

Generalno se smatra da je smanjenje volumena betona glavni uzrok preuranjenom stvaranju pukotina (na mikroskopskoj razini) i sukladno tome, smanjenju njegove trajnosti (na makroskopskoj razini). Deformacija je rezultat nekoliko složenih fizikalno-kemijskih pojava koje su striktno povezane s reakcijama hidratacije vode i cementa te općenito očvršćivanje mineralnog kostura cementa, odnosno njegovog skupljanja uslijed gubitka vode. [7]

Klasična podjela deformacije skupljanja obuhvaća:

- *plastično skupljanje*: skupljanje uslijed isparavanja vode tijekom razdoblja vezivanja cementa
- *hidratijsko skupljanje*: skupljanje uslijed kontrakcije volumena sastojaka hidratacije
- *hidraulično skupljanje*: skupljanje nakon završetka procesa vezivanja cementa (skupljanje očvrsnulog betona uslijed sušenja)

Kasnijim istraživanjima zaključeno je da se deformacija skupljanja betona može opisati kombinacijom nekoliko osnovnih oblika skupljanja:

- *plastično skupljanje*: razvija se na površini svježeg betona koja je izložena sušenju
- *kemijsko skupljanje*: posljedica kemijskog vezanja, odnosno uporabe vode u betonu u procesu hidratacije cementa.
- *autogeno skupljanje*: poznato i kao *hidratijsko skupljanje*, usko je povezano s kemijskim skupljanjem, a posljedica je isušivanja u porama cementne paste u procesu hidratacije nehidratiziranog cementa
- *skupljanje uslijed sušenja*: isparavanje vode iz kapilara, kada je betonski element izložen okolini
- *termičko skupljanje*: nastaje zbog promjena temperature u betonu u procesu hidratacije
- *skupljanje uslijed karbonatizacije*: posljedica kemijske reakcije cementa i ugljikovog dioksida iz okoline

Općenito rečeno, uzrok svih oblika skupljanja (osim skupljanja uslijed karbonatizacije) jest gubitak vode, odnosno njena uporaba u betonu. Voda može izlaziti iz betona u okolinu ili se

potrošiti pri hidrataciji cementa. Stoga je stupanj skupljanja betona direktno ovisan o vodocementnom omjeru (eng. W/C ratio), odnosno vodovezivnom omjeru betonske mješavine. [8] U sljedećem poglavlju detaljnije je opisano kemijsko skupljanje cementa.

## 2.4. Kemijsko skupljanje

U procesu stvrdnjavanja betona zbiva se nekoliko kemijskih promjena u cementnoj pasti. Posljedica njih je skupljanje cementnog materijala, koje se događa prilikom reakcije hidratacije cementa zbog toga jer je volumen nastalih produkata hidratacije manji od volumena reaktanata: cementa i vode. Prema dosadašnjim istraživanjima, smatra se da su glavni uzrok skupljanja, odnosno promjene volumena cementa, tlačne sile koje nastaju tijekom smanjenja njegove poroznosti. Također je zapažena ovisnost između jačina tlačnih sila i vodocementnog omjera u uzorku, ukazujući na njihovu veću jačinu u uzorku s niskim vodocementnim omjerom [9], što također potvrđuje činjenica da se tijekom proteklih desetljeća najveći udio stvaranja pukotina javljao upravo kod takvih betona. [10]

Prema istraživanju Bouasker i suradnika [9], dva glavna uzroka pojave skupljanja cementa su kapilarna depresija u prostoru pora i Le Chatelierova kontrakcija. Le Chatelierova kontrakcija dio je Le Chatelierovog načela, koje je u ovom slučaju objašnjeno razlikom između gustoća hidratiziranog produkta reakcije i reaktanata; cementa i vode. Le Chatelierova kontrakcija je zapravo izvorni naziv za *kemijsko skupljanje*, jer je upravo Le Chatelier bio prvi znanstvenik koji je proučavao skupljanje cementne paste [10]. Sukladno načelu, ravnoteža reakcije pomiče se u smjeru veće gustoće (prema hidratiziranom cementu). Događa se smanjenje volumena, koje kod potpune hidratacije može predstavljati otprilike 10% početnog volumena materijala (Le Chatelier je dobio rezultat od 4,6% [11]), ali ono se rijetko postiže u tolikom postotku jer se progresivno stvrdnjavanje materijala opire kemijskom skupljanju. Drugim riječima, sile vezanja produkata hidratacije i čestica neizreagiranog cementa u određenom trenutku postanu dovoljno jake da se počnu opirati silama kontrakcije cementne paste. Općenito, velik dio deformacija cementne paste unutar prvih 24 sata nakon miješanja možemo pripisati Le Chatelierovim kontrakcijama, odnosno kemijskom skupljanju. U procesu

skupljanja cementne paste također se javlja i stvaranje dodatnih praznih pora, jer na određenim područjima dolazi do jačeg skupljanja cementne paste. One imaju značajnu ulogu kod autogenog skupljanja.

*Autogeno skupljanje* usko je povezano s kemijskim i teško je odrediti granicu razlučivosti. Prvo se dogodi kemijsko skupljanje, pri čemu nastaju dodatne pore unutar betona. Zatim u njima kreće isušivanje (jer se voda troši na hidrataciju cementa), a pošto vlaga ne može dovoljno brzo dolaziti izvana zbog guste strukture betona, dolazi do potrošnje sve vode i kao rezultat nastupa autogeno skupljanje, uz dodatno stvaranje praznih pora unutar betona. [8]

H. Justnes et al. [12] smatraju da upravo njihov volumen, zajedno s *autogenim skupljanjem* i Le Chatelierovim kontrakcijama predstavljaju *potpuno kemijsko skupljanje*. Ono u vrlo velikoj mjeri ovisi o stupnju hidratacije. Uz to ovisi i o stehiometriji reakcije hidratacije, stoga se kemijsko skupljanje razlikuje za različite minerale cementa, a samim tim i za različite vrste cementa i komplementarne cementne materijale. [11] Prema [12], postoje tri glavne tehnike njegovog mjerenja, koje su detaljnije opisane u nastavku.

Prvi znanstvenici koji su opisali kemijsko skupljanje te citirani izuzetno velik broj puta su *Powers* i *Brownyard*. Također su prvi sustavno istražili reakcije između cementa i vode te stvaranje cementne paste. Krajem četrdesetih godina prošlog stoljeća predstavili su model cementne paste baziran na sustavu cementa i vode iz stvarnog života, što predstavlja veliku prednost u praktičnoj primjeni. Uspjeli su dobiti sustav u kojemu se vidno razlikuju neizreagirana voda i cement, produkti reakcije i u kojemu je vidljiva poroznost. Opsežno su istražili glavna svojstva cementne paste, uključujući količinu zaostale vode te kemijsko skupljanje prilikom reakcije hidratacije. Kasnije su također definirali kapilarnu i gel poroznost te sve dobivene rezultate uspjeli svrstati u kontekst četiri najvažnija minerala klinkera: alita, belita, aluminata i ferita. Njihova istraživanja postala su temelj za daljnja istraživanja cementa i njegovih svojstava. Osim toga, dala su novi uvid u ponašanje raznih inženjerskih svojstava, poput tlačne čvrstoće, skupljanja, poroznosti, propusnosti vode te otpornosti u ciklusima smrzavanja i otapanja. [13]



U sljedećem poglavlju detaljnije su pojašnjenje značajke modela Powersa i Brownyarda, prema istraživanju H.J.H. Brouwersa [13].

### 2.4.1. Model cementne paste Powersa i Brownyarda

Powers i Brownyard opisali su sastav cementne paste kroz tri faze, a to su:

- Kapilarna voda: neizreagirana voda, “slobodna” voda
- Neizreagirani cement
- Cementni gel: sastoji se od čvrstog hidratiziranog cementa i pora ispunjenih gel vodom

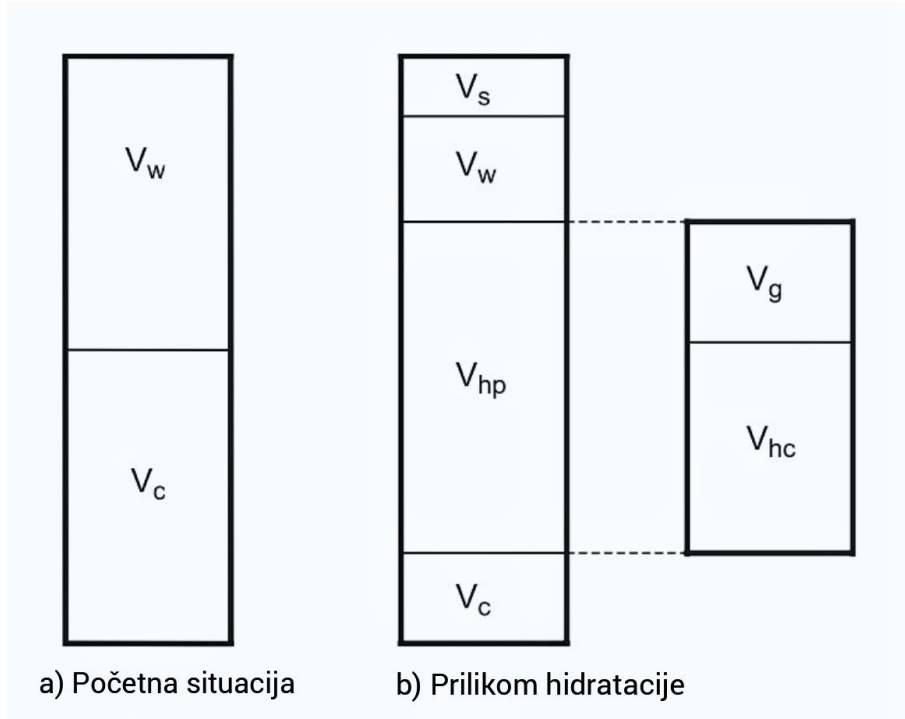
Hidratizirani cement sastoji se od neisparive vode i izreagiranog cementa, a njegov volumen izražen je preko volumena izreagiranog cementa i dodjeljivanjem specifičnog volumena vodi:

$$V_{hc} = v_c c + w_n v_n \quad (12)$$

gdje  $c$  označava masu izreagiranog cementa, a  $v$  specifični volumen (cementa, odnosno vode). Volumen produkta hidratacije sastoji se od volumena hidratiziranog cementa i volumena gel vode:

$$V_{hp} = V_{hc} + w_g v_g = c v_c + w_n v_n + w_g v_g = c v_c + w_d v_d \quad (13)$$

Gel voda razlikuje se od slobodne vode, stoga joj je dodijeljen drugačiji specifični volumen.



**Slika 4.** Shematski prikaz sastava cementne paste i hidratiziranog produkta, prije (a) i tijekom (b) hidratacije

Zbroj mase neisparive vode i gel-vode daje masu “kompresirane” vode:

$$w_d = w_n + w_g \quad (14)$$

Njen specifični volumen jest:

$$v_d = \frac{w_n v_n + w_g v_g}{w_n + w_g} = \frac{w_n v_n + w_g v_g}{w_d} \quad (15)$$

Specifični volumen sve vode jest:

$$v_t = \frac{w_c v_w + w_n v_n + w_g v_g}{w_c + w_n + w_g} = \frac{w_c v_w + w_d v_d}{w_c + w_d} \quad (16)$$

U gornjoj jednadžbi uvedena je masa kapilarne vode,  $w_c$ .

Zbroj kapilarne i gel vode predstavlja isparivu vodu:

$$w_e = w_c + w_g \quad (17)$$

Slijedi definiranje volumena neizreagiranog cementa:

$$V_c = (c_0 - c) v_c = (1 - m) c_0 v_c \quad (18)$$

U gornjoj jednadžbi uveden je stupanj hidratacije, definiran kao:

$$c = m c_0 \quad (19)$$

U slučajevima kada on iznosi iznad 50%, stupanj hidratacije može služiti za definiciju napretka reakcije svakog klinker minerala posebno.

Volumen vode u porama jest:

$$V_w = (w_0 - w_d) v_w = (w_0 - w_n - w_g) v_w \quad (20)$$

iz kojeg proizlazi ukupan volumen vode i cementa:

$$V_t = c_0 v_c + w_0 v_w \quad (21)$$

te konačno, volumen skupljanja:

$$V_S = V_t - V_{hp} - V_c - V_w = w_n(v_w - v_n) + w_g(v_w - v_g) = w_d(v_w - v_d) \quad (22)$$

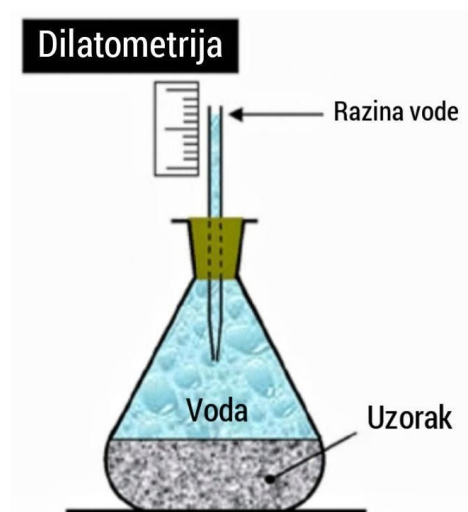
Jednadžba (22) predstavlja volumno skupljanje sustava vode i cementa umanjeno za volumen hidratiziranog cementa, neizreagirano cementa i volumena vode u porama. Kasnije je jednadžba izražena preko volumnih udjela vode, iz koje su se dalje izvele jednadžbe za kapilarnu poroznost paste te ukupnu poroznost cementne paste. One predstavljaju viši red jednadžbi, jer ovise o nekoliko faktora: vrsti cementa, vremenu hidratacije i uvjetima stvrdnjavanja. [13]

## 2.4.2. Mjerenje kemijskog skupljanja

Postoje dvije glavne metode za mjerenje kemijskog skupljanja:

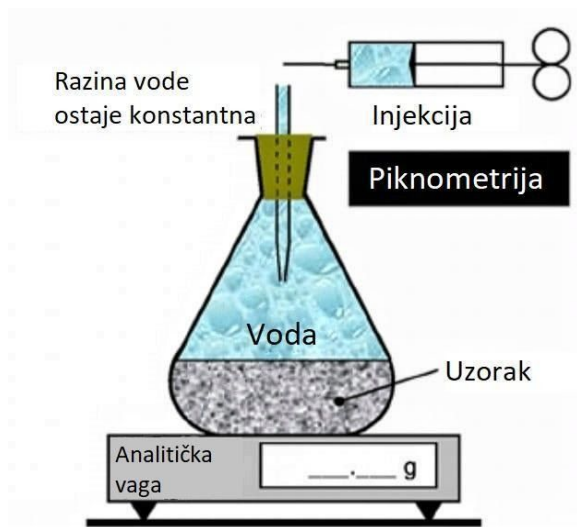
1. *Volumetrija*, u koju spadaju:
  - a. *Dilatometrija*
  - b. *Piknometrija*
2. *Gravimetrija*

*Dilatometrija* je metoda kojom se mjeri pad razine vode u pipeti ili graduiranoj cijevi iznad hidratizirane cementne paste. Promjena volumena vode u cijevi predstavlja volumnu veličinu kemijskog skupljanja cementne paste, a može se pratiti ručno ili automatski. Upravo je Le Chatelier radio svoja istraživanja mjereći volumen cementne paste metodom dilatometrije. [11]



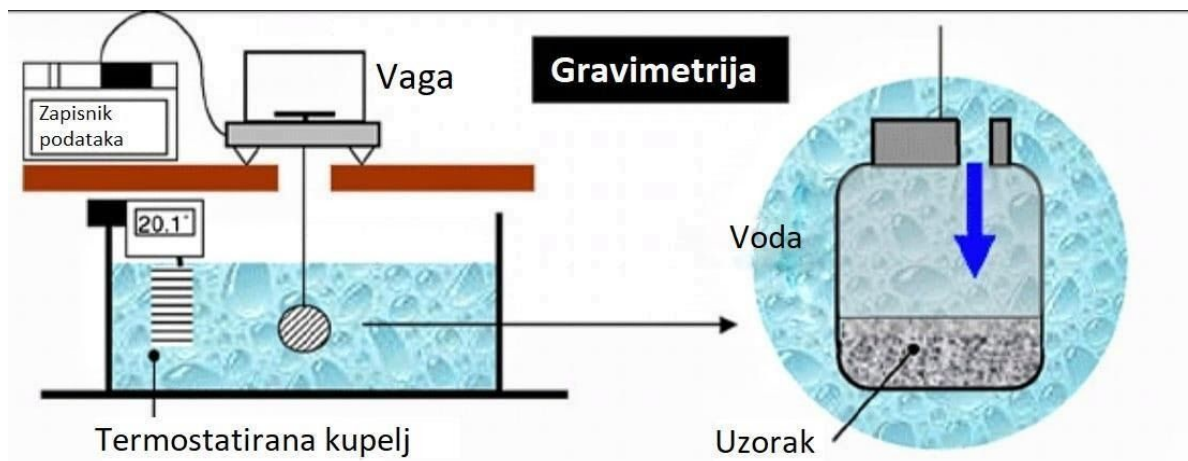
**Slika 5.** Shematski prikaz mjerenja kemijskog skupljanja dilatometrijom [10]

*Piknometrija* je metoda preko koje se mjeri povećanje težine u piknometru. U njemu se nalazi hidratizirana cementne pasta iznad koje je voda. Kemijsko skupljanje hidratizirane cementne paste može se izmjeriti preko povećanja težine cijelog sustava jer se volumen hidratizirane cementne paste smanjuje, a volumen cijelog sustava drži konstantnim zbog dodavanja vode u određenim vremenskim razmacima. Podrazumijeva se kontinuirano vaganje koje nam omogućava automatsko bilježenje podataka.



**Slika 6.** Shematski prikaz mjerenja kemijskog skupljanja piknometrijom [10]

*Gravimetrija* je metoda izvedena iz piknometrije u kojoj se rezultati također mogu automatski bilježiti. [10] Promjena volumena koja se događa zbog hidratacije cementne paste očitava se mjerenjem potopljene težine prema Arhimedovom zakonu. Hidratizirana cementna pasta stavi se zajedno s viškom vode u bočicu i sve zajedno potopi u ulju. Prema tome, izmjerena promjena težine podijeljena s gustoćom tekućine koja se koristi za vaganje odgovara kemijskom skupljanju. Prednost gravimetrijske metode je vrlo jednostavna primjena automatizacije mjerenja povezivanjem vage sa sustavom za bilježenje podataka. [11]



**Slika 7.** Shematski prikaz mjerenja kemijskog skupljanja gravimetrijom [10]

Standardizirane metode mjerenja kemijskog skupljanja, prema ASTM C 1608 [14], jesu *dilatometrija* i *piknometrija*. U svakom mjerenju javljaju se eksperimentalne pogreške koje je bitno uzeti u obzir pri dizajniranju eksperimenta i interpretaciji rezultata. U nastavku su navedeni najbitniji čimbenici koji utječu na preciznost mjerenja:

1. Oblik i veličina staklene bočice: preferira se bočica sa širokim dnom (Erlenmeyer tikvica). Veća površina rezultira većom kontaktnom površinom između cementne paste i vode te analogno, manjom kontaktnom površinom između stakla i cementne paste.
2. Vodocementni omjer (W/C): kod niskog vodocementnog omjera mogu se javiti poteškoće u pripremi potpuno homogene paste, dok se kod visokog vodocementnog omjera stvaraju nehomogena područja u cementnoj pasti. Isto tako, velika količina vode može ubrzati početnu reakciju hidratacije. ASTM C 1608 [14] predlaže vodocementni omjer 0,40.
3. Debljina cementne paste: hidratacija bi trebala biti nesmetana kako bi se izbjeglo isušivanje cementne paste, a to se postiže podešavanjem debljine cementne paste. Uzorak mora biti dovoljno tanak da se bez poteškoća može dodati svježa voda iznad cementne paste i tako izbjegne djelomično isušivanje pora. Drugim riječima, brzina prijenosa vode od vrha do dna uzorka mora biti veća od brzine kemijskog skupljanja. [14] ASTM C 1608 [14] predlaže debljinu u rasponu od 5 do 10 mm.

4. Dodavanje vode: uzorak bi trebao biti bez zraka jer mjehurići zraka koji iz vode prelaze u parafin mijenjaju njegovu težinu. Stoga bi u teoriji trebalo dodavati vode u kojoj nema zraka. Prema ASTM C 1608 [14], voda bi se trebala pažljivo uliti do vrha bočice bez interferencija s cementnom pastom. U praksi to nije moguće. [10]
5. Vrijeme početka mjerenja: kemijsko skupljanje započinje čim cement stupi u kontakt s vodom, odnosno za vrijeme početnog miješanja. Sukladno tome, rezultati zavise o vremenu kada mjerenje započne. Zbog pripreme uzorka, početak mjerenja trebao bi biti otprilike 10 minuta nakon miješanja cementa s vodom. [15]
6. Temperatura: ako se mjerenja izvode na višim temperaturama, tada su brzine reakcija hidratacije veće. Sukladno tome su veće i brzine grijanja sustava, zbog čega bi temperaturni gradijenti trebali biti što niži.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

Za mjerenje kemijskog skupljanja cementne paste u ovom radu korištena je gravimetrijska metoda. U teorijskom dijelu ona je prikazana (slika 7.) i ukratko opisana, a u nastavku je detaljnije objašnjena. Srž ove metode leži u mjerenju promjena težine uzorka na analitičkoj vagi s preciznošću od minimalno 0,001 g, koja je povezana na sustav za automatsko bilježenje podataka.

#### **3.1. Aparatura**

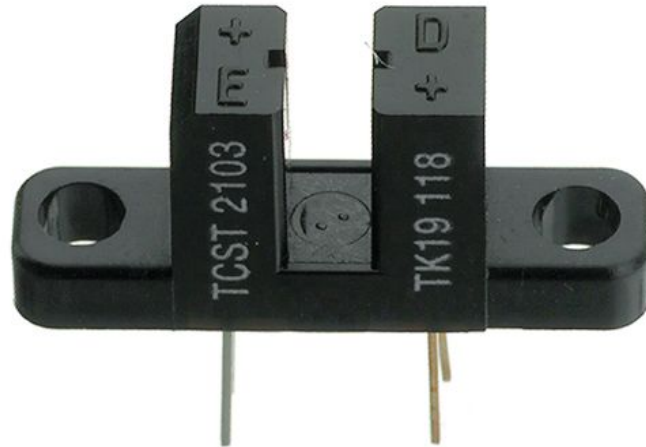
Na temelju prošlih istraživanja [16], korištenje analitičke vage nije se pokazalo kao vjerodostojan način mjerenja promjenjive težine zbog utjecaja temperature (brze i spore promjene) i strujanja zraka, na što se nije moglo direktno utjecati. Kao posljedica toga, vaga se tijekom mjerenja na novo kalibrirala, što rezultira diskretnim, iscjepkanim rezultatima. Uz to, analitička vaga nije dimenzionirana za konstantno opterećenje, odnosno neprekinuto vaganje.

##### **3.1.1. Fotoelektrični senzor**

Kao rješenje tog problema predloženo je korištenje elastičnog elementa sa zastavicom za mjerenje prividne težine uzorka, a praćenje njenog pomaka fotoelektričnim senzorom. Time se također otvara mogućnost mjerenja više uzoraka odjednom, iako je u ovom radu ispitan samo jedan.

Prvotno je isproban KTIR 0421 DS, ali ubrzo je ustanovljeno da njegov odziv nije linearan. Zamijenio ga je TCST 2103, čiji se odziv pokazao linearnim (slika 18.). Prikazan je na slici 8. Odziv senzora mjeri se u mikrovoltima preko uređaja Pico TC-08 koji prilagođava signal za njegovo zapisivanje na prijenosno računalo.





**Slika 8.** Fotoelektrični senzor TCST 2103

Fotoelektrični senzor TCST 2103 je transmisivni senzor koji se sastoji od emitera i fototranzistora, smještenim jedan nasuprot drugoga u kućištu koje blokira vidljivu svjetlost. Emiter emitira svjetlost u infracrvenom području valnih duljina. [17]

Uz fotoelektrični senzor koji mjeri pomak elastičnog elementa, na pomičnom mehanizmu nalazi se još jedan fotoelektrični senzor TCST 2103 koji je poslužio kao referentni senzor s namjerom da mjeri utjecaje okoline i strujnog napajanja na senzore.

Fotosenzori se napajaju istosmjernom strujom. U ovom radu korišteno je Siglent SPD3303S napajanje s tri izlaza, prikazano na slici 9.



**Slika 9.** Siglent SPD3303S laboratorijski izvor s tri izlaza [18]

### 3.1.2. Pomični mehanizam

Senzor je postavljen pomoću rupa za montažu na sustav s pomičnim mehanizmom koji se nalazi u drvenom ormariću izrađenom od iverice određenih dimenzija - prilagođen za smještaj u hladnjak (slika 10), a na dnu ormarića nalazi se uzorak. Uz to što nam služi za lakše montiranje senzora, ormarić također predstavlja izolaciju od svjetlosti i brzih temperaturnih promjena.



**Slika 10.** Drveni ormarić od iverice



**Slika 11.** Mehanizam za pomicanje senzora

Ormarić od iverice izrađen je prema dimenzijama hladnjaka za duboko smrzavanje. Tako je omogućeno korištenje istog sustava za buduća mjerenja na nižim temperaturama.

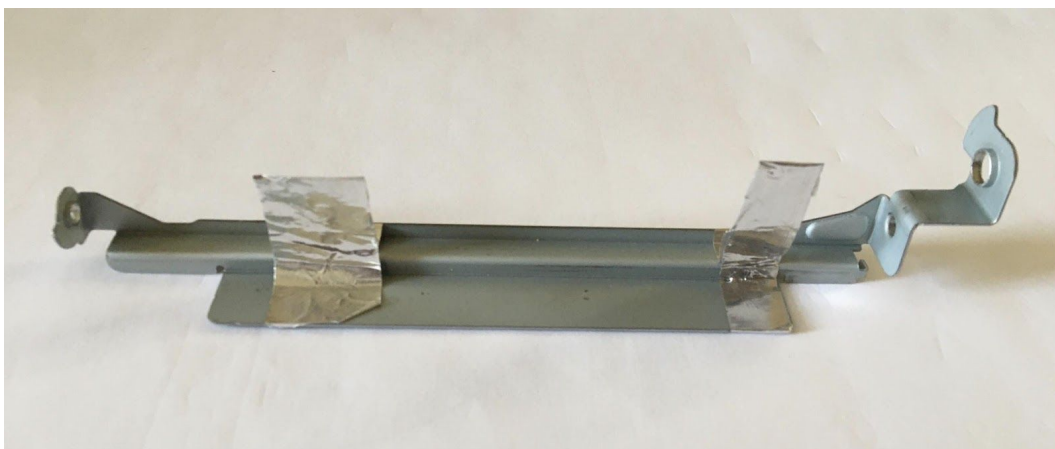
Sljedeći korak bio je izraditi pomični mehanizam, koji služi za fino namještanje položaja senzora. Nakon nekoliko pokušaja, izrađen je mehanizam prikazan na slici 11. Gornji dio mehanizma je nepomičan i na njemu je instaliran elastični element sa zastavicom, a na donji, pomični dio, instaliran je senzor. Mehanizam je pričvršćen na drvenu dasku kako bi cijeli sustav

bio lakši za instalaciju u drveni ormarić. Za pomicanje pomičnog dijela mehanizma koristi se vijak, čija glava se nalazi na gornjoj strani. Moguće ga je odvijačem namjestiti i kada je drveni ormarić zatvoren zbog izbušene rupe na njegovoj gornjoj stranici - poklopcu.

### 3.1.3. Elastični element sa zastavicom

Kao elastični element prvotno je uzeta čelična žica promjera 1.1 mm. Nakon odrađene kalibracije fotoelektričnog senzora (slika 18.) odlučio sam instalirati robusniji metalni element u obliku duguljaste pločice (slika 12.), kojeg je bilo mnogo lakše montirati u drvo. Nakon dva mjerenja (uzorci A i B), instaliran je treći elastični element (slika 13.) kojim se obavilo mjerenje uzorka C. Metalna pločica je elastična i manje kruta od prethodnog elementa, te je uzorak obješen između mehanizma za pomicanje senzora i samog senzora.

Na elastičnom elementu nalazi se zastavica načinjena od samoljepljive aluminijske folije, koja služi za blokiranje infracrvene svjetlosti koju odašilje emiter, odnosno prikuplja fototranzistor.



**Slika 12.** Prvi elastični element sa zastavicom, preko kojega su obavljena mjerenja uzoraka A i B



**Slika 13.** Drugi elastični element sa zastavicom i kukicom za uzorak, preko kojega je obavljeno mjerenje uzorka C



**Slika 14.** Sustav s pomičnim mehanizmom s dva TCST 2103 senzora. Iznad gornjeg senzora vidljiva je aluminijska zastavica.

### 3.2. Mjerna ćelija s uzorkom i način mjerenja

Za vrijeme hidratacije dolazi do promjene volumena čvrstog materijala, ali i do promjene njegove mase. Ako usporedimo čvrsti reaktant (cement) i čvrsti produkt (hidratiziranu cementnu pastu), možemo govoriti o povećanju mase čvrstog materijala, a potrebno je naglasiti da je gustoća hidratiziranog produkta manja od gustoće cementa. Promjena sile koja djeluje na elastični element odgovara promjeni sile uzgona zbog sveukupnog smanjenja volumena ispitivanog sustava (cement i voda). Sila uzgona (Arhimedov zakon) jednaka je:

$$F_{uz} = \rho g \Delta V \quad (23)$$

Uzorak, koji se sastoji od točno izvagane mase cementa od oko 7 g, dodana je količina vode da se postigne vodocementni omjer od 0,40, te je postavljen u manju bočicu zajedno s viškom vode od 2 ml. Prethodno je oko bočice omotana žica i napravljena kukica za koju će se objesiti metalna žica (za vaganje).



**Slika 15.** Staklena bočica – nosač uzorka za cement i vodu



Uzevši u obzir prošle radove [16], odlučeno je da će masa cementa iznositi 7 g. Pripremio sam tri uzorka čija je priprema u nastavku opisana, uz njihove podatke:

- A. Izvagano je 6998,5 mg i dodano u bočicu na slici 13. Vodocementni omjer iznositi će 0,40. Prema tome, dodano je 2,8 mL destilirane vode pomoću graduirane pipete. Uzorak je dobro izmiješan pomoću metalnog štapića, prethodno izvaganog na analitičkoj vagi. Dodano je još 2 mL vode te nakon toga parafin do vrha. Metalni štapić ponovno je izvagan nakon miješanja, kako bi se utvrdila masa uzorka zaostalog na njemu. Ta masa nam predstavlja masu gubitka, a utvrđeno je da ona iznosi 84,0 mg.
- B. Izvagano je 7002,1 mg uzorka, dodano je 2,8 mL vode (vodocementni omjer iznosi 0,40), a masa uzorka zaostalog na štapiću iznosi 20,7 mg.
- C. Izvagano je 7000,3 mg uzorka, dodano je 2,8 mL vode (vodocementni omjer iznosi 0,40), a masa uzorka zaostalog na štapiću iznosi 21,2 mg. U ovome mjerenju korišten je drugi elastični element (slika 13.).



**Slika 16.** Uzorak cementne paste u bočici neposredno prije početka mjerenja u većoj bočici ispunjenoj parafinom

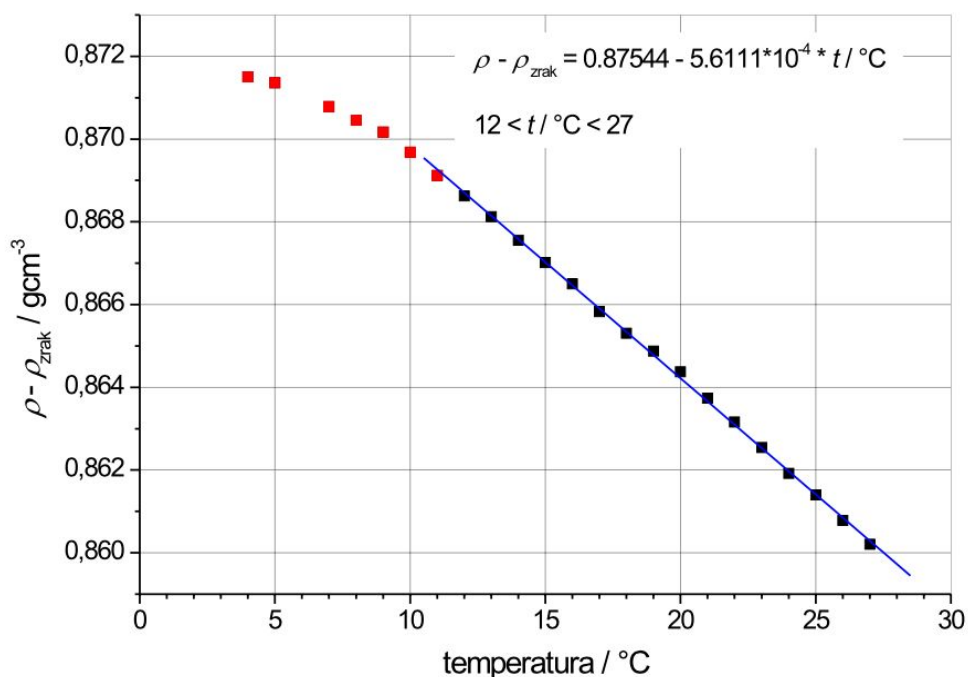
U drugu, veću bočicu ulije se parafin i stavi manja bočica s uzorkom. Taj sustav predstavlja *mjernu ćeliju*. Korištene su dvije verzije bočica, prikazane na slici 17. Lijeva je korištena kod mjerenja uzorka A i B, dok je desna korištena za uzorak C. Parafin se doda u toj mjeri da manja bočica bude u potpunosti potopljena u većoj, a koristi se kako bi prigušio titranje i blokirao isparavanje vode iznad uzorka. Na kukicu koja je pričvršćena na manju bočicu zakvači se žica koja je spojena na elastični element sa zastavicom. Bitno je odabrati žicu točno određene duljine jer manja bočica (u kojoj se nalazi uzorak) mora slobodno visjeti u većoj bočici ispunjenoj parafinom.



**Slika 17.** Mjerne ćelije

Na taj način jedina promjenjiva sila koja djeluje na žicu spojenu s elastičnim elementom je upravo sila uzgona. Ona se mijenja napretkom reakcije hidratacije, odnosno promjenom volumena uzorka, i direktno djeluje na žicu. Kako se elastični element savija, tako aluminijska zastavica pričvršćena na njemu blokira očitavanje svjetlosti na detektoru u fotoelektričnom senzoru. Ovisno koliko se jako blokira očitavanje svjetlosti (koju odašilje emiter) na detektoru, tako se mijenja signal koji se preko naponskog dijelila zapisuje u datoteku na računaru.

Kako prividna masa uzorka ovisi o masi istisnutog fluida (medicinskog parafina), bitno je definirati njegovu gustoću i promjenu gustoće u ovisnosti o temperaturi. Prema [16], to je izmjereno Arhimedovom metodom na analitičkoj vagi, a rezultati su prikazani na slici 18.



**Slika 18.** Grafički prikaz gustoće medicinskog parafina određen prema Arhimedovoj metodi [16]

Eksperimenti su provedeni na temperaturi od 24  $^{\circ}\text{C}$ , tako da je u izračunu uzeta gustoća od 0,862  $\text{g/cm}^3$ .



### 3.2.1. Postupak mjerenja

Kao što je ranije spomenuto, signal se iz fotosenzora očitava na naponskom djelilu koji je spojen u zapisnik podataka, koji dalje prosljeđuje podatke u program na prijenosno računalo. Fotosenzori su spojeni na izvor istosmjerne struje (slika 9.), prvotno preko dva serijski spojena otpornika od  $100\ \Omega$  i  $68\ \Omega$ . Tako spojen mjerni senzor sam kalibrirao (slika 20.) te nakon toga serijski spojio još jedan manji otpornik od  $2,7\ \Omega$ , dajući ukupno otpor od  $170,7\ \Omega$ .

Odlučeno je očitavati pad napona na otporniku od  $2,7\ \Omega$ . Razlog tome je što je taj signal davao najtočnije podatke (s najmanje šuma, odnosno smetnji signala). Korišten je Pico TC-08 USB zapisnika podataka, koji je prikazan na slici 19.



**Slika 19.** Pico TC-08 USB zapisnik podataka termopara, odnosno naponskog signala od  $\pm 65\ \text{mV}$   
[19]

Na zapisniku se koriste četiri kanala:

1. Fotoelektrični senzor TCST 2103, br. 1: senzor koji mjeri pomak elastične komponente sa zastavicom, odnosno u kojoj mjeri ona zatvara emitiranu svjetlost; očitava se u milivoltima (mV)
2. Fotoelektrični senzor TCST 2103, br. 2: referentni senzor, mjeri utjecaje okoline na samu komponentu, očitava se u milivoltima (mV)
3. Termopar, br. 1: termopar K-tipa koji mjeri temperaturu u drvenom ormariću, u neposrednoj blizini fotoelektričnih senzora; očitava se u stupnjevima Celzijusa ( $^{\circ}\text{C}$ )
4. Termopar, br. 2: termopar K-tipa koji mjeri temperaturu kod zapisnika podataka; očitava se u stupnjevima Celzijusa ( $^{\circ}\text{C}$ )

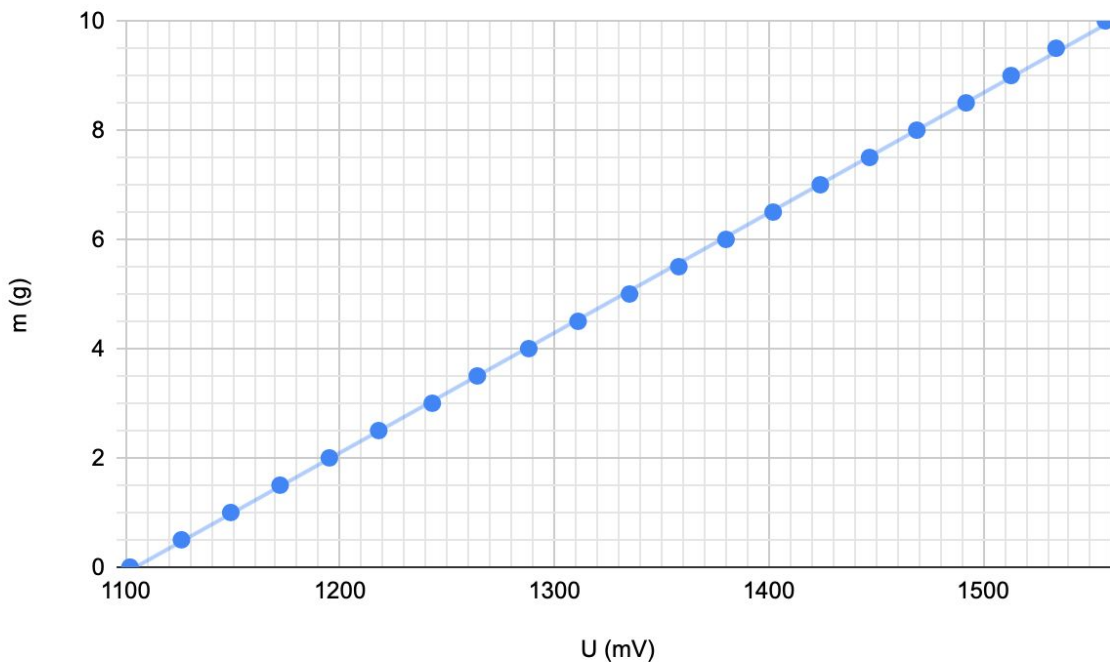
Zapisnik podataka također mjeri temperaturu ( $^{\circ}\text{C}$ ), a senzor mu je ugrađen u kućište (tzv. temperatura hladnog spoja, *eng.* cold junction, za kompenziranje utjecaja okoline na očitavanje temperature).

Spojen je preko USB kabela na prijenosno računalo u program “PLW Recorder”, koji je dobiven uz Pico TC-08. U njemu se zapisuje sveukupno pet kanala.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Kalibriranje fotoelektričnog senzora i testiranje aparature

Odrađena je kalibracija fotoelektričnog senzora, a rezultati su prikazani na slici 20.



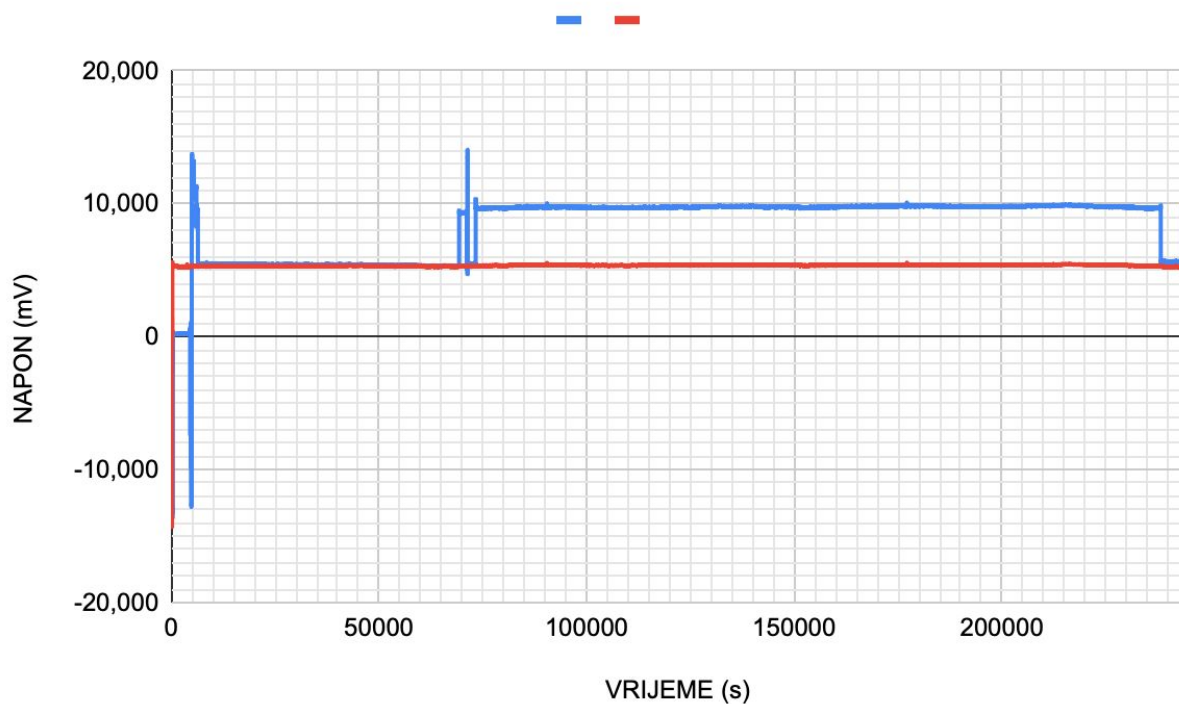
**Slika 20.** Rezultati kalibriranja fotoelektričnog senzora, vidljiva je linearna promjena napona u ovisnosti o masi utega za kalibraciju koja iznosi približno 46 mV/g

Kalibracija je odrađena ručnim stavljanjem utega. Odziv senzora očitavao se u milivoltima preko unimetra, svakih dodanih 0,5 g, od 0 do ukupno 10 g.

Rezultati pokazuju kako je odziv fotoelektričnog senzora TCST 2103 linearan. Bitno je spomenuti kako je kalibracija rađena s otporom od 168  $\Omega$ , te je zbog slabog odziva na promijenjenu masu odlučeno daljnja mjerenja očitavati preko pada napona na otporniku od 2,7 $\Omega$ .

Zbog istog razloga promijenjena je elastična komponenta, a zastavica i senzor pomaknuti su bliže prema kraju na kojem je obješen uzorak.

Prije stavljanja uzorka na elastičnu komponentu, bitno je bilo aparaturu testirati. Pokrenuto je mjerenje s očitanjem svakih 5 sekundi. Na slici 21. prikazani su dobiveni rezultati, obrađeni i grafički prikazani u Google Sheets:



**Slika 21.** Grafički prikazani rezultati testiranja aparature i kalibriranja fotoelektričnog senzora

Plave točke označavaju rezultate TCST 2103 senzora br. 1, odnosno mjernog senzora, a crvene točke rezultate TCST 2103 senzora br. 2, odnosno referentnog senzora.

Referentni senzor je od početka do kraja mjerenja bio na otprilike 5,5 mV, uz mala odstupanja.

U nastavku su u kratkim crtama pojašnjene promjene u rezultatima mjernog senzora:

- oko 5000. sekunde: dodan uteg mase 4324 mg, nagli porast napona na otprilike 9,5 mV,
- oko 6000. sekunde: maknut uteg mase 4324 mg i dodan mase 10 828 mg, pad napona na otprilike 5,5 mV
- oko 73 000. sekunde: maknut uteg mase 10 828 mg, porast napona na otprilike 9,5 mV
- oko 238 000. sekunde: dodan uteg mase 10 828 mg, pad napona na otprilike 5,5 mV
- oko 245 000. sekunde: maknut uteg mase 10 828 mg, porast napona na otprilike 9,5 mV

Izračunao sam srednju vrijednost naponskog odziva između 6715. i 73240. sekunde, te srednju vrijednost između 73690. i 232115. sekunde. Njihovim dijeljenjem dobiven je omjer iznosa naponskog odziva za iznos promijenjene mase, koji za 1 mV odgovara promjeni mase od 1534 mg.

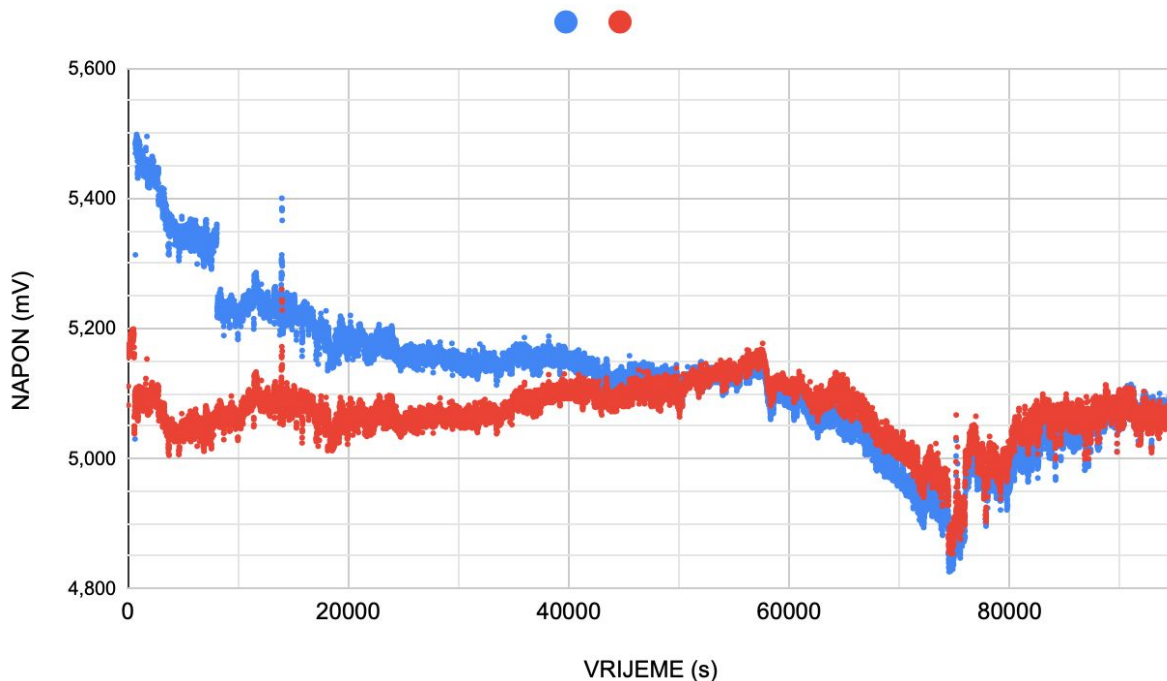
Ovim mjerenjem utvrđeno je da aparatura radi prema očekivanjima te da je spremna za provođenje eksperimenta.

## 4.2. Uzorak A

Podatci za uzorak A jesu:

- prvi elastični element sa zastavicom (slika 12.)
- odvagana masa uzorka: 6998,5 mg
- volumen vode: 2,8 mL
- masa gubitka: 84,0 mg
- stvarna masa uzorka: 6914,5 mg

Rezultati mjerenja prikazani su na slici 22., obrađeni i grafički prikazani u Google Sheets. Plave točke označavaju rezultate TCST 2103 mjernog senzora, a crvene točke rezultate TCST 2103 referentnog senzora. Isto kao i kod testiranja aparature, mjerenje je namješteno s očitanjem svakih 5 sekundi.

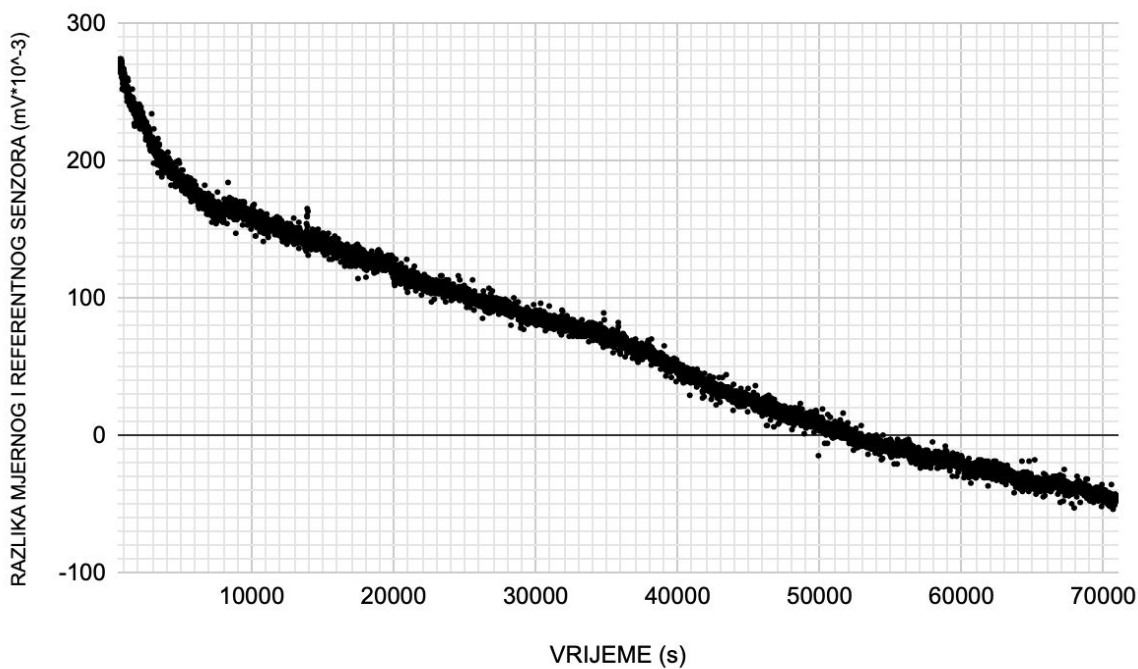


**Slika 22.** Grafički prikazani rezultati uzorka A

Na 410. sekundi od početka mjerenja u cement je dodana voda, a na 670. sekundi je uzorak obješen na elastičnu komponentu, što označava početak mjerenja kemijskog skupljanja u uzorku A. Za miješanje i pripremu uzorka A bilo je potrebno 260 sekundi, a mjerenje je trajalo 94890 sekundi (otprilike 26 sati).

Od postavljanja uzorka pa sve do otprilike 64800. sekunde (u 19. satu) vidljiv je trend smanjenja očitane napona na mjernom senzoru, uz fluktuacije koje se poklapaju s fluktuacijama napona na referentnom senzoru. Smanjenje očitane napona može se protumačiti kao smanjenje volumena uzorka, koje odgovara njegovom kemijskom skupljanju.

Kako bi se dobili brojčani podatci, izračunao sam razliku očitane napona mjernog i referentnog senzora u svakoj točki. Javlja se trend smanjenja razlike od točke početka mjerenja pa sve do točke poklapanja mjernog i referentnog senzora (slika 23.), što je sukladno očekivanjima.



**Slika 23.** Razliku očitano napona mjernog i referentnog senzora u svakoj točki mjerenja za uzorak A

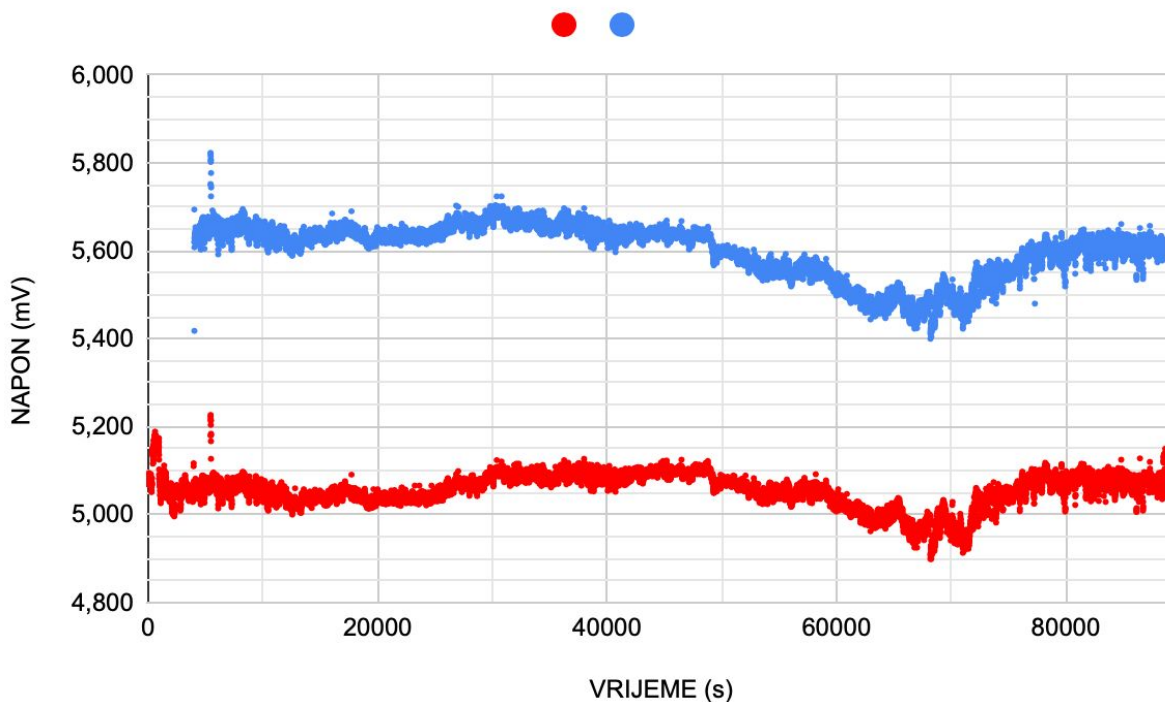
Promjena u naponu između dviju krajnjih točaka iznosi 0,325 mV, što bi prema podacima dobivenim iz testiranja aparature odgovaralo promjeni mase od 499 mg parafina. Gustoća parafina na 24 °C je 0,862 g/cm<sup>3</sup>, tako da promjena mase odgovara volumenu od 0,43 mL. Kemijsko skupljanje iznosi 0,43 mL / 6,914 g cementa, odnosno 6,16 mL / 100 g cementa.

### 4.3. Uzorak B

Podatci za uzorak B jesu:

- prvi elastični element sa zastavicom (slika 12.)
- odvagana masa uzorka: 7002,1 mg
- volumen vode: 2,8 mL
- masa gubitka: 20,7 mg
- stvarna masa uzorka: 6981,4 mg

Rezultati mjerenja prikazani su na slici 23., obrađeni i grafički prikazani u Google Sheets. Plave točke označavaju rezultate TCST 2103 senzora br. 1, odnosno mjernog senzora, a crvene točke rezultate TCST 2103 senzora br. 2, odnosno referentnog senzora. Isto kao i kod mjerenja uzorka A mjerenje je namješteno s očitanjem svakih 5 sekundi.



**Slika 24.** Grafički prikazani rezultati uzorka B

Mjerenje je pokrenuto bez obješenog uzorka. Na 680. sekundi je u cement dodana voda, a na 965. sekundi je uzorak obješen na elastičnu komponentu, što označava početak mjerenja kemijskog skupljanja u uzorku B.

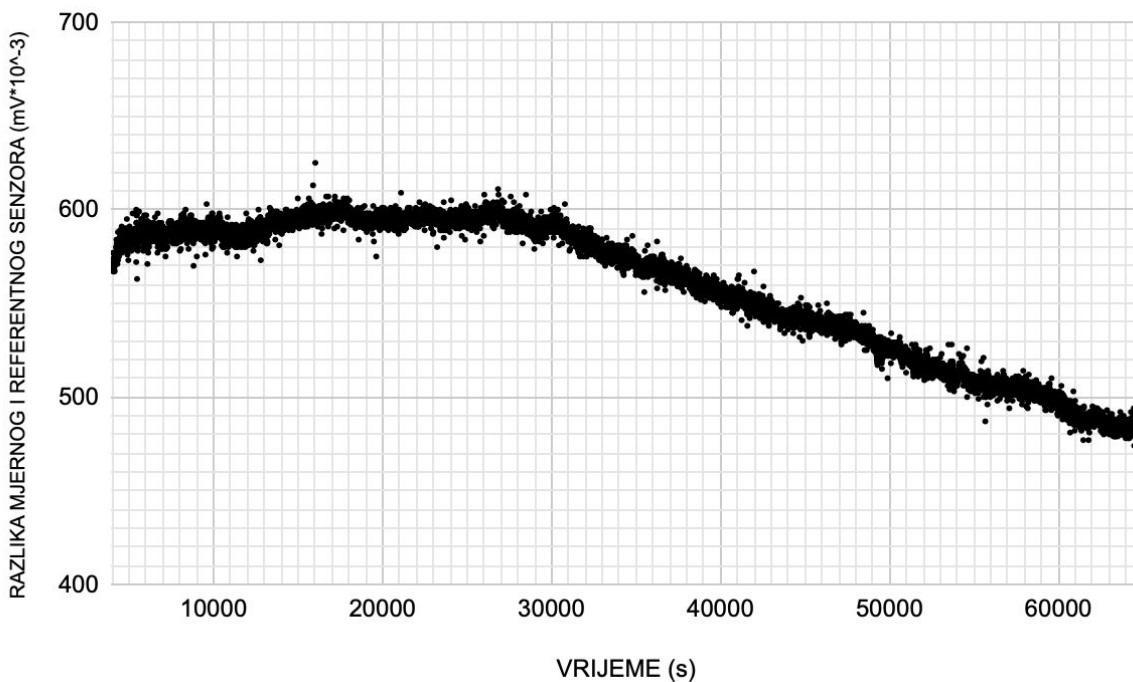
Za miješanje i pripremu uzorka A bilo je potrebno 285 sekundi, a mjerenje je trajalo 89455 sekundi (otprilike 24 sata).

Trend smanjenja očitano napona na mjernom senzoru ne može se vidjeti grafički jer senzori nisu postavljeni na dovoljno blizak početni napon.

Kao i kod uzorka A, izračunao sam razliku očitano napona mjernog i referentnog senzora u svakoj točki. Dobiveni rezultati pokazuju kako od postavljanja uzorka pa sve do otprilike 64800.



sekunde (u 19. satu) postoji trend smanjenja očitano napona na mjernom senzoru, uz fluktuacije koje se poklapaju s fluktuacijama napona na referentnom senzoru, kao i kod uzorka A.



**Slika 25.** Razliku očitano napona mjernog i referentnog senzora u svakoj točki mjerenja za uzorak B

Promjena u naponu između tih dviju točaka je 125 mV, što bi prema podacima dobivenim iz testiranja aparature odgovaralo promjeni mase od 192 mg parafina. Gustoća parafina na 24 °C je 0,862 g/cm<sup>3</sup>, tako da promjena mase odgovara volumenu od 0,165 mL. Kemijsko skupljanje iznosi 0,165 mL / 6,981 g cementa, odnosno 2,36 mL / 100 g cementa.

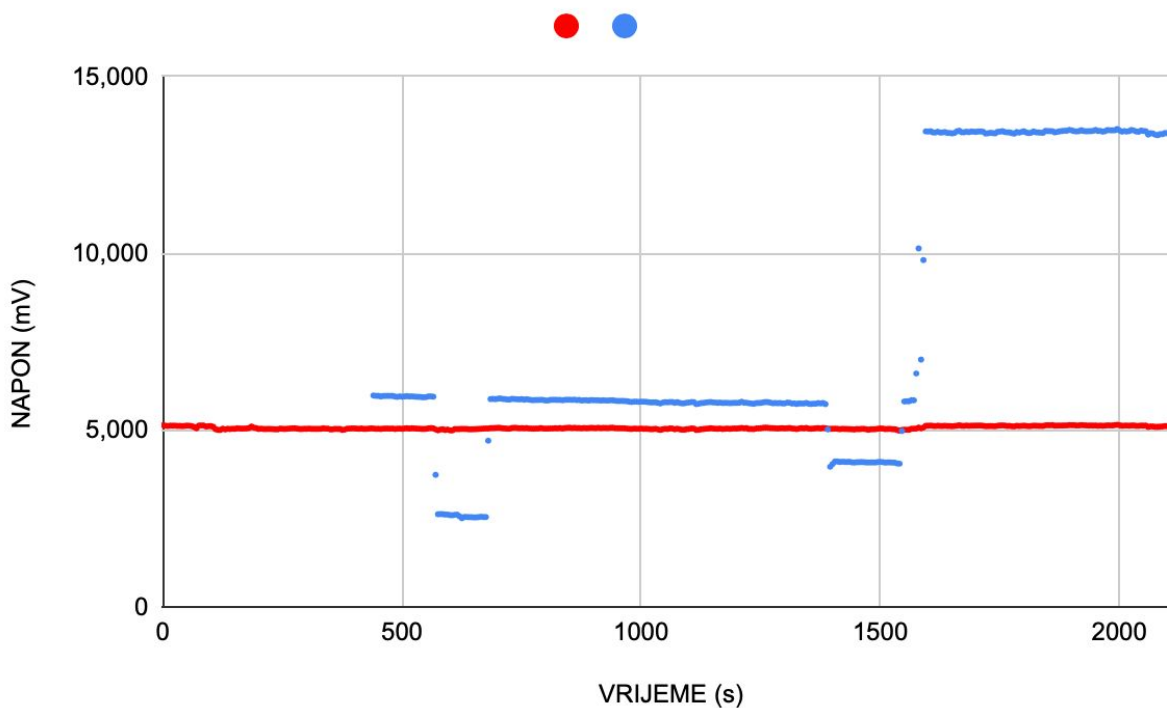
Konačan rezultat je uvelike manji od rezultata uzorka A, što se može pripisati grešci u eksperimentu. Vrlo vjerojatno je došlo do dodira uzorka i stijenke mjerne ćelije.

#### 4.4. Uzorak C

Za mjerenje uzorka C instalirana je druga elastična komponenta sa zastavicom (slika 13.). Ona je znatno tanja i elastičnija od prethodne, što bi trebalo dati veću osjetljivost u mjerenju odziva. Uz to, promijenjena je i mjerna ćelija (desna mjerna ćelija na slici 17.).

Podatci za uzorak C jesu:

- drugi elastični element sa zastavicom (slika 13.)
- stvarna masa uzorka: 7000,3 mg
- volumen vode: 2,8 mL
- masa gubitka: 21,2 mg
- stvarna masa uzorka: 6979,1 mg



**Slika 24.** Grafički prikazani rezultati testiranja nove elastične komponente

Referentni senzor je od početka do kraja mjerenja bio na otprilike 5,05 mV, uz mala odstupanja. Tijekom testiranja je na novu elastičnu komponentu cijelo vrijeme bio obješen uzorak B.

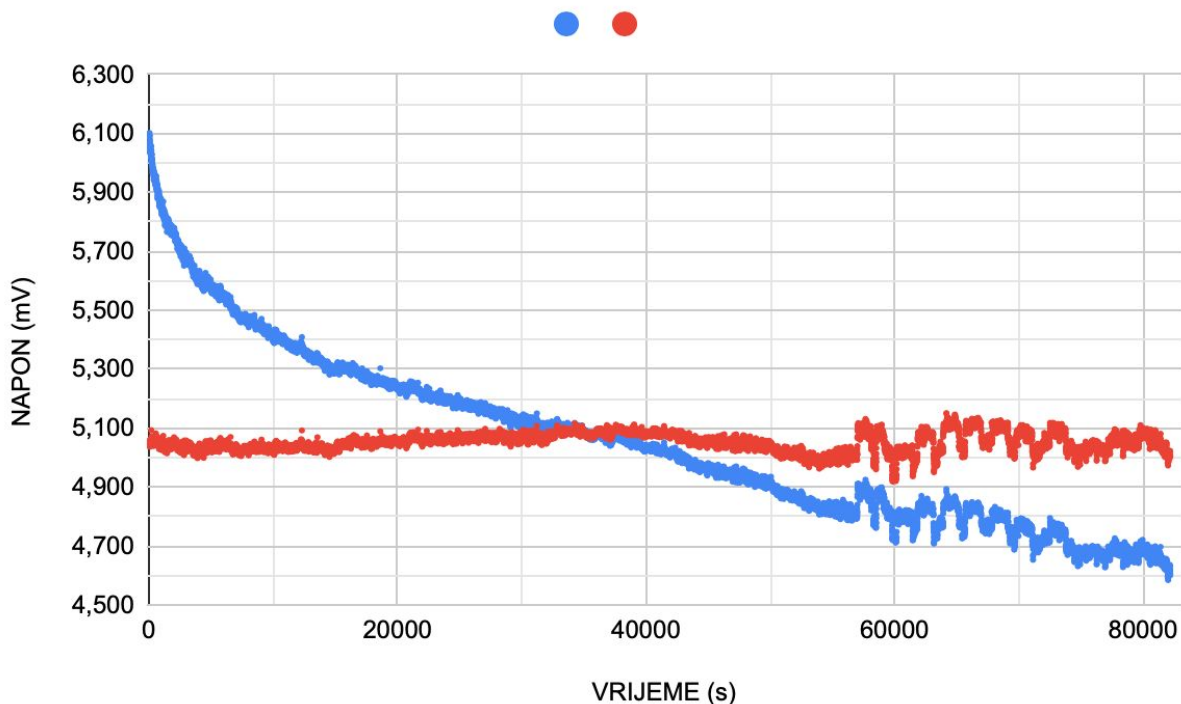
U nastavku su u kratkim crtama pojašnjene promjene u rezultatima mjernog senzora:

- oko 550. sekunde: dodan uteg mase 1000 mg, nagli pad napona na otprilike 2,55 mV
- oko 680. sekunde: maknut uteg mase 1000 mg, nagli porast napona na otprilike 5,85 mV
- oko 1400. sekunde: dodan uteg mase 500 mg, nagli pad napona na otprilike 4,09 mV
- oko 1550. sekunde: maknut uteg mase 500 mg, nagli porast napona na otprilike 5,85 mV
- oko 1600. sekunde: maknut uzorak B

Metoda izračuna ista je kao i u poglavlju 4.1.

Odziv senzora od 1 mV odgovara promjeni mase od 309 mg.

Rezultati mjerenja prikazani su na slici 27., obrađeni i grafički prikazani u Google Sheets. Plave točke označavaju rezultate TCST 2103 senzora br. 1, odnosno mjernog senzora, a crvene točke rezultate TCST 2103 senzora br. 2, odnosno referentnog senzora. Isto kao i kod mjerenja uzorka A mjerenje je namješteno s očitanjem svakih 5 sekundi.

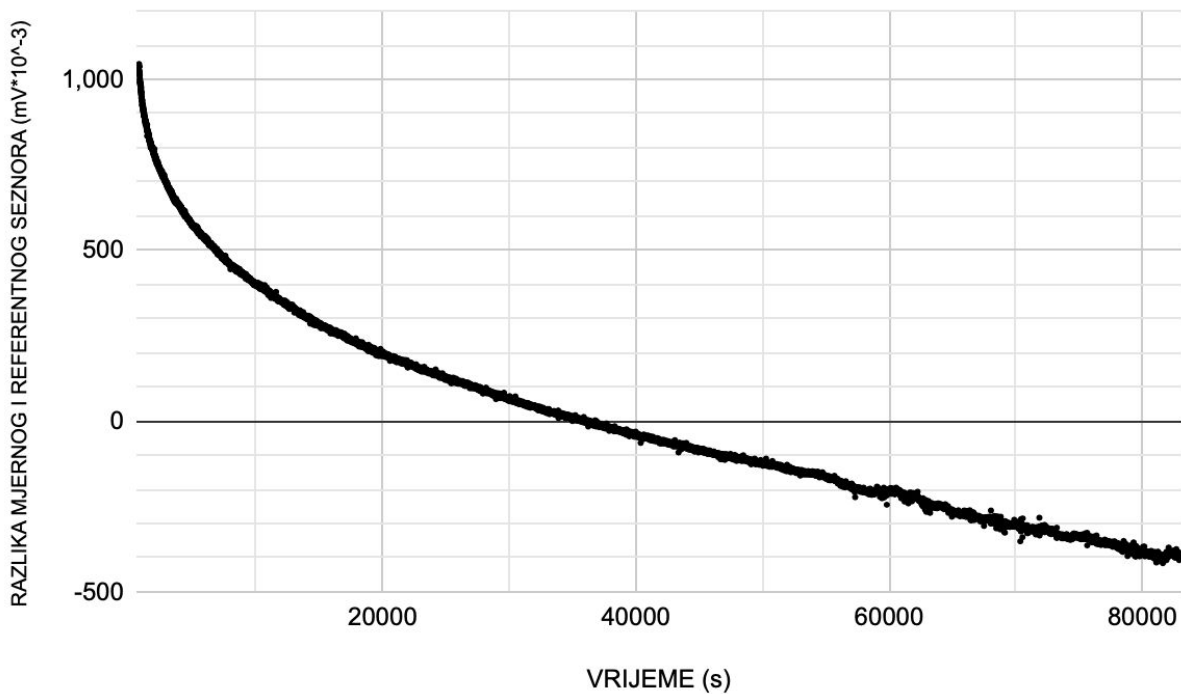


**Slika 27.** Grafički prikazani rezultati uzorka C

Na 415. sekundi od početka mjerenja u cement je dodana voda, a na 740. sekundi je uzorak obješen na elastičnu komponentu, što označava početak mjerenja kemijskog skupljanja u uzorku C. Za miješanje i pripremu uzorka C bilo je potrebno 325 sekundi, a mjerenje je trajalo 82180 sekundi (otprilike 23 sata).

Trend smanjenja očitnog napona na mjernom senzoru vidljiv je od početka do kraja mjerenja, uz fluktuacije koje se poklapaju s fluktuacijama napona na referentnom senzoru. Smanjenje očitnog napona može se protumačiti kao smanjenje volumena uzorka, koje odgovara njegovom kemijskom skupljanju.

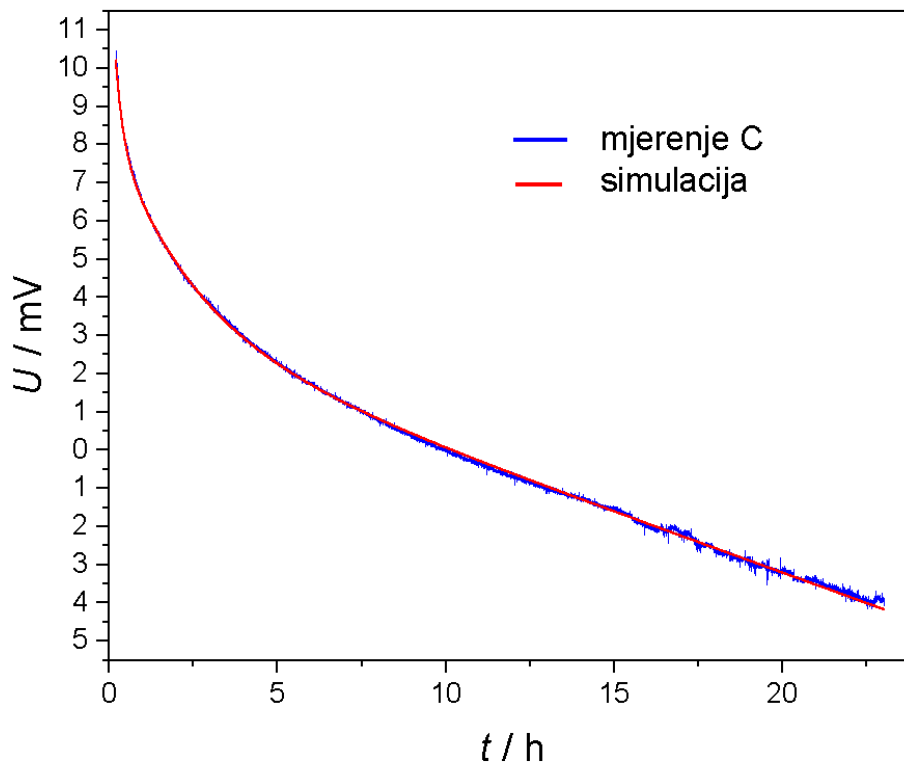
Kako bi se dobili brožčani podatci, izračunao sam razliku očitnog napona mjernog i referentnog senzora u svakoj točki. Javlja se trend smanjenja razlike (slika 28.), što je sukladno očekivanjima.



**Slika 28.** Razliku očitnog napona mjernog i referentnog senzora u svakoj točki mjerenja za uzorak C

Promjena u naponu između tih dviju točaka je 1,436 mV, što bi prema podacima dobivenim iz testiranja aparature odgovaralo promjeni mase od 444 mg parafina. Gustoća parafina na 24 °C je 0,862 g/cm<sup>3</sup>, tako da promjena mase odgovara volumenu od 0,383 mL.

Kemijsko skupljanje iznosi 0,383 mL / 6,979 g cementa, odnosno 5,49 mL / 100 g cementa, što je usporedivo s rezultatima drugih istraživača [6, 12, 13].



**Slika 29.** Rezultat simulacije rezultata kemijskog skupljanja uzorka C

Na slici 29 prikazano je slaganje rezultata mjerenja C i empirijske funkcije:  $U = 5,3395 \cdot \exp(-t/0,22276) + 5,39611 \cdot \exp(-t/2,42978) + 3,21122 - 0,31851 \cdot t$ . U daljnjem radu potrebno je provjeriti slaganje predloženog modela kemijskog skupljanja za druge vrste cementa i druge temperature, dodatke aditiva i vodocementnog omjera.

## 5. ZAKLJUČAK

Razvijena je gravimetrijska metoda mjerenja kemijskog skupljanja cementnog materijala. Aparatura je stabilna tijekom nekoliko dana mjerenja. Uporabljene su lako dostupni jeftini elektronički elementi, poput TCST 2103 fotoelektričnog senzora linearne karakteristike koji omogućuje laganu montažu. Dobiveni rezultati sukladni su s očekivanjima. Daljnjim unaprjeđenjem pojedinih elemenata aparature, posebice u izvedbi referentnog fotoelektričnog senzora, dobili bi konkretnije rezultate s manje smetnji. Predložen je empirijski model ovisnosti kemijskog skupljanja o vremenu. Daljnjim radom potrebno je provjeriti primjenjivost predloženog modela i dati fizički smisao pojedinim parametrima modela.

## 6. LITERATURA

- [1] D. Vrkljan, M. Klanfar: Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, Cement:  
[https://rudar.rgn.hr/~mklanfar/nids\\_mklanfar/TEHNOLOGIJA%20NEMETALA/Cementne%20sirovine.pdf](https://rudar.rgn.hr/~mklanfar/nids_mklanfar/TEHNOLOGIJA%20NEMETALA/Cementne%20sirovine.pdf)
- [2] L. Rodgers, Climate change: The massive CO<sub>2</sub> emitter you may not know about:  
<https://www.bbc.com/news/science-environment-46455844>
- [3] Portland Cement: A Brief History:  
<https://www.screedscientist.com/portland-cement-a-brief-history/>
- [4] Understanding Cement: Cement hydration:  
<https://www.understanding-cement.com/hydration.html>
- [5] T. O. Mason, F. M. Lea: Cement Building Material:  
<https://www.britannica.com/technology/cement-building-material>
- [6] P. Mounanga, A. Khelidj, A. Loukili, V. Baroghel-Bouny: Predicting Ca(OH)<sub>2</sub> content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 255-265.
- [7] L. Wright, J.M. Khatib: Sustainability of desulphurised (FGD) waste in construction, *Sustainability of Construction Materials (Second Edition)*, 2016.  
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/chemical-shrinkage>
- [8] M. Šahinagić-Isović, G. Markovski, M. Čeček: Shrinkage strain of concrete - causes and types: [http://www.casopisgradjevinar.hr/assets/Uploads/JCE\\_64\\_2012\\_9\\_2\\_1017\\_EN.pdf](http://www.casopisgradjevinar.hr/assets/Uploads/JCE_64_2012_9_2_1017_EN.pdf)
- [9] M. Bouasker, P. Mounanga, P. Turcry, A. Loukili, A. Khelidj: Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: effect of limestone filler and granular inclusions:  
<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01005858/document>
- [10] 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.



[11] S. Zhitlovsky, K. Kovler: Chemical shrinkage of high-strength/high-performance cementitious materials, *International Review of Civil Engineering (I.RE.C.E.)*, Vol. 1, n. 1 March 2010:

[https://www.researchgate.net/publication/284673073\\_Chemical\\_shrinkage\\_of\\_high-strength\\_high-performance\\_cementitious\\_materials](https://www.researchgate.net/publication/284673073_Chemical_shrinkage_of_high-strength_high-performance_cementitious_materials)

[12] H. Justnes, E.J. Sellevold, B. Rezniers, D. Van Loo, A. Van Gemert, F. Verboven, D. Van Gemert: Chemical shrinkage of cement pastes with plasticizing admixtures, *Nordic Concr. Res.* 24 (2000):

[https://www.researchgate.net/publication/283349517\\_Chemical\\_Shrinkage\\_of\\_Cement\\_Pastes\\_with\\_Plasticizing\\_Admixtures](https://www.researchgate.net/publication/283349517_Chemical_Shrinkage_of_Cement_Pastes_with_Plasticizing_Admixtures)

[13] H.J.H. Brouwers: The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1697-1716.

[14] ASTM C 1608. Standard test method for chemical shrinkage of hydraulic cement paste. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials; 2007.

[15] Ukrainczyk N: Chemical Shrinkage During Hydration Reactions of Calcium Aluminate Cement, *Austin J Chem Eng.* 2014;1(3): 1011.

[16] Ivan Zuanović, diplomski rad *Mjerenje i modeliranje skupljanja i pužanja cementnih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.

[17] TCST2103 PRODUCT INFORMATION: <http://www.vishay.com/ppg?81147>

[18] <https://www.circuitspecialists.com/spd3303s.html>

[19] <https://www.picotech.com/data-logger/tc-08/thermocouple-data-logger>

