

Razvoj modela hidratacije cementa

Martinko, Gordana

Master's thesis / Diplomski 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:384763>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

RAZVOJ MODELA HIDRATACIJE CEMENTA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Gordana Martinko

RAZVOJ MODELA HIDRATACIJE CEMENTA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi ispitnog povjerenstva:
prof. dr. sc. Juraj Šipušić, FKIT
prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT
izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, FKIT

Zagreb, rujan 2019.

Veliko hvala prof. dr. sc. Juraj Šipušiću na ukazanom povjerenju i trudu koji je uložio kako bi ovaj rad uspješno završili. Također zahvaljujem asistentu Filipu Brlekoviću na velikom strpljenju, pomoći i podršci oko izvedbe ovog rada te svojoj obitelji koja mi je pružila veliku potporu u školovanju.

SAŽETAK

Materijali pripremljeni uz dodatak cementa (mortovi i betoni) čine složeni polidisperzni i polifazni sustav te je za razvoj modela hidratacije cementa potrebno karakterizirati sustav pora cementne paste koji ovisi o uporabljenom vodocementnom omjeru. Uporabom većeg vodocementnog omjera rezultira veći volumen pora pripremljenog materijala, veća je permeabilnost materijala te je zbog toga i veća brzina korozije i manja trajnost ugrađenog materijala. Ukupni volumen koji zauzimaju čestice cementa u cementnoj pasti ovisi o vodocementnom omjeru, no moguće ga je smanjiti centrifugalnom sedimentacijom. Hidratacija cementne paste i sedimentirane cementne paste praćena je kalorimetrijskim određivanjem topline hidratacije tijekom 2 dana. Slagalina čestica cementa karakterizirana je mjerenjem kapilarnog upijanja i kontaktnog kuta sa različitim kapljevina na tableti od prešanog cementnog praha. Na temelju provedenih mjerenja kapilarnog upijanja procijenjena je veličina pora slagaline praškastog cementa iz Lucas-Washburnove jednadžbe.

Ključne riječi: permeabilnost, raspodjela veličina čestica, hidratacija cementa, kapilarno upijanje

ABSTRACT

Materials prepared with the addition of cement (mortars and concretes) form a complex polydispersed and polyphase system, and in order to develop a cement hydration model, it is necessary to characterize the cement paste pore system, which depends on the water-cement ratio used. Using a larger water-cement ratio results in a larger pore volume of the prepared material, higher permeability of the material, and consequently a higher corrosion rate and less durable material. The total volume occupied by cement particles in the cement paste depends on the water-cement ratio but can be reduced by centrifugal sedimentation. Hydration of cement paste and sedimented cement paste was followed by calorimetric determination of hydration heat over 2 days. The cement particle packing is characterized by measuring the capillary absorption and contact angle with various liquids on a tablet of pressed cement powder. Based on the measurements of capillary absorption, the pore size of the powder cement packing was estimated from the Lucas-Washburn equation.

Key words: *permeability, particle size distribution, cement hydration, capillary absorption*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2.OPĆI DIO	3
2.1. MEHANIZAM HIDRATACIJE CEMENTA.....	3
2.2. KINETIČKI MODELI HIDRATACIJE CEMENTA.....	7
2.2.1. Model s jednom česticom	7
2.2.2. Model nukleacije i rasta	8
2.2.3. Simulacijski modeli hidratacije.....	12
2.2.3.1. Jennings i Johansov simulacijski mikrostrukturni model.....	13
2.2.3.2. Hymostruc model.....	14
2.2.3.3. Cemhyd3d digitalni hidratacijski model	15
2.2.3.4. Simulacijski model HydratiCA.....	16
2.2.3.5. Platforma za modeliranje mikro strukture (µic).....	18
2.3. MOLEKULARNI MODELI ZA SPECIFIČNU HIDRATACIJU	19
2.3.1. Atomske metode simulacije.....	19
2.4. MIKROSTRUKTURNI MODELI.....	20
2.4.1. VCCTL model.....	20
2.4.2. Williamsonov mikrostrukturni model	22
2.4.3. IN SITU H-TD-NMR.....	22
2.4.5. Izotermna kalorimetrija.....	22
2.5. FRAKTALI.....	23
2.5.1. Primjena fraktala za opis i modeliranje svojstava cementa.....	24
2.6. Model poromehanike za plastično skupljanje svježih cementnih materijala	27
3. EKSPERIMENTALNI DIO	30
3.1. Materijali.....	30
3.1.1. Priprema uzorka portland cementa.....	30
3.2. Metode	36
3.2.1. Kalorimetrija	36
3.2.1.1. Priprema uzorka za kalorimetriju.....	36
3.2.2. Kapilarno upijanje.....	37
3.2.3. Metoda mjerenja kontaktnog kuta.....	40
3.2.3.1. Priprema uzorka za mjerenje kontaktnog kuta	41
4.REZULTATI I RASPRAVA	42
4.1. Rezultati sedimentacije gustih suspenzija centrifugiranjem	42
4.2. Kalorimetrija	44
4.3. Kapilarno upijanje.....	45
4.4. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta cementa	52
5.ZAKLJUČAK.....	56

6. POPIS SIMBOLA.....	57
7.LITERATURA	58
8.ŽIVOTOPIS.....	61

1. UVOD

Mehanizam hidratacije cementa je vrlo složen ponajviše zato jer gusta suspenzija cementa u vodi čini polifazni i polidisperzni sustav. Kemijske i mikrostrukturne pojave/fenomeni tijekom hidratacije cementa međusobno su ovisni, što smanjuje mogućnost jednostavnog određivanja pojedinog mehanizama ili parametra koji određuje njegovu brzinu. Betonski materijali zahtijevanju složeni dizajn mješavine (5-10 komponenata) koje u pravilu (uz cement, vodu, pijesak, agregat) uključuju veće količine sekundarnih mineralnih dodataka. Takvi dodatci često su nusproizvodi drugih industrijskih procesa ili kemijski aditivi koji poboljšavaju niz svojstava betona. Da bi osigurali racionalnu osnovu za izbor dodataka, dizajn mješavine, te odabir kemijskih aditiva potrebno je dobro poznavanje reologije i osnovnih kinetičkih mehanizama hidratacije. Do sada je određeno porijeklo indukcijskog razdoblja, mehanizmi kontrole brzine tijekom razdoblja ubrzanja i najvažniji čimbenici za naknadno usporavanje hidratacije, no brojni čimbenici nisu do kraja poznati zbog nedostatka podataka ili dvosmislenih dokaza. Međutim, značajni koraci postignuti su u eksperimentalnim tehnikama karakterizacije i teorijskim odnosno numeričkim modelima. Modeli koji se temelje na temeljnoj kemiji i fizici izvedivi su za sustave plinske faze, nukleaciju kristala iz taline ili vodene otopine i za otapanje i rast u kristalu.¹ U današnje vrijeme postoje sve bolji računski resursi koji olakšavaju proučavanje 3D mikrostrukture cementnih materijala i njihov odnos s fizikalnim svojstvima. Ti računski modeli generiraju virtualne materijale i točno simuliraju mehanizme razvoja mikrostrukture. Integralni pristup temelj je za razumijevanje eksperimentalnih opažanja i razvoj naprednog dizajna materijala na bazi cementa.² Također se javlja metoda simulacije na skali molekule za razumijevanje strukture i nastanka faza hidratiziranih kalcijevih silikata, te za razumijevanje procesa otapanja minerala cementa u vodi. Potpuna i točna simulacija hidratacije olakšala bi inženjerima ne samo predvidjeti učinkovitost betona na terenu, nego i otkloniti probleme u radu i pomoći u dizajnu novih cementnih materijala. Mnogi razvijeni matematički modeli za oponašanje hidratacijskog ponašanja usredotočeni su na pronalazak promjena u odabranim mikroskopskim značajkama ili u ukupnom dosegu hidratacije. No najveći napredak se postiže sveobuhvatnijim opisom hidratacije koji opisuje razvoj mikrostrukture i kinetiku. Modeliranje i simulacija, kada se primjene na hidrataciju cementa, mogu biti u rasponu od početnih stadija istraživanja, gdje se jednostavni modeli mogu koristiti za dobivanje uvida u glavne procese kontrole u različitim fazama hidratacije, do naprednih ili zrelih faza u kojima se složene simulacije mogu razviti uključivanjem fizike i kemije kako bi se predvidjele pojave poput autogenog skupljanja u

realnim uvjetima. Modeli su tipično bazirani na mikroskopskim ili makroskopskim principima i generiraju informacije na ljestvici duljine ne manje od 1 μm . Krićna komponenta modeliranja i simulacija je izbor pretpostavki koje su napravljene kako bi se pojednostavnio problem i učinio ga matematićki i raćunski prihvatljivim. Pretpostavke daju svakom modelu vlastiti niz prednosti i ogranićenja koja se trebaju uzeti u obzir prilikom primjene takvog modela.³ Noviji naćin opisa strukture cementne paste jesu fraktali kojima se u prirodi objašnjavaju različiti oblici. Ovaj naćin odrećivanja jednostavniji je od simulacijskih modela i dobivaju se informacije o pukotinama i velićini pora u cementnoj pasti.

2. OPĆI DIO

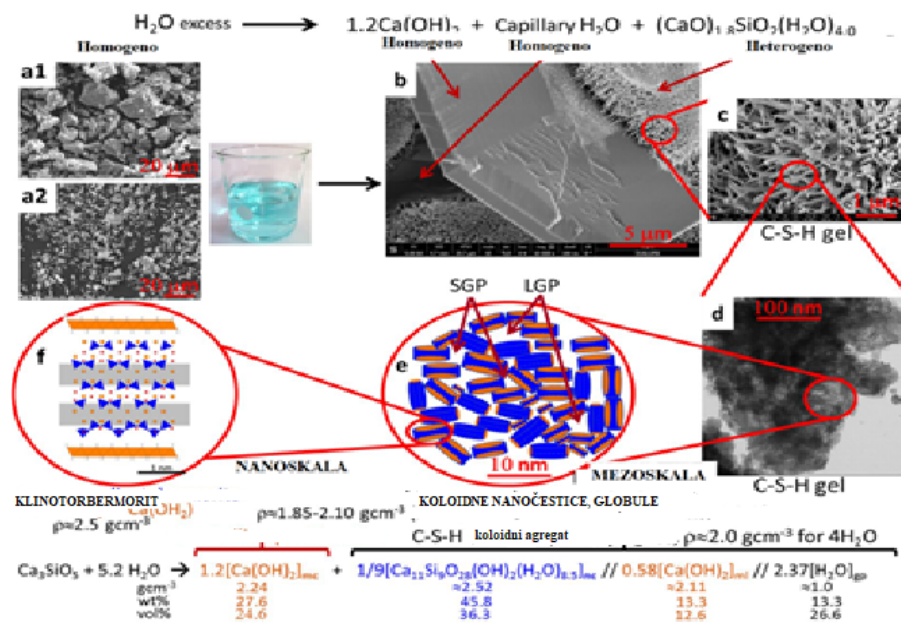
2.1. MEHANIZAM HIDRATACIJE CEMENTA

Mehanizam hidratacije cementa uključuje niz povezanih kemijskih procesa kod kojih se svaki proces odvija brzinom koja je određena prirodom procesa i stanjem sustava. Opis mehanizma hidratacije započinje otapanjem minerala i disocijacijom što uključuje odvajanje molekularnih jedinica od površine krutine u doticaju s vodom. Zatim slijedi difuzija kojom se opisuje prijenos komponenti otopine kroz volumen pora cementne paste ili uzduž površina krutina u adsorpcijskom sloju. Nadalje, slijedeći proces koji se javlja je rast novih faza/produkata hidratacije. Rast uključuje vezanje na površinu, ugradnju molekulskih jedinica u strukturu kristalne ili amorfne krute tvari unutar njegovog samo adsorpcijskog sloja. Nukleacija pak predstavlja heterogeno taloženje krutina na krutim površinama ili homogeno u otopini u slučaju kada je slobodna energija za nastanak čvrstog tijela veća od energije za nastanak novog sustava čvrsto-kapljevito. Proces kompleksiranja se javlja kod reakcija između jednostavnih iona kako bi se stvorili ionski kompleksi i adsorbirani molekularni kompleksi na krutim površinama. Slijedeći proces koji se javlja je adsorpcija, gdje se odvija akumulacija iona ili drugih molekularnih jedinica na graničnoj površini, kao što je površina čestice u tekućini. Nažalost, primjena ovih koncepata na hidrataciju cementa i dalje ima poteškoća u izoliranju pojedinih kemijskih procesa. Naizgled jednostavan zadatak određivanja zakona temeljne brzine otapanja Ca_3SiO_5 , u skladu s termodinamikom i načelom osnovnog djelovanja, prilično je izazovan zbog konkurentskog učinka brzog taloženja manje topljivih faza iz otopine, poteškoće koja se javljaju zbog adekvatne karakterizacije površine na kojoj se odvija otapanje te zbog podataka o brzini koji se dobivaju na suspenziji polidisperznih čestica bez potpune karakterizacije raspodjele veličine čestica ili apsolutne reaktivne površine. Problem postaje teži kada se razmatraju složeni sustavi poput portland cementa. Zbog toga se za cement trebaju prihvatiti samo djelomična znanja o kinetičkim učincima brojnih procesa u međusobnom djelovanju. Za izgradnju više *mehaničkih*, a manje *empirijskih* modela hidratacije sposobnih za opis/shvaćanje cijelog niza kemijske i strukturne složenosti, potrebno je razviti strategije za izoliranje i proučavanje pojedinačnih brzina procesa koji utječu na hidrataciju cementa. Takve strategije moraju uključivati suradnju različitih eksperimentalnih tehnika, zajedno sa matematičkim modelima i metodama numeričke simulacije koje mogu pružiti okvir za interpretaciju podataka. Primjer takve suradnje omogućio je otkrivanje kinetike određenih procesa u geokemiji okoliša i u drugim granama znanosti o materijalima.³

Iako je beton na osnovi portland cementa najkorišteniji proizvedeni materijal na svijetu, i dalje se postavljaju osnovna pitanja vezana uz unutarnju strukturu i sadržaj vode, te njihov utjecaj na ponašanje betona.⁴ Reakcijom portland cementa i vode nastaje slabo kristalinična krutina promjenjivog sastava, poznata kao C-S-H faza, što označava glavne kemijske komponente: CaO, SiO₂, i H₂O. Razumijevanje temeljne prirode C-S-H bitno je za razumijevanje većine svojstava betona.⁵ Opis hidratacije portland cementa (PC) temelji se na karakteristikama hidratacije trikalcijeva silikata, Ca₃SiO₅ ili C₃S prema konvencionalnoj kemiji cementa. Razlog toga je što nečisti monoklinski polimorf C₃S (alit), čini oko 50-70 % mase PC. Napredak u shvaćanju kinetike moguć je ako ograničimo pozornost na taj jednostavni kemijski podsustav jer analiza kemijske kinetike postaje sve složenija ukoliko povećamo broj komponenti i faza. Hidratacija alita dominira u ranom razdoblju hidratacije koje obuhvaća rani razvoj čvrstoće i nastanak kalcijevog silikatnog hidratnog gela (C-S-H), osnovnog produkta hidratacije. Veliki napredak u istraživanju hidratacije cementa napravljen je na čistom C₃S ili na alitu. Nova istraživanja pokazuju da triklinski C₃S ima različitu kinetiku mikrostrukture i hidratacije od monoklinskog alita. Čisti C₃S prašci su finije zrnati od alitnih prahova pripremljenih i mljevenih u sličnim uvjetima, jer nečistoće u alitu, uglavnom Mg i Al, promiču rast zrna tijekom hlađenja klinkera. Isto tako smatra se da različite kristalne strukture i nečistoće/primjese prisutne u alitu mijenjaju gustoću reaktivnih mjesta na površini (dislokacije ili greške slaganja) koje mijenjaju brzinu otapanja. Nadalje, postoje dokazi da morfologija rasta produkata hidratacije C-S-H može biti manje porozna i zbog toga pružati veći otpor prijenosu tvari, u C₃S pastama nego u alitnim pastama. Razlog toga može biti povezanost s eksperimentalnim promatranjem da hidratacija C₃S-a značajno usporava pri nižim stupnjevima hidratacije nego hidratacija alita. Nova istraživanja o hidrataciji C₃A i gipsanog podsustava PC-a također imaju važnost u određivanju zahtjeva za PC-om s kalcijevim sulfatom i bez zamjene mineralnim dodatcima. To uključuje interakcije silikatnih i aluminatnih podsustava važnih za razumijevanje utjecaja razina sulfata na kinetiku hidratacije PC-a s djelomičnom zamjenom letećeg pepela ili troske visoke peći.¹ Većina dosadašnjih tehnika prati ukupni napredak hidratacije bez obzira na djelovanje pojedinačnih kemijskih reakcija. Takve metode uključuju izotermnu kalorimetriju, kontinuirano praćenje kemijskog skupljanja, *in situ* kvantitativnu rendgensku difrakciju, polukontinuiranu analizu sastava otopine pora, nuklearnu magnetsku rezonancijsku spektroskopiju (NMR), kvazi-elastično neutronske raspršenje (QENS) i raspršenje neutrona pod malim kutom (SANS). Nijedna od ovih tehnika ne rješava probleme pojedinog mehanizma, ali su se pokazale korisnim za usporedbu hidratacije različitih cementa, za karakterizaciju utjecaja varijabli kao što je finoća

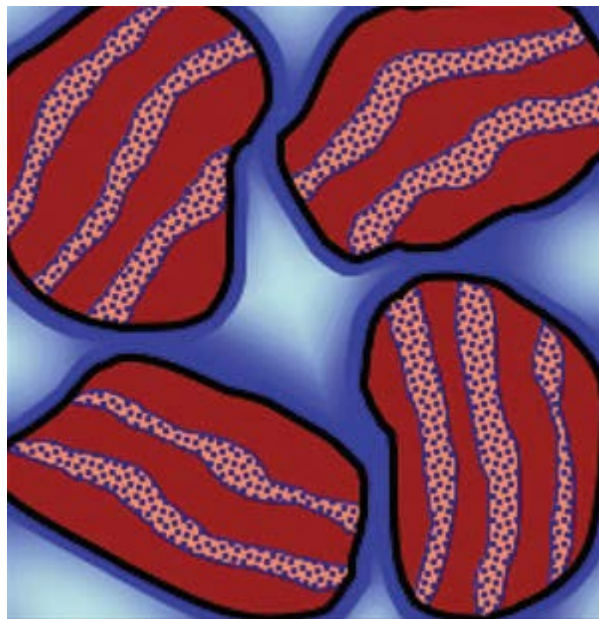
cementa, omjer mase vode i čvrste tvari (w/s), sastav cementa, temperatura i vrsta dodataka. Još važnije, usporedba različitih metoda, kao što su kalorimetrija i podaci SANS-a, kalorimetrija i QENS podaci ili kalorimetrija i kemijsko skupljanje na paralelnim uzorcima mogu pružiti uvid u proces hidratacije koji se ne može postići samo jednom metodom. Primjerice, površina krutine određena SANS-a dobro se slaže s ukupnom toplinom izmjerenom kalorimetrijom u vrlo ranim vremenima, sve do maksimalne brzine hidratacije, ali zatim divergira budući da se morfologija C-S-H faze mijenja tijekom vremena. Isto vrijedi i za količinu vezane vode određene metodom QENS.¹

Mnoge studije pokazale su da C-S-H agregati sadrže slabo kristalične međusobno povezane nanočestice opisane kao globule, diskovi i folije.⁴⁻¹⁰ One zatvaraju vodu unutar nanopora, poznatu kao gel pore vode. Ova gel voda može s vremenom rezultirati većom gustoćom C-S-H faze. Važno je napomenuti da se ova voda unutar gela razlikuje od kapilarne (također poznate kao slobodna voda) jer se ne može ukloniti bez promjene svojstava sustava. Na temelju više eksperimentalnih metoda i teorijskih modela slijedi da raspodjela atoma u nanokristaliničnoj komponenti agregata C-S-H gela odgovara strukturi defektnog klinotobermorita, odnosno ta je struktura najbolja raspoloživa aproksimacija.¹¹⁻¹⁴ Kristalni tobermorit-14Å, $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ima omjer $\text{Ca}/\text{Si}=0.83$ i gustoću od $2,19 \text{ gcm}^{-3}$ (Slika 1).¹⁵



Slika 1. Reakcija hidratacije alita na različitim skalama¹⁵

Nadalje, Allen i sur.⁴ mjerili su sastav i gustoću čvrste tvari glavnog reakcijskog spoja hidratacije cementa C-S-H gela. Kvantificirali su i fazu kalcijevog hidroksida koji se koristi u kombinaciji s C-S-H gelom. Isto tako proučavali su preraspodjelu vode unutar C-S-H nanostrukture. Crne crte označavaju raspršenje malog kuta između C-S-H i tekuće vode. U krutom C-S-H obliku nanometarskih čestica, sadržaj vode u krutini je niži, a gustoća je viša nego što bi se nalazila u tobermoritnim ili jenitnim mineralima sa strukturom na bazi beskonačnih listova razdvojenim slojevima fizički vezane vode. To se javlja zbog toga što postoji zanemariv udio Ca-Si slojeva koji su izloženi na površini čestica i stoga ne sadrže fizički vezanu vodu.(Slika 2).¹⁶

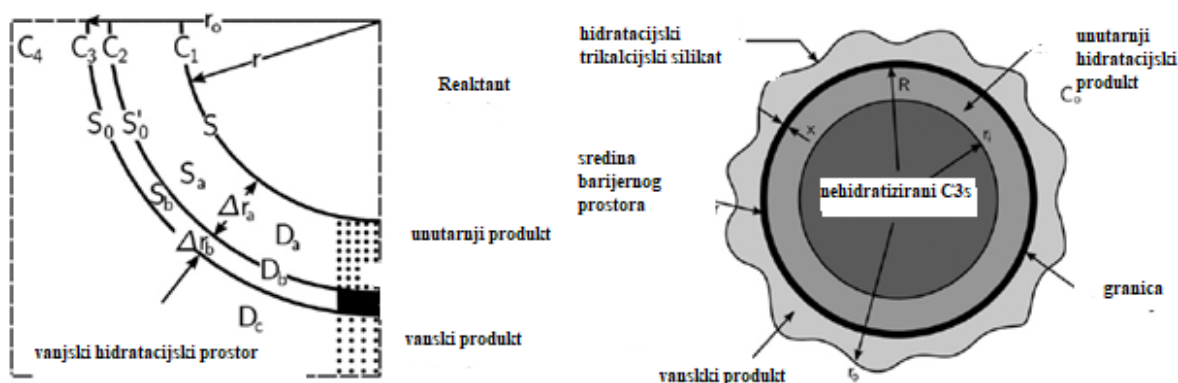


Slika 2. Raspodjela vode unutar C-S-H nanostrukture¹⁶

2.2. KINETIČKI MODELI HIDRATACIJE CEMENTA

2.2.1. Model s jednom česticom

Kondo i Kodama² karakteriziraju kinetiku hidratacije alita uz pretpostavku koncentričnog slojevitog rasta hidrata jednake debljine na pojedinačnoj sferičnoj čestici koja reagira (slika 3).



Slika 3. Rast hidrata jednake debljine na pojedinačnoj sfernoj čestici²

Početni metastabilni sloj na površini čestice cementa nastaje pri prvom dodiru cementa s vodom i djeluje kao prepreka za otapanje, usporava reakciju i dovodi do razdoblja indukcije. Sloj se otapa ili postaje propusniji s vremenom što dovodi do ubrzanja reakcije. Kako se hidratacija nastavlja, jezgra još nereagiranog cementa se skuplja i zamjenjuje sa slojem unutarnjeg hidratacijskog produkta, a vanjski sloj produkta hidratacije raste u prostor kapilarnih pora. Kako se povećava debljina sloja oko čestica, povećava se i otpor difuziji reaktivnih iona. Zbog toga je ukupna kinetika reakcije kontrolirana difuzijom, pri čemu se brzina reakcije monotono usporava. Ovim modelom, reakcijski koraci se procjenjuju odvojeno, a ukupna brzina reakcije određena je najsporijim procesom. Pommersheim, Clifton i Frohnsdoff² predstavili su integrirani model jedne čestice (uz pomoć difuzije za opis hidratacije C₃S) koji koristi mnoge značajke izvornog modela koji je prethodno opisan. Shematski prikaz njihovog modela također je prikazan na slici 4. Na temelju konceptualnog modela za razvoj mikrostrukture cementa predložili su da se hidratacija može modelirati klasičnim pristupom difuzije na granici faza. Aproximirali su rješenje za vremenski ovisnu difuzijsku jednadžbu u sfernim koordinatama za transport vode kroz rastuće slojeve produkta hidratacije.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

Slika 4. Difuzijska jednačina u sfernim koordinatama²

Jednačina na slici 4 riješena je za stanje pseudo-ravnotežnog stanja, gdje je $r=R$, $C=C^o$, $r=r_c$, $C=C^{eq}$. r predstavlja radijalno mjesto unutar sloja proizvoda, R je polumjer zrna cementa za koji se pretpostavlja da je kuglastog oblika, C je koncentracija, indeks c označava radijus ne hidratizirane jezgre te o i eq predstavljaju fiksnu vrijednost i vrijednost u ravnoteži. Jednačina je riješena uzvši u obzir ograničenje bilance tvari koja se javlja na površini sažimajuće jezgre i izjednačava brzinu kemijske reakcije i brzinu difuzije. Prednost ovog modela je što uzima u obzir reakciju na dvije površine i difuziju kroz sloj proizvoda. Granični uvjeti za ovu jednačinu nužno moraju uključivati dvije pokretne granice faza: jezgre čestica koje smanjuju količinu C_3S i one koje rastu na vanjsku površinu C-S-H.²

2.2.2. Model nukleacije i rasta

Eksperimentalna opažanja pokazala su da brzina stvaranja C-S-H hidratacijskog produkta kontrolira brzinu hidratacije u ranoj dobi. To je dovelo do razvoja modela kinetike hidratacije koji se temelji na pojavi nukleacije i rasta. Nukleacija i rast imaju različite kinetičke procese s odvojenim konstantama brzine i pokretačkim silama. Modeliraju se zajedno kao jedan proces kojim se jedna faza pretvara u drugu. Primjeri takvih faznih transformacija uključuju transformaciju krute i čvrste tvari (transformacija austenita u prelit u čeliku), zatim transformacija tekućina-krutina (zamrzavanje) i taloženje čvrstih faza iz otopine.

Ovaj proces temelji se na pretpostavci da dok završna faza ima manju slobodnu energiju od početne faze, postoji energetska barijera za nukleaciju prvog područja transformirane faze koja je povezana s radom potrebnim za nastanak granice faza između dviju faza. Energetska barijera može se prevladati toplinskim fluktuacijama koje se javljaju ili u masi (homogena nukleacija) ili na specifičnim energetski povoljnim mjestima (heterogena nukleacija). Kada nastane stabilna jezgra ona će rasti sve dok termodinamička pokretačka sila ostane na svom mjestu i dok ima mjesta za rast. U slučaju da se naprave određena pojednostavljenja/pretpostavke, ukupna kinetika nukleacije i rasta može se opisati matematički.

U ranim fazama procesa nukleacije i rasta, kada je doseg transformacije nizak, pojedinačna područja rasta produkta ne ometaju jedna drugu i mogu se jednostavno promatrati. U kasnijim

fazama mora se uzeti u obzir sudaranje susjednih područja produkta, a ponašanje faza je složenije.

U početku kada se stabilna faza formira i počinje rasti, promjena njezina volumena s vremenom će ovisiti o lokalnim uvjetima i morfologiji. Kada se reaktanti potrebni za reakciju kontinuirano nadopunjuju tako da je razina prezasićenja konstantna, tada je kinetika transformacije pod kinetičkom kontrolom. Nadalje, linearna brzina rasta u bilo kojem bit će konstantna, a volumen će se s vremenom povećavati prema jednadžbi na slici 5 gdje je G linearna brzina rasta, a p broj dimenzija u kojima se rast pojavljuje $p = 1$ za igle, $p = 2$ za listove i $p = 3$ za izotropni rast (kuglice).

$$v \propto (Gt)^p$$

Slika 5. Jednadžba za brzinu rasta²

U slučaju kada je tok reaktanata određen difuzijom volumen pojedinačnog područja je prikazan na slici 6.

$$v \propto (Gt)^{p/2}$$

Slika 6. Jednadžba volumena pojedinačnog područja²

Ukupni doseg reakcije (stupanj transformacije) ovisit će o broju nukleusa u sustavu tijekom vremena. Razlikuju se dva slučaja. Prvi slučaj javlja se kada je nukleacija u početku brza, ali se brzo zaustavlja zbog iscrpljivanja dostupnih nukleacijskih mjesta ili smanjenja pokretačke sile zbog iscrpljivanja molekularnih vrsta potrebnih za nukleaciju. U tom slučaju sve jezgre su prisutne na početku reakcije, takozvano zasićenje na mjestu.

Nadalje ukupni volumen faze produkta je jednostavno $V = Nv$, gdje je N broj jezgara, sve dok različita područja produkta hidratacije ne počnu padati.

U idućem slučaju kada se aktivna mjesta za nukleaciju unutar početne faze ne iscrpe, nukleacija se neće naglo zaustaviti, ali će se nastaviti brzinom koja je proporcionalna količini preostalog netransformiranog materijala u bilo kojem trenutku. To se naziva kontinuirana nukleacija. Ukupni volumen transformirane faze i funkcija vremena mogu se izračunati

integriranjem izraza za volumen pojedinačnog područja s obzirom na vrijeme, pa se povećava vrijednost eksponenta danog u prethodnoj jednadžbi.

Ukupni volumen završne faze $V \propto t^m$ i $m = \frac{p}{s} + q$, gdje je p dimenzionalnost rasta, s je tip kontrole brzine ($s = 1$ za granicu faza, $s = 2$ za difuziju) i q je tip nukleacije ($q = 0$ za zasićenje mjesta, $q = 1$ za kontinuiranu nukleaciju). Vrijednosti m koje se mogu dobiti u rasponu su od $\frac{1}{2}$ do 4.

S druge strane imamo proces sudara koji se može matematički opisati uz pomoć pretpostavki o raspodjeli jezgara unutar transformirajućeg volumena. Najjednostavnija i najčešće korištena jednadžba, koju su samostalno predložili Avrami, Johnson i Mehl i Kolmogorov², izvedena je uz pretpostavku da su jezgre slučajno raspoređene svuda unutar transformirajućeg volumena.²

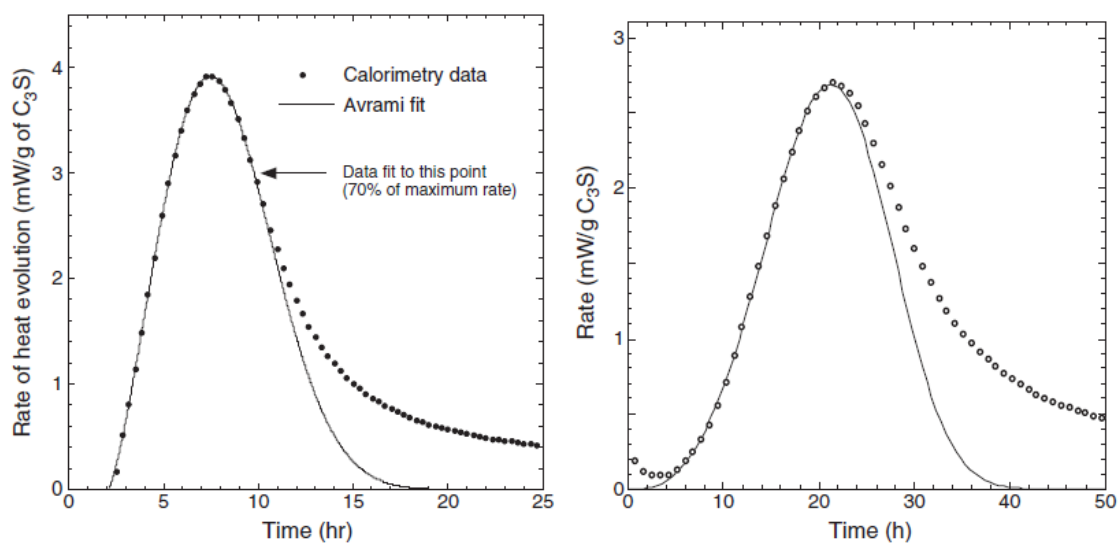
$$X(t) = 1 - \exp[-(kt)^m]$$

Slika 7. JMAK jednadžba²

Kod JMAK jednadžbe (Slika 7) $X(t)$ je volumni udio koji je transformiran u vremenu t i k je kombinirana konstanta brzine koja uključuje brzine rasta i nukleacije. Budući da su te brzine ovisne o temperaturi, jednadžba se primjenjuje samo na izotermne sustave. Jednadžba se često primjenjuje na kinetičke procese za hidrataciju C_3S . Vrijednost je izravno povezana s fizičkim parametrima kao što su morfologija proizvoda i stupanj ograničenja brzine pa je ovo odstupanje dovelo do proturječnih tumačenja u vezi s procesom hidratacije. JMAK jednadžba daje zadovoljavajući opis udjela transformiranog C_3S do trenutka maksimalne brzine hidratacije, no ne daje geometrijski odgovarajući opis procesa hidratacije, te stoga određeni parametri imaju ograničeni značaj.

Gartner i suradnici² ponovili su da se vrijednost m povećava kako se modelom opisuje sve veće vremensko razdoblje. Kada se obrađuje samo rano razdoblje hidrtacije (prvih nekoliko sati ubrzavanja hidratacije do trenutka maksimalne brzine hidratacije), smatra se da je vrijednost m znatno veća od 3. Budući da geometrijski problemi vezani uz ovu vrstu procesa počinju utjecati na kinetiku i prije postizanja maksimalne brzine, razumno je pretpostaviti da je za hidrataciju C_3S , $m \approx 4$, teoretska maksimalna vrijednost. Jednadžba na slici 5. ukazuje na to da se ta vrijednost može dobiti samo s kontrolom brzine na granici faza, trodimenzionalnim rastom i kontinuiranom nukleacijom. Treba primijetiti da je brzina nukleacije proporcionalna

količini netransformiranog materijala koji ostaje gdje se mogu formirati nova mjesta nukleacije, pa se ukupna brzina nukleacije u sustavu uvijek smanjuje s vremenom.



Slika 8. Primjena jednadžbe JMAK nukleacije i rasta na podatke izotermne kalorimetrije za hidrataciju C_3S^2

Na slici 8. lijevo područje nagiba i vršna područja mogu se točno namjestiti, što rezultira ugođenom vrijednošću eksponenta m blizu 2.65. Desni dio slike prikazuje da ako se JMAK fit primjenjuje samo na podatke do vrha, dobiva se veća vrijednost od $m = 3$.

Nadalje, osim JMAK jednadžbe javlja se novi pristup prema kojem je površina čestica cementa ili C_3S analogna granicama zrna gdje se javlja nukleacija, a prostor pora ispunjen fluidom između čestica analogni su zrcima. Ovaj model nukleacije i rasta (BNG, boundary nucleation and growth), izvorno objavljen 1956. od strane Cahna² koji pretpostavlja da se jezgre formiraju samo na planarnim granicama koje su nasumce orijentirane i raspodijeljene unutar volumena. Pretpostavio je konstantnu brzinu nukleacije po jedinici površine netransformirane granice (oblik kontinuirane nukleacije) i stalnu brzinu rasta nukleiranih područja u svim linearnim smjerovima. Dok su izvedenice temeljene na drugim pretpostavkama moguće, te pretpostavke slučajno odgovaraju vrijednosti $m=4$ izmjerene za rani proces C_3S hidratacije. Jednadžba BNG prikazana je na slici 8. Gdje je G linearna brzina rasta, I_B je brzina nukleacije po jedinici vremena, O_v^B je ukupna granična površina po jedinici volumena i frakcija granične površine označena je sa Y . Evaluacija BNC jednadžbi se vrši numerički, a privremene varijable Y^c i y nestaju tijekom integracije kako bi se pronašlo X .

$$X = 1 - \exp \left[-2O_v^B \int_0^{G_t} (1 - \exp(-Y^e)) \right]$$

$$Y^e = \frac{\pi I_B}{3} G^2 t^3 \left[1 - \frac{3y^2}{G^2 t^2} + \frac{2y^3}{G^3 t^3} \right] \text{ (for } t > y/G \text{)}$$

$$Y^e = 0 \text{ (for } t < y/G \text{)}$$

Slika 9. Prikaz BNC jednadžbe²

JMAK model korišten je već dugi niz godina i u mnogim slučajevima pruža razumna poklapanja s kinetičkim podacima, ozbiljna neusklađenost između pretpostavke slučajne nukleacije volumena i opažanja da C-S-H nukleacija na mineralnim površinama znači da će parametri imati malo ili nikakvo fizičko značenje.

Model nukleacije na granici faza realniji je model za hidrataciju, pokazuje malo bolje preklapanje u odnosu na JMAK model. Međutim, čak i kada su pretpostavljeni mehanizmi za nukleaciju i rast valjani za dani mineral, granični model nukleacije je samo približan, jer pretpostavlja da su granice statične. Otapanje uzrokuje pomicanje granica reakcije i razvoj produkata hidratacije na obje strane izvornog proizvoda. Produženje graničnog modela nukleacije na cementnu pastu koja sadrži više hidratno aktivnih minerala također predstavlja ozbiljan izazov. Tijekom faza 2 i 3 prevladava hidratacija C₃S, tako da se za druge faze može pretpostaviti da su relativno inertne, no to je samo u slučaju gdje hidratacija C₂S postaje značajna. Dakle, dok se nukleacija C-S-H od hidratacije C₃S događa na površini zrnca cementa, proizvodi od naknadne hidratacije C₂S mogu nastati unutar postojeće mase C-S-H, a ne na granici zrna. Tijekom hidratacije čistog C₂S, proizvod bi rastao s granice, pa bi ponašanje C₂S u cementu moglo biti kvalitativno različito od ponašanja čistog materijala.²

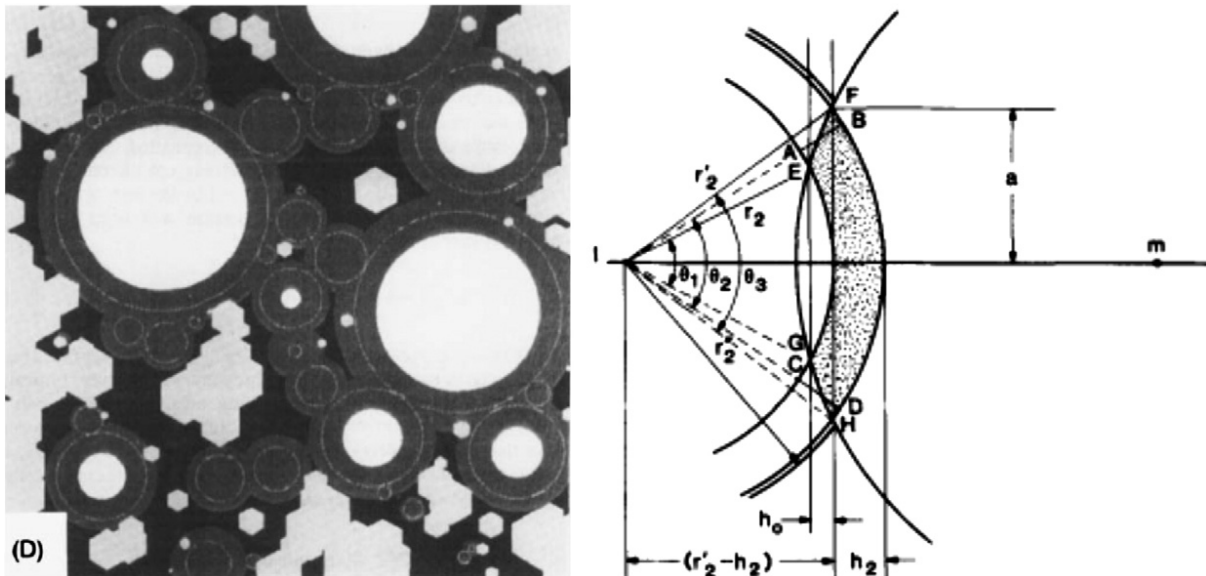
2.2.3. Simulacijski modeli hidratacije

Potpuna simulacija hidratacije trebala bi točno simulirati kinetiku hidratacije, kao i razvoj mikrostrukture. U praksi, mnoge pretpostavke i pojednostavljenja potrebna za rješavanje složenog problema kao što je hidratacija cementa znači da većina modela treba imati tendenciju da bude bolja u nekim aspektima procesa hidratacije od drugih. Stoga neki od

modela za simulaciju osmišljeni su na način da simuliraju razvoj mikrostrukture i daju samo aproksimaciju kinetike hidratacije u ranim vremenima.²

2.2.3.1. Jennings i Johansov simulacijski mikrostrukturni model

Ovaj model označio je početak nove ere u modeliranju cementa. Pokušavao je održati distribuiranu prirodu čestičnog cementnog sustava s krajnjim ciljem proizvodnje platforme bez unaprijed stvorenih i umjetnih pretpostavki koje se nužno koriste u prethodnim modelima. U ovom slučaju cementne čestice predstavljene su kao sfere smještene unutar kubnog volumena paste, a hidratacija je simulirana kao smanjenje radijusa bezvodnih faza i koncentrični rast slojeva C-S-H na površini tih čestica.



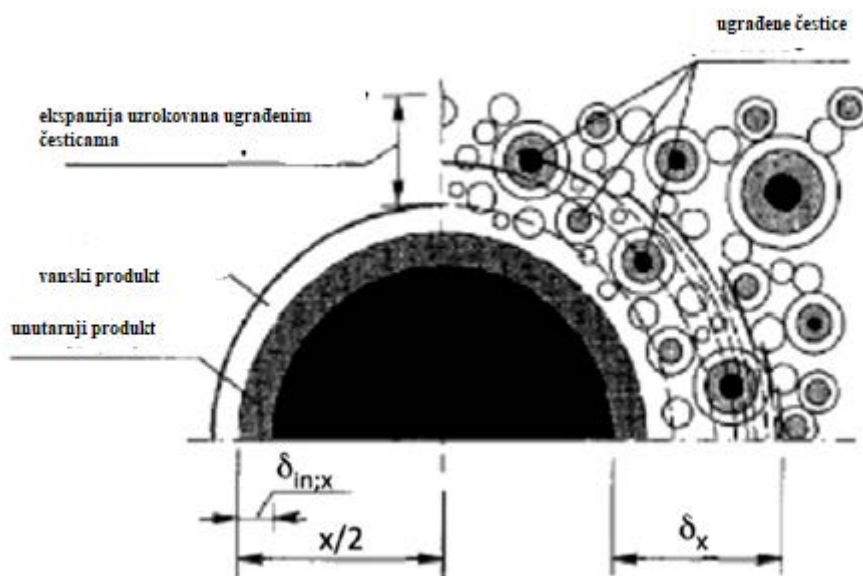
Slika 10. Mikrostruktura (lijevo) i podešavanje modela (desno)²

Ovaj model mogao bi objasniti mnoge složenosti poput veličine čestica i raspodjele veličine čestica, mjesto i broj jezgra kalcijevog hidroksida, promjene volumena s otapanjem bezvodnih faza i taloženjem faza produkata, te raspodjela faza kada se rastući slojevi sudaraju. Simulacijska platforma je trodimenzionalna mikrostruktura koja se razvija s vremenom. Sferne čestice predstavljene su koordinatama njihovih središta i radijusa, a preklapanja između čestica objašnjena su preraspodjelom u prostoru. Čestice kalcijevog hidroksida rastu iz novih jezgri u pornom prostoru. Dakle, ovaj model daje detaljan okvir za vrstu simulacije koja bi mogla uključiti simulacijske aspekte hidratacije, ali uz ograničenu provedbu. Ograničena je zbog toga što u ovaj model nisu uključeni kinetički i transparentni učinci, odnosno prikladan algoritam za rješavanje relevantnih diferencijalnih jednažbi koje bi

nastale iz ravnotežne faze i bilance materijala čestica i učinka transporta. Sugerirane su i kemije otopine pora, nukleacija C-S-H. Izrazi brzine nisu eksplicitno ugrađeni u softverski program. Razlog tome je ograničena računalna snaga u vrijeme razvoja ovog modela, no on je postao smjernica za druge modele mikrostrukturne simulacije (Hymostruc i Cemhyd3d).²

2.2.3.2. Hymostruc model

Koristeći vektorski pristup sličan prethodnom modelu, van Breugel², razvio je simulacijski mikrostrukturni model hymostruc, akronim za hidrataciju, morfologiju i strukturni razvoj. Koristio je 3D virtualnu mikrostrukturu koja se sastojala od sfernih čestica koje su bile jednako razmaknute. Kako čestice reagiraju, koncentrični sloj hidrata oblikuje se oko zrnca cementa, što uzrokuje rast čestica i međusobni kontakt (slika 11). Ovaj model kao i prethodni koristi različita pravila kemijske ravnoteže i pripadnih volumnih promjena kako bi prilagodio mikrostrukturu tijekom otapanja i taloženja faza. Model ne slijedi hidrataciju svake pojedine čestice, već tretira cijelu mikrostrukturu na statičan način. Takav pristup omogućuje izračunavanje, no informacije vezane uz pore i povezanost ne mogu se izračunati. Stoga nije prikladan za modeliranje razvoja mikrostrukture cementa.



Slika 11. Shema hidratacije²

Hidratacija je simulirana kao koncentrični rast čestica. Jednadžba koja opisuje model prikazana je na slici 12. gdje je $\delta_m = R - r$. R predstavlja izvorni radijus čestica, r je polumjer djelomično otopljene čestice u vremenu t . Kako bi povezoao mikrostrukturne promjene s vremenom i temperaturom osmislio je razrađen model konačnih razlika koji sadrži kinetički slične pojmove (slika 13). U toj jednadžbi j predstavlja broj koji identificira vremenski

interval simulacije, K_0 je faktor brzine, Ω predstavlja povezanost mikrostrukture s vodom i mijenja se s promjenom konverzije čestica cementa, F je temperaturna ovisnost, δ_{tr} je debljina penetracije koja pokreće prijelaz na ponašanje kontrolirano difuzijom. β_l je empirijski eksponent, a $\lambda=1$ za δ_x .

$$\delta_{in;x,j} = \frac{x}{2} \left[1 - (1 - \alpha_{x,j})^{1/3} \right]$$

Slika 12. Jednadžba hystrostruc modela²

$$\frac{\Delta\delta_{in;x,j+1}}{\Delta t_{j+1}} = K_0(\cdot)\Omega_1(\cdot)\Omega_2(\cdot)\Omega_3(\cdot)F_1(\cdot) \left[F_2(\cdot) \left(\frac{\delta_{tr}}{\delta_{x,j}} \right)^{\beta_l} \right]^\lambda$$

Slika 13. Razrađen model konačnih razlika koji sadrži kinetički slične pojmove²

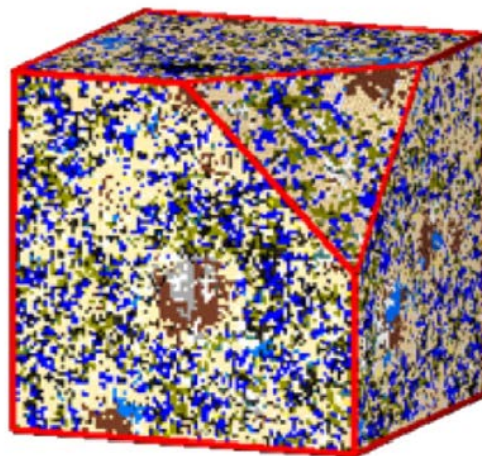
Hystrostruc model ne uzima u obzir kemiju faze otopine ili stvarne fenomene transporta, isto tako ne uključuje prikladne metodologije za rješavanje diferencijalnih jednadžba koje bi nastale. Isto tako, ako bi se slijedila hidratacija svake pojedine čestice u modelu, izračun bi postao prevelik i dugotrajan za izvođenje. Zbog toga se koristi samo statistički pristup brzini reakcije, uz pretpostavku da brzina reakcije svake čestice ovisi samo o njezinoj veličini. Nadalje, kako ovaj model ne izračunava interakcije ili preklapanja među česticama, informacije o mikrostrukтури se ne koriste u simulacijama, a stanja se računaju teoretski izravno iz početnog stanja. Moguće koristeći samo poluempirijske jednadžbe i bez upotrebe informacije o mikrostrukтури dostupne u modelu.²

2.2.3.3. Cemhyd3d digitalni hidrationski model

Cemhyd3d je 3D simulacijski model za hidrataciju cementa kojeg su razvili Bentz i Garboczi. Nasuprot vektorskim modelima, ovaj model zasnovan je na rešetkama koje su temeljene na digitalnim slikama. 3D mikrostrukтура cementne paste digitalizira se na jedinstvenu kubičnu rešetku i element volumena rešetke je neki materijal (voda, pora, belit, alit). Promjene u mikrostrukтури ovise o materijalima koji su u interakciji, temperaturi, te o globalnim parametrima poput omjer mase vode i cementa ili volumni dio faze. Pravila koja se koriste oponašaju otapanje krutih tvari, difuziju otopljenih vrsta prema algoritmu, nukleaciju i rast

produkta hidratacije poput portlandita i C-S-H gela. Model je dobro prilagođen za prostornu raspodjelu različitih faza koje predstavljaju različite oblike i izvođenje učinkovitih proračuna. Isto tako lako se može integrirati s metodama konačnih elemenata za proračun matematičkih svojstava. Prednost joj je i ta što je većina operacija u sustavu brza. Nova verzija modela koristi i simulaciju nasumice oblikovanih čestica cementa dobivenih iz rezultata rendgenske tomografije.

Hidratacija unutar modela odvija se ponovljenim diskretnim ciklusima otapanja, difuzije i reakcija. To dovodi do razvoja 3D mikrostrukture za obične portlandske cementne paste prikazane na slici 14. Također ima kvantitativnu prostornu raspodjelu nehidratiziranog cementa, kombiniranih produkata hidratacije i kapilarne poroznosti. Može se pratiti i toplina hidratacije, volumni udjeli faza, kemijsko skupljanje, prelokacija kapilarne poroznosti i vrijeme vezanja. Mikrostruktura se može unijeti u konačne elemente ili modele konačnih razlika za izračunavanje efektivne provodljivosti, spektra impedancije izmjenične struje, propusnost tekućine ili modula elastičnosti.²



Slika 14. Cemhyd3d model portland cementne paste nakon 14 dana hidratacije²

2.2.3.4. Simulacijski model HydratiCA

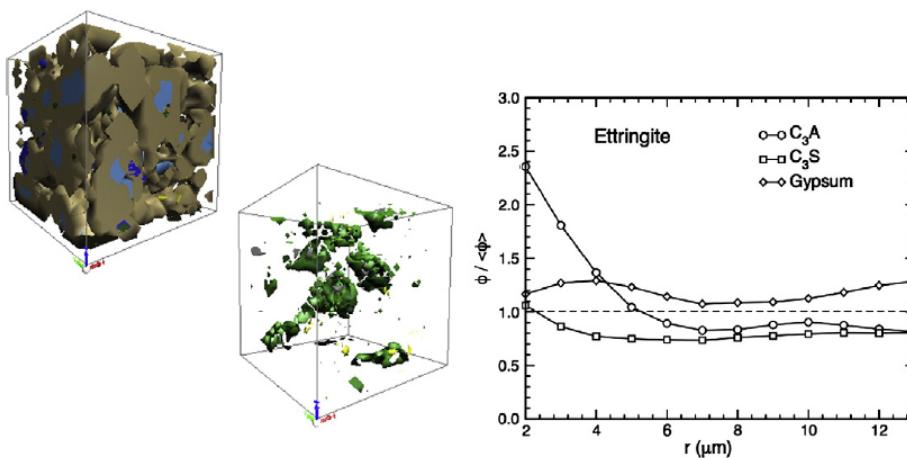
Model se pojavio kao odgovor na ograničenja primjenjivosti prethodnog modela, Cemhyd3d, na različite materijalne sustave i nedostatak numeričke konvergencije. Temelji se na kinetici pojedinačnih procesa koji opisuju hidrataciju cementa. Izravno simulira otapanje i rast mineralnih faza, difuziju pokretnih vrsta u otopini, reakcije kompleksiranja među vrstama u otopini ili na čvrstim površinama te nukleaciju novih faza. Svaka stehiometrijska čvrsta faza, poput C_3S ili kalcijeva hidroksida, modelirana je kao zasebna kemijska komponenta, kao i

voda i svaka vodena otopina (Ca^{2+} ili OH^-). Komponente su mapirane na regularnu kubičnu rešetku. Za kondenzirane faze koncentracija na mjestu rešetke izravno je povezana s njegovim lokalnim volumnim udjelom kroz njegov molarni volumen. Rezultat toga je mikrostruktura koja se može fino razlučiti prostorno i kemijski. Koncentracija otopina u simulacijama može se razlučiti unutar $1 \mu\text{m}^3$ volumena do $1 \mu\text{mol} / \text{L}$.

Za kemijske reakcije među stanicama pokazano je pravilo za vjerojatnost pojavljivanja jedinične reakcije u vremenskom koraku Δt (slika 15). U jednadžbi p_i prikazuje vjerojatnost pojavljivanja reakcije, k_i je konstanta brzine reakcije, ξ je konstanta proporcionalnosti između broja $N\alpha$ i molarne koncentracije α , $\nu_{\alpha,i}$ je molarni stehiometrijski koeficijent reaktanta i reakcije.

$$p_i = k_i \xi \left(\sum_{\alpha} \nu_{\alpha,i} \right)^{-1} \Delta t \prod_{\alpha} \max \left(0, \prod_{m=1}^{\nu_{\alpha,i}} N_{\alpha} - m + 1 \right)$$

Slika 15. Jednadžba modela HydratiCA²

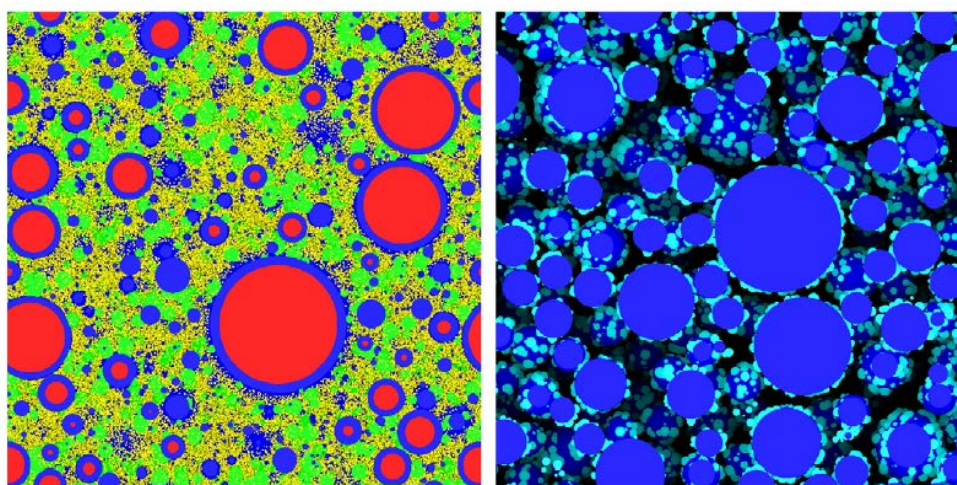


Slika 16. Simulacija HydratiCA idealizirane paste cementnog portland cementa²

Na slici 16. vidimo mikrostrukturu nakon 180 minuta hidratacije. Svjetloplava boja je C_3S , tamnoplava je kalcijev hidroksid, smeđa boja je C-S-H, siva boja je C_3A , zelena je etringit, a žuta je gips. Donja desna slika ima uklonjene silikatne faze da bi se otkrile manjinske faze aluminata. Grafički prikaz na desnoj strani prikazuje izračunate radijalne funkcije raspodjele za etringit kao funkciju udaljenosti od površina C_3A , C_3S ili gipsa, te kvantitativno otkriva tendenciju taloženja etringita u blizini površine C_3A , ali ne blizu površine gipsa ili C_3S .²

2.2.3.5. Platforma za modeliranje mikro strukture (μic)

Platforma μic koristi rast višeslojnih sfernih čestica i njihovih skupova kako bi prikazala mikrostrukturu. Nadalje, ona daje novu implementaciju vektorskom pristupu koji rješava ograničenja prethodnih modela. Ova metoda omogućuje mikroskopsko modeliranje hidratacije milijuna čestica cementa potrebnih za realističnu raspodjelu veličine čestica u suvremenim cementima, uzimajući u obzir susjedne čestice. Metoda omogućuje korisniku da potpuno prilagodi simulaciju. Za pokretanje simulacije na mikroskopu, korisnik prvo definira sve faze i stehiometriju reakcije koja se simulira. Isto tako, korisnik može odrediti da li su faze raspršene zasebne čestice ili kao koncentrični sloj oko drugih faza i relativni položaj slojeva. Korisnik definira i veličinu čestica te fazni sastav praha. Nakon toga simulacije se mogu prilagoditi pomoću dodataka koji imaju algoritme ili modele koji mogu očitati vrijeme izvođenja. Može se iz biblioteke dodataka odabrati najčešće korišten model.²



Slika 17. Simulacije mikrostrukture s finim punilima i velikim brojem čestica (lijevo) i kontrolirane nukleacije na površini čestica (desno), simulirane pomoću platforme za modeliranje μic ²

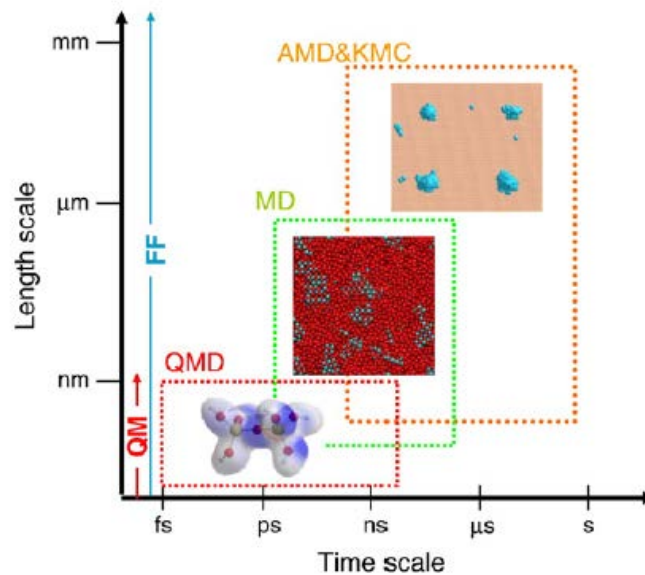
2.3. MOLEKULARNI MODELI ZA SPECIFIČNU HIDRATACIJU

U molekularnim simulacijama (atomističkim simulacijama) simuliraju se materijali na atomskoj razini modeliranjem sila koje vežu zajedno atome. Bilo koja kemijska reakcija ili fizikalno-kemijska svojstva materijala, uključujući C-S-H gel i druge cementne faze, mogu se objasniti i modelirati sa promjenom u atomskoj i elektronskoj konfiguraciji sustava. Ova metoda pruža važne informacije o aktivacijskim energijama, mogućim putevima reakcije, konformacijskoj analizi, spektroskopskim i mehaničkim svojstvima, te svojstvima vezanim za difuziju i transport. Metoda je povezana s razvojem i kinetikom mikrostrukture. Atomističke simulacije za cementne materijale novo je područje i manje je poznato od prethodno opisanih metoda. Istraživanja molekularnog modeliranja prvenstveno su usmjerena na strukturna svojstva cementnih faza, a ne na unutarnje kinetičke aspekte hidratacije cementa.²

2.3.1. Atomske metode simulacije

Atomske metode simulacije klasificiraju se u dvije kategorije: kvantno-mehanička (QM) simulacija i metoda sile (FF). QM simulacije predstavljaju elektrone u izračunu i to ih čini računski skupom, ali dopušta im da simuliraju svojstva koja ovise o distribuciji/raspodjeli elektrona. Stoga taj model može modelirati kemijske reakcije u kojima su veze prekinute i formirane. QM model ima dva pristupa, poznata kao Hartree-Fock (HF) i teorija funkcionala gustoće (DFT). HF metoda rješava Schrödingerovu jednadžbu za rješavanje valnih funkcija elektrona i jezgre sustava od interesa. Proračuni prosječno odbijaju elektron i elektron i pružaju točno sredstvo za tretiranje razmjene elektrona, ali ne uspijevaju predstaviti korelaciju elektrona. Nedostatak ove metode rješava se dodavanjem novih doprinosa elektronskoj korelaciji. DFT metoda simulira se na temelju postojanja odnosa između ukupne elektroničke energije i ukupne elektronske gustoće. Hohenberg i Kohn² pokazali su da se energija osnovnog stanja i druga svojstva nedvojbeno definiraju gustoćom elektrona što je dovelo do "Kohn-Sham jednadžbe". Kako bi riješili problem mnoštva tijela interakcijskih elektrona uvodi se efektivni potencijal. On uključuje učinak razmjene elektrona i korelacijske interakcije bez dodatnih računskih troškova. FF metode ignoriraju električno gibanje i energiju sustava izračunavaju kao funkciju nuklearnih pozicija. Prednost im je što su računski jeftiniji i mogu se nositi s većim sustavima koji sadrže približno 10^5 - 10^6 atoma. Pošto su to metode koje imaju koncept energetske površine, elektroni moraju biti dovoljno brzi da se mogu konfigurirati u osnovno stanje za dani položaj jezgre. Slika 18. daje nam prikaz atomističkih metoda među kojima je i Monte Carlo (MC) i simulacija molekularne dinamike

(MD). MC simulacije stvaraju slučajne pokrete atoma. Koristi FAT interatomske potencijale za opis interakcija između čestica. MD simulacije pak slijede Newtonove zakone kretanja i temelje se na kvantnom opisu interakcija. Kako ova dva modela ne mogu simulirati točna svojstva povezana s vremenom, razvili su se bolji modeli poput KMC (kinetički Monte Carlo) i AMD (ubrzana molekularna dinamika). Ovi procesi mogu simulirati procese na skali od mikrosekundi te nude dobar računski okvir za proučavanje kinetike.



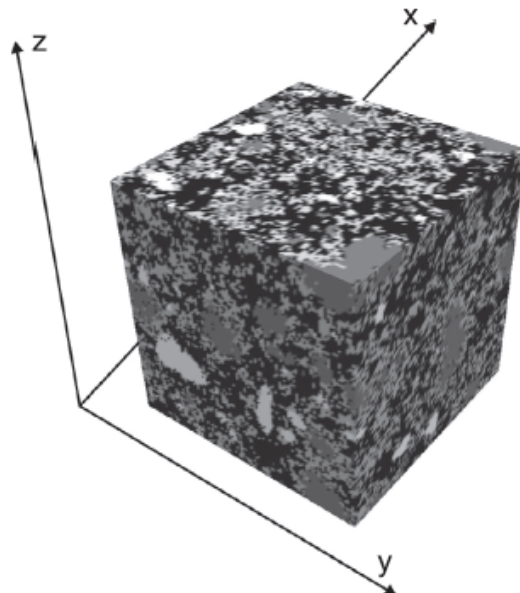
Slika 18. Prikaz duljine i vremenske skale kojima pristupa QMD, MD, AMD i KMC metoda²

2.4. MIKROSTRUKTURNI MODELI

2.4.1. VCCTL model

VCCTL model koristi se za simulaciju razvoja mehaničkih svojstava za virtualne modele. Model je skup integralnih, mikrostrukturnih računalnih modela za kreiranje virtualnih mikrostrukture cementne paste. Koristi se za simulaciju hidratacije tih mikrostrukture pod različitim uvjetima stvrdnjavanja i za izračunavanje vremenski ovisnih mehaničkih i transportnih svojstava betonskih materijala izrađenih upotrebom paste kao veziva. Korisnik mora opisati fazni sustav, omjer i raspodjelu veličine čestica cementa, količinu, stupnjeve i fizikalna svojstva agregata poput gustoće i smičnog modula. Sferni harmonici služe za opisivanje oblika čestica klinkera, a autokorelacije funkcija se koriste za prostornu raspodjelu pojedinih faza klinkera unutar čestica. Na taj način dobiva se klinker s realističnom raspodjelom veličina i oblika. Mikrostruktura je mapirana na kubičnu rešetku voksel s linearnom rezolucijom od 1 μm /voksel. Isto tako model simulira razvoj mikrostrukture

tijekom hidratacije cementne paste pomoću modela koji se temelji na skupu pravila oponašanja otapanja, difuzije i taloženja faza prisutnih u sustavu. Pretvaranje u fizičko vrijeme provodi se kalibriranjem predviđene krivulje topline s eksperimentalnim krivuljama dobivenim izotermalnom kalorimetrijom. Kao izlaz stvara se 3D digitalna mikrostruktura u kojoj je svakom vokselu dodijeljen jedinstveni indeks koji odgovara danjoj fazi cementa (slika 19). Ona se koristi kao ulaz za izračun linearnih elastičnih modula materijala. U slučaju skale manje dužine koristi se FE model koji dodaje trilinearni kubični element mreže i provodi periodične granične uvjete za računsku domenu. Efektivni modul elastičnosti cementne paste izračunava se minimiziranjem ukupne elastične energije na primijenjeni pomak. Elementi mreže elastično su povezani na uglovima i slučajni kontakt dvaju zrnca smatraju elastičnom vezom. Taj korak postaje manje važan u kasnijim razdobljima nakon što su čestice hidratizirajućeg cementa prekrivene proizvodima za hidrataciju. Ti slučajni kontakti ručno se odvajaju odabirom jednog od dva elementa koji određuju kontakt i zamjenjujemo njegovu krutu fazu s vodom. Na taj način smanjuje se volumni udio faza čvrstog klinkera za <1% u ranoj dobi. Kod morta, efektivni moduli elastičnosti kompozitnog materijala izračunati su na temelju teoretske diferencijalne efektivne podloge, koja cementnu pastu tretira kao elastičnu homogenu matricu. U svakoj iteraciji ugrađen je mali broj čestica agregata u matricu. Taj proces se ponavlja dok nije postignuta određena agregacija čestica.³



Slika 19. VCCTL model za vapnenačku cementnu pastu³

2.4.2. Williamsonov mikrostrukturni model

Karakterizirao je hidrataciju C_3S postupkom otapanja C_3S čestica i unutarnjeg produkta C-S-H, koji bi rasli na granici između jezgre čestica koje smanjuju C_3S i sloja proizvoda, te vanjskog proizvoda C-S-H, koji raste na granici između sloja proizvoda i otopine pora. Kao i kod modela Kondo i suradnika² za metastabilni sloj koji se sastoji od trećeg oblika C-S-H pretpostavlja se da je inicijalno prisutan kao membrana na površini C_3S čestice. Membrana djeluje kao među spoj između unutarnjeg i vanjskog proizvoda i ima jedinstvena fizička svojstva gustoće i difuzije.²

2.4.3. IN SITU H-TD-NMR

Mjerenja sustava s koji sadrže protone uključuju karakterizaciju T_1 , relaksaciju 'spinlattice' i T_2 , relaksaciju vremena ili njihovu distribuciju u heterogenim sustavima. Vremena relaksacije ovise o stanju vezanja NMR-stimuliranih jezgri 1H . Prema BPP teoriji ta vremena su osjetljiva na vrijeme rotacijske korelacije, omogućavajući tako izravnu mjeru pokretljivosti protona u različitim okruženjima. Nadalje, T_2 se smanjuje prema donjoj granici uz smanjenje pokretljivosti. Protoni u kristalnim krutinama tipično će pokazivati vrlo kratka vremena T_2 , dok amorfne krute tvari i polimeri pokazuju srednja vremena relaksacije, a tekućine pokazuju visoka vremena relaksacije. S druge strane, vremena relaksacije T_2 proporcionalna su poroznosti dotičnog sustava pora i stoga daju uvid u razvoj mikrostrukture tijekom vremena. Kombinacija optimiziranih sekvenci impulsa i u velikoj mjeri automatiziranih postupaka procjene podataka omogućuju primjenu *in situ* TD-NMR na cementne sustave. Nadalje, analiza TD-NMR podataka hidratacije alita pokazuje savršeno cijepanje T_2 signala za mobilnu fazu (voda), intermedijarnu frakciju (C-S-H) i krutu frakciju CH.¹⁸

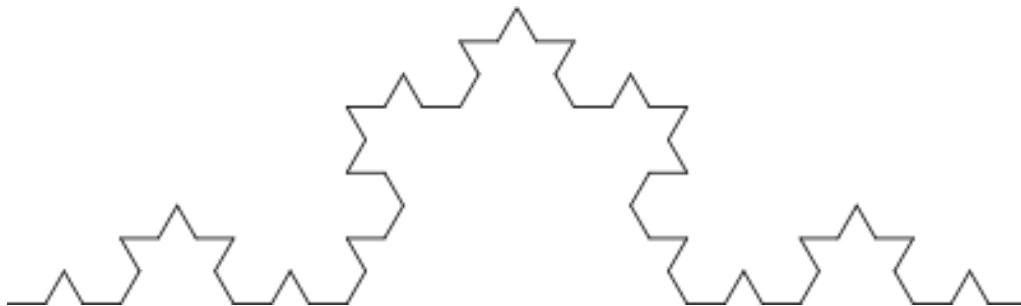
2.4.5. Izotermna kalorimetrija

Izotermna kalorimetrija je metoda koju su ispitali Frolich i sur.¹⁹ kako bi vidjeli jesu li mjerenja na cementnoj pasti dovoljno precizna i točna kako bi djelomično zamijenile mjerenja tlačne čvrstoće na cementnom mortu kao modelu kontrole kvalitete u proizvodnji cementa. Isto tako studija je osmišljena da pruži informacije o mehanizmu koji će utjecati na odnos između topline hidratacije i tlačne čvrstoće, ali ne i za uspostavljanje općeg empirijskog odnosa. Nadalje, rezultati ove studije pokazali su jaku korelaciju između topline hidratacije cementne paste i tlačne čvrstoće. Isto tako, čvrstoća i kalorimetrijska mjerenja imala su sličnu

relativnu ponovljivost. Stoga su došli do zaključka da se izotermna kalorimetrija može koristiti kao metoda u ranim mjerenjima čvrstoće u proizvodnji cementa kada to dopuštaju standardi.¹⁹

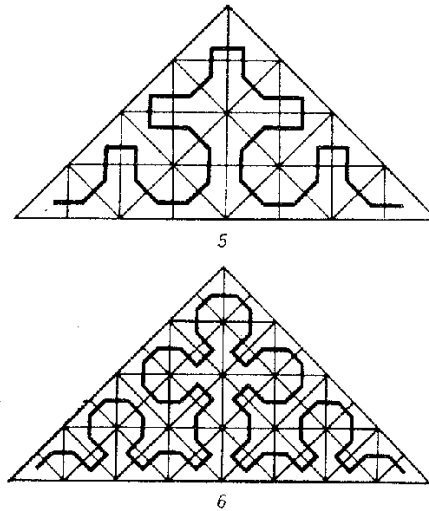
2.5. FRAKTALI

Svaki oblik može se staviti u jednu od dvije kategorije: prema tome ima li karakterističnu duljinu ili ne. Ono što nazivamo svojstvima duljine tipična je ili definirajuća duljina oblika o kojemu razmišljamo, na primjer, radijus kugle ili visina čovjeka. Postoji duljina koja je karakteristična za svaki geometrijski oblik o kojemu smo naučili u osnovnoškolskom obrazovanju. No, postoje oblici koji pripadaju u drugu kategoriju. Teško je zamisliti oblik koji nema karakterističnu duljinu ako nismo upoznati s fraktalima. Stoga, ako zamislimo oblik oblaka ili dima koji puše iz dimnjaka ne možemo mu pridružiti osnovni oblik, nego složeni. Da bismo takvom obliku pridružili oblik, moramo koristiti niz sfera različitih veličina. Osnovni oblik fraktala je Kochova krivulja prikazana na slici 20.²⁰



Slika 20. Kochova krivulja²¹

Ideja fraktala temelji se na nedostatku karakterističnih duljina ili na samo-sličnosti. T. Terada²⁰ opisao je pukotine u metalu ili staklu. Pronašao je sličnosti između svijeta makro razmjera i mikro razmjera. Međutim, nije uspio razviti svoju ideju do kraja. Ključ fraktalne dimenzije je Hausdorffova dimenzija koja je izvedena prije 70 godina koja ima matematički koncept. Peano je opisao krivulju koja je u potpunosti prekrila kvadrat, ta krivulja se danas naziva Peano krivulja (slika 21). Iz nje je vidljivo da krivulja teži ravnomjernom prekrivanju ravnine. Budući da se mjesto točke na krivulji, kao točka na bilo kojoj krivulji, može okarakterizirati jednim realnim brojem, možemo opisati položaj na bilo kojoj točki na ravnini sa samo stvarnim brojem.



Slika 21. Peano krivulja²²

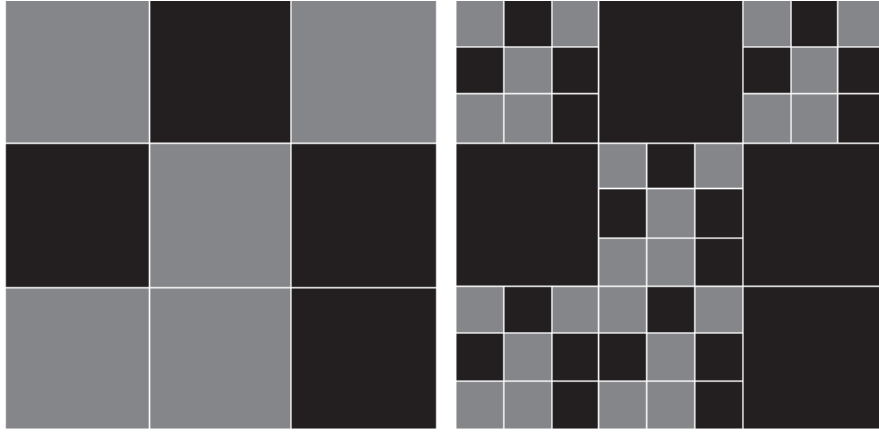
Najzanimljivija značajka dimenzije sličnosti je da njezina vrijednost nije ograničena na cijele brojeve. Kada je oblik sastavljen od b sličnih oblika veličine $1/a$, tada je dimenzija sličnosti za oblik Koch-ove krivulje, D_s , dana je formulom na slici 22. Iz jednadžbe dimenzija D_s postaje fraktal.²⁰

$$D_s = \frac{\log b}{\log a}$$

Slika 22. Jednadžba za određivanje dimenzije fraktala²⁰

2.5.1. Primjena fraktala za opis i modeliranje svojstava cementa

U ranom razdoblju Winslow je izvijestio o fraktalnoj prirodi unutarnje površine za cementnu pastu. Pokazalo se da se u cementnoj pasti nalaze tri vrste fraktala: fraktal mase pora, površine pora i čvrste mase. Na temelju teorije fraktalne geometrije, složena struktura pora u cementnoj pasti može se modelirati jednostavnim iteracijama. Njome se može objasniti propusnost, električna ili toplinska vodljivost. Stoga, fraktalno modeliranje pokazuje veliki potencijal za dobro opisivanje složenosti strukture pora na bazi cementa.²³



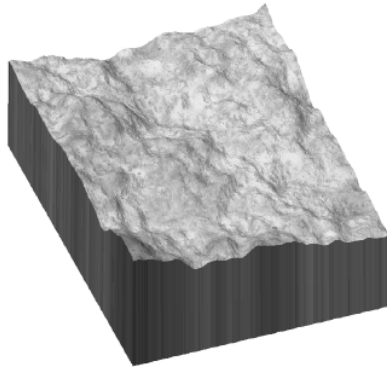
Slika 23. Shematska ilustracija fraktalnog modela čvrstih masa. Siva boja označava ponavljajuću fazu a crna označava fazu pora²³

Za krute faze, kao što je prikazano na slici 23, radi modeliranja poroznog medija, generator se odnosi na dvije različite faze: fazu pora i fazu ponavljanja. U E-dimenzionom euklidskom prostoru definirano je područje s linearnom duljinom L koja se nadalje može podijeliti na pod-identična područja. Neka je N broj pod područja u svakoj dimenziji tako da je $N = n^E$. Štoviše, neka w i b , redom, predstavljaju udio i broj ponavljajućih faza u generatoru tako da je $b = wN$. Nakon uzastopnih iteracija, uzorak generatora se ponavlja za fazu ponavljanja u različitim skalama. Stvorena struktura pora može se analizirati na sljedeći način: u prvom koraku nalazi se broj iterativnih faza i broj pora sa veličinom $a_1 = L/n = wN$ i $(1 - w)N$. U drugom koraku broj iterativnih faza i broj pora ima veličinu $a_2 = L/n^2 = (wN)^2$ and $(1 - w)wN^2$. U trećem slučaju $a_i = L/n^i = (wN)^i$ and $(1 - w)Niw^{(i-1)}$.²³

Poroznost koja je složenija, odnosno ona koja se sastoji od više $(n+1)$ fraktalnih klastera, od kojih svaki zauzima volumni udio $0 < i < 1$ i uzorka određuje se uz pomoć jednadžbe prikazane na slici 24. Ta jednadžba prikazuje sve mogućnosti fraktalnih, ne fraktalnih i mješovitih rasporeda čvrstog okoliša koji okružuje pore.²⁴

$$P = 1 - \sum_{i=0}^n \xi_i \left(\frac{l_i}{L_i} \right)^{3-D_i} .$$

Slika 24. Jednadžba za određivanje poroznosti²⁴



Slika 25. 3D dimenzija površine fraktala²⁴

Kod dimenzije površine loma projicirane površinske šablone čuvaju fraktalne ili ne fraktalne znakove izvornih volumnih objekata, ali njihove površinske dimenzije D_i^* su manje od originalnih objekata. Ako pretpostavimo da fraktalna dimenzija ima vrijednost S , odnos između D_i i D_i^* opisuje se kao što je opisano na slici 26. Vrijednost $S-3$ naziva se ko-dimenzija površine loma.

$$D_i^* = \max \{0, D_i - (3 - S)\}, \quad D_i^* \leq S < 3$$

Slika 26. Prikaz jednadžbe koja opisuje odnose fraktalnih dimenzija²⁴

U slučaju da je fraktalna površina savršena može se koristiti jednadžba prikazana na slici 27. Ova jednadžba može sadržavati velik broj parametara koji čine njegovu prilagodbu eksperimentalnim podacima veoma kompliciranom jer može postojati više od jednog pouzdanog skupa od n parametra.²⁴

$$\sigma = \sigma_o \left[\sum_{i=0}^n \xi_i \left(\frac{l_i}{L_i} \right)^{S-D_i^*} - b \right]^k + s_o$$

Slika 27. Balashin funkcija²⁴

Nadalje, fraktalna tlačna čvrstoća može se odrediti iz jednadžbe prikazane na slici 28. u slučaju kada struktura poroznog materijala sadrži samo jednu vrstu zrna ili barem jednu vrstu zrna fraktalnog karaktera.²⁴

$$\sigma = \sigma_o \left[\xi_1 \left(\frac{l_1}{L_1} \right)^{S-D_1^*} + (\xi_o - b) \right]^k + s_o =$$

$$\sigma_o \left[\xi_1 \exp((S - D_1^*)/A) - \gamma \right]^k + s_o,$$

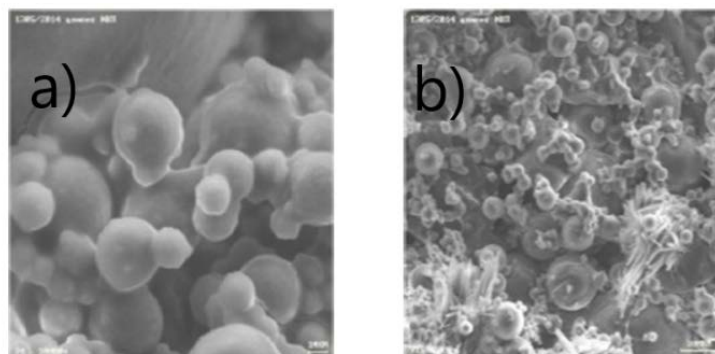
$$A = \frac{1}{\ln(L_1/l_1)}, \quad \gamma = (b - \xi_o).$$

Slika 28. Fraktalna tlačna čvrstoća²⁴

2.6. Model poromehanike za plastično skupljanje svježih cementnih materijala

Kod svježeg betona, kao i u tlu, tlak pora mijenja se uslijed djelovanja gravitacije i isparavanja. Razvoj pornog tlaka praćen je povećanjem efektivnog naprezanja.²⁵ Kontrakcija volumena koja se javlja u betonu nakon ugradnje i prije konačnog vezanja, naziva se plastično skupljanje.²⁶ Kada je plastično skupljanje ograničeno (na primjer, podlogom, armaturom ili samo sušenjem u betonskoj ploči), ili prisutnošću naprezanja u ASTM standardu²⁷, pojavljuju se devijatorna naprezanja zbog ograničenih deformacija. Zbog toga, svježi beton pukne kada napetost nadmaši čvrstoću. Pukotine plastičnog skupljanja su putevi za prodiranje štetnih iona, tekućina i plinova u betonske konstrukcije i mogu ugroziti njihovu trajnost i na kraju smanjiti njihov vijek trajanja.²⁸⁻²⁹ Da bi se smanjila pojava pukotina uslijed plastičnog skupljanja, potrebno je temeljito razumijevanje mehanizama plastičnog skupljanja. Smatra se da se plastično skupljanje događa u dva stupnja: zasićeno stanje (stanje 'krvarenja') i stanje sušenja.²⁶ Zasićeno stanje je proces u kojem voda teče iz većeg dijela svježeg betona prema površini, zbog djelovanja gravitacije. Dok se voda koja se nakupila na gornjim površinama naziva 'krvavom vodom'.³⁰⁻³¹ Dok postoji ta voda, pore ostaju zasićene.²⁵ Prije procjeđivanja krutih čestica, težina krutih čestica se održava pomoću pora tekućine stvarajući hidrostatski porni tlak.²⁵ Nakon što čestice perkoliraju, prenesu naprezanje zbog svoje težine kroz svježe formiranu čvrstu mrežu. Posljedica je minimalna apsolutna vrijednost pornog tlaka postignuta zbog vlastite težine.³² Nadalje, u stanju sušenja, nakon što brzina isparavanja slobodne vode s površine betona postane veća od brzine 'krvarenja' i sva akumulirana voda se ukloni isparavanjem³¹, protok vode određen je vanjskim utjecajima. Nadalje, nakon što dođe do

prijelaza između suspenzije krutih čestica u pornoj tekućini u čvrsto tijelo, kemijsko skupljanje pridonosi razvoju pornog tlaka u procesu samoizlučivanja³³, djelujući na smanjenje stanja zasićenja.³⁴ Validacija ovog modela provedena je eksperimentalnim mjerenjima razvoja pornog tlaka i 3D plastičnog skupljanja tijekom sušenja mortova u zračnom tunelu. Ovim modelom utvrđen je dominantan utjecaj modula elastičnosti kod plastičnog skupljanja i razvoju kapilarnog tlaka. Uključivanje inertnih materijala, silicij dioksida u vrlo ranoj dobi, pomiče se kapilarni tlak i razvoj naprezanja u ranim fazama razdoblja mirovanja, dok istodobno produljuje vrijeme mirovanja. Budući da betoni nemaju značajnu čvrstoću u razdoblju mirovanja, može se zaključiti da dodavanje finih punila kao što je 'silica fume' čini beton osjetljivijim na pucanje uslijed plastičnog skupljanja.²⁵ Nadalje, SEM mikrografijama možemo raspoznati mjesta i način smještanja Ca/Si veza, koje pokazuju veliku flokulaciju. U ranoj fazi postoji drugačije smještanje Ca/Si veza, nego što je to u kasnijoj fazi (Slika 29).³⁵



Slika 29. SEM mikrografije a) biomodalna distribucija Ca/Si, b) diskretna područja biomodalne distribucije Ca/Si³⁵

Nadalje, porozni materijal može se opisati i Washburnovom jednadžbom u slučaju kada imamo tekućine koje su nepolarne. Tekućina se podiže kroz porozni materijal u vremenu t i bilježi se visina kapljevine. Nadalje visina tekućine kroz porozni materijal ovisi i o njezinoj viskoznosti i o kontaktnom kutu kapljevine. Iz jednadžbe se dobije veličina pora R (1).

$$\frac{h^2}{t} = \frac{R \cos \theta \gamma_L}{2\eta} \quad (1)$$

U jednadžbi se nalaze dvije nepoznanice, R i $\cos \theta$. Kako bi se dobio R iz linearne jednadžbe koriste se kapljevine kojima je $\cos \theta$ jednak 1 (odnosno $\theta \approx 0^\circ$). Kako bi odredili θ koristi se mjerenje kontaktnog kuta na goniometru.

Potrebno je napomenuti da Lucas-Washburnova jednadžba opisuje ravnotežu inercijskih sila (koje djeluju na element fluida u kapilari), kapilarnih sila (površinska napetost i kut kvašenja), gravitacijskih sila (težina stupca kapljevine u kapliari) i sila viskoznosti (laminarno strujanje), te u konačnom obliku glasi³⁶:

$$\rho\pi r^2 \frac{\partial}{\partial t} \left(h(t) \frac{\partial h(t)}{\partial t} \right) = 2\pi r \gamma \cos(\theta) - \pi r^2 \rho g h(t) - 8\pi \eta h(t) \frac{\partial h(t)}{\partial t} \quad (2)$$

Nadalje Hamraoui³⁶ je postavio analitičko rješenje za Lucas-Washburnovu jednadžbu kako bi okarakterizirao kapilarno upijanje kroz porozni medij u kojem su dominantne sile sila trenja, kapilarne sile i gravitacijska sila.

$$h(t) = h_e + (h(0) - h_e) \exp\left[-\frac{\gamma \cos \theta_0}{\beta_1 h_e} * t\right] \quad (2a)$$

Lucas-Washburnova jednadžba (2) predviđa čak i linearnu ovisnost visine stupca kapljevine o vremenu. Ranije je poznato da je $h(t)$ proporcionalan \sqrt{t} .³⁶

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Portland cement, etanol ($w=96\%$), aceton, n-hexan, formamid, glicerol, cikloheksan, heptan, plastifikator Cementol

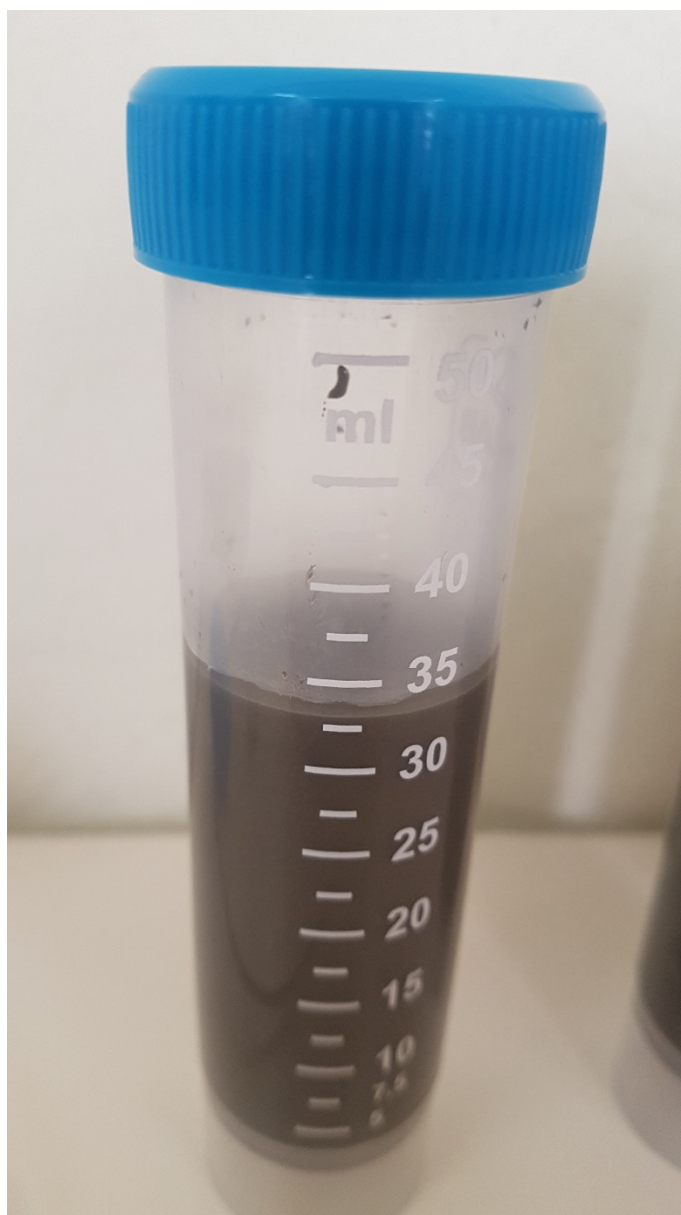
3.1.1. Priprema uzorka portland cementa

Uzorak portland cementa pripremao se na četiri različita načina.

Za prvi način odvagalo se 40 grama portland cementa (Slika 30.) u koji se umiješalo 20 grama vode, kako bi se dobio vodocementni omjer 0.5. Ovako pripremljen uzorak ostavljen je da stoji na zraku u kiveti (Slika 31.).



Slika 30. Portland cement u praškastom stanju u kiveti



Slika 31. Portland cement u koji je umiješana voda ostavljen da stoji na zraku

Za drugi način pripreme koristilo se 40 grama portland cementa u koji se umiješalo 20 grama vode, te je uzorak stavljen u centrifugu (Slika 32) na 2000 okretaja u minuti tijekom 5 minuta, jedan ciklus (Slika 33).

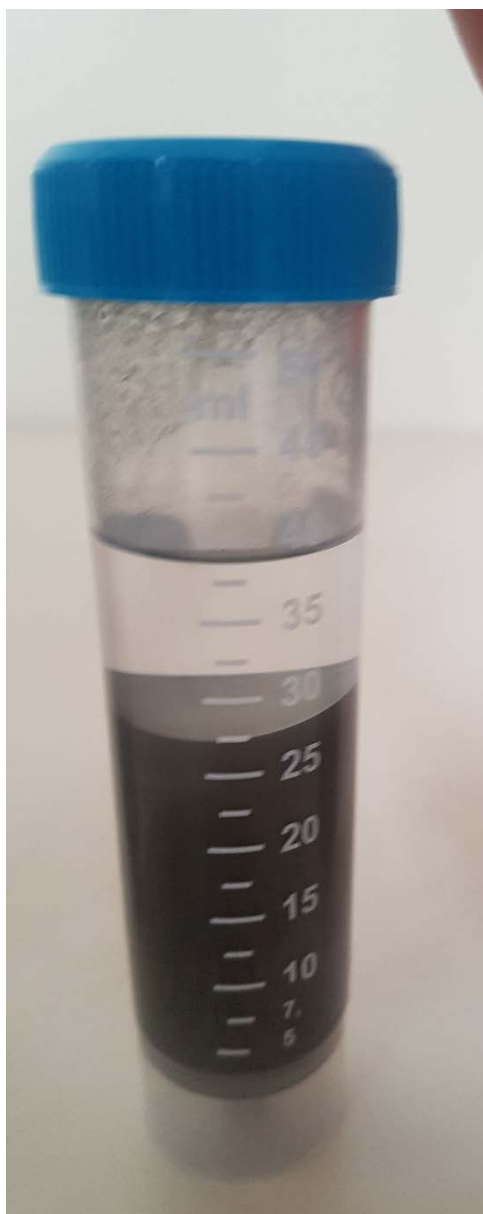


Slika 32. Centrifuga (Tehnica železniki LC-320)



Slika 33. PC+voda nakon centrifugiranja

Kod trećeg načina pripreme koristilo se 40 grama portland cementa i 20 grama etilnog alkohola, te je uzorak stavljen na 2000 okretaja u minuti tijekom 5 minuta (Slika 34).



Slika 34. Uzorak PC+etilni alkohol

Nadalje, kod četvrtog načina pripreme koristilo se 40 grama portland cementa te 20 grama vode sa 1 % plastifikatora. Tako pripremljen uzorak stavljen je u centrifugu na 2000 okretaja u minuti tijekom 5 minuta (Slika 35).



Slika 35. Uzorak a) PC+VODA b) PC+voda+ plastifikator

3.2. Metode

3.2.1. Kalorimetrija

Kalorimetar je mjerni instrument za određivanje količine topline koja se oslobađa ili troši tijekom neke kemijske promjene. Škrinja služi kao zračna kupelj, unutar nje nalazi se izolirana posuda u koju se smještaju uzorci. Aluminijska folija služi za izolaciju od prijenosa topline zračenjem. U trenutku kada temperatura škrinje poraste iznad željene za 0.3 °C, uključuje se hlađenje. Temperatura uzoraka i izoternog bloka mjeri se termoparom K-tipa povezanim sa Picolab TC08 uređajem povezanim s računalom koje služi za prikaz i obradu rezultata mjerenja. Kalorimetar služi i za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta (Slika 36).

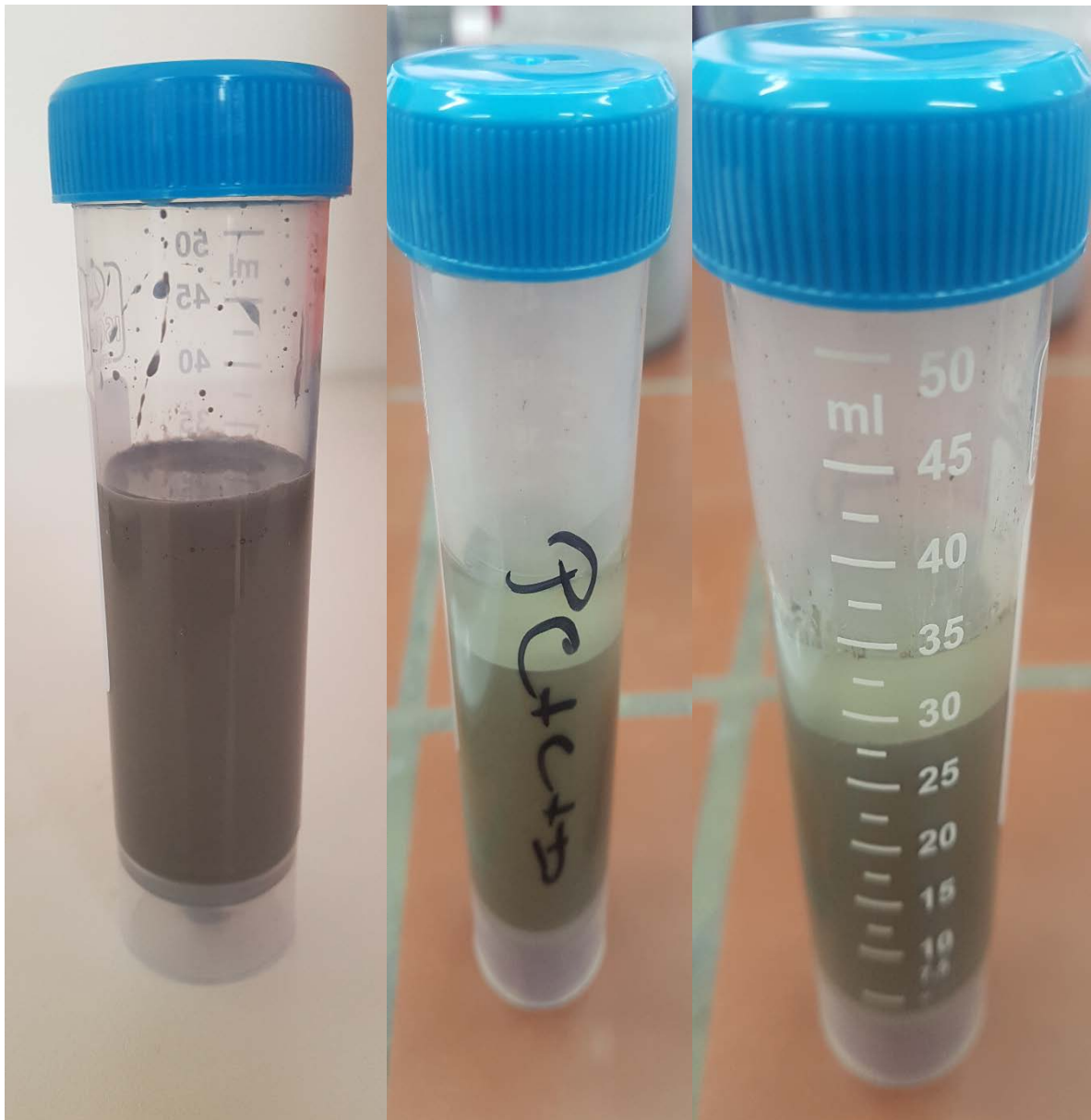


Slika 36. Kalorimetar vlastite izvedbe, Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

3.2.1.1. Priprema uzorka za kalorimetriju

Prvo su pripremljeni uzorci portland cementa s vodom na način da se prvi uzorak promiješao ručno i nije se stavljao u centrifugu, druga dva uzorka portland cementa i vode stavljeni su na 2000 okretaja u minuti na 5 minuta u centrifugu i nakon toga se jedan uzorak dekantirao (Slika 37). U uzorke portland cementa stavljen je termopar koji je povezan sa računalom. Jedna termopar određuje referentnu temperaturu, a preostala 3 temperature uzoraka. Tako pripremljeni uzorci stavljeni su na mjerenje koje se odvijalo 3 dana (kalorimetar), te su na kraju mjerenja dobivene krivulje (tzv. termogrami) hidratacije cementa. Obradeni podaci mjerenja se nakon dekonvolucije mogu izraziti kao ovisnost toplinske generacije q/mWg^{-1} o

vremenu hidratacije cementa ili hidratacijom ukupno oslobođene topline (po gramu cementa) o vremenu hidratacije cementa.



Slika 37. Uzorci portland cementa pripremljeni za kalorimetriju: a) PC+voda zamiješani na zraku, b) PC+voda centrifugirana i dekantirana, c) PC+voda nakon centrifugiranja

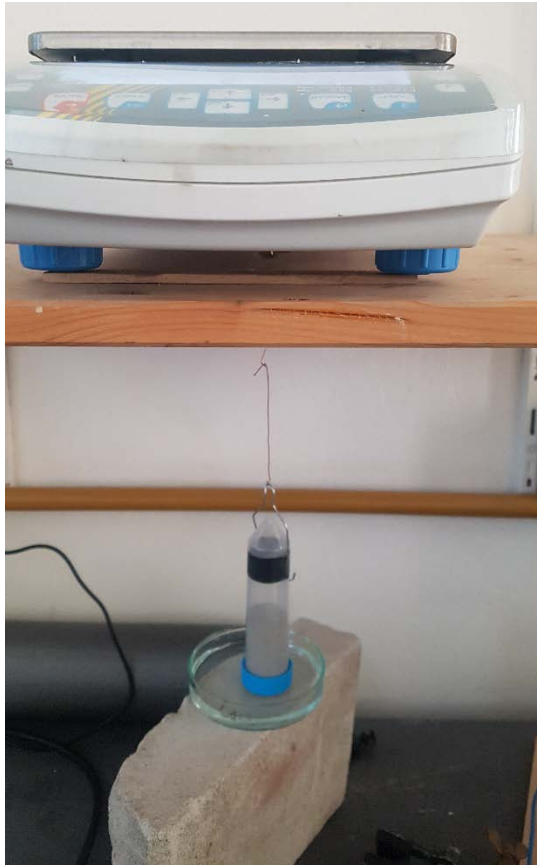
3.2.2. Kapilarno upijanje

Za kapilarno upijanje u kiveti je pripremljeno 50 grama i 30 grama uzorka portland cementa koji se nakon toga stavlja u doticaj s različitim kapljevinama/otapalima (voda, etanol, n-heksan, glicerol, pentan, formamid, aceton). Prvi uzorak od 50 grama cementa, koji se centrifugirao 5 minuta, stavljen je da visi na vagi i dno kivete uronjeno je u vodu. Drugi

uzorak visio je na vagi, na način da se uronih čep s probušenim otvorom. Vaga je povezana sa računalnim programom koji je mjerio promjenu mase svakih 5 sekundi do zadnje promjene mase (Slika 38, 39, 40).



Slika 38. Kiveta sa PC uronjena u vodu kroz konično dno (lijevo), program za mjerenje promjene mase (desno)



Slika 39. Kiveta s PC uronjena u vodu kroz otvor (čep)



Slika 40. Kiveta s PC uronjena u vodu kroz konično dno u zatvorenom sustavu

Treći uzorak, od 30 grama PC, koji se centrifugirao na 2000 okretaja u minuti tijekom 5 minuta uronio se u etilni alkohol (96%) te se pratila promjena mase u vremenu (Slika 41). Prije uranjanja na dnu kivete probušena je rupa kroz koju ulazi otapalo.



Slika 41. Uzorak PC uronjen u etil alkohol

Nadalje, sljedeći uzorci od 30 grama PC-a uronjeni su u aceton, n-heksan, formamid, glicerol te je na isti način kao u prethodnom slučaju provedeno mjerenje.

Mjerenja su provedena i na način da se kiveta napunila sa 30 grama cementa. Čep kivete se probušio kako bi se na njemu dobilo 400 sitnih rupica. Ispod čepa stavljen je filter papir. Zatim se kroz čep odvijalo kapilarno upijanje sa kapljevina koje su se koristile i u prethodnom slučaju.

3.2.3. Metoda mjerenja kontaktnog kuta

Mjerenje kontaktnog kuta testnih kapljevina na supstratu provodi se goniometrom (Slika 42). Uređaj sadrži softver za izračunavanje slobodne energije površine krutine kao i njezinih komponenata (disperzna, polarna, komponenta vodikovih veza, udjela kiseline i baze) prema teorijama Wu, Zisman, Owens-Wendt. Početna točka računanja uvijek je Young-Dupreova jednadžba ravnoteže sila u točki doticaja tri faze: kapljevine, krutine i plina.



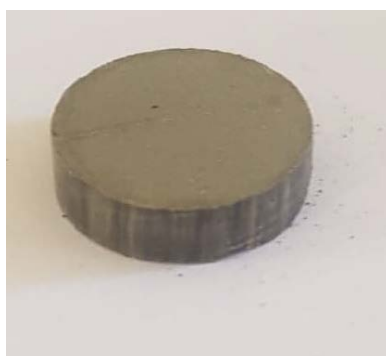
Slika 42. Goniometar

3.2.3.1. Priprema uzorka za mjerenje kontaktnog kuta

Napravljene su tablete (Slika 43) od 1 grama cementa promjera 13 mm na ručnoj preši (Slika 44) pod tlakom od 180 MPa u vremenu od 2.5 minute. Na tako pripremljenim tabletama mjerio se kontaktni kut sa glicerinom, dijodometanom, heptanom, n- heksanom, formamidom i cikloheksanom.

Tablica 1. Molarne mase i gustoće kapljevine za mjerenje kontaktnog kuta

KAPLJEVINE	M_r / gmol^{-1}	ρ / gcm^{-3}
Cikloheksan	84,16	0,779
Aceton	58,08	0,784
Heptan	100,21	0,684
n-heksan	86,18	0,655
Formamid	45,04	1,13
dijodometan	267,84	3,32
glicerol	92,09	1,26
Voda	18,02	0,997



Slika 43. Tableta napravljena od cementa



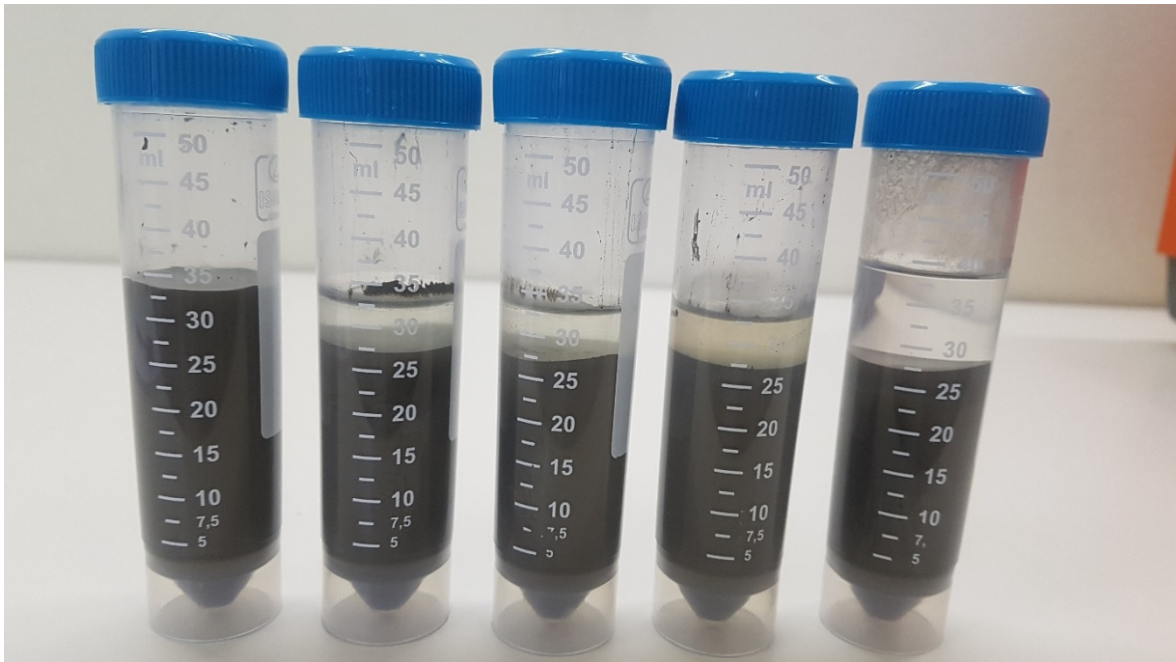
Slika 44. Ručna hidraulična preša s kalupom za pripravu tableta promjera 13 mm

4. REZULTATI I RASPRAVA

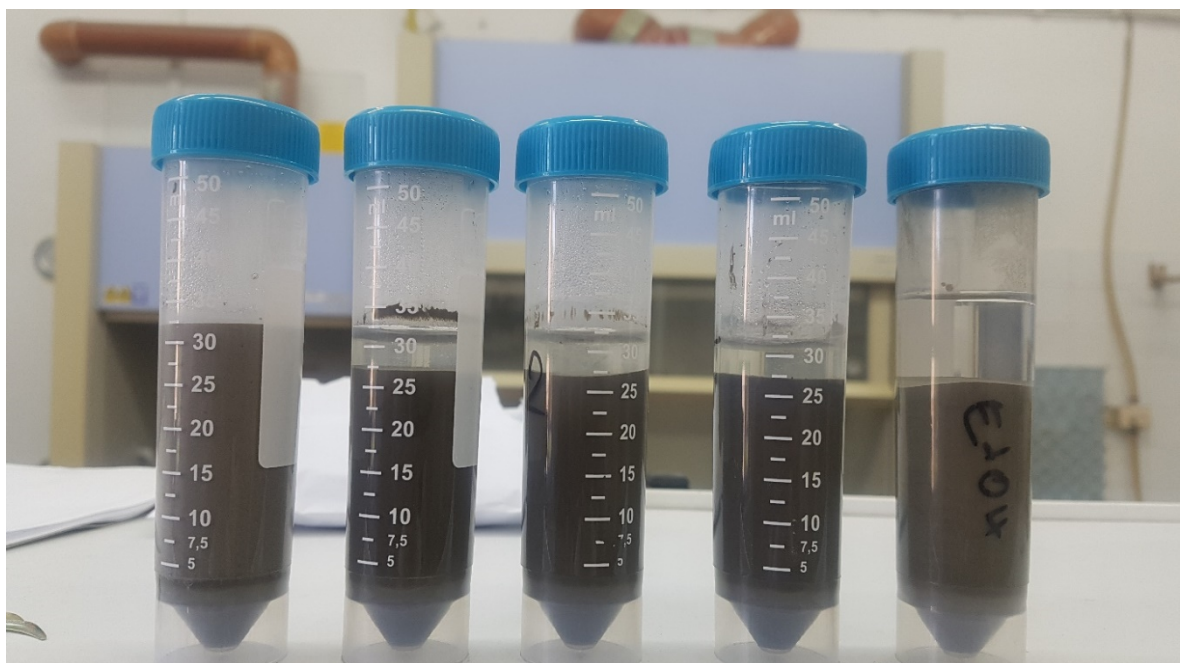
4.1. Rezultati sedimentacije gustih suspenzija centrifugiranjem

Uzorak PC i vode uz v/c omjer 0.50, pokazuje da je postignuta gusta suspenzija u kojoj je volumni udio čvrste/disperzne faze od 40% ($13.3 \text{ cm}^3 \text{ PC} + 20 \text{ cm}^3 \text{ vode}$). Uzorak je stabilan u polju sile teže te ne pokazuje sklonost sedimentaciji (slika 45). Centrifugalnom sedimentacijom u jednom ili deset ciklusa od po 5 minuta pri 2000 okr/min, izdvaja se na vrhu oko 5 cm^3 vode, slično kao i u uzorku u kojem je dodan superplastifikator. Suspenzija cementa u alkoholu (masa cementa 40 g, masa alkohola 20 g), također nakon centrifugiranja pokazuje isti volumen cementa od oko 27 cm^3 , dok je volumen alkohola na vrhu veći jer ista masa alkohola zbog manje gustoće ima veći volumen. Iz ovoga slijedi da je centrifugalnom sedimentacijom guste suspenzije cementa u reaktivnoj i nereaktivnoj kapljevini moguće postići stanje guste/zbijene slagaline čestica cementa manje poroznosti. Volumni udio disperzne faze u ovom slučaju iznosi gotovo 50% ($13.3 \text{ cm}^3 \text{ PC}$ u 27 cm^3 taloga). Prosječna

udaljenost između čestica cementa u ovom je slučaju manja. Nakon što su uzorci odstajali 24 sata (Slika 46), nije vidljiva značajna promjena volumena, osim za uzorak a).



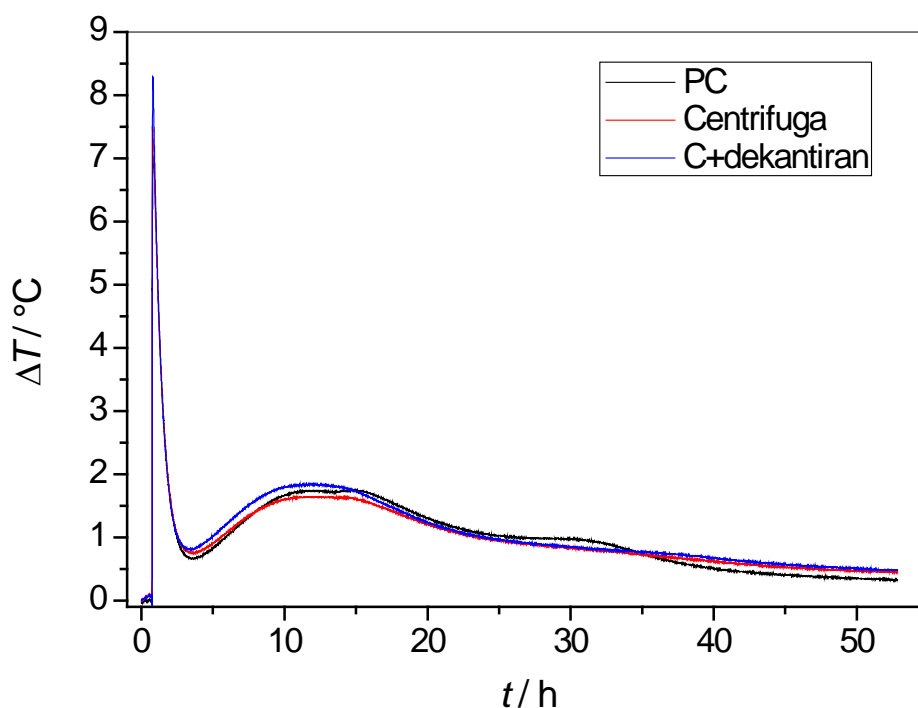
Slika 45. Uzorci portland cementa a) ručno izmješšan i ostavljen na zraku, b) portland cement + voda izmiješan u centrifugi u 10 ciklusa, c) uzorak portland cementa s vodom centrifugiran u jednom ciklusu, d) uzorak PC+voda+plastifikator c) uzorak PC + etilni alkohol



Slika 46. Uzorak izmješšan na zraku (a) i uzorci koji su odstajali 1 dan nakon centrifugiranja b) PC+voda centrifugiran 20 minuta, c) uzorak PC+voda+plastifikator d) uzorak PC+etilni alkohol

4.2. Kalorimetrija

Na temelju rezultata dobivenih kalorimetrijom utvrđeno je da se hidratacija centrifugiranih uzoraka ne razlikuje previše međusobno, niti od hidratacije uzorka pripremljenog na uobičajen način. Početne razlike u temperaturi javljaju se dijelom zato jer su dva uzorka centrifugirana (PC koji se centrifugirao i dekantirao i PC koji je centrifugiran), a tijekom centrifugiranja se zagriju zbog trenja, a jedan uzorak nije (Slika 47). Početak hidratacije silikatnih faza nastupa ipak nešto prije za centrifugirane uzorke, a najveći porast temperature tijekom 10-15 h od trenutka dodatka vode se razlikuje. Ove je pojave potrebno dalje sustavno istražiti, te posebice razlike tijekom 25-40 h hidratacije, kada sedimentirani uzorci ne pokazuju uobičajeni efekt konverzije etringita u monosulfat. Na slici 48 prikazani su uzorci nakon što su izvađeni iz kiveta, oko 72 h od trenutka dodatka vode. Sedimentirani uzorci su znatno manje dimenzije, slično kao što je vidljivo na slikama 45 i 46.



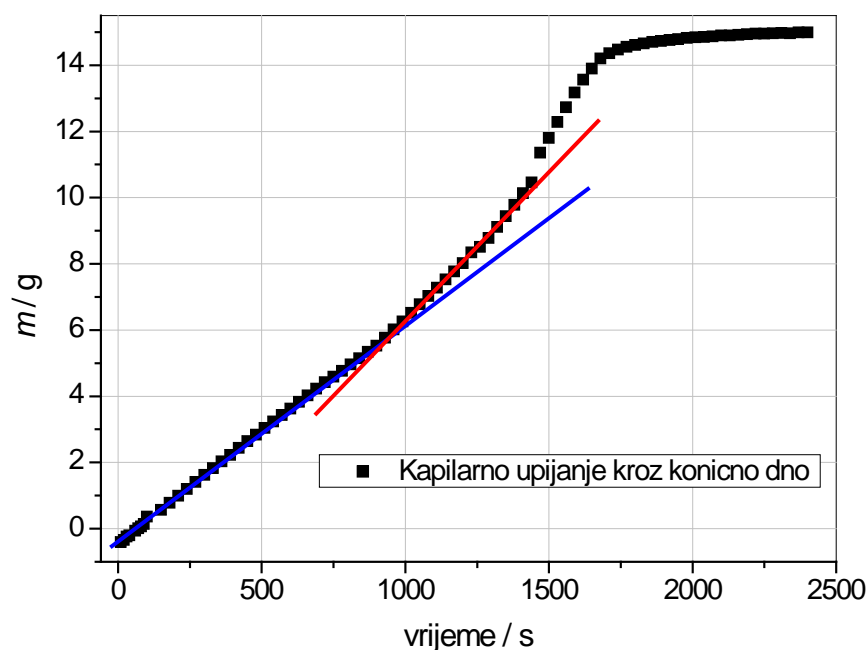
Slika 47. Grafički prikaz rezultata dobivenih kalorimetrijom a) PC+voda zamiješani na zraku b) uzorak PC+voda zamiješani u centrifugi c) PC+voda zamiješani u centrifugi iz koje je dekantiran suvišak vode (PC+Voda+D)



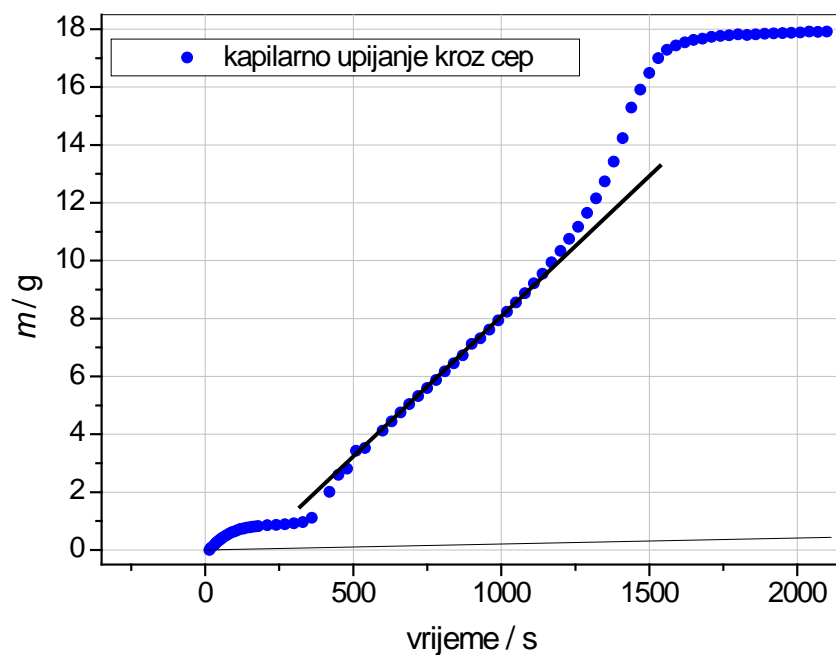
Slika 48. Uzorci PC nakon kalorimetrije a) Uzorak PC koji je centrifugiran b) PC koji je centrifugiran i dekantiran c) PC zamiješan na zraku

4.3. Kapilarno upijanje

Na temelju rezultata kapilarnog upijanja zaključeno je da masa kivete s uzorkom praškastog PC raste s vremenom kako kapljevina kvasi sve veći volumen uzorka. Nadalje, vidljivo je da voda najprije prolazi kroz uzorak, a nakon toga kroz vanjski dio koji dira stijenku kivete od polipropilena. Na temelju prva dva mjerenja uzoraka PC u kojem se kapilarno upijala voda prvotno kroz konusno dno i zatim kroz čep (Slika 50), ustanovljeno je da su bolji rezultati mjerenja kapilarnog upijanja kroz konusno dno (praškasti cement je centrifugiran) (Slika 49). Naime, za uzorke praškastog cementa pripravljene centrifugiranjem, određena je masa upijene vode 15 grama, kao i u slučaju sedimentacije cementne paste (slika 45). Nadalje, na temelju provedbe ovih mjerenja uočeno je da značajni dio porasta mase uzorka tijekom vremena linearan (linearni dio u kojem r^2 iznosi 0,999). Ubrzanje kapilarnog upijanja prije zasićenja uzorka (najizraženije od 1300-1600 s) za sada se ne može objasniti. Kako se u ovim slučajevima nije koristio zatvoreni sustav, u same rezultate morao se pribrojiti i gubitak od isparavanja otapala.

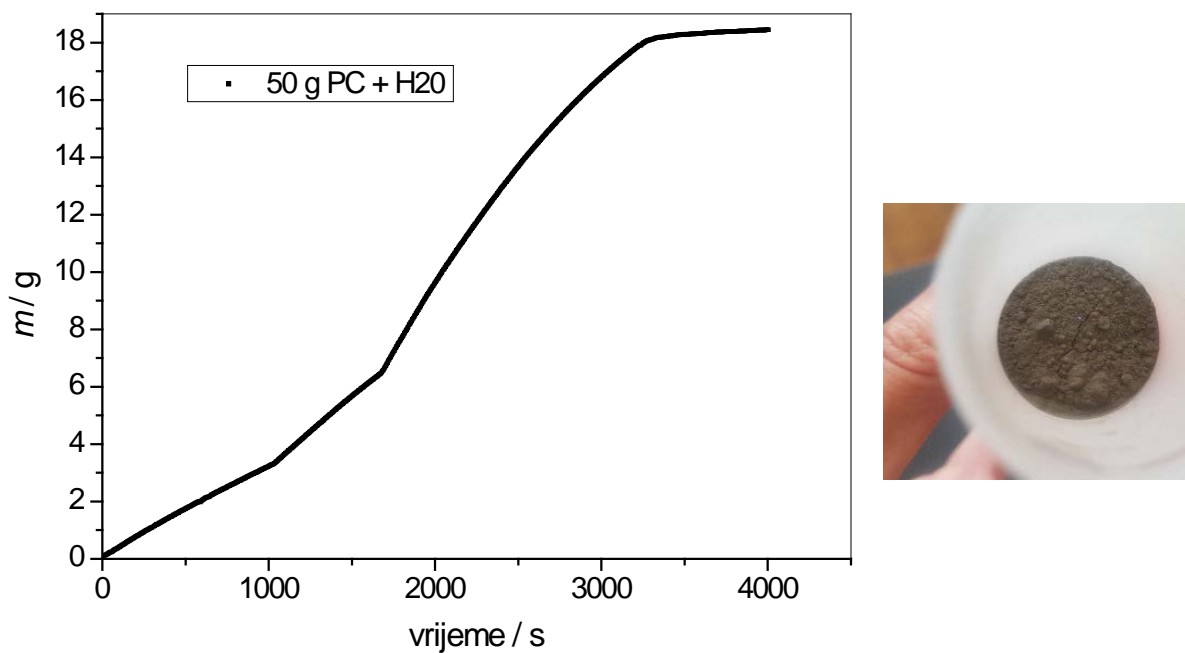


Slika 49. Grafički prikaz rezultata PC uronjenog u vodu kroz konično dno



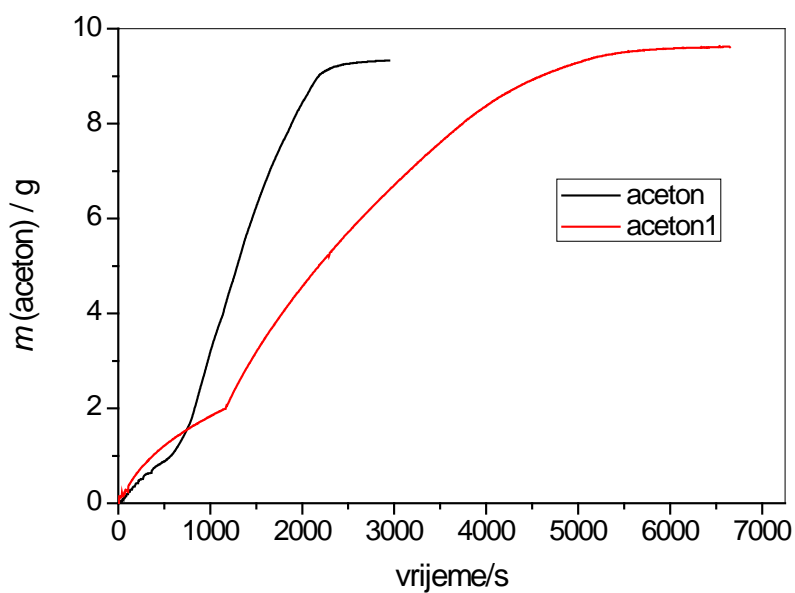
Slika 50. Kapilarno upijanje PC uronjenog u vodu kroz čep koji ima otvor

Kako bi izbjegnuli gubitke od isparavanja otapala daljnja mjerenja provedena su u zatvorenom sustavu. Mjerenje 50 grama PC u kojem je kao kapljevina služila voda provedeno je u zatvorenom sustavu (Slika 51). U ovom slučaju nema gubitaka od isparavanja, no javlja se trenje zbog žice koja kod njihanja kivete dodiruje stjenke poklopca zatvorenog sustava.

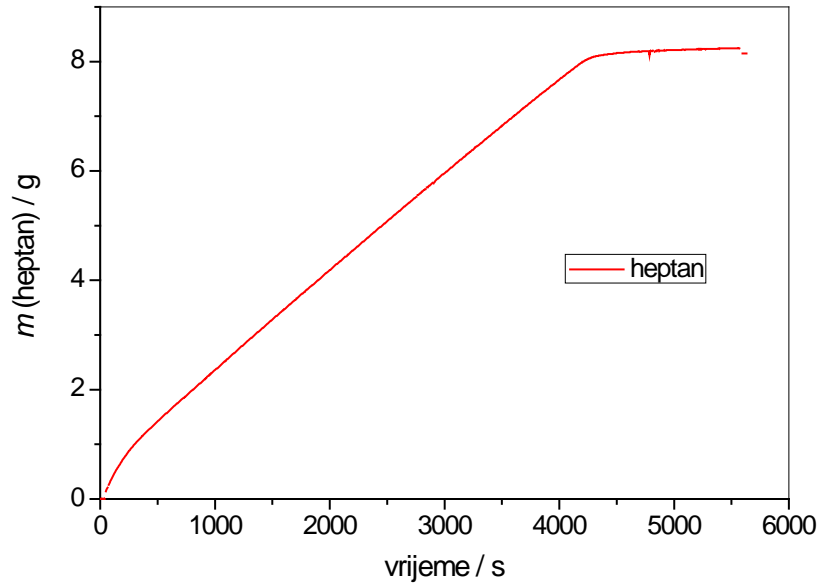


Slika 51. Grafički prikaz rezultata 50 grama PC uronjenog u vodu kroz konično dno u izoliranom sustavu

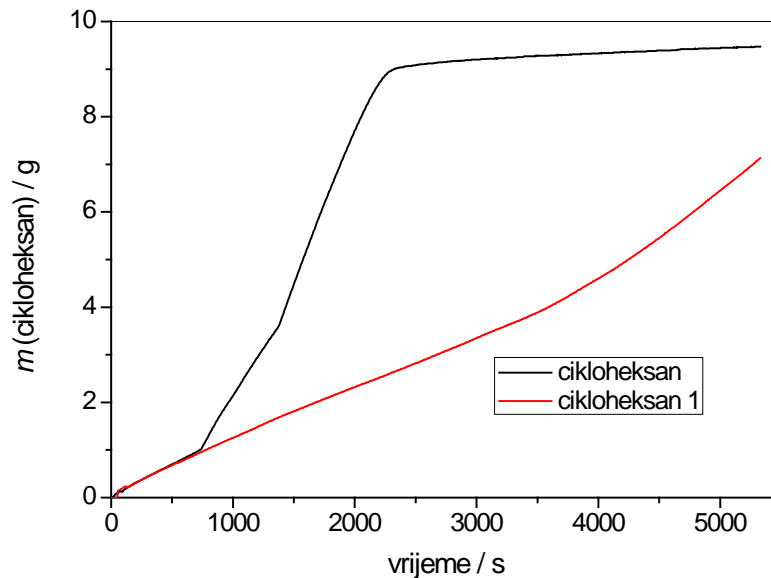
Nadalje, mjerenje promjene mase 30 grama PC u slučaju kada se kao otapalo koristio aceton heptan i cikloheksan (Slike 52, 53 i 54) proveo se u izoliranom sustavu. Kapilarno upijanje provelo se relativno brzo, i dobivena je linearna ovisnost promjene mase o vremenu. Isto tako mjerenje se provelo dva puta kako bi se ispitala ponovljivost rezultata.



Slika 52. Grafički prikaz rezultata dobivenih mjerenjem promjene mase PC kad se kapilarno upija aceton

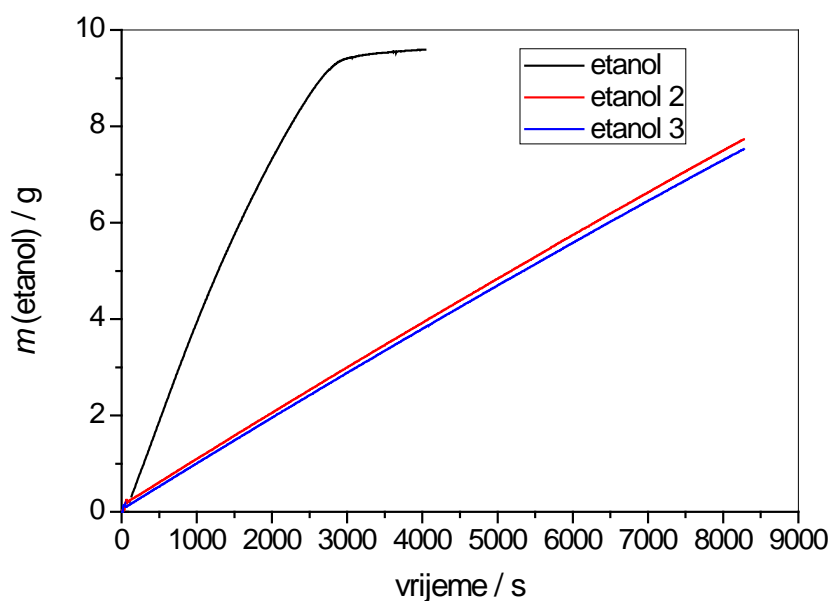


Slika 53. Grafički prikaz rezultata mase PC uronjenog u heptan



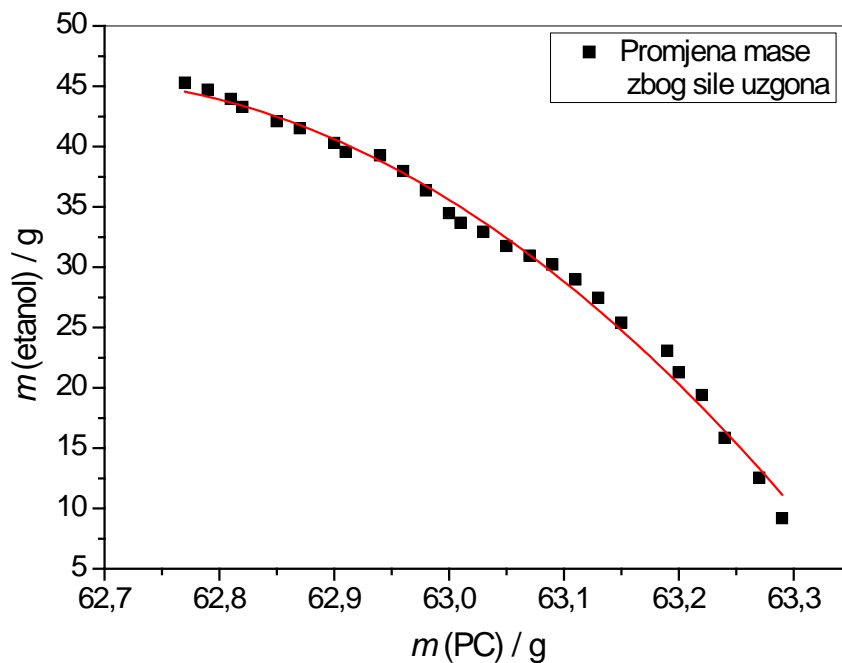
Slika 54. Grafički prikaz rezultata mase PC uronjenog u cikloheksan

Mjerenje promjene mase 30 grama PC u kojem se kao otapalo koristio etilni alkohol (96%) proveo se u zatvorenom sustavu. U ovom slučaju kapilarno upijanje provodilo se sporije nego što je to bio slučaju sa drugim otapalima. Razlog tome može biti da etanol slabije reagira sa PC. Dobiveni grafički rezultati pokazuju nam linearni porast mase s vremenom i dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa teoretskima (Slika 55). U ovom slučaju r^2 iznosi 0,999. Nadalje mjerenjem se došlo o zaključka da se u obzir treba uzeti i promjena mase zbog sile uzgona koja se javlja u slučaju kada kivetu uronimo u kapljevinu/otapalo. Isto tako u obzir je uzeta i sila površinske napetosti.



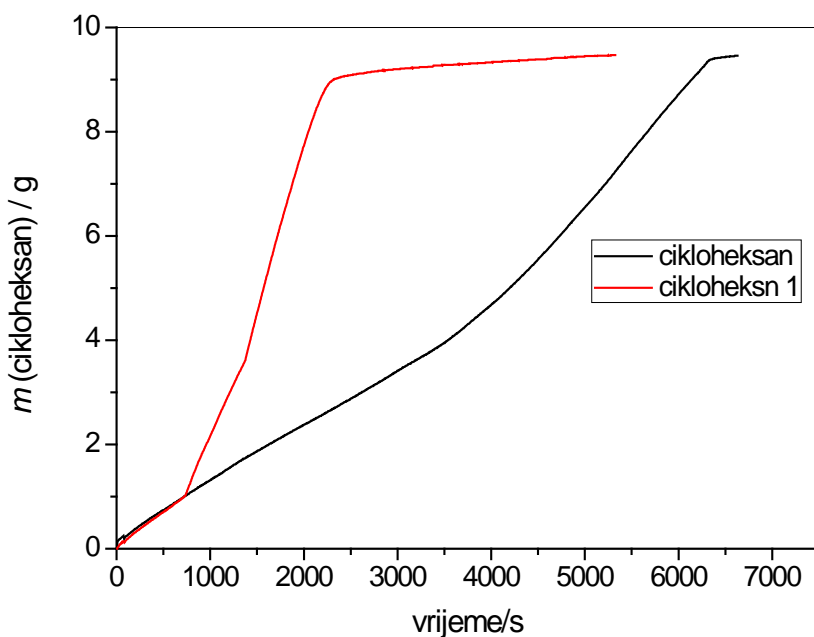
Slika 55. Grafički prikaz rezultata kapilarnog upijanja etanola

Kako bi vidjeli kako utječe sila uzgona mjerila se masa PC na zraku, zatim masa PC kada otapalo dira dno kivete i kada je uronjeno do neke određene visine. Na taj način dobivena je krivulja promjene mase zbog utjecaja sile uzgona (Slika 56). Vidljivo je da se masa PC smanjuje zbog sile uzgona kako se dodaje etanol.

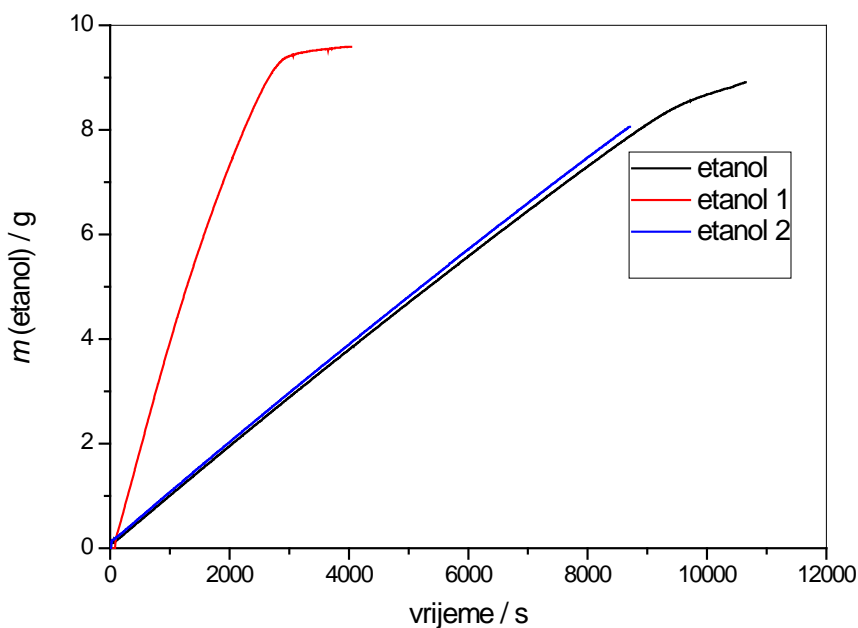


Slika 56. Promjena mase PC dodatkom etanola (promjena mase zbog sile uzgona)

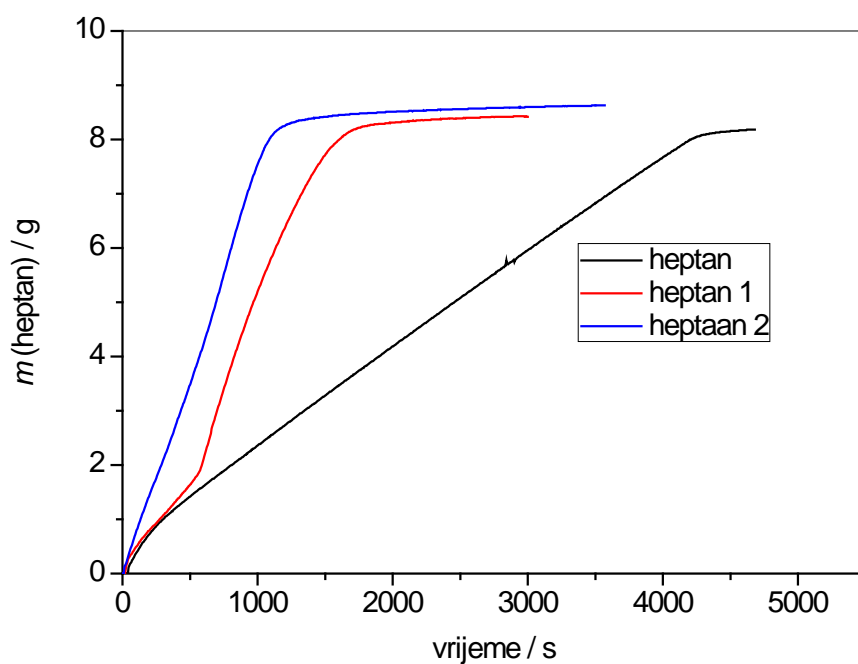
Nadalje, sljedeća mjerenja provedena su na način da se kapilarno upijanje provelo kroz čep koji je bio probušen 400 puta. Na taj način upijanje je bilo brže nego u prethodnim slučajevima, no dobivena je linearna ovisnost mase uzorka o vremenu koja pokazuje dobro slaganje eksperimenta sa teorijskim vrijednostima kao i u prethodnim mjerenjima (Slika 57, 58, 59, 60).



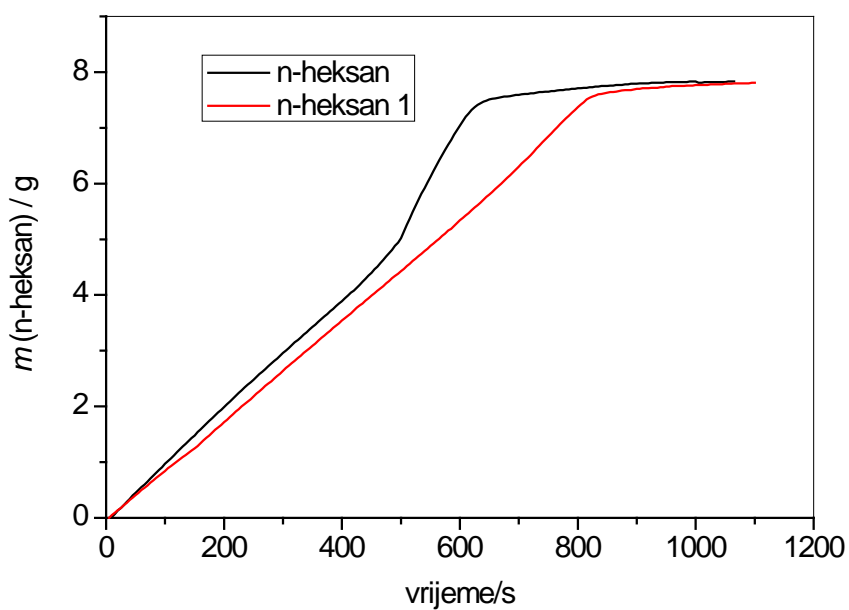
Slika 57. Grafički prikaz rezultata mase PC uronjenog u cikloheksan kroz čep



Slika 58. Grafički prikaz rezultata mase PC uronjenog u etanol kroz čep



Slika 59. Grafički prikaz rezultata mase PC uronjenog u heptan kroz čep



Slika 60. Grafički prikaz rezultata mase PC uronjenog u n-heksan kroz čep

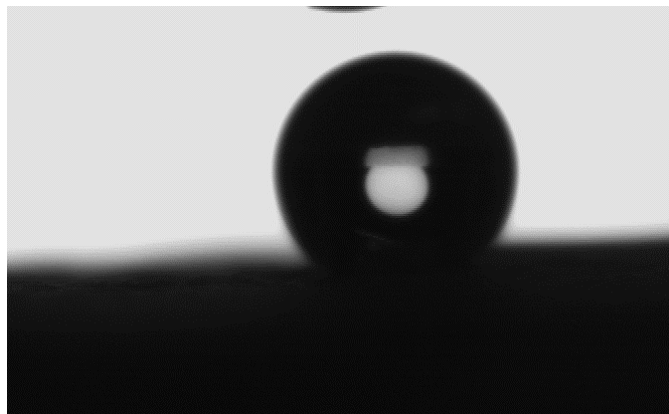
Na temelju prikazanih rezultata ostaje nejasno da li je priprava uzorka za kapilarno mjerenje reproducibilna, a o čemu govore i drugi istraživači, primjerice Hamraui i Nylander³⁶.

4.4. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta cementa

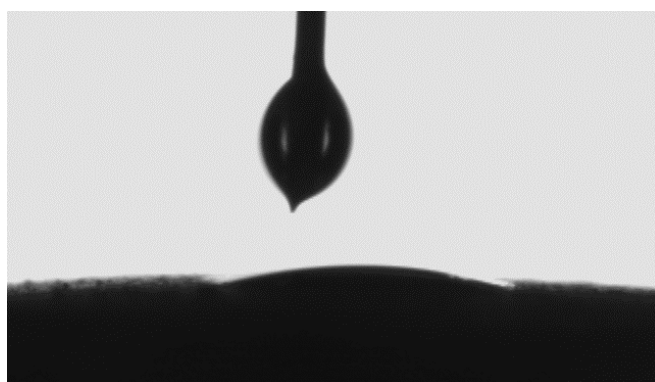
Na temelju ispitivanja kontaktnog kuta tableta od portland cementa sa različitim kapljevinama/otpalima dobiveno je da cement ima niski kontaktni kut sa nepolarnim otapalima kao što su cikloheksan, aceton, dijodometan, heptan, n-heksanom, formamidom i glicerolom (Tablica 2 i slike 61-68).

Tablica 2. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta na tabletama cementa

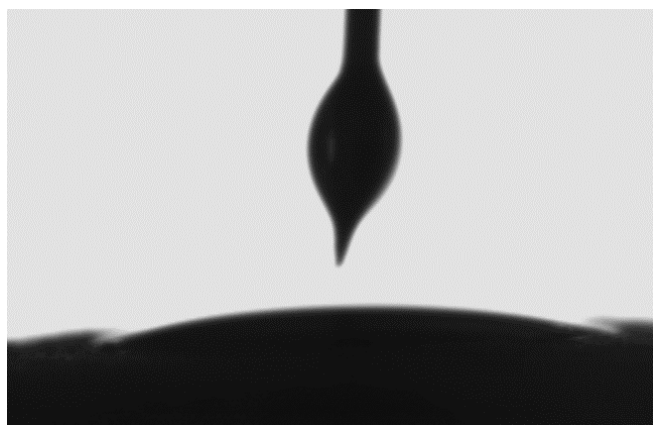
Otapalo	kontaktni kut	
Cikloheksan		
	1	17,2
	2	19,5
	3	15,1
Aceton		
	1	16,1
	2	17,3
	3	19,3
	4	17,9
Heptan		
	1	11,5
	2	13,7
	3	15,5
	4	13,7
n-heksan		
	1	21,4
	2	15,7
	3	19,2
	4	23,3
	5	19,8
Formamid		
	1	20,9
	2	22,0
	3	22,0
Dijodometan		
	1	20,0
	2	22,0
	3	27,9
Glicerol		
	1	36,9
	2	33,5
	3	39,5
	4	35,3



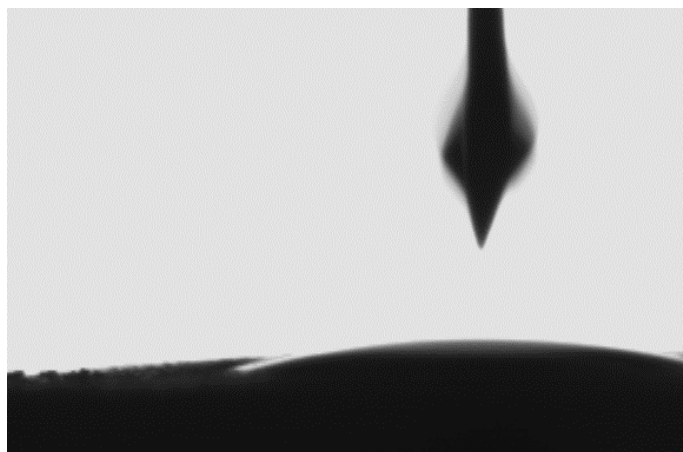
Slika 61: Kontaktni kut tablete cementa sa formamidom



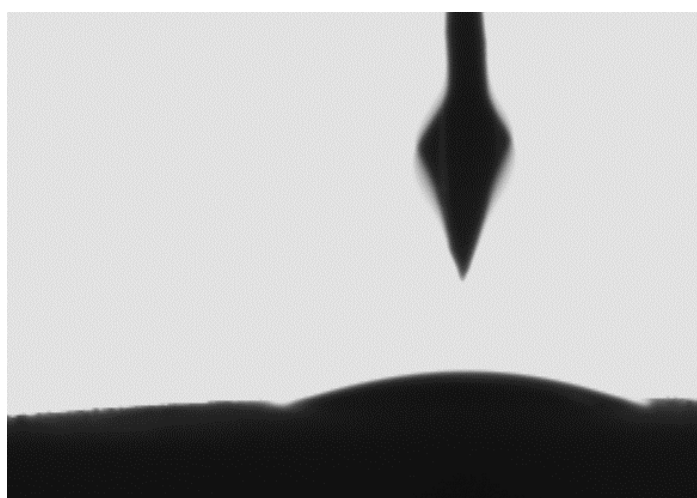
Slika 62: Kontaktni kut tablete cementa sa acetonom



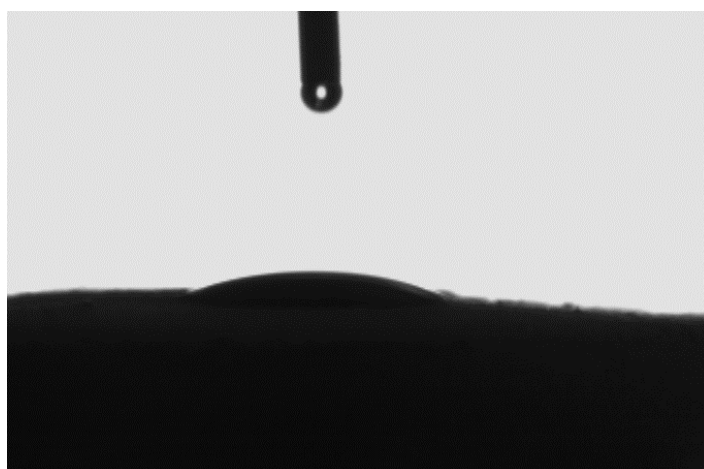
Slika 63: Kontaktni kut tablete cementa sa cikloheksanom



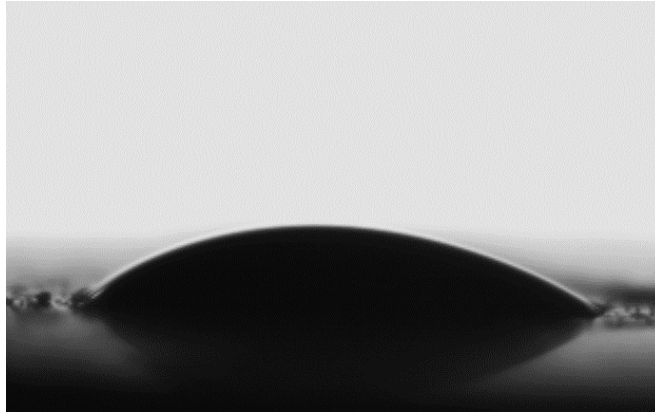
Slika 64: Kontaktni kut tablete cementa sa heptanom



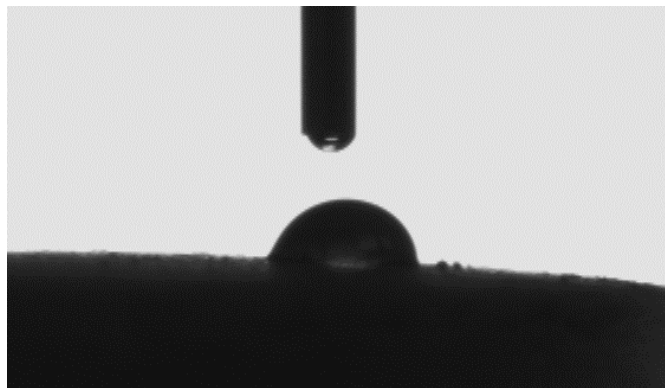
Slika 65: Kontaktni kut tablete cementa sa n-heksnom



Slika 66: Kontaktni kut tablete cementa sa dijodometnom



Slika 67: Kontaktni kut tablete cementa sa glicerolom



Slika 68: Kontaktni kut tablete cementa sa vodom

Na temelju rezultata dobivenih kapilarnim upijanjem i mjerenjem kontaktnog kuta kapljevina na tableti cementa izračunat je radijus pora preko Lucas – Washburnove jednadžbe (2a) (za eksperimente sa etanolom kao kapljevinom), te je određen radijus pora cementa od $9,3 \mu\text{m}$.

5.ZAKLJUČAK

- Cementna pasta pripravljena uz vodocementni omjer $v/c=0,50$ je relativno stabilna i ne pokazuje značajno izdvajanje vode na površini (odnosno sedimentaciju čestica cementa u polju sile teže)
- Centrifugalnom sedimentacijom guste suspenzije portland cementa moguće je povećati volumni udio disperzne faze na gotovo 50%, neovisno o uporabljenom superplastifikatoru, disperznom sredstvu (voda-reaktivna, etanol-nereaktivan) ili broju ciklusa centrifugiranja
- Sedimentirani uzorci imaju kraće vrijeme vezivanja odnosno hidratacija silikatnih faza nastupa prije nego za uzorak pripremljen na uobičajen način. Ovu je pojavu moguće objasniti činjenicom da su čestice cementa u sedimentiranom uzorku prosječno bliže, uz manju količinu vode, te se prije ostvare uvjeti nukleacije i rasta produkata hidratacije. Ovu je pojavu potrebno sustavno istražiti.
- Zbog kapilarnog upijanja dolazi do porasta mase uzorka (komercijalni praškasti portland cement), a rezultati su ponovljivi ako se upijanje odvija kroz konusno dno, te ako je uzorak cementa u kiveti centrifugiran. Potrebno je sustavno ispitati mogućnost reproducibilne pripreme uzoraka za ispitivanje kapilarnog upijanja.
- Utvrđeno je da tijekom mjerenja kapilarnog upijanja treba uzeti u obzir, isparavanje otapala, sila uzgona te trenje zbog dobivanja točnijih rezultata.
- Nadalje, mjerenjem kontaktnog kuta portland cementa zaključeno je da cement ima niski kontakti kut sa nepolarnim otapalima poput cikloheksana, dijodometanaa, heptana, n-heksana, formamida i glicerola.
- Na temelju rezultata dobivenih kapilarnim upijanjem i mjerenjem kontaktnog kuta kapljevina na tableti cementa izračunat je radijus pora preko Lucas-Washburnove jednadžbe te on iznosi $9,3 \mu\text{m}$.

6. POPIS SIMBOLA

PC- portland cement

C-S-H- CaO, SiO₂, H₂O, Kalcijev silikatni hidratni gel

JMAK- Johnson, Mehl i Kolmogorova jednadžba

QM- kvantno mehanička simulacija

FF-metoda sile

SEM- skenirajući elektronski mikroskop

7.LITERATURA

1. Bullard J. W., Jennings H. M., Livingston R. A., Nonat A., Scherer G. W., Schweitzer J. S., Scrivener K. L., Thomas J. J., Mechanisms of cement hydration, *Cement and Concrete Research* 41, 2011, 1208-1223.
2. Valentini L., Parisatto M., Russo V., Ferrari G., Bullard J. W., Ross J. Angel, Dalconi M. C., Gilberto Artioli, Simulation of the hydration kinetics and elastic moduli of cement mortars by microstructural modelling, *Cement and Concrete Composites* 52, 2014, 54-63.
3. Thomas J. J., Biernacki J. J., Bullard J. W., Bishnoi S., Dolado J.S., Scherer G. W., Luttg A., Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development, *Cement and Concrete Research*, 2014, 1257-1278.
4. Ioannidou K., Kanduč M., Li L., Frenkel D., Dobnikar J., Del Gado E., The crucial effect of early-stage gelation on the mechanical properties of cement hydrates, *Nature Communications* 7, 2016, 12106.
5. Thomas, J. J., Jennings, H. M. & Allen, A. J. Relationships between composition and density of tobermorite, jennite, and nanoscale CaO–SiO₂–H₂O. *J. Phys. Chem. C* **114**, 17, 2010 7594-7601.
6. Lothenbach, B. & Nonat, A. Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research* **78**, Part A, Dec. 2015, 57-70.
7. Jennings, H. M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cem. Concr. Res.* **38**, 2008, 275-289.
8. Papatzani, S., Paine, K. & Calabria-Holley, J. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates, *Constr. Build. Mater.* **74**, 2015, 219-234.
9. Palkovic S.D., Brommer D.B., Kupwade-Patil K., Masic A., Buehler M.J., Büyüköztürk O., Roadmap across the mesoscale for durable and sustainable cement paste – A bioinspired approach, *Construction and Building Materials*, **115**, 2016, 13-31.
10. Gartner, E., Maruyama, I. & Chen, J. A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. *Cem.Concr. Res.* **97**, 2017, 95-106.
11. Pustovgar, E. et al. Influence of aluminates on the hydration kinetics of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research* **100**, 2017, 245-262.
12. Allen, A. J., Thomas, J. J. & Jennings, H. M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement, *Nature Materials* **6**, 2007, 311-316.

13. Masoero, E., Del Gado, E., Pellenq, R. J.-M., Ulm, F.-J. & Yip, S. Nanostructure and Nanomechanics of Cement: Polydisperse Colloidal Packing, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 2012, 155503.
14. Chiang, W.-S. et al. Microstructural changes of globules in calcium–silicate–hydrate gels with and without additives determined by small-angle neutron and X-ray scattering. *J. Colloid. Interface Sci.* **398**, 2013, 67-73.
15. Cuesta A., Zea-Garcia J.D, Londono-Zuluaga D., De la Torre A.G., Santacruz I., Vallcorba O., Dapiaggi M., Sanf elix S.G., i Aranda M.A.G., Multiscale understanding of tricalcium silicate hydration reactions, *Scientific Reports*, 8(1) 2018, 8544.
16. Allen, A. J., Thomas, J. J. & Jennings, H. M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement, *Nature Materials* **6**, 2007, 311-316.
17. Ellis Gartner, Ippei Maruyama, Jeffrey Chen, A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Research* **97**, 2017, 95-106.
18. Dominique Ectors, Friedlinde Goetz-Neunhoeffler, Wolf-Dieter Hergeth, Ulf Dietric, J urgen Neubauer, In situ 1H-TD-NMR: Quantification and microstructure development during the early hydration of alite and OPC, *Cement and Concentrate Reaserch* **79**, 2016, 366-372.
19. Lasse Fr olich, LarsWads o, Paul Sandberg, Using isothermal calorimetry to predict one day mortar strengths, *Cement and Concete Research* **88**, 2016, 108-113.
20. T. Ficker, A. Len, R. Chmel'ı, L. Lovicar, D. Marti i P. Nemeec, Fracture surfaces of porous materials, *EPL*, **80**, 2007, 16002.
21. http://www.wikiwand.com/hr/Kochova_krivulja, Pretra ivanje, 12.3.2019
22. https://www.encyclopediaofmath.org/index.php/Peano_curve, Pretra ivanje, 12.3.2019.
23. Yun Gao, Jin-yang Jiang i Kai Wu, Fractal Modeling of Pore Structure and Ionic Diffusivity for Cement Paste, Hindawi Publishing Corporation *Advances in Materials Science and Engineering* Volume 2016
24. Takayasu H., *Fractals in physical science*, Manchester University Press, Manchester and New York, 1990, 1-50.
25. Sadegh Ghourchian, Mateusz Wyrzykowski, Pietro Lura, A poromechanics model for plastic shrinkage of fresh cementitious materials, *Cement and Concrete Research* **109**, 2018, 120-132.
26. W. Lerch, Plastic shrinkage, ACI 52nd Annu. Conv., *Journal of the American Concrete Institute*, Philadelphia, 1957, 797–802.

27. ASTM C1579-13, Standard Test Method for Evaluating Plastic Shrinkage Cracking of Restrained Fiber Reinforced Concrete (Using a Steel Form Insert), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org
28. D.P. Bentz, E.J. Garboczi, Y. Lu, N. Martys, A.R. Sakulich, W.J. Weiss, Modeling of the influence of transverse cracking on chloride penetration into concrete, *Cem. Concr. Compos.* 38, 2013, 65–74.
29. F. Ghasemzadeh, M. Pour-Ghaz, Effect of damage on moisture transport in concrete, *J. Mater. Civ. Eng.* 27, 2014, 04014242.
30. T.C. Powers, Properties of Fresh Concrete, John Wiley and Sons, Inc, N. Y., 1968, 301.
31. S. Ghourchian, M. Wyrzykowski, P. Lura, A practical approach for reducing the risk of plastic shrinkage cracking of concrete, *RILEM Tech. Lett.* 2, 2017, 40–44.
32. K. Terzaghi, Theoretical Soil Mechanics, Chapman and Hali, Limited John Wiler And Sons, Inc, New York, 1944.
33. P. Lura, J. Couch, O.M. Jensen, J. Weiss, Early-age acoustic emission measurements in hydrating cement paste: evidence for cavitation during solidification due to selfdesiccation, *Cem. Concr. Res.* 39, 2009, 861–867.
34. M. Wyrzykowski, P. Lura, F. Pesavento, D. Gawin, Modeling of internal curing in maturing mortar, *Cement and Concrete Research* 41, 2011, 1349–1356.
35. Dragolici C.A., BalasoIU M., Ionascu L. i Nicu M., Studies of the radioactive waste confinement matrix using neutron scattering methods, *Journal of Physics: Conference Series* 746, 2016, 012045.
36. A. Hamraoui, T. Nylandert, Analytical approach for the Lucas-Washburn equation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 2002, 415-421.

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Gordana Martinko



Obrazovanje:

- **2017.-** studentica (2 godine) diplomskog studija kemije i inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- **2013.- 2017.** Preddiplomski studij kemije i inženjerstva materijala, Kemija i inženjerstvo materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- **2009.-2013.** Opća gimnazija, Srednja škola Pregrada

Sudjelovanje na skupovima:

- **28. i 1.3. 2019.** "1. studentski kongres o inženjerstvu materijala, E-skim", postersko priopćenje, Zagreb
- **23. veljače 2017.** „Primjena matematičkog modeliranja i numeričkih simulacija u kemijskoj procesnoj industriji“, Pliva, Zagreb, Hrvatska
- **09. ožujka 2018.** "RECOOP- Frigyes Koranyi Science Forum", Student Conference, "Hotel Gellert, Budimpešta, Mađarska , usmeno izlaganje
- **13. travnja 2018.** "RECOOP annuak Scientific Conference, Hotel International, Zagreb, Hrvatska

Objavljene publikacije (sažetak rada):

- **E-skim, 1. Studentski kongres o inženjerstvu materijala:** Polimerni biokompoziti na osnovi bakterijske nanoceluloze i polilaktidne kiseline za primjenu u biomedicini
- **RECOOP HST ASSOCIATION -"RECOOP- Frigyes Koranyi Science Forum"**, Student Conference ; Neural steam cell culture on bacterial nanocellulose and polylactid acid scaffolds

Radno iskustvo:

10.5 2019.- Piramida d.o.o (glass pharmaceutical packaging)- Kontrola kvalitete

Student servis:

A.O.R. kozmetika, West gate - aktivna prodaja

OMCO d.o.o, Hum na Sutli- komercijala

Phoenix farmacija- komisioniranje lijekova

Stručna praksa- Vetropack straža, tvornica stakla