

Ispitivanje ranog razdoblja hidratacije cementa metodama bez razaranja

Špoljarić, Andrea

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:149:532636>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Andrea Špoljarić

**ISPITIVANJE RANOG RAZDOBLJA HIDRATACIJE CEMENTA METODAMA
BEZ RAZARANJA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, 2019.

SAŽETAK

Ispitivanje ranog razdoblja hidratacije cementa metodama bez razaranja

Primjenom metoda bez razaranja provedena su ispitivanja određivanja topline hidratacije cementa. Kalibracijom semiizoperibolnog kalorimetra električnom metodom pratio se porast temperature uzorka uz konstantnu snagu grijala. Određeni su dinamički parametri kalorimetra. Korištenjem Tianove jednadžbe proveden je proces dekonvolucije termograma radi određivanja topline hidratacije.

Ključne riječi: toplina hidratacije, nedestruktivne metode, kalorimetrija

SUMMARY

Nondestructive testing of early age cement hydration

Non-destructive methods have been used to conduct tests to determine the hydration of cement. The calibration of the semiisoperibole calorimeter by electrical method monitored the temperature rise of the sample with constant heating power. The dynamic parameters of the calorimeter are determined. Using the Tian equation, a thermogram deconvolution process was performed to determine the hydration heat.

Key words: heat of hydration, nondestructive methods, calorimetry

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. CEMENT	2
2.1. VRSTE CEMENTA	2
2.2. PORTLAND CEMENT	2
2.3. HIDRATACIJA CEMENTA	3
2.4. TOPLINA HIDRATACIJE	5
3. KALORIMETRIJA	6
4. METODE BEZ RAZARANJA	10
4.1. ULTRAZVUČNA METODA	11
5. METODE ISPITIVANJA	14
5.1. ULTRAZVUČNO ISPITIVANJE	14
5.1.1. Mjerni sustav	14
5.1.2. Uzorak za kalibriranje	15
5.1.3. Kalibracija mjernog sustava	15
5.2. KALORIMETRIJSKO ISPITIVANJE	16
5.2.1. Mjerni sustav	16
5.2.2. Priprema uzorka	17
5.2.3. Kalibracija kalorimetra	17
5.2.4. Obrada rezultata	19
6. RASPRAVA REZULTATA	22
7. ZAKLJUČAK	23
LITERATURA	24

1. UVOD

Poznavanje procesa hidratacije cementa je nužno za razumijevanje razvoja mehaničkih svojstava i odnosa između glavnih konstituenta cementnog materijala (sa agregatima i vezivima koji su mu dodani). Tijekom hidratacije cementa dolazi do egzotermne reakcije odnosno do oslobađanja topline. Oslobodena topline podiže ukupnu temperaturu cementnog materijala i prelazi u okolinu. Međutim, u ranim fazama vezanja i očvršćivanja cementa, ako se površina cementnog materijala počinje sušiti i/ili zbog prevelikog porasta temperature u masi materijala, počinju se stvarati unutarnje pukotine prije konačnog stvrdnjavanja cementa. Takve pukotine uzrokuju dodatna prenaprezanja u materijalu i škode mehaničkim svojstvima završnog proizvoda [1,2,3]. Nadalje ugrađeni materijal ima veću permeabilnost i manju trajnost.

Toplina hidratacije vrlo je bitan parametar za poznavanje pošto pokazuje napredak hidratacije cementa. Za određivanje topline hidratacije uvelike se koriste brojne kalorimetrijske metode koje su doprinijele objašnjenju kinetike hidratacije cementa i reaktivnosti minerala cementa, aditiva i agregata u procesu hidratacije no još uvijek postoji mjesta za napredak. Zbog toga su se i kalorimetrijske metode morale unaprijediti i razviti nove vrste kalorimetara, bilo profesionalnih ili laboratorijskih izvedbi, radi dobivanja pouzdanijih, točnijih i preciznijih podataka o toplini hidratacije [4,5,6,7].

Zbog potrebe za određivanjem svojstava cementnih materijala tijekom vezanja ili već ugrađenog materijala bez oštećivanja elemenata konstrukcije, razvile su se nedestruktivne metode ispitivanja (kontrole bez razaranja). Primjenom metoda kontrole materijala bez razaranja određuju se razna svojstva cementnih materijala. Iz te skupine metoda kao najpogodnije za ispitivanje rane hidratacije cementa pokazale su se ultrazvučne i akustične metode ispitivanja. Pomoću njih moguće je odrediti kinetiku, stupanj hidratacije, module elastičnosti i tlačnu čvrstoću cementa. Također su provedena ispitivanja hidratacije u ovisnosti o drugim čimbenicima kao što su temperatura i dodatak aditiva [8,9,10].

Cilj rada je spomenute metode primijeniti u svrhu određivanja topline hidratacije cementa u ranom razdoblju vezanja radi moguće usporedbe topline između više vrsta cemenata i buduća ispitivanja utjecaja drugih čimbenika.

Ispitivanje je provedeno na potpuno vezanom uzorku cementa (više od 28 dana) pomoću nedestruktivne ultrazvučne metode (mjerjenje brzine ultrazvučnog vala) i mjerenjem topline hidratacije cementne paste u semiizoperibolnom kalorimetru laboratorijske izvedbe.

2. CEMENT

Cement kao materijal se nalazi u krutom, praškastom stanju, no miješajući ga sa vodom prevodimo ga u cementnu pastu (gustu suspenziju). Takva pasta će uslijed kemijskih i fizikalnih procesa koje se zbivaju unutar sustava prijeći u čvrsti cementi kamen. Tijekom tih procesa cement djeluje kao mineralno vezivo tj. mijenjaju mu se kohezijska i adhezijska svojstva na taj način da poveže čestice minerala u krutinu. Cijeli proces dobivanja krute cementne paste se može podijeliti u dvije faze kemijskih promjena gdje u prvoj iz početnih sirovina (gline i vapnenca) sinteriranjem uz djelomično taljenje dobijemo cementni klinker, a primjenom klinkera samljevenog uz dodatak sadre i troske (reakcija hidratacije) cement hidratizira i daje čvrstu cementnu pastu [11].

2.1. VRSTE CEMENTA

Podjela cementa temelji se na kemijskom sastavu samoga cementa. Uglavnom se dijeli na skupinu silikatnih cemenata i skupinu aluminatnih cemenata. Silikatni cementi se proizvode pečenjem vapnenca i lapora, te je najpoznatiji predstavnik ove skupine portland cement. Portland cement proizvodi se u količini većoj od $2 \cdot 10^9$ t/god. te se koristi u većini građevnih radova. Aluminatni cementi se proizvode taljenjem boksita i vapnenca, ali se ovakvi cementi koriste rjeđe i samo u slučajevima kada nam trebaju svojstva otpornosti prema kemikalijama ili djelovanju visokih temperatura [11].

Naravno, postoji još mnogo vrsta cemenata kao na primjer sulfatno otporni cementi, brzo vezujući cementi, bijeli cementi, poculanski cement i mnogi drugi. Njihovo korištenje u industriji je ograničeno i služe u slučajevima kada su potrebna određena poboljšana svojstva betona [12].

2.2. PORTLAND CEMENT

Portland cement je po definiciji hidraulični silikatni cement koji se proizvodi mljevenjem klinkera uz dodatak sadre, troske i drugih mineralnih dodataka. Sastoji se od hidratno aktivnih silikata kalcija koje se javljaju u više polimornih modifikacija. Za proizvodnju portland cementa se koriste vapnenac i glina, a u najvećem udjelu javljaju se oksidi kalcija, silicija, aluminijski i željeza [11]. U manjem udjelu javljaju se MgO, alkalijski oksidi, SO_3 , Mn_2O_3 i TiO_2 .

Tablica 2-1. Sastav portland cementa [12]

Oksid	Udio, %
CaO	60-67
SiO_2	17-25
Al_2O_3	3-0
Fe_2O_3	0,5-6,0
MgO	0,5-4,0
Alkalijski oksidi ($\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$)	0,3-1,2
SO_3	2,0-3,5

Nakon što se sirovine za proizvodnju klinkera homogeniziraju i izlože visokoj temperaturi od 1450 °C iz oksida reakcijama kalciniranja i sinteriranja uz djelomično taljenje nastaju četiri glavne mineralne faze portland cementnog klinkera [13]. Nastale mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza doprinose konačnim primjenskim svojstvima cementa [12].

Tablica 2-2. Konstituenti portland cementa

Ime spoja	Kemijska formula	Kratica	Ime minerala
Trikalcij silikat	3 CaO·SiO ₂	C ₃ S	Alit
Dikalcij silikat	2 CaO·SiO ₂	C ₂ S	Belit
Trikalcij aluminat	3 CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	Aluminat
Tetralkalcij aluminat ferit	4 CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	Ferit

Alita u portland cementnom klinkeru ima od 50-70% i on je ujedno najviše doprinosi svojstvima vezanja i očvršćivanja. Brzo reagira sa vodom te ima najveći utjecaj na čvrstoću cementnog materijala u prvih 28 dana. Belit sporije reagira sa vodom u fazi hidratacije pa zato i manje pridonosi razvitku čvrstoće paste u prvih 28 dana, no pokazuje utjecaj nakon dužeg vremena. On sačinjava 15-30% mase portland cementnog klinkera. Aluminat iznimno brzo reagira sa vodom što stvara problem prebrzog stvrdnjavanja paste koji se izbjegava dodatkom optimalne količine gipsa. Nalazimo ga u udjelu od 5-10%. Ferit čini 5-15% cementnog klinkera no brzina reagiranja sa vodom mu jako varira ovisno o udjelu i količini primjesa, ali uobičajeno mu je brzina vezanja u početku velika i pada tijekom vremena [13].

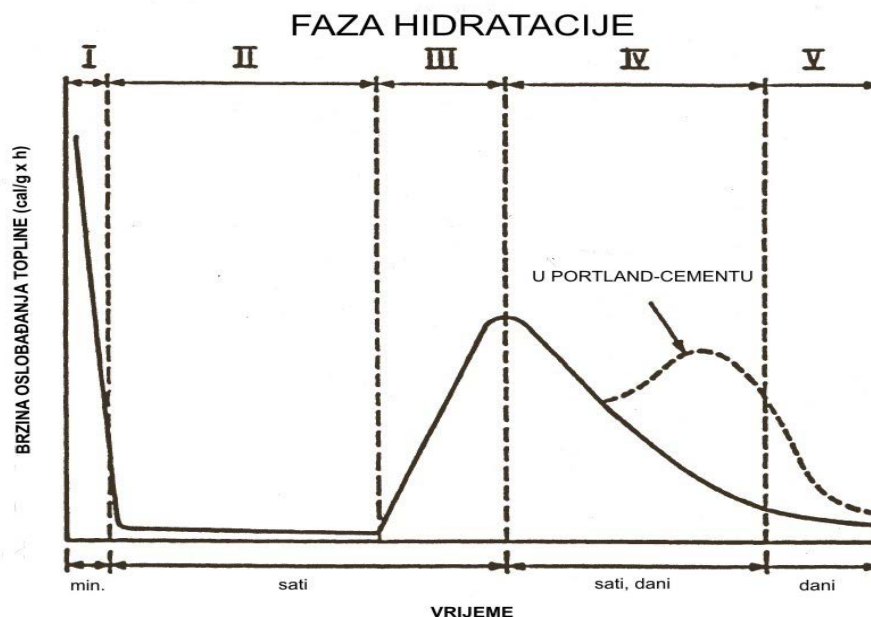
2.3. HIDRATACIJA CEMENTA

Miješanjem cementa i vode započinje proces hidratacije cementa. Hidrataciju cementa definiramo kao transformaciju anhidridnog cementa ili jednog od njegovih konstituenata kompleksnim kemijskim reakcijama u hidratne faze potaknuto dodatkom vode. Prilikom hidratacije molekule vode okružuju čestice cementa pri čemu svaki konstituent reagira sa njom. Alit i belit tijekom procesa hidratacije daju silikatne (kalcij silikat hidrate) produkte koji se nazivaju C-S-H gelom. Uz njega nastaje i kalcijev hidroksid odnosno portlandit.

Reakcije alita i belita:



Aluminat i ferit reakcijom sa vodom daju kompleksne kristalne strukture alumino-feritnih mono i tri faza. Bitno je naglasiti da se ove reakcije događaju istovremeno te utječu međusobno jedna na drugu. Na taj način cementna pasta prelazi u potpuno čvrstu hidratiziranu cementnu pastu [11, 13].



Slika 2-1. Brzina oslobađanja topline hidratacije.
Prikaz faza hidratacije cementa. [15]

Proces hidratacije možemo podijeliti u pet perioda: period inicijacije, period indukcije, period akceleracije, period usporavanja i period difuzije. Tijekom perioda inicijacije ili rane hidratacije događa se prvobitna reakcija sa vodom u kojoj dolazi do najveće generacije topline (slika 2-1. I) zbog reakcije alita i vode na površini čestica cementa. Vremenski ova faza traje najkraće. Nakon nje slijedi period indukcije od nekoliko sati tijekom kojeg imamo vrlo slabo oslobađanje topline jer u toj fazi gotovo da nema kemijske reakcije vezanja vode. Pred kraj ovog perioda dolazi do pucanja površinskog sloja zbog velike koncentracije portlandita i dolazi do polaganog vezanja svih čestica sa vodom i međusobno. To omogućava oslobađanje velike količine energije (slika 2-1. III) u periodu akceleracije koji može potrajati do 10 sati no može biti ubrzana zbog prisustva alkalija, veće temperature pri kojoj se odvija hidratacija ili finijih zrna cementnog klinkera. U fazi usporavanja reakcija hidratacije je uvjetovana difuzijom vode kroz pore produkata hidratacije pa je iz tog razloga toplina hidratacije vrlo mala. Tijekom perioda difuzije sve reakcije hidratacije završavaju i postignuta je konačna čvrstoća betona. Pojava veće generacije topline tijekom perioda usporavanja (slika 2-1. IV) vezana je uz ponovnu reakciju alita ako je u početnoj smjesi bio dodan gips koji je na sebe vezao određenu količinu vode [12].

Na tijek procesa hidratacije utječu razni faktori, a među glavnima se ističu vrsta i sastav cementa, vodocementni omjer, temperatura na kojoj se odvija hidratacija, aditivi u cementu, relativna vlažnost zraka [14].

Ovakva podjela i proučavanje procesa hidratacije cementa je moguća iz razloga što tijekom nje dolazi do promjena fizikalnih, kemijskih, mehaničkih i električnih svojstava. Na temelju toga izvedeni su mnogi načini eksperimentalnog praćenja procesa hidratacije: mjerenje čvrstoće, mjerenje brzine prolaska ultrazvuka i određivanje konzistencije cementne paste [12]. Najčešći i najjednostavniji način proučavanja procesa je mjerenjem topline hidratacije.

2.4. TOPLINA HIDRATACIJE

Definicija topline hidratacije je količina topline po gramu nehidratiziranog cementa koja se oslobodi u procesu hidratacije pri određenoj temperaturi. Toplina hidratacije se sastoji od topline kemijske reakcije vode i konstituenata te topline adsorpcije vode na površinu čvrstih faza (cementa i nastale površine produkata hidratacije) [12].

Poznavanjem mineralnog sastava cementa moguće je približno izračunati ukupnu toplinu hidratacije zbrajanjem toplina hidratacije svih konstituenata koje su navedene u tablici 2-3. Iz vrijednosti topline hidratacije minerala i prijašnje spomenutih brzina vezanja vode svakih konstituenata važno je primijetiti kako će spoj sa najvišom toplinom hidratacije (alit) također biti i onaj sa najvećom brzinom vezanja vode i najvećim doprinosom razvoju čvrstoće završne hidratizirane cementne paste [11].

Tablica 2-3. Energija hidratacije pojedinih konstituenata cementa [12]

Mineral	Toplina hidratacije	
	J/g	cal/g
C ₃ S	502	120
C ₂ S	260	62
C ₃ A	867	207
C ₄ AF	419	100

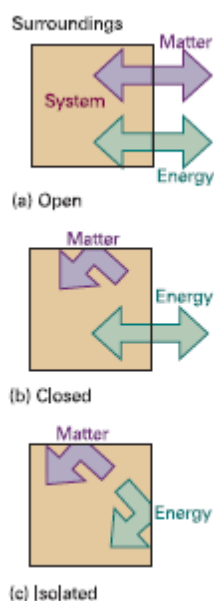
Važnost poznavanja topline hidratacije i ostalih toplinskih svojstava cementa je bitna pri odabiru proizvoda za izradu betona. Kod izrade betonskih elemenata većih dimenzija nastaje gradijent temperature između zagrijane unutrašnjosti i hladnije vanjšine pri čemu dolazi do prijenosa topline u okoliš. Ako se pri tome izvedeni element dodatno hladi postoji veliki rizik pojave unutarnjih naprezanja i nastanka mikropukotina u samom betonu.

Vodocementni omjer (omjer mase vode i cementa), udio određenog konstituenta, finoća zrnaca cementnog klinkera, a ponajviše temperatura pri kojoj se odvija proces hidratacije su bitni čimbenici koji utječu na ukupnu toplinu hidratacije [12].

Tri su uobičajene metode određivanja topline hidratacije: adijabatska metoda, određivanje topline otapanja i kondukcijska kalorimetrija. Adijabatska metoda pretpostavlja potpunu izoliranost sustava tj. da nema gubitaka topline (jer temperatura plašta prati temperaturu središta uzorka). To znači da sva je sva toplina generirana hidratacijom cementa odgovorna za povećanje temperature iz koje određujemo količinu topline hidratacije. Metoda određivanja topline otapanjem se temelji na mjerenju razlike toplina otapanja cementa i cementne paste. Ovakva metoda je pouzdana za određivanje topline hidratacije u prvih tri dana. Metoda kondukcijske kalorimetrije zahtjeva rad u izotermnim uvjetima i prati se razvoj količine topline [14].

3. KALORIMETRIJA

Kao jedna od najstarijih metoda u fizikalnoj kemiji, kalorimetrija i njene metode su se razvijale i poboljšale po pitanju točnosti i osjetljivosti mjerenja [16]. Kalorimetrija je znanost prijenosa topline tijekom odvijanja fizikalnih i kemijskih procesa. Temelji se na prvom zakonu termodinamike koji govori da energiju ne možemo uništiti ni stvoriti već samo transformirati. To znači da u kalorimetriji imamo dva područja: sustav (područje u kojemu se zbiva željeni proces) i okolinu, područje u kojemu pratimo i mjerimo utjecaj sustava. Moguća su tri zatvorena sistema na kojima su bazirani principi rada kalorimetara: otvoreni, zatvoreni i izolirani sustav.



Slika 3-1. Shema otvorenog, zatvorenog i izoliranog sustava

Kako bi pratili toplinske efekte potreban nam je kalorimetar, uređaj koji je konstruiran za mjerenje energije koja se prenosi kao toplota [17].

Ovisno o načinu kako su konstruirani, poznajemo više tipova i podjela kalorimetara. Osnovne tri podjele su na: 1) zatvorene i otvorene, 2) kalorimetre sa jednom ili dvije posude, te na 3) protočne ili „šaržne“ kalorimetre.

Kod zatvorenih kalorimetara volumen posude je konstantan i sva toplota koja je izmjerena odgovara promjeni unutarnje energije sustava, dok je kod otvorenih posuda izložena atmosferskom tlaku pa će izmjerena toplota biti jednaka promjeni entalpije procesa.

Postoji i podjela kalorimetara s obzirom na način rada gdje razlikujemo pet principa rada kalorimetara: izoperibolni kalorimetri, kalorimetri na osnovi prijelaza agregatnih stanja, kalorimetri sa termoelektričnom pumpom, adijabatski i kondukcijski kalorimetri. Izoperibolni kalorimetri imaju okolinu stalne temperature, a to se najčešće izvodi pomoću termostatisane kupelji. Kalorimetar na osnovi prijelaza agregatnih stanja je vrlo sličan izoperibolnom jer također ima izotermnu okolinu, ali i temperatura plašta kalorimetra je također jednaka temperaturi okoline pa su tako osigurani adijabatski uvjeti. Kalorimetri sa termoelektričnom pumpom lakše kompenziraju temperaturne promjene tijekom procesa zbog termoelektričnog hladila koje prenosi toplinu iz reakcijske posude u okolinu. Kod adijabatskih kalorimetara se

ugradnjom adijabatskog štitnika sprečava izmjena topline kalorimetrijskog sustava i okoline. Adijabatski uvjeti se osiguravaju tako da se temperaturna razlika štitnika i reakcijske posude drže na nuli. Princip rada kondukcijskog kalorimetra se temelji na brzom prijenosu topline između reakcijske posude i okoline. Bitno je osigurati da će sva toplinu koja se prenijela tijekom reakcije biti očitana [18].

Za određivanje količine topline potrebno je postaviti odnos između generirane topline i izmjerene vrijednosti kalorimetra odnosno matematički opisati model kalorimetra. Pretpostavkom da je kalorimetar izvor energije u sustavu, toplinske efekte sustava možemo opisati teorijama prijenosa topline te osim toga kalorimetar možemo definirati parametrima dinamičkih procesa. Svi matematički modeli kalorimetara izvode se iz ukupne bilance topline, koja je za svaki kalorimetar drugačija jer ovisi o svojstvima kalorimetra (i pretpostavke da se kalorimetar ponaša kao proces prvog reda). Iz teorije prijenosa topline poznata su tri mehanizma prijelaza topline iz sustava u okolinu: prijenos topline kondukcijom, konvekcijom i radijacijom. Kondukcijom se toplina prenosi kroz homogenu tvar i taj mehanizam nalazimo u krutinama i tekućinama. Matematički opis mehanizma dan je Newtonovim zakonom prijenosa topline:

$$q = \alpha [T(t) - T_0(t)]$$

gdje je q/Wm^{-2} fluks topline, $T(t)$ temperatura sustava u vremenu t , $T_0(t)$ temperatura okoline u vremenu t , $\alpha / \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ koeficijent prijenosa topline, koji ovisi o materijalu i obliku tijela. Daljnjom modifikacijom jednadžbe možemo uvesti ovisnost o vremenu te snagu prijenosa topline zapisati kao umnožak brzine promjene temperature i toplinskog kapaciteta te se dobije izraz:

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{T(t) - T_0(t)}{\tau}$$

gdje je τ/s vremenska konstanta, koja opisuje odziv sustava. Vremenske konstante sustava je bitna radi utočnjavanja kalorimetrijskih mjerenja tj. dekonvolucija odziva zbog tromosti sustava za mjerenje (kalorimetra) [16].

Kako bi postavili proporcionalnost između promjene temperature kalorimetra i topline reakcije (egzotermne ili endotermne) potrebno je odrediti konstantu kalorimetra kalibriranjem. Opći izraz:

$$Q = C * \Delta T$$

gdje je Q/J količina topline otpuštena/apsorbirana reakcijom, C/JK^{-1} konstanta kalorimetra (toplinski kapacitet), a $\Delta T/\text{K}$ promjena temperature koju mjerimo kalorimetrom. Kalibriranje se izvodi tako da kroz kalorimetar prolazi struja konstantne jakosti kroz određeno vrijeme (iz izvora čiji napon poznajemo). Tada toplinu možemo izraziti kao umnožak struje, napona i vremena [17], $Q = U * I * t$.

Kalorimetrijske metode koje se najviše koriste su adijabatska, kondukcijska i kompenzacijska kalorimetrija. Metodom adijabatske kalorimetrije određujemo toplinu reakcije mjerenjem promjene temperature unutar sustava sa što manjim gubitcima topline zbog izmjene topline

kalorimetra i okoline. Termička izolacija je izvedena odabirom materijala male toplinske vodljivosti ili ugradnjom termostata između plašta kalorimetra i okoline.

Ukupnu toplinu reakcije ovom metodom dobijemo nakon što se odredi ukupna promjena temperature reakcijske posude tijekom reakcije i promjena temperature koja se dogodi zbog gubitaka topline. Takvi kalorimetri se baždare električnim postupkom koji je prethodno opisan u radu. Kompenzacijska kalorimetrija se s obzirom na izvedbu kalorimetra može izvesti adijabatski ili izotermno.

Elementi kompenzacije se kod adijabatskih kalorimetara nalaze unutar sustav gdje se odvija reakcija. Oni će pomoću svoje snage nastojati održati konstantu temperaturu sustava prilikom reakcije. Ukupna toplina reakcije se manifestira kao promjena entalpije sustava koja će biti jednakog iznosa, ali suprotnog predznaka električnom radu kompenzacijskih elemenata. Rad izotermnih kalorimetara je vrlo sličan instrumentu za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC). Toplinska snaga reakcije se dobije iz razlika mjerenja temperatura referentne i reakcijske ćelije. Kako kod ovakvih kalorimetara ipak dolazi do otpuštanja dijela topline u okolinu potrebno ih je kalibrirati [19].

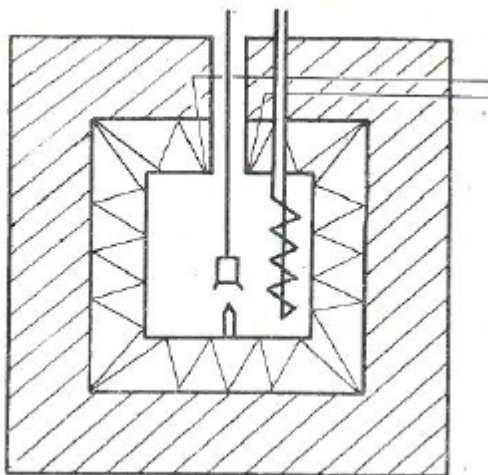
Kondukcijski kalorimetri su konstruirani na način da se omogući potpuna i brza izmjena topline sustava i okoline kondukcijom. To je omogućeno odabirom materijala dobre termičke provodnosti za izradu reakcijske posude i sustava spojeva između sustava i okoline. Sustav spojeva je napravljen od termobaterije/termosloga čije se jedno spojište nalazi na površini sustava, a drugo u termostatiranom bloku koje čini okolinu. Na temelju razlika u temperaturi sustava i okoline odnosno na spojištima termobaterije moguće je izračunati brzinu izmjene topline:

$$\frac{dq}{dt} = -\alpha(T(t) - T_o(t)) = -\frac{\alpha * U(t)}{\Delta g} = -C * U(t)$$

gdje je C kalorimetrijska konstanta određena kalibracijom, $U(t)/mV$ napon na termobateriji, a $\Delta g/mV$ umnožak razlike Seebeckovih koeficijenata materijala od kojih je izrađena termobaterija i broja spojišta. Toplinu reakcije se dobije integriranjem prethodne jednadžbe po vremenu, no potrebno ju je korigirati za nereakcijske toplinske efekte pomoću bazne linije koja je jednaka snazi izmjene topline kada u sustavu nema reakcije. Izraz koji služi za korekciju naziva se Tianova jednadžba:

$$\Delta_r H \frac{d\xi}{dt} = P(t) + \tau \frac{dP(t)}{dt}$$

koja vrijedi pod pretpostavkom da se temperatura termostatiranog bloka ne mijenja tijekom eksperimenta. Vremenska konstantu kalorimetra τ se određuje kalibracijom kalorimetra iz dobivenog termograma reakcije i to iz područja termograma nakon gašenja grijala. Ova kalorimetrijska metoda se koristi u svrhe mjerenja vrlo malih topline reakcije i određivanja toplinskih efekata reakcija koje se sporo odvijaju [19].

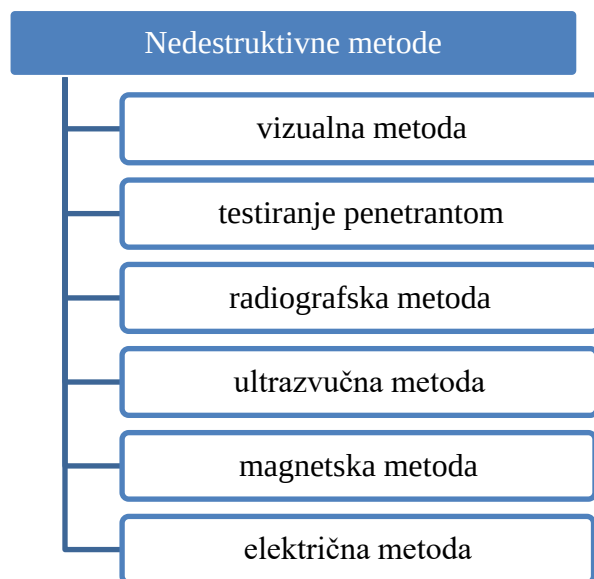


Slika 3-2. Shema kondukcijskog kalorimetra [18]

Kalorimetrijske metode koje se koriste za određivanje topline hidratacije cementa su navedene i opisane prethodno u sekciji 2.4. Kao najkorisnija kalorimetrijska metoda pri određivanju topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i proučavanja procesa hidratacije je izotermna kondukcijska kalorimetrija. Mjerenjem toplinske snage otpuštene tijekom reakcije hidratacije cementa možemo odrediti ukupnu toplinu hidratacije cementa. Prednosti ove metode su: mogućnost ispitivanja na svim vrstama cementa, korištenje male količine uzorka za mjerenje, stabilna i osjetljiva metoda, nije nužno poznavanje toplinskog kapaciteta uzorka kao kod drugih metoda i izravno mjerenje brzine topline hidratacije iz brzine reakcije. Vrlo je korisna kod određivanja utjecaja temperature, aditiva i nečistoća na hidrataciju cementa [20].

4. METODE BEZ RAZARANJA

Metode bez razaranja ili nedestruktivne metode čine znanstveno područje razvoja eksperimentalnih metoda za proučavanje materijala te mjerenje, pronalaženje, detektiranje i evaluaciju nesavršenstava unutar i izvan materijala bez da utječu na funkcionalnost i korisnost samoga materijala. Vrlo nam jasno daju uvid u fizikalne i geometrijske karakteristike, svojstva i sastav materijala. Nedestruktivne metode su se pokazale bitnima u ispitivanjima kakvoće proizvoda tijekom cijelog njegovog procesa proizvodnje te pri kreiranju novih proizvoda.



Slika 4-1. Osnovne nedestruktivne metode [21]

Ove metode se mogu podijeliti u dvije kategorije: aktivne i pasivne metode. Aktivne metode zahtijevaju ispitivanje u kojemu se u simuliranim uvjetima ispituje testni uzorak i na njemu prati i određuje prisutnost defekata. U ovu kategoriju spadaju magnetska, ultrazvučna i radiografska ispitivanja. Kod pasivnih metoda se promatraju i nadgledaju proizvodi ne bili pokazali kakvu reakciju na djelovanje prirode ili testno ispitivanje i na taj način odredili postoje li mane unutar proizvoda. Tu spadaju metode poput nekih magnetskih metoda, metode akustične emisije i vizualne metode.

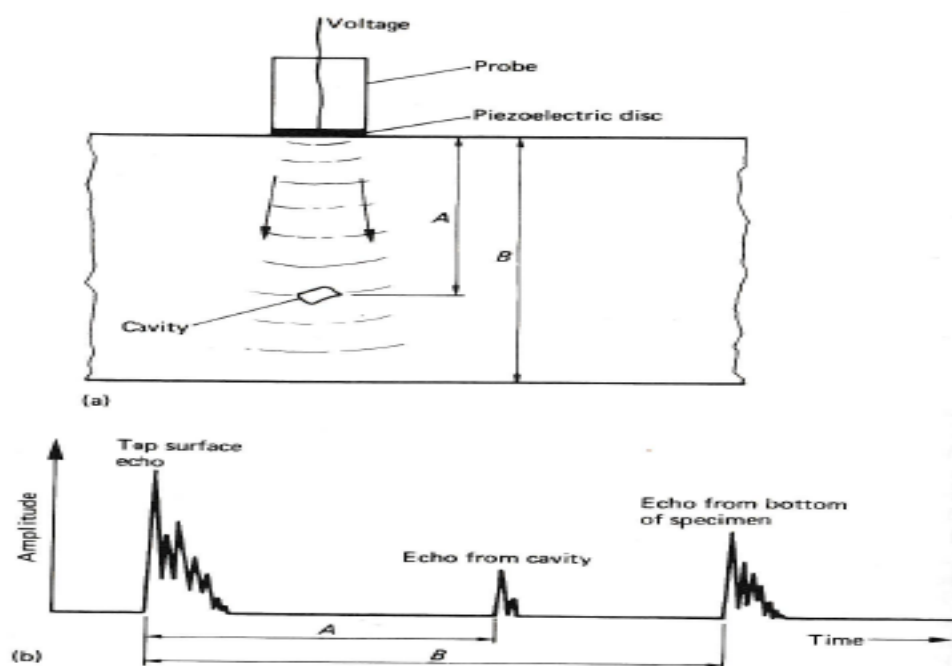
Prednosti ovakvih nedestruktivnih metoda naspram uobičajenih jesu jednostavna priprema uzoraka za ispitivanje, mogućnost ispitivanja na gotovom proizvodu gdje god se nalazio, obnovljivost i primjena velikog broja raznih nedestruktivnih metoda na istom uzorku. Veliki nedostatak metoda je njihova zahtjevna interpretacija rezultata, provjera pouzdanosti mjerenja i indirektno mjerenje [22].

Metode bez razaranja su se pokazale korisnima u mnogim industrijama. U metalurškoj industriji ove su metode neizbježne za provjeru zavarenih spojeva raznih metalnih konstrukcija [21]. Svoju svrhu su našle u dentalnoj medicini za ispitivanja kontrole kvalitete i lociranja strukturalnih defekata raznih ortodontskih pomagala i implantata.

U vidu ispitivanja cementa ovakve metode se koriste kako bi se dobila informacija o trenutnom stanju cementa, njegovoj makroskopskoj i mikroskopskoj strukturi, fizičkim svojstvima, elastičnom modulu i oštećenjima [23].

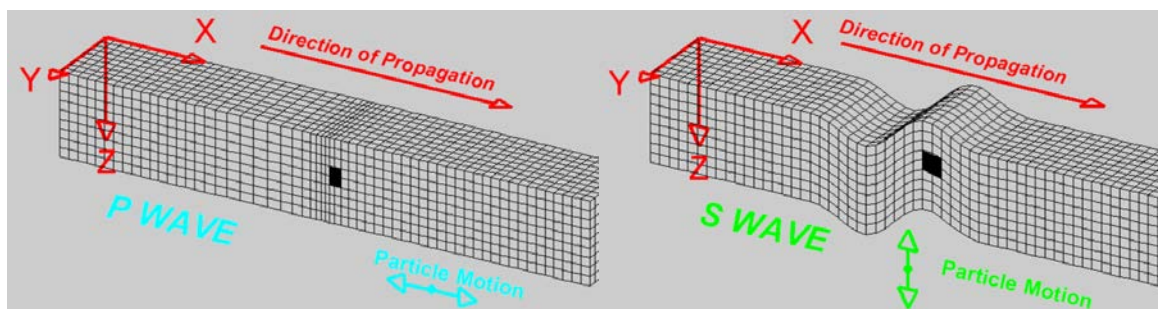
4.1. ULTRAZVUČNA METODA

Svako mehaničko titranje se može prenijeti na čestice u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju. Kada čestice zatitraju, takvo gibanje im omogućuje mjerenje frekvencije titranja. Područje titranja čestica od 20 000 Hz pa na dalje se naziva ultrazvukom. Puls valova tj. titraji koji se prostiru/prolaze kroz materijal, odbijaju se i raspršuju pri dodiru bilo koje površine ili unutarnjih nepravilnosti strukture (na granici faza dvaju materijala različitih akustičnih impedancija). Upravo na mjerenju vremena prolaska između odašiljanih i odbijenih titraja energije koju prisilno pošaljemo kroz materijal se u materijalu može pratiti unutarnja struktura [21]. Brzina širenja vala u disperzivnim medijima će uvelike biti ovisna o frekvenciji vala, gustoći medija, temperaturi i unutarnjoj strukturi materijala. Ovi čimbenici će utjecati na distorziju i prigušenje mjerenog signala, vala koji je prošao kroz medij [24].



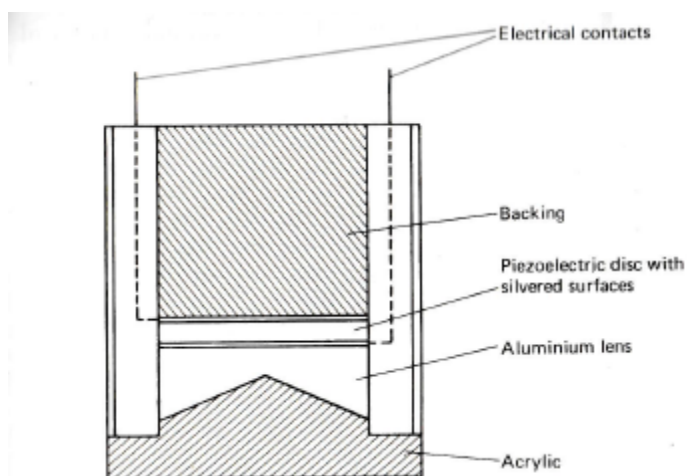
Slika 4-2. Prikaz osnovnog principa ultrazvučnog mjerenja [25]

Dvije osnovne vrste valova koja se javljaju su longitudinalni i transverzalni val. Longitudinalni ili kompresijski val karakterizira titranje čestica materijala u smjeru širenja vala. Kod transverzalnog vala karakteristično je titranje čestica okomito na smjer širenja vala [21].



Slika 4-3. Širenje longitudinalnih i transverzalnih valova u materijalu [15]

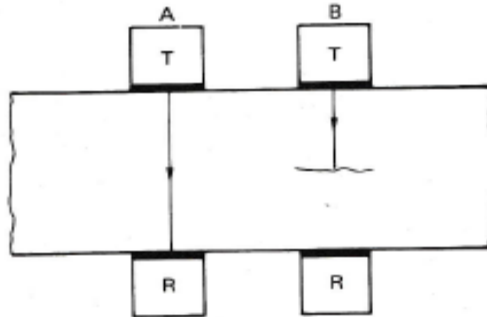
Osim njih postoje mnoge vrste površinskih valova koji se mogu prenositi u čvrstom agregatnom stanju: Rayleighovi, Stoneleyevi, Lambovi, Loveovi, stojni i vođeni valovi [26]. Kako bi generirali ultrazvučne valove koristimo se sondama za odašiljanje i primanje titraja. Sonde funkcioniraju na temelju piezoelektričnog efekta na način da se takav materijal ugradi u samu sondu. Piezoelektrični materijali imaju sposobnost stvaranja električnog naboja na svojoj površini zbog deformacije pod utjecajem vanjske sile. Ovaj princip na piezoelektricima radi i obratno. Ako se ovakav materijal nađe unutar električnog polja, doći će do deformacije, tj. promjene dimenzija. Na temelju toga piezoelektrični materijal može stvarati mehaničko titranje ako ga se izloži promjenjivom električnom potencijalu željene frekvencije. Konstrukcija sonde je izvedena na način da se piezoelektrična pločica nalazi unutar sonde te je spojena na električne kontakte. Iza nje se nalazi blok koji je izrađen od materijala slične akustične impedancije kao i piezoelektrik i služi za apsorpiranje titraja nastalog iza pločice kako te oscilacije ne bi prouzročile smetnje u odzivu. Danas su poznate razne izvedbe sonde: sonde koje služe kao odašiljač i primatelj ultrazvuka, elektromagnetske-akustične sonde, fokusne sonde sa određenom žarišne duljine i slično [25].



Slika 4-4. Konstrukcija sonde za ultrazvučno ispitivanje

Prije samoga ispitivanja potrebno je podesiti parametre mjernog sustava koji se izvode normiranim metodama. Parametri su: osjetljivost, rezolucija, radijus ulaznog vala, kut ulaza vala, duljina ultrazvučnog vala, korekcija trenutka prijenosa vala i korekcija vremenske baze.

Metode koje se koriste kod ultrazvučnih ispitivanja se ponajviše razlikuju o konstrukciji sonde i položaju sonde. Dvije najučestalije metode su refleksijska i transmisijaska metoda. Refleksijska metoda koristi samo jednu ispitnu sondu koja služi za odašiljanje i primanje signala odnosno longitudinalnog vala. Princip je prikazan na slici 4-2. Kod transmisijaskih metoda potrebne su dvije sonde, jedna koja odašilje longitudinalni ili transverzalni val i druga koja na suprotnoj strani prima taj val [25].



Slika 4-5. *Princip transmisijaska metode*

5. METODE ISPITIVANJA

U radu su opisana ispitivanja metodama bez razaranja i kalibracija mjernog sustava (kalorimetra) zbog mjerenja topline hidratacije.

5.1. ULTRAZVUČNO ISPITIVANJE

Kako bi pristupili praćenju hidratacije uzoraka cementa prethodno se mora izvršiti kalibracija i ugađanje parametara mjernog sustava ultrazvučnog uređaja. Nakon toga slijedi priprema uzorka cementne paste na kojoj će se pratiti promjena akustičnih svojstava tijekom hidratacije.

5.1.1. Mjerni sustav

Za generiranje izmjeničnog elektrodnog potencijala koji će izazvati pobudu u ispitnim sondama koristio se mini ultrazvučni uređaj sa integriranim odašiljačem i prijemnikom tvrtke Optel. Model uređaja je OPBOX ver 2.0-USB 2.0 (5 V DC). Sam uređaj koristi električno napajanje preko USB-port-a računala, također u sebi ima ugrađen prigušivač i predpojačalo signala. Uređaj je kompatibilan sa širokim spektrom ultrazvučnih sonde raznih karakteristika. Softverski program za skupljanje i uvid podataka također dolazi iz tvrtke Optel u sklopu uređaja. Mogućnosti uređaja su dva osnovna tipa rada transmisijski i refleksijski, a time upravljamo preko softverskog paketa. Sam softver nudi uvid u izlazni signal poslanoga pulsa iz uređaja i mogućnost postavljanja parametara ulaznog signala.



Slika 5-1. *Ultrazvučni uređaj OPBOX 2.0*

Kao senzori za detekciju signala (valova) korištene su sonde sa piezoelektričnim materijalom tvrtke Optel baznih frekvencija 0,5 MHz. Jedan par sonde je konstruiran za generiranje pulsa longitudinalnih valova, dok je drugi par generira puls transverzalnih valova.

Kako bi mogli pratiti ulazni i izlazni signal koje odašilju odnosno primaju sonde u mjerni sustav je dodatno priključen osciloskop HANDYSCOPE HS3 tvrtke TiePie engineering frekvencije 50 MHz. Osciloskopom se upravlja preko softverskog paketa. Unutar tog softvera moguće je dodatno ugoditi kalibracijske parametre vremenske baze, rezolucije i osjetljivosti.

5.1.2. Uzorak za kalibriranje

Za testni uzorak pri kalibriranju koristio se aluminijski valjak promjera 60 mm i visine 200 mm. Iz tabličnih vrijednosti ultrazvučnih brzina uzeta je vrijednost brzine longitudinalnog vala u aluminiju.

Tablica 5-1. Brzine ultrazvuka u raznim materijalima [25]

Materijal	Relativna gustoća	Brzina longitudinalnog vala, ms ⁻¹	Brzina transverzalnog vala, ms ⁻¹
Aluminij	2,70	6300	3080
Magnezij	1,70	5770	3050
Bakar	8,90	4700	2260
Titan	4,51	6000	3000
Zrak	-	344	-

Pomoću nje izračunata je približna vrijednost vremena u kojemu treba očekivati odziv sustava odnosno koliko dugo je potrebno da u našem materijalu ovih dimenzija val izađe na suprotnu stranu materijala. Izraz koji je korišten za račun vremena je :

$$t = \frac{s}{v}$$

gdje je s/m put koji mora proći val duž materijala, a v/ms⁻¹ tablična vrijednost brzine longitudinalnog vala.

Izračun:

$$v = 6300 \text{ ms}^{-1}$$

$$s = 20 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$t = 20 \cdot 10^{-2} \text{ m} / 6300 \text{ ms}^{-1} = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ s} = 31,7 \text{ } \mu\text{s}$$

5.1.3. Kalibracija mjernog sustava

Sama postava kalibracijskog mjerenja je vrlo jednostavna. Uzorak koji služi za kalibracijsko ispitivanje se postavlja između dviju sonde. Ukoliko je potrebno osigurati dobar kontakt između ispitivanog uzorka i sonde dodatno se postavljaju utezi na sonde. Na softveru ultrazvučnog uređaja odabire se tip rada i uključuje generacija impulsa koja se šalje u sonde. Ugađanjem parametara u softveru osciloskopa pronalazi se optimalno rješenje izgleda signala.

5.2. KALORIMETRIJSKO ISPITIVANJE

Za razliku od ultrazvučnog mjerenja, kalorimetrijsko određivanje topline hidratacije možemo provesti odmah na svježem uzorku cementne paste. Kalibraciju mjernog sustava (kalorimetra) moguće je provesti naknadno.

5.2.1. Mjerni sustav

Kako bi bili u mogućnosti mjeriti toplinu hidratacije uzorka cementa najpotrebniji uređaj je kalorimetar. Za provođenje mjerenja korištena je laboratorijska izvedba kondukcijskog kalorimetra prikazana na slici 5-2. Dijelovi od kojih se sastoji ova izvedba kalorimetra su: metalni valjci u koje se postavlja kušalica sa uzorkom, plašt kalorimetra i vanjska izolirana okolina sa staklom i stiroporom.



Slika 5-2. Konstrukcija kalorimetra

Oslobodenu toplinu koja prolazi od grijača unutar uzorka do stjenke kalorimetra registrira termopar K-tipa osjetljivosti $40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Funkcija termopara kod kalibracijskih mjerenja je praćenje razlike u temperaturi unutar uzorka u blizini grijača i na stjenci uzorka i reakcijske posude.

Kod provedbe električne kalibracije koristi se izvor istosmjerne struje, a za prikupljanje podataka tijekom mjerenja, računalo i softverski program koji registrira promjenu razlike temperature o vremenu.

5.2.2. Priprema uzorka

Uzorak korišten tijekom kalibracije može biti uzorak potpuno stvrdnjele cementne paste stariji od 28 dana ili uzorak cementne paste mlađi od 28 dana kod kojega se smatra da je reakcija hidratacije vrlo slaba.



Slika 5-3 . Uzorak korišten za kalibraciju

Konstrukcija samog uzorka se sastoji od plastične kušalice u kojoj se nalazi cementna pasta. Proces izrade uzorka je taj da se suhi cement stavlja u plastičnu kušalicu, zatim se dodaje miješalo u obliku izrezanog dijela željezne armature i dodaje voda. Nakon miješanja postavlja se omski otpornik od $150\ \Omega$ u sredinu svježe smjese. Svrha omskog otpornika je da služi kao električni grijač s kojim se grije uzorak cementne paste tijekom električne kalibracije. Bitno je osigurati električne kontakte na grijaču da ostanu izvan uzorka nakon stvrdnjavanja cementa. U uzorak je bitno postaviti i žice termopara koji će pratiti temperaturu u uzorku.

5.2.3. Kalibracija kalorimetra

Semiizoperibolni kalorimetar vlastite konstrukcije baždaren je električnom metodom. Za provedbu te metode korišten je izvor istosmjerne struje SPD3303X tvrtke SIGLENT sa mogućnošću programiranja.



Slika 5-4. Izvor istosmjerne struje

Postupak same kalibracije je vrlo jednostavan. Nakon pripreme uzorak se postavlja unutar kalorimetra. Električnim kontaktima se spoji izvor struje i kontakti omskog otpornika (grijača).

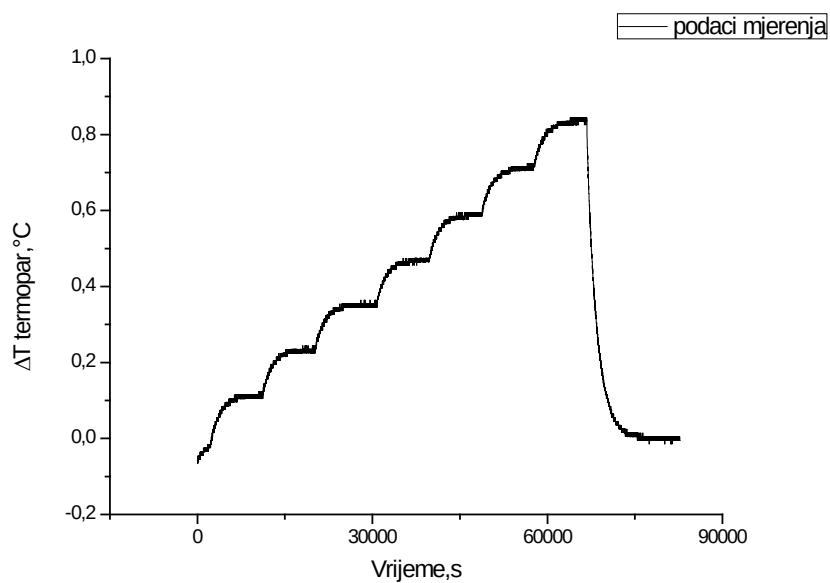
Propuštanjem konstantne struje kroz grijalo razvija se toplina iz termičke snage otpornika. Uz pomoć analognog/digitalnog konvertera prikupljani su podaci mjerenja.

Kod korekcije snage, za izračun prave snage grijača potrebno je odrediti otpor žica koje služe kao električni kontakt između grijača i generatora istosmjerne struje. Pri tome se koristi multimetar.

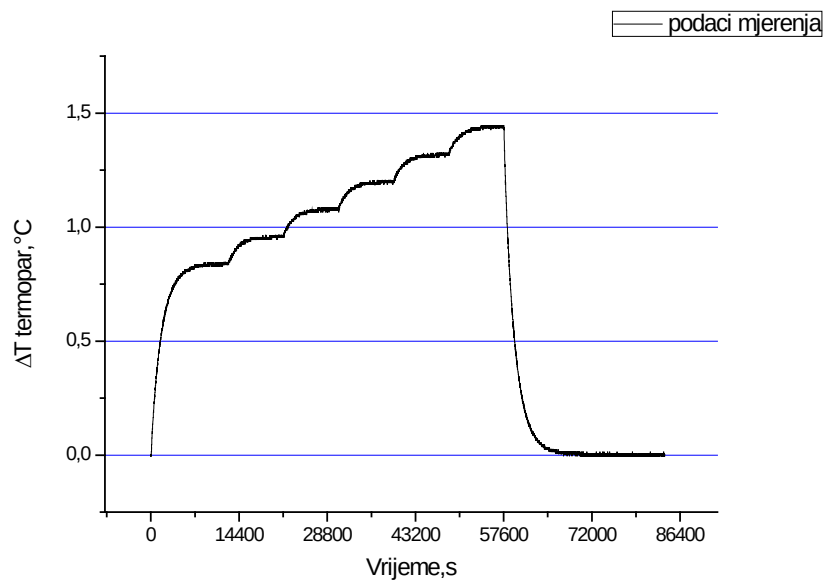


Slika 5-5. Multimetar

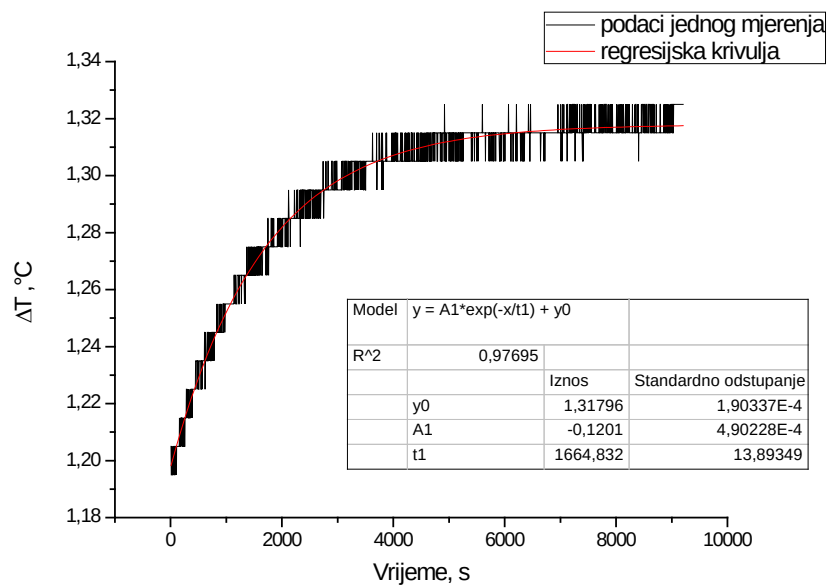
5.2.4. Obrada rezultata



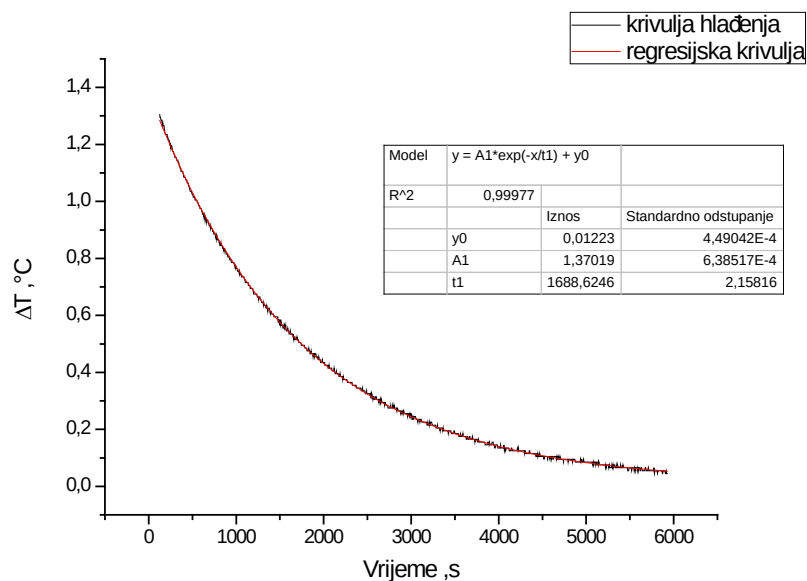
Slika 5-6. Zagrijavanje uzorka sa periodičkim povećanjem napona do stabilizacije (9000 s) i hlađenje kalorimetra



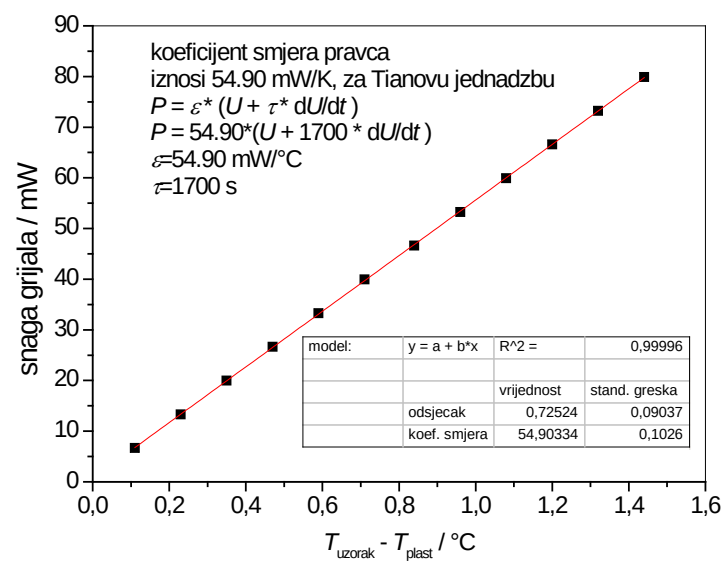
Slika 5-7. Zagrijavanje uzorka sa periodičkim povećanjem napona do stabilizacije (9000 s) i hlađenje kalorimetra



Slika 5-8. Određivanje vremenske konstante kalorimetra pomoću modela regresijske krivulje iz podataka grijanja uzorka



Slika 5-9. Određivanje vremenske konstante kalorimetra s modelom regresijske krivulje iz podataka hlađenja kalorimetra



Slika 5-10. Grafički prikaz korelacije snage grijala i ostvarene temperaturne razlike

6. RASPRAVA REZULTATA

Proces električnog kalibriranja kalorimetra možemo vidjeti na slikama 5-6. i 5-7. Na njima je prikazana ovisnost razlike temperature uzorka i plašta kalorimetra o vremenu mjerenja, pri skokomičnom rastu napona izvora istosmjerne struje. Skokovi prikazani na krivuljama nam ukazuju na promjenu istosmjernog napona na programiranom izvoru, a vrijeme stabilizacije odziva iznosi 9000 s. Slika 5-6. prikazuje početnu stabilizaciju temperature i odziv temperature uzorka na skokomičnu promjenu napona od 0 V do 2,645 V (u sedam koraka), a slika 5-7. promjenu napona od 2,828 V do 3,605 V. Odabir iznosa napona vezan je uz formulu za snagu grijala, P/W i iznos otpora grijala, R/Ω : $P = \frac{U^2}{R}$. Naponi baždarenja odabrani su tako da su sukcesivne promjene snage približno jednake.

Slike 5-8. i 5-9. prikazuju grafičko određivanje vremenske konstante τ/s kalorimetra. Dinamički parametar τ , kao što je prikazano, moguće je odrediti na dva načina: odabirom podataka mjerenja u procesu zagrijavanja ili podataka u procesu hlađenja kalorimetra. Obadva kompleta podataka su grafičke ovisnosti promjene temperature ostvarene tijekom vremena pod utjecajem uključenog odnosno isključenog grijača konstante snage. Mjerni podaci su potom opisani, "fitirani", matematičkom funkcijom eksponencijalnog oblika, modela procesa prvog reda. Vidljivo je da su oba načina pokazala vrlo slične dobivene iznose vremenskih konstanti ($\tau_{\text{grij}} = 1664,8$ s i $\tau_{\text{hlad}} = 1688,6$ s). Kao pravu vrijednost vremenske konstante preporuka literature [16] je uzeti onu dobivenu iz podataka hlađenja tj. nakon isključenja izvora struje. Podatak o vremenskoj konstanti kalorimetra nam ukazuje na tromost sustava na promjenu unutar njega. To znači da će ovoj izvedbi kalorimetra biti potrebno otprilike pola sata kako bi preostali odziv iznosio 36.78% ($1/e=0,3678$), a sa velikom sigurnošću dao točan odziv na skokomičnu promjenu nakon $4\tau \approx 1.83\%$ (nakon otprilike 2 h). Kao vremensku konstantu uzeta je vrijednost od 1688 s, što čini $5.3 * \tau$, a preostalo odstupanje iznosi 0,48%.

Na slici 5-10. prikazana je korelacija između korigirane snage grijača i ostvarene temperature razlike za tu snagu tijekom mjerenja. Valja istaknuti kako je vidljiva vrlo dobra korelacija podataka ($R^2 = 0,99996$).

Tianova jednadžba, kod mjerenja hidratacije cementa, ima izmijenjeni izraz naspram prije spomenutog izraza u radu (poglavlje 3): $P = \varepsilon \left(U + \tau \frac{dU}{dt} \right)$ gdje je P/W snaga grijača, U/V napon na izvoru, ε/WV^{-1} kalibracijski koeficijent, a τ/s vremenska konstanta. Na temelju korelacije snage i temperature razlike može se odrediti drugi bitan parametar Tianove jednadžbe, kalibracijski koeficijent ε . On se određuje iz nagiba regresijskog pravca, a služi za određivanje odnosa između ulaznog signala, snage, i izlaznog signala, temperature. Kalibracijski koeficijent iznosi 54,90 mW/°C.

Preko dobivenih parametara može se postaviti Tianov izraz za ovu izvedbu kalorimetra: $P = 54.90 * \left(U + 1688 * \frac{dU}{dt} \right)$. Pomoću ovoga izraza moguće je daljnja dobivena mjerenja hidratacije cementa u obliku termograma procesom dekonvolucije prevesti u oblik ovisnosti toplinske snage reakcije hidratacije o vremenu iz kojega je vrlo lako dobiti podatke o toplini hidratacije.

7. ZAKLJUČAK

Kalorimetrijskim mjerenjem u mogućnosti smo pratiti razvoj topline hidratacije cementa u prva tri dana vezanja cemente paste. Baždarenjem semiizoperibolnog kalorimetra određeni su parametri Tianove jednadžbe. Dinamički parametar kalorimetra ukazuje na relativnu sporost ovakve izvedbe kalorimetra. Utjecaj vremenske konstante na mjerenja topline hidratacije cementa je neznatan jer je i sama reakcija vezanja cementa spor proces. Poznavanje vremenske konstante kalorimetrijskog sustava pomaže pri određivanju, korigiranju točnog vremena početka vezanja cementa.

Korištenjem Tianove jednadžbe za dekonvoluciju rezultata mjerenja (termograma) izravno je moguće podatke prevesti u ovisnost termičke snage o vremenu iz kojega se određuje toplina hidratacije. Tako dobivene podatke o toplini hidratacije je moguće uspoređivati te pratiti djelovanje ostalih čimbenika koji utječu na razvoj topline hidratacije cementa.

Osim kalorimetrijske metode, provedeno je ispitivanje hidratacije ultrazvučnom metodom bez razaranja, no zbog poteškoća u kalibraciji mjernog sustava nisu provedena daljnja ispitivanja.

LITERATURA

- [1] *Portland Cement, Concrete and Heat of Hydration*, svezak 18 broj 2, Concrete Technology Today, srpanj 1997.
- [2] A.Caggiano, M. Pepe, E. A. B. Koenders, E. Martinelli, G. J. Etse: *Numerical modeling of hydration process and temperature evolution in early age concrete*, Mécanica Computacional 31 (2012), 1893-1907
- [3] I. Gabrijel, J. Barbalić : *Određivanje tijeka oslobađanja topline hidratacije u betonu*, e-GFOS 2 (2011), 101-109
- [4] M. Schmid, C. Pichler, R. Lackner: *Engineering hydration model for ordinary Portland cement based on heat flow calorimetry data*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2019)
- [5] P. Suraneni, A. Hajibabaei, S. Ramanathan, Y. Wang, J. Weiss: *New insights from reactivity testing of supplementary cementitious materials*, Cement and Concrete Composites (2019), 331-338
- [6] L. Wadsö: *The Study of Cement Hydration by Isothermal Calorimetry*, TA Instruments
- [7] N. Ukrainczyk, S. Sabo: *Laboratory made differential calorimeter to study cement hydration*, MATRIB 2011, stručni članak
- [8] A. Thirumalaiselvi, S. Sasmal: *Acoustic emission monitoring and classification of signals in cement composites during early-age hydration*, Construction and Building Materials 196 (2019), 411-427
- [9] I. Gabrijel, D. Mikulić, B. Milovanović: *Application of Ultrasonic Measurements for Determination of Setting and Hardening in Cement Paste*, Journal of Civil Engineering and Architecture 40 (2011), 278-283
- [10] A. Di Maio, G. Giaccio, R. Zerbino: *Non-Destructive Tests for the Evaluation of Concrete Exposed to High Temperatures*, Cement, Concrete and Aggregates 24 (2002)
- [11] V. Ukrainczyk: *Beton-Struktura, Svojstva, Tehnologija*, ALCOR, Zagreb, 1994.
- [12] A.M. Neville: *Properties of Concrete 5th edition*, PEARSON, England, 2011.
- [13] H.F.W. Taylor: *Cement chemistry 2nd edition*, Thomas Telford, London, 1997.
- [14] J. Byfors: *Plain concrete at early ages*, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1980.
- [15] N. Bijelić: *Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima*, Građevinski fakultet, Zagreb, 2009. (rektorov rad)
- [16] W. Zielenkiewicz, E. Margas: *Theory of Calorimetry*, Kluwer academic Publishers, 2002.
- [17] P. Atkins, J. de Paula: *Physical chemistry 8th edition*, W.H Freeman and Company, New York, 2006.
- [18] M. Flögel: *Mikrokalorimetrija*, Kemija u Industriji br. 5 (1972), 249-257
- [19] G. Horvat: *Reakcijska kalorimetrija*, Kemija u Industriji 64 (2015), 633-644
- [20] L. Wadsö: *Isothermal calorimetry for the study of cement hydration*, Division of Building Materials, LTH, Lund University (2001)
- [21] R. Halmshaw: *Introduction to the Non-Destructive Testing of Welded Joints 2nd edition*, Abington Publishing, England, 1996.

- [22] *Non-destructive Testing: A Guidebook for Industrial Managment and quality Control Personnel*, International Atomic Energy Agency, Vienna,1999.
- [23] M. Omar: *Nondestructive testing methods and new applications*, InTech, Rijeka, 2012.
- [24] L. Brillouin: *Wave propagation and group velocity*, ACADEMIC PRESS NEW YORK & LONDON, 1960.
- [25] R. Halmshaw: *Non-Destructive Testing 2nd edition*, ARNOLD, 1991.
- [26] J. L. Rose: *Ultrasonic Guided Waves in Solid Media*,Cambridge University Press, New York, 2014.