



INŽENJERSTVO MINERALNIH VEZIVA

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

Vilko Mandić
Marko Rukavina
Zagreb, 2023.

Nastavni materijali dijelom su temeljeni na Skripti Inženjerstvo mineralnih veziva prof. dr. sc. Tomislava Matusinovića iz 2001. godine.

Posvećeno kolegi prof. dr. sc. Juraju Šipušiću, prerano preminulom u kolovozu 2023.

Građevni materijali obuhvaćaju sve materijale koji se koriste u građevinarstvu. Poznavanje raznolikih i mnogobrojnih građevnih materijala je ključno za njihovu uspješnu upotrebu u procesima projektiranja, gradnje i održavanja građevinskih objekata. Razumijevanje građevnih materijala uključuje poznavanje tehnoloških postupaka za njihovu proizvodnju i obradu, poznavanje kemijskog sastava, kao i razumijevanje njihovih svojstava prije, tijekom ugradnje i nakon ugradnje, te svih bitnih promjena koje se mogu pojaviti tijekom vremena na ugrađenom građevnom materijalu. Skripta "Inženjerstvo mineralnih veziva" izrađena je sukladno odobrenom izvedbenom programu kolegija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

I. CEMENTNA PASTA	1
VJEŽBA 1: Određivanje svojstava svježeg stanja Vicatovim aparatom	1
1. Zadatak	1
2. Uvod	1
2.1. Anorganska veziva	1
2.3. Vicatov aparata.....	2
3. Postupak	2
3.1. Priprema cementne paste standardne konzistencije.....	2
3.2. Određivanje standardne konzistencije	3
3.3. Određivanja početka vezivanja	3
II. CEMENTNI MORT	4
VJEŽBA 2A: Određivanje konzistencije morta potresnim stolićem.....	4
1. Zadatak	4
2. Uvod	4
3. Postupak	4
3.1. Priprema morta.....	4
3.2. Određivanje konzistencije	5
VJEŽBA 2B: Određivanje udjela pora u mortu	5
1. Zadatak	5
2. Uvod	5
3. Postupak	6
VJEŽBA 2C: Određivanje mehaničkih svojstava	6
1. Zadatak	6
2. Uvod	6
3. Postupak	8
III. STRUKTURNA ANALIZA	9
Vježba 3: Ispitivanje strukture mineralnih veziva.....	9
1. Zadatak	9
2. Uvod	9
2.1. Rendgenska difrakcijska analiza.....	10
2.2. Toplinske metode analize	10
3. Postupak	11
3.1. XRD.....	11
3.2. TG/DTA.....	11
IV. NUMERIČKO MODELIRANJE U INŽENJERSTVU MATERIJALA	12
Vježba 4: Parrot-Killoh model hidratacije cementa	12
1. Zadatak	12
2. Uvod	12
2.1. Proračun mineralnih faza po Bogue-u	12
2.2. Parrot-Killoh model hidratacije	12
3. Rezultat.....	13
LITERATURA	15

I. CEMENTNA PASTA

Svrha vježbe je upoznati se s, i razlikovati pojmove cement, cementa pasta, mort i beton. Upoznati se s pripremom cementne paste te s određivanjem svojstava svježeg stanja dobivene cementne paste.

VJEŽBA 1: Određivanje svojstava svježeg stanja Vicatovim aparatom

1. Zadatak

- Pripremiti cementnu pastu standardne konzistencije te izračunati vodocementni omjer.
- Odrediti početak vezivanja napraviti Vicatov graf ovisnosti prodora igle u cementnu pastu o ubodnom vremenu.
- Izmjeriti temperaturu cementne paste.

2. Uvod

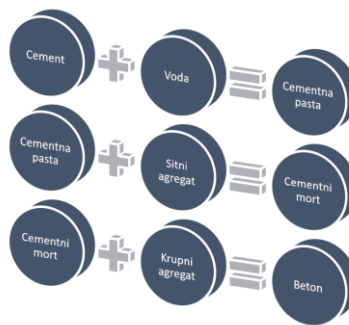
2.1. Anorganska veziva

Anorganska mineralna veziva su tvari koje pomiješane s vodom nakon nekog vremena daju manje ili više kvalitetne građevinske materijale – kvaliteta materijala ovisi o mineraloško-kemijskom sastavu. Izvorno su najčešće u praškastom obliku, a nakon miješanja s vodom nastaje plastična pasta, koja fizičkim i kemijskim procesima postepeno veže pa očvršćuje. Veziva se rijetko upotrebljavaju kao čista veziva bez agregata, jer bi takva upotreba istih bila skuplja te bi pokazivala niz nepovoljnih svojstava kao što su: skupljanje, manja postojanost volumena, nestabilnost. Odnos cementnih kompozita u ovisnosti o udjelu i vrsti agregata dana je na slici 1. S obzirom na mehanizam očvršćivanja anorganskih mineralnih veziva, možemo ih podijeliti na:

- nehidraulična (zračna) – očvršćuju na zraku i nisu otporna na djelovanje vode, npr. ilovača, vapno, gips i vodeno staklo.
- hidraulična – očvršćuju djelovanjem vode i otporna su na njezino djelovanje, npr. hidraulično vapno, portland cement i različite vrste cementa.

Glavne komponente većine veziva dijele se na:

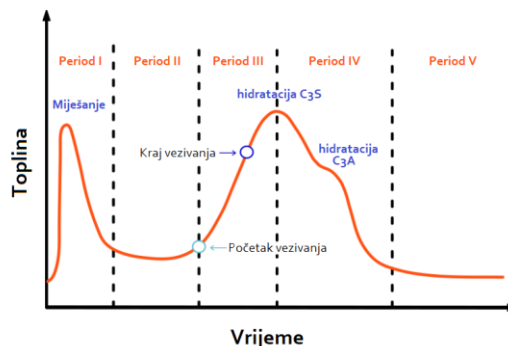
Veziva se upotrebljavaju za spajanje raznog građevinskog materijala (npr. kamen, opeka), pravljenje morta i/ili žbuke te za dobivanje betonskih elemenata.



Slika 1. Odnos cementnih kompozita u ovisnosti o udjelu i vrsti agregata.

2.2. Svojstva svježeg stanja

Svojstva svježeg stanja hidrauličnih veziva izrazito su važna jer imaju veliki utjecaj na brzinu izvođenja građevinskih radova, odabir opreme za rukovanje i ugradnju, kao i na konačna svojstva očvrsnulog materijala. Cementni sustavi (slika 1) moraju se moći lako miješati te trebaju ostati u fluidnom stanju za vrijeme transporta, ugradnje, zbijanja i završne obrade površine bez segregacije i izdvajanja vode. Spomenuti kriteriji posebice vrijede za beton koji je najkompleksniji i najkorišteniji cementni materijal. Vrijeme koje hidraulično, cementno, vezivo provede u svježem stanju odgovara periodu 1–3 hidratacije cementa, slika 2.



Slika 2. Ovisnost brzine oslobađanja topline (brzina kem. reakcije) o vremenu hidratacije cementne paste pri konstantnoj temperaturi (url: <https://maturix.com/knowledge-center/what-is-cement-hydration/>).

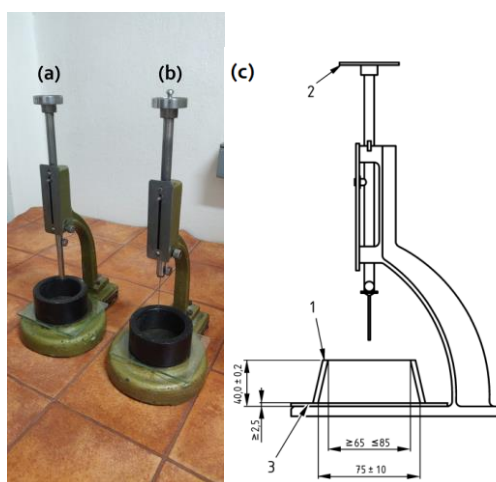
Konzistencija je uz pokretljivost (mobilnost) i mogućnost zbijanja (kompaktibilnost), mjera obradljivosti mješavina koja predstavlja svojstvo materijala kojim se ono odupire trajnom mijenjanju oblika.

S obzirom na to da je konzistencija definirana ovisnošću posmičnog napreznja o tečenju, mjerenje konzistencije iziskivalo bi komplicirane uređaje za ispitivanje i dugotrajna mjerenja pa se u praksi pribjegava empirijskim metodama. Drugi razlog za primjenu empirijskih metoda je i taj da se konzistencija mora ispitivati vrlo često i to u kratkom vremenu od izrade mješavine do njezine ugradnje.

Konzistencija ovisi o udjelu sastojaka i njihovim svojstvima. Vlažne mješavine su općenito obradljivije od suhih mješavina, ali mješavine iste konzistencije mogu se razlikovati u obradljivosti.

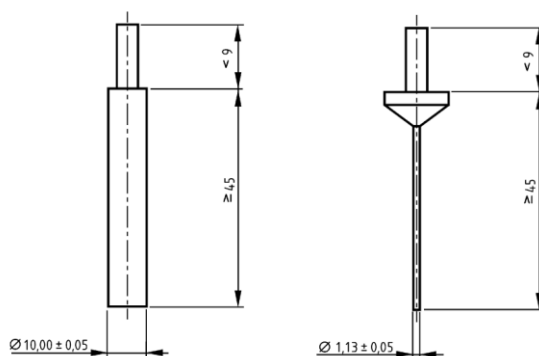
2.3. Vicatov aparata

Standardna konzistencija i vrijeme vezivanja pasti određuju se Vicatovim aparatom prikazanim na slici 3. Za ispitivanje standardne konzistencije koristi se cilindrični nastavak (valjak) promjera $(10,00 \pm 0,05)$ mm bez utega, dok se za ispitivanje vremena vezivanja koriste igla promjera $(1,13 \pm 0,05)$ mm i uteg, slika 4. Dužina oba nastavka, valjka i igle, mora biti ≥ 45 mm, dok ukupna masa pokretnog dijela (nastavak i dubinomjer) mora biti (300 ± 1) g.



Slika 3. Postavka Vicatovog aparata za: (a) određivanje standardne konzistencije, (b) određivanje početka vezivanja i (c) shematski prikaz Vicatovog aparata.

Vicatov kalup koji sadrži ispitnu smjesu (vapno ili cement) mora biti od tvrde gume, plastike ili mesinga. Mora biti cilindričnog ili po mogućnosti krnjeg konusnog oblika, dubine $(40,0 \pm 0,2)$ mm, mora imati unutarnji promjer (75 ± 10) mm te se mora osigurati da bude odgovarajuće krutosti. Bazna ploča (podloga) najčešće je ravno staklo jer mora biti izrađena od nepropusnog materijala otpornog na djelovanje ispitne smjese. Mogu se koristiti i kalupi od drugih metala pod uvjetom da su specificirane dubine i da je njihova uporaba kalibrirana prema navedenom kalupu. Temperaturu prostorije, aparata, cementa i vode treba ograničiti na (20 ± 2) °C.



Slika 4. Shematski prikaz nastavaka za Vicat: (a) valjak za određivanje konzistencije i (b) igla za određivanje početka vezivanja.

3. Postupak

3.1. Priprema cementne paste standardne konzistencije

Cementna pasta standardne konzistencije radi se s 400 g cementa i određenom količinom vode za koju se pretpostavlja da odgovara količini potrebnoj za dobivanje standardne konzistencije.

Cement i voda miješaju se 3 minute te se dobivena cementna pasta ugrađuje u konusni prsten/kalup koji stoji na staklenoj podlozi.

Gornja površina ugrađene paste poravna se s razinom kalupa pri čemu se pazi da nema potresanja tj. vibracija. Tijekom pripreme cementne paste, morta ili betona poželjno je indirektno pratiti razvoj topline hidratacije kroz mjerenje početne temperature uzorka. U tu svrhu potrebno je ubosti ubodni termometar (slika 5) u dobivenu cementnu pastu i zabilježiti temperaturu nakon 3 minute od početka reakcije/miješanja. Termometar po završetku mjerenja očistiti.



Slika 5. Ubodni termometar.

NAPOMENA: Pripremi cementne paste pristupa se tek nakon što se pravilno postavi Vicatov aparat za određivanje standardne konzistencije i/ili određivanja početka vezivanja jer mjerenje vremena (nulto vrijeme) u oba slučaja započinje od kontakta cementa i vode.

3.2. Određivanje standardne konzistencije

Na postelje Vicatovog aparata postavi se staklena ploča premazana tankim slojem petrolejskog ulja te se na staklenu podlogu postavi konusni prsten na način da je širi dio prstena baza, slika 3(c). Zatim se podesi pokretni dio Vicatovog aparata (valjak i dubinomjer) na način da se pričvršćena kazaljka za dubinomjer zaustavi točno na najdonjoj oznaci skale kada valjak nalegne na staklenu ploču – skala ima milimetarsku podjelu od 0 do 50 mm. Ukupna masa pokretnog dijela mora iznositi (300 ± 1) g te njegovo kretanje mora biti uistinu okomito bez značajnog trenja. Nakon namještanja pokretnog dijela Vicatovog aparata, dubinomjer se ponovno podigne u krajnji gornji položaj gdje se učvrsti.

Zatim se pripremi ispitni uzorak (cementna pasta) prema prethodno opisanom postupku u potpoglavlju 3.1 ove vježbe te se pristupa ispitivanju konzistencije.

Dubinomjer s valjkom nježno se spusti uz pridržavanje da bez pritiska nalegne na gornju površinu paste te se uglavi vijkom. Zatim se brzim otpuštanjem vijka pusti da dubinomjer s valjkom pod vlastitom težinom od (300 ± 1) g prodire kroz pastu. Otpuštanje vijka mora se dogoditi $4 \text{ min} \pm 10 \text{ s}$ nakon nultog vremena. Vrijednost sa skale potrebno je očitati nakon 30 s ili nakon prestanka prodiranja dubinomjera, ovisno o tome što je ranije. Smatra se da pasta ima standardnu konzistenciju ako se valjak zaustavi na (6 ± 2) mm iznad staklene ploče na kojoj leži prsten. Ukoliko očitana vrijednost nije u zadanom rasponu od (6 ± 2) mm utoliko je potrebno ponoviti mjerenje s novim sadržajem vode – novim vodocementnim omjerom. Određen sadržaj vode (v/c) za standardnu konzistenciju zabilježiti do najbližih 0,5%. Valjak Vicata potrebno je očistiti odmah nakon mjerenja.

3.3. Određivanja početka vezivanja

Nakon što se odredila standardna konzistencija, pristupa se ispitivanju vremena početka vezivanja. Na pomičnom djelu Vicatovog aparata zamjenjuje se valjak s iglom te se stavlja dodatni uteg. Ponovno se prolazi postupak podešavanja Vicatovog aparata spuštanjem igle na baznu ploču i podešava se kazaljka tako da očitava nulu na skali. Nakon podešavanja, pomični dio se podiže u položaj pripravnosti.

Pripremljena cementna pasta standardne konzistencije stavlja se u položaj za ispitivanje. Dubinomjer s iglom nježno se spusti, uz pridržavanje, tako da igla bez pritiska dodirne gornju površinu paste te se uglavi vijkom. Brzim otpuštanjem vijka pusti se da dubinomjer s iglom pod vlastitom težinom prodire kroz pastu. Vrijednost sa skale potrebno je očitati nakon 30 s ili nakon prestanka prodiranja dubinomjera, ovisno o tome što je ranije. Početak vezivanja smatra se proteklo vrijeme od trenutka dodavanja vode cementu (nulto vrijeme) do trenutka kada je izmjerena udaljenost između igle i bazne ploče (6 ± 3) mm. Vrijeme se zapisuje do najbližih 5 minuta. Zahtijevana (vremenska) točnost može se osigurati smanjenjem vremenskog intervala između mjerenja u blizini trenutka početka vezivanja i promatranjem da uzastopni rezultati ne fluktuiraju pretjerano.

Do određivanja početka vezivanja, mjerenja ponavljati na istom uzorku na prikladno raspoređenim mjestima, i u prikladno raspoređenim vremenskim intervalima, npr. u intervalima od 10 min. Udaljenost mjernog (ubodnog) mjesta ne smije biti manja od 10 mm od ruba kalupa ili jedno od drugog. Između ispitivanja, uzorak držati u prostoriji ili komori za vlažnost. Vicatovu iglu potrebno je očistiti odmah nakon svakog uboda.

Napomena: Dio cementne paste sačuvati za daljnju strukturnu analizu – vježba 3!

II. CEMENTNI MORT

Svrha vježbe je zamiješati mješavinu morta na kojoj će ispitati svojstva svježeg stanja morta. Nakon provedenog ispitivanja, mort treba ugraditi u standardni čelični prizma kalup za ispitivanje čvrstoća te ispitati čvrstoću uzorka nakon 28 dana.

VJEŽBA 2A: Određivanje konzistencije morta potresnim stolićem

1. Zadatak

- Pripremiti mješavinu morta zadanog v/c omjera i omjera cement/pijesak.
- Odrediti konzistenciju morta.
- Izmjeriti temperaturu morta.

2. Uvod

U prethodnoj vježbi upoznali smo se sa svojstvima svježeg stanja. Vicatovim aparatom mogu se odrediti konzistencija te početak i kraj vezivanja cementne paste i morta. Konzistencija ovisi o udjelu sastojaka i njihovim svojstvima. Vlažne mješavine su općenito obradljivije od suhih mješavina, ali mješavine iste konzistencije mogu se razlikovati u obradljivosti. Podjela mortova prema konzistenciji dana je u tablici 1.

Tablica 1. Konzistencija morta.

Kategorija	Konzistencija / mm
Kruta	< 140
Plastična	140 – 200
Tekuća	> 200

Plastična konzistencija je zadovoljavajuća, a dodavanjem superplastifikatora može se povećati vrijednost konzistencije kada se želi smanjiti količina vode.

Konzistencija morta odredit će se pomoću potresnog stolića, slika 6. Potresni stol ima ploču položenu na ekscentar tako da se pri okretanju ručke ploča podiže za 10 mm i zatim slobodno pada.



Slika 6. Potresni stol za ispitivanje konzistencije.

3. Postupak

3.1. Priprema morta

Za pripremu mješavine koristiti (450 ± 2) g cementa, vodocementni omjer postaviti na 0,50 (odvaga vode ± 1 g), a maseni omjer cement/pijesak na 1:3 (odvaga pijeska ± 1 g).

Postupak miješanja:

1. Staviti vodu i cement u zdjelu miksera (slika 7) pri tome paziti da se izbjegne gubitak vode ili cementa. Postupak potrebno završiti unutar 10 sekundi.
2. Što je prije moguće pokrenuti mikser pri nižoj brzini okretaja, brzina I, te započeti mjerenje vremena miješanja. Nakon 30 s miješanja, postepeno početi dodavati pijesak kroz narednih (dodatnih) 30 s miješanja.
3. Po završetku koraka (2) prebaciti na višu brzinu miješanja, brzinu II, i miješati narednih 30 s.

4. Zaustaviti mikser na narednih 90 s, i u prvih 30 sekundi skinuti zalijepljeni mort s rubova posude i staviti ga u sredinu.
5. Miješati na većoj brzini narednih 60 s.
6. Zaustaviti miješanje i pristupiti daljnjim ispitivanjima morta u svježem stanju i/ili ugradnji istog u kalupe.



Slika 7. Mikser za pripremu morta zapremnine 5 L.

Kao i u vježbi 1, poželjno je indirektno pratiti razvoj toplote hidratacije kroz mjerenje početne temperature uzorka. U tu svrhu potrebno je ubosti ubodni termometar (slika 5) u dobiveni mort i zabilježiti temperaturu po završetku miješanja. Termometar po završetku mjerenja očistiti.

3.2. Određivanje konzistencije

Pripremljeni ispitna mješavina (cementni mort) mora se ugraditi u kalup potresnog stolića unutar 1 minute nakon prestanka miješanja morta na sljedeći način:

Prije ispitivanja mort se još i ručno promiješa 5 – 10 sekundi. Mort se puni u dva sloja (svaki sloj cca. ½ zapremnine), a svaki se zbijе 10 puta radi bolje ugradnje morta u kalup. Prvo se ukloni gornji dio kalupa koji služi za punjenje te se poravna razina morta s razinom kalupa. Po završetku punjenja mješavine u kalup, nakon 15 s pažljivo ukloniti krnji stožac te započeti okretati ručku potresnog stolića. Okretanjem ručke ploča stola se podiže i pada, a radnju ponoviti 15 puta (1 okretaj/sekunda). Mjeri se i zapisuje se promjer rasprostiranja morta u dva okomita smjera i izražava se u milimetrima, mm. Srednja vrijednost od dva mjerenja smatra se konzistencijom morta.

VJEŽBA 2B: Određivanje udjela pora u mortu

1. Zadatak

- Odrediti udio (zračnih) pora u mješavini morta.
- Izmjeriti temperaturu morta.

2. Uvod

Ukupni volumen ispunjen zrakom u svježoj mješavini morta ili betona može se izmjeriti pomoću porometra, slika 7. Uređaj se zasniva na Boyle-Mariottevu zakonu idealnog plina, a određuje udio pora za mortove sa sadržajem zraka ispod 20%. U mješavini koja se ispituje pretpostavlja se da su tekuća i kruta faza nestlačive pri primijenjenim tlakovima ($p \cdot V = \text{konst.}$).

Postupak ispitivanja započinje tako da se u posudi poznatog volumena stavi mješavina i zatim poklopi te se prostor između uzorka i poklopca popuni vodom. U poklopcu je tlačna komora poznatog volumena, V_1 u kojoj se pomoću pumpe može postići tlak, p_1 . Otvaranjem ventila tlak se raspodijeli na zrak u porama uzorka, V_2 pa se na manometru očita prosječni tlak zraka u porama uzorka, p_2 i tlačnoj komori koji ima volumen, V_2 prema izrazu (jednadžbe 1–4):

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

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

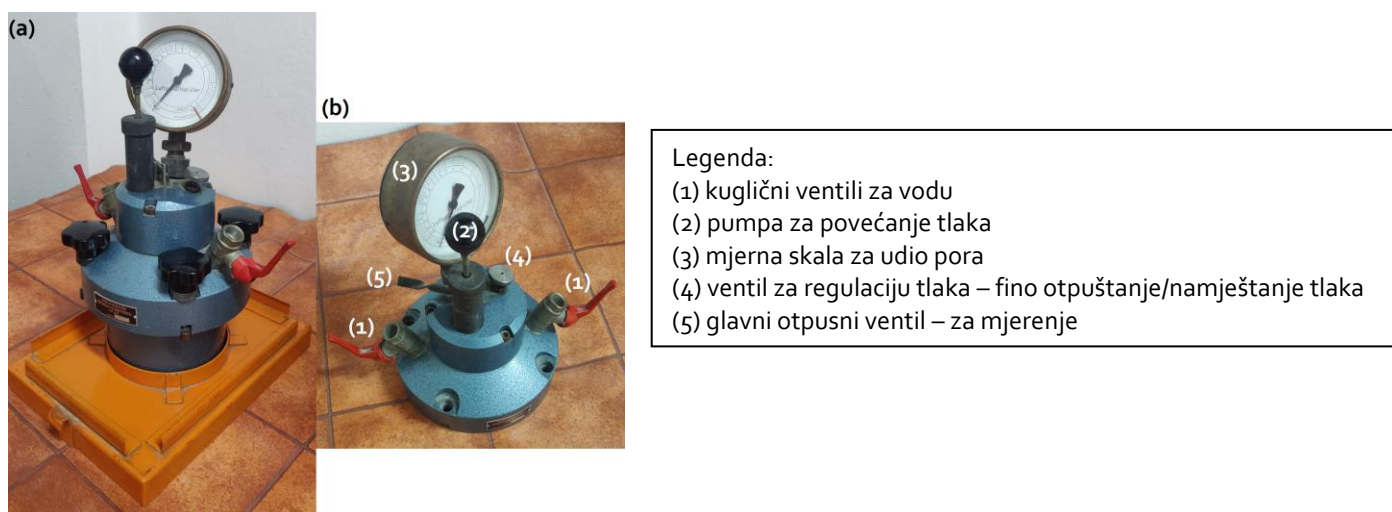
$$V_z = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_1}{p_2} = \frac{V_1 (p_1 - p_2)}{p_2} \quad (3)$$

$$p_z = \frac{V_z}{V_p} 100 \quad (4)$$

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

Skala manometra na porometru obično je tako podijeljena da se mogu odmah očitati volumeni pora ispunjenih zrakom.

Napomena: za potrebe vježbe korekcijski faktor za agregat se zanemaruje.



Slika 7. Porometar: (a) cijela uređaj i (b) poklopac s dijelovima.

3. Postupak

Postupak ispitivanja započinje tako da se ispitnom mješavinom napuni posuda poznatog volumena, ravnina mješavine poravna se i zagladi s ravninom posude, i zatim se poklopi poklopcem porometra. Prostor između uzorka i poklopca popuni se vodom kroz otvorene bočne kuglaste ventile (crveni otvarači na slici 7(b)). Vodu ulijevati kroz jedan ventil, dok oba ventila nisu u potpunosti ispunjena vodom. Tijekom punjenja vodom porometar naginjati u stranu i/ili tresti kako bi se osiguralo da sav početno zarobljeni zrak izađe van. Kuglične ventile ostaviti otvorene te pumpati zrak do početnog tlaka (*IP* vrijednost) koji je u ovom slučaju 3%. Lagano lupkati po skali kako bi se stabilizirala igla. Nakon stabilizacije igle, zatvoriti oba kuglična ventila. Pritisnuti i cijelo vrijeme držati otvorenim otpusni ventil. Odmah po pritiskanju otpusnog ventila potrebno je napraviti minimalno dva udarca gumenim čekićem na minimalno dvije različite strane posude porometra. Lagano lupkati po mjerne skali porometra dok se igla ne stabilizira. Nakon stabilizacije igle zatvoriti otpusni ventil i očitati vrijednost. Ako je vrijednost ispod 8,0%, očitane vrijednost zapisati na najbližu 0,1 vrijednost. Ako je vrijednost iznad 8,0%, očitane vrijednost zapisati na najbližu 0,5 vrijednost.

VJEŽBA 2C: Određivanje mehaničkih svojstava

Cilj vježbe je upoznati studente s pravilnim postupkom ugradnje morta u standardni trodijelni čelični prizma kalup te s interpretacijom uspješnosti ugradnje istog s obzirom na vrstu loma uzorka prilikom određivanja tlačne čvrstoće.

1. Zadatak

- Pripremljeni mort ugraditi u standardni trodijelni čelični prizma kalup dimenzija (40x40x160) mm³.
- Ispitati mehanička svojstva mješavine nakon 28 dana.

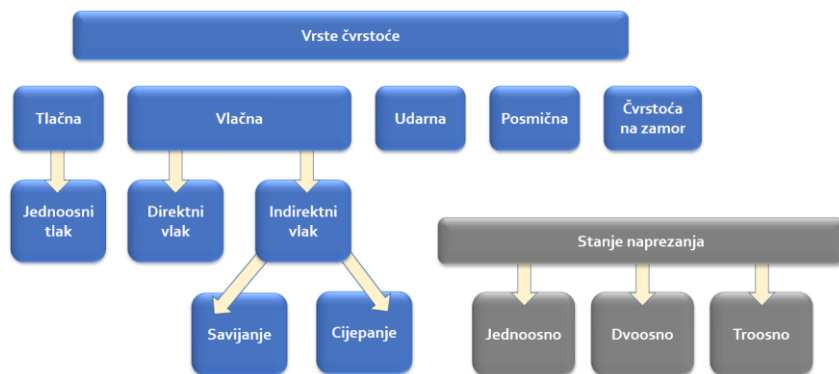
2. Uvod

Betonske konstrukcije postaju sve složenije pa važnost izrade kvalitetnih betonskih konstrukcija nikada kao danas nije bila od veće važnosti; zbog čega se pred stručnjake koji se bave građevinskim materijalima postavljaju veliki zahtjevi. Osnovni inženjerski parametar vezan uz kvalitetu građevinskog materijala su mehanička svojstva tj. čvrstoća materijala, slika 8. Stoga se upravo mehaničkim svojstvima pridaje najveća pažnja prilikom ocjene kvalitete materijala.

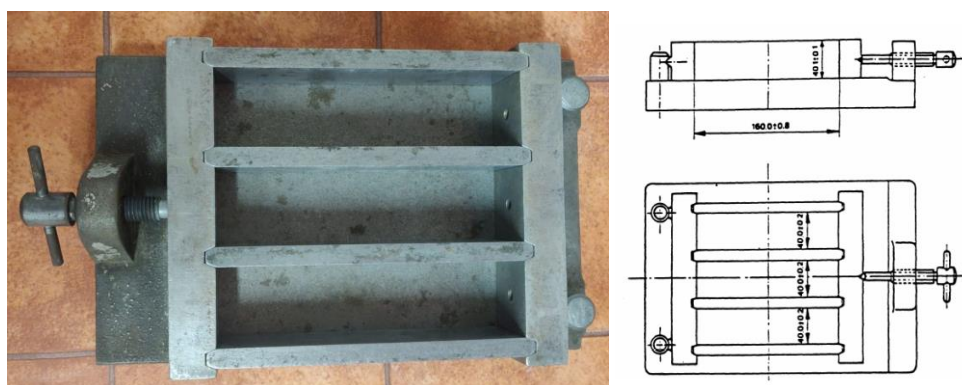
Čvrstoća je mehaničko svojstvo materijala koje naznačuje njegovu sposobnost da se odupre djelovanjima. Čvrstoća materijala određuje se na temelju maksimalnog opterećenja prilikom kojeg dolazi do razaranja materijala. Razaranje odnosno slom materijala nastaje kada dolazi do jasnog prekida kontinuiranosti materijala tj. formiraju se najmanje dva zasebna tijela. Stoga, može se kazati kako je čvrstoća zapravo mjera otpornosti materijala na slom. Samo opterećenje na materijal može biti statičko ili dinamičko, a ovisno o vrsti i prirodi opterećenja, nastaju različita stanja naprezanja (slika 8) i posljedično različiti oblici sloma i oštećenja, slika 11–12.

Savojna (indirektna vlačna) i tlačna čvrstoća simultano se ispituju na standardnim mortnim prizmama dimenzija (40x40x160) mm³. Prvo se ispituje savojna čvrstoća na 3 prizma uzorka, a zatim se na dobivenih 6 polovina prizmi ispituje tlačna čvrstoća na

nominalnoj tlačnoj površini (40x40) mm². Mort za prizme pripremi se prema postupku opisanom u Vježbi 2 te se ugradi u trodijelni čelični kalup, slika 9.



Slika 8. Vrste čvrstoća i stanja naprezanja u betonima.



Slika 9. Standardni trodijelni čelični kalup za izradu mortnih prizmi.

Tlačna čvrstoća omjer je maksimalne sile i nominalne ploštine poprečnog presjeka uzorka, jednadžba 5.

$$f_c = \frac{P}{A} \tag{5}$$

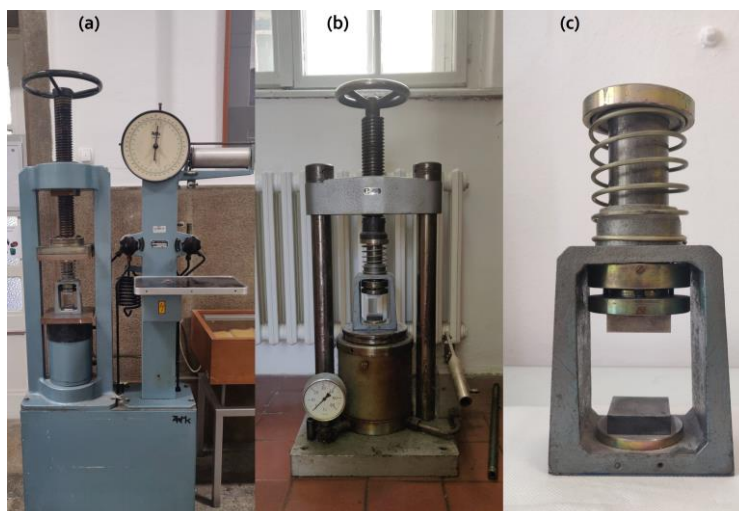
gdje je:

f_c – tlačna čvrstoća, N mm⁻² (MPa)

P – maksimalna sila do sloma, N

A – nominalna ploština poprečnog presjeka uzorka, mm²

Na slici 10 prikazane su različite varijacije hidraulične preše i nastavak za ispitivanje tlačne čvrstoće nominalne ploštine (40x40) mm².

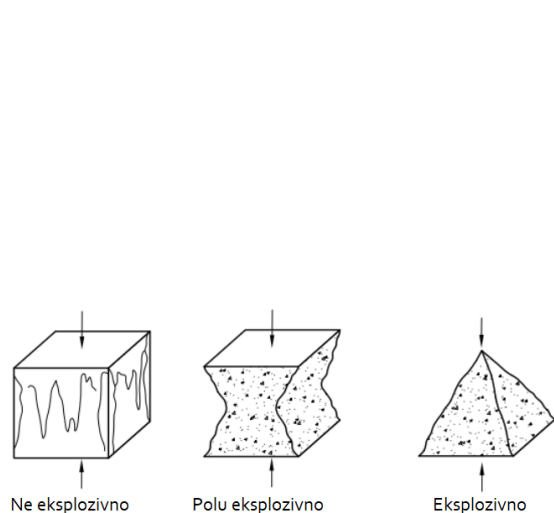


Slika 10. (a) i (b) različite izvedbe hidraulične preše i (c) nastavak za ispitivanje tlačne čvrstoće nominalne ploštine (40x40) mm².

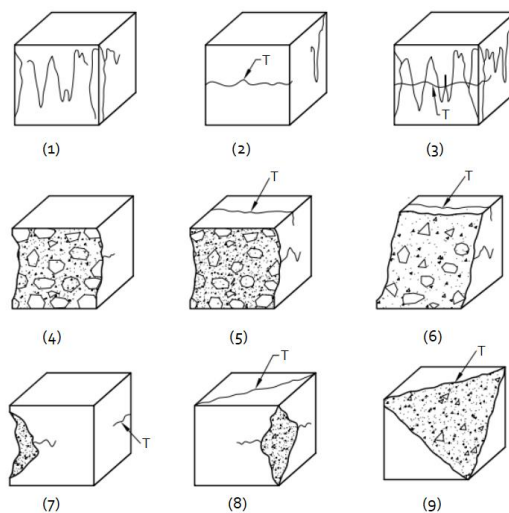
Na mehanička svojstva betonskih elemenata utječe veliki broj čimbenika od kojih su najvažniji:

- kvaliteta cementa
- kvaliteta i granulometrijski sastav agregata
- vodocementni omjer
- sastav mješavine
- primjena dodataka (aditiva)
- **način pripreme i ugradnje mješavine**
- njega

Ovisno o načinu (kvaliteti) ugradnje, postoje različite vrste lomova uzoraka uslijed primijenjene sile. Ovisno o vrsti loma, postoje zadovoljavajući (slika 11) i nezadovoljavajući (slika 12) lomovi.



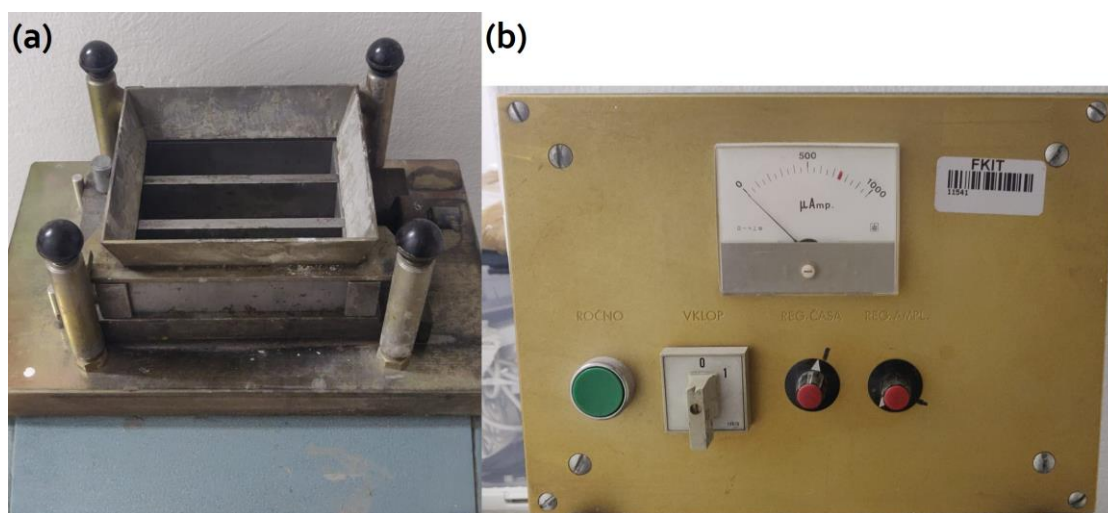
Slika 11. Zadovoljavajuće vrste loma.



Slika 12. Nezadovoljavajuće vrste loma.

3. Postupak

Mort pripremiti prema postupku opisanom u *Vježbi 2*, dok je kalup potrebno očistiti i lagano nauljiti s uljem za oplata. Kalup se puni s mortom u 2 sloja (svaki sloj cca. $\frac{1}{2}$ zapremnine), a svaki sloj se vibrira (zbija) pomoću vibracijskog stola, slika 12, u trajanju od 5–10 s radi bolje ugradnje morta u kalup i rješavanja zarobljenog zraka. Površina morta izravna s ravninom kalupa te se pokrije s plastičnom folijom kako bi se izbjegao gubitak vode. Prizma uzorci se otkalupe nakon 24 h, ili kasnije u slučaju da nisu postignuli zadovoljavajuću čvrstoću, te se nastave njegovati u plastičnim folijama ili bilo kojem drugom prikladnom obliku.



Slika 12. Vibracijski stol: (a) postolja s kalupom i (b) regulator frekvencije.

III. STRUKTURNA ANALIZA

Svrha vježbe je upoznati se s metodama analize mikrostrukture cementa i očvrslulih cementnih pasti.

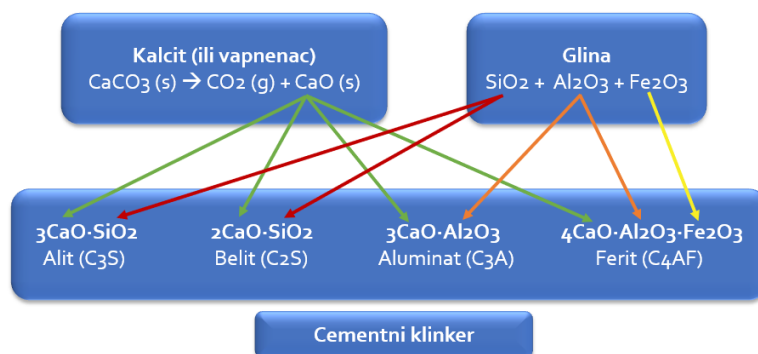
Vježba 3: Ispitivanje strukture mineralnih veziva

1. Zadatak

- Odrediti mineraloški sastav cementne paste primjenom XRD metode
- Primjenom toplinskih metoda (TG/DTA) napraviti kvalitativno-kvantitativnu analizu cementne paste

2. Uvod

Portland cement predstavlja heterogeno hidraulično vezivo sastavljeno od 4 glavne komponente (alit, belit, aluminat i ferit). Kod proizvodnje cementa razlikuje se proizvodnja prirodnog i umjetnog cementa. Prirodni cement proizvodi se tamo gdje se raspoložuje laporom – prirodnom smjesom kalcita i gline. Umjetni cement proizvodi tamo gdje nema prirodnog lapora, već se kao sirovine upotrebljavaju vapnenac i glina u određenim količinskim omjerima, slika 13.

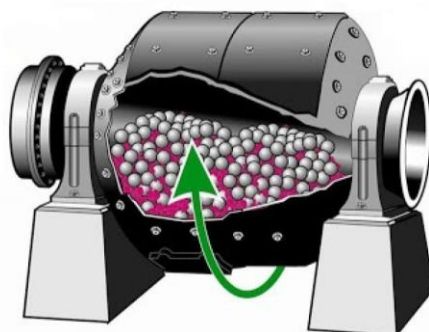


Slika 13. Dobivanje portland-cementnog klinkera.

faze klinkera obično se prikazuju bruto formulama kao oksidni spojevi i ako oni to nisu. Spomenute mineralne faze su osnovni nositelji fizikalno-kemijskih te vezivnih svojstava konačnog proizvoda, a prikazuju se kao:

- Trikalcij-silikat, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, odnosno C_3S ili alit
- Dikalcij-silikat, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, odnosno C_2S ili belit
- Trikalcij-aluminat, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, odnosno C_3A ili aluminat
- Tetrakalcij-aluminat-ferit, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, odnosno C_4AF ili ferit

Polazna operacija u proizvodnji portland-cementnog klinkera je priprema pravilno odabrane smjese polaznih sirovina. To su obično vapnenac i glina u omjeru 3:1, čijim se zagrijavanjem na visokoj temperaturi dobiva klinker željenog sastava. Pri tome dolazi do sinteriranja polaznog rasutog materijala i njegovog djelomičnog topljenja. Portland cementni klinker su čvrste čestice loptastog oblika čijim se daljnjim mljevenjem (najčešće u kugličnom mlinu, slika 14) dobiva portland cement.



Slika 14. Kuglični mlin. (url: <https://energosteel.com/en/the-mode-of-ball-mill-operation/>).

Razumijevanje mikrostrukture cementa i njegovih produkata hidratacije najvažniji je i najzahtjevniji korak ka postizanju betona zadovoljavajućih svojstava za određenu primjenu. Najčešće korištene metode u analizi mikrostrukture cementa i betona, s kemijsko-mineraloškog aspekta su:

- Rendgenska difrakcijska analiza na prašku (PXRD).
- Toplinske metode: termogravimetrija (TG) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).
- Mikroskopske metoda: pretražni elektronski mikroskop (SEM) s energetsko-disperzijskom rendgenskom spektroskopijom (EDS).

2.1. Rendgenska difrakcijska analiza

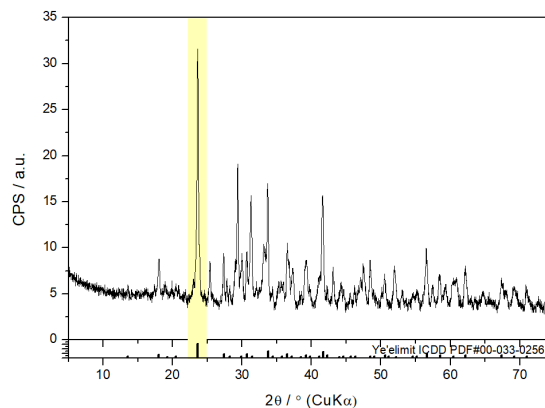
Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) koristi se za analizu kristalnih uzoraka te spada u univerzalniju i savršeniju metodu ispitivanja sastava materijala u odnosu na druge postojeće metode ispitivanja. Uzorci za rendgensku difrakcijsku analizu najčešće su praškasti polikristalini uzorci, koji se sastoje od mnoštva sitnih kristalića bez posebne međusobne orijentacije. Svaki difraktogram pripada jednoj vrsti tvari kao i otisak prsta osobi. Stoga ako su dva difraktograma identična znači da su i oba uzorka identična. To je i temelj kvalitativne rendgenske analize, tj. identifikacije nepoznatih kristalnih uzoraka. Pomoću XRD analize moguće je izvesti kako kvalitativnu tako i kvantitativnu mineralošku analizu složenih materijala, zatim određivanje vrste kristalne rešetke pojedinih faza, orijentaciju i veličinu kristala.

Kada monokromatska rendgenska zraka padne na niz paralelnih, ekvidistantnih, kristalografskih ploha, ona bude odbijena tako da upadni kut bude jednak odbijenom. Do interferencije zraka odbijenih od ravnina će doći onda kada je razlika u putu poslije odbijanja bilo koje zrake jednaka cjelobrojnom višekratniku valne duljine ($n\lambda$). Razlika u putu zrake koja se odbija o dvije susjedne ekvidistantne plohe je $2d \cdot \sin(\theta)$.

Do interferencije snopa zraka će doći ako je zadovoljena Braggova jednadžba, jednadžba 6:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (6)$$

Kristal svakog kemijskog spoja daje karakterističan difraktogram s određenim vrijednostima međuplošnih razmaka (d) i određenim intenzitetom odbijenih zraka. Difraktogram kalcij-sulfoaluminatnog cementa (CSA) dan je na slici 15.



Slika 15. Difraktogram CSA cementa s pojednostavljenom mineraloškom analizom. Istaknuta je samo glavna komponenta, mineral ye'elimit.

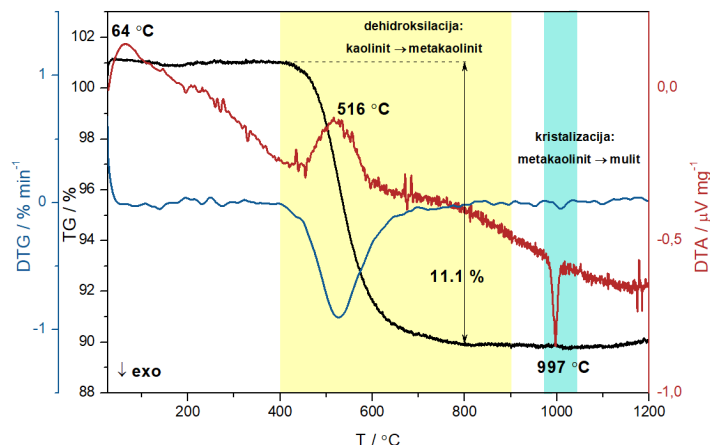
2.2. Toplinske metode analize

Metode kojima se određuju fizikalna i kemijska svojstva cementa u ovisnosti o temperaturi nazivaju se toplinskim metodama analize. S obzirom na način rada dijele se na:

- Izotermne – uzorak izložen stalnoj temperaturi i prate se promjene u vremenu.
- Neizotermne – uzorak se zagrijava ili hladi određenom brzinom do konačne temperature te se prate promjene.

Ono što je bitno istaknuti je to da toplinske metode nisu dovoljne za nedvosmisleno identifikaciju uzoraka. Stoga uglavnom služe kao dopunske metode (XRD metodi) za detaljnije karakteriziranje uzoraka. Ipak, prednosti toplinskih metoda je u njihovoj prikladnosti za određivanje tališta, staklastog prijelaza, toplinskog kapaciteta, toplinske postojanosti materijala, njegove reaktivnosti, faznih dijagrama itd.

Termogravimetrijska (TG) analiza mjeri promjenu mase uzorka (npr. gubitak mase raspadom uzorka, porast oksidacijom, itd.), dok diferencijalna toplinska analiza (DTA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) metoda mogu određivati fizikalne i kemijske promjene uzorka, tj. fazni prijelazi ili reakcije pri kojima dolazi do promjene entalpije. DTA i DSC su slične metode. Obje su komparativne, tj. uspoređuju ispitivani uzorak s inertnim referentnim uzorkom. Referentni uzorak ne smije prolaziti kroz fazne promjene (staklište, talište, kemijske reakcija) u mjernom temperaturnom području. Stoga se najčešće odabire korund (Al_2O_3) koji je postojan do 1500 °C. U kombinaciji s TG metodom omogućavaju i kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka odnosno TG/DTA i TG/DSC pružaju informaciju o toplinskoj postojanosti i sastavu uzorka. Primjer krivulja toplinske analize prikazan je na slici 16.



Slika 16. Toplinska analiza kaolinita.

3. Postupak

3.1. XRD

Uzorak cementa se prvo osuši u sušionik na 105–110 °C. Nakon toga se dio uzorka nanese na prethodno očišćeni nosač uzorka za PXRD analizu, pazeći pritom da je površina uzorka potpuno ravna, jer neravnine mogu izazvati pogreške odnosno pomake intenziteta u analizi. Površina nosača uzorka čisti se etanolom. Nosač s uzorkom se umeće u posebno određeno mjesto u difraktometru, pomoću računala namještaju se parametri snimanja te se pokreće mjerenje rendgenskom difrakcijom.

Uobičajeni parametri snimanja za uređaj Shimadzu XRD 6000 s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem su područje snimanja od 2 do 80 ° 2θ s brzinom snimanja 2,0000 °/min odnosno s korakom od 0,0200 ° i vremenom zadržavanja 0,60 s.

3.2. TG/DTA

Uzorak cementa nije potrebno sušiti prije analize. Za toplinsku analizu, između 10 i 50 mg uzorka stavi se u korundni lončić koji ide u postolje termovage DTA/TGA analizatora Netzsch STA-409. Diferencijalna toplinska analiza i termogravimetrijska analiza rade se istodobno primjenom spomenutog uređaja, a mjerenje se pokreće nakon što se učita bazna krivulja te podese potrebni parametri:

- masa referentnog uzorka (prazan korundni lončić)
- masa uzorka (cement) + masa korundnog lončića
- brzina zagrijavanja, 10 °C min⁻¹
- početna temperatura, 30 °C
- konačna temperatura, 1200 °C
- brzina strujanja atmosferskog plina (O₂), 30 mL min⁻¹
- brzina strujanja zaštitnog plina (N₂), 150 mL min⁻¹

IV. NUMERIČKO MODELIRANJE U INŽENJERSTVU MATERIJALA

Svrha vježbe je upoznati se s numeričkim pristupom u predviđanju strukture i svojstva materijala.

Vježba 4: Parrot-Killoh model hidratacije cementa

1. Zadatak

- Iz oksidnog sastava cementa procijeniti mineralni sastav.
- Procijeniti ukupni stupanj hidratacije te stupanj hidratacije pojedinih minerala (nakon 28 dana) primjenom prilagođenog Parrot-Killoh modela hidratacije prema Lothenbach i sur.
- Procijeniti ukupnu nehidratiziranu masu klinkera te nehidratiziranu masu pojedinih klinker-minerala (nakon 28 dana) primjenom prilagođenog Parrot-Killoh modela hidratacije prema Lothenbach i sur.

2. Uvod

2.1. Proračun mineralnih faza po Bogue-u

Potencijalni sadržaj glavnih mineralnih faza tj. klinker-minerala u cementnom klinkeru odnosno u dobivenom cementu može se izračunati na osnovu kemijskog sastava korištenjem Bogueovih formula koje su izvedene uz određene pretpostavke. Pretpostavlja se da osnovni oksidi reagiraju pod ravnotežnim uvjetima:

1. Ako je omjer $Al_2O_3/Fe_2O_3 \geq 0,64$:
 - kompletan udio željeza kao Fe_2O_3 u klinkeru stvara aluminat-feritnu fazu sastava C_4AF
 - $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + 4CaO \rightarrow C_4AF$
 - aluminij kao Al_2O_3 koji nije utrošen za formiranje i stvaranje aluminat-feritne faze, C_4AF , stvara aluminatnu fazu tj. C_3A
 - $Al_2O_3 + 3CaO \rightarrow C_3A$
 - CaO preostao nakon vezanja u C_4AF i C_3A reagira sa SiO_2 . Prvo se stvara C_2S , a višak CaO reagira sa C_2S i stvara C_3S .
 - $2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$
 - $C_2O + CaO \rightarrow C_3S$
 - Ukoliko preostane CaO i poslije konverzije cjelokupne količine C_2S u C_3S , on ostaje kao slobodan CaO.
2. Ako je omjer $Al_2O_3/Fe_2O_3 < 0,64$:
 - Tada se pretpostavlja da su u klinkeru prisutni C_4AF , C_2F , C_3S i C_2S .

Sam proračun za potencijalne faznog sastava klinkera može se osmisлити i koncipirati tako da se za svaki glavni kemijski sastojak, tj. oksid, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 , definira stehiometrijska ovisnost prikazana u matricnoj jednadžbi 7.

$$\begin{bmatrix} C_3S \\ C_2S \\ C_3A \\ C_4AF \\ C_5S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4,070 & -7,6000 & -6,7180 & -1,4305 & -2,8506 \\ -3,0750 & 8,6080 & 5,0730 & 1,0710 & 2,1540 \\ 0,0000 & 0,0000 & 2,6497 & -1,6917 & 0,0000 \\ 0,0000 & 0,0000 & 0,0000 & 3,0432 & 0,0000 \\ 0,000 & 0,0000 & 0,0000 & 0,0000 & 1,7004 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} CaO \\ SiO_2 \\ Al_2O_3 \\ Fe_2O_3 \\ SO_3 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Rješenja matricne jednadžbe zaokružuju se na cijele brojeve bez decimalnih mjesta. Također, valja napomenuti kako u ovom slučaju dana jednadžbe vrijede za slučaj kad je omjer $Al_2O_3/Fe_2O_3 \geq 0,64$.

2.2. Parrot-Killoh model hidratacije

Parrot i Killoh su 1984. godine predložili empirijski model hidratacije cementa. Spomenuti model korišten je za predviđanje stupnja hidratacije svakog minerala cementnog klinkera u ovisnosti o vremenu. Oni su izveli skup empirijskih jednadžbi kako bi opisali brzinu hidratacije, $R(t)^m$ pojedinog minerala klinkera m u trenutku t (Elakneswarn et al., 2018; Lothenbach et al., 2008):

$$1. \text{ Nukleacija i rast} \quad R(t)^m = \frac{K_1}{N_1} [1 - \alpha(t)] [-\ln(1 - \alpha(t))]^{1-N_1} \quad (8)$$

$$2. \text{ Difuzija} \quad R(t)^m = \frac{K_2 [1 - \alpha(t)]^{2/3}}{1 - [1 - \alpha(t)]^{1/3}} \quad (9)$$

$$3. \text{ Hidratacija ljuske} \quad R(t)^m = K_3 [1 - \alpha(t)]^{N_3} \quad (10)$$

gdje je $m - C_3S, C_2S, C_3A$ ili C_4AF .

Stupanj hidratacije α^m u danom trenutku t izražava se kao:

$$\alpha(t)^m = \alpha(t-1)^m + \Delta t \cdot \min R(t)^m \cdot \beta_{v/c} \cdot \lambda_{RH} \cdot \frac{SA}{SA_0} e^{\frac{E_a^m}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (11)$$

gdje je:

$\min R(t)^m$ najmanja vrijednost u danom trenutku t između dobivenih vrijednosti brzina; nukleacije i rasta, difuzije i stvaranja hidratizirane ljske (jednadžbe 8-10). Najmanja brzina smatra se kontrolirajućom brzinom hidratacije cementa.

H^m – kritični stupanj minerala

v/c – vodocementni omjer

SA – specifična površina klinkera prema Blaine-u, $m^2 kg^{-1}$

SA_0 – referentna specifična površina po Blaine-u, $385 m^2 kg^{-1}$

E_a^m – Energija aktivacije pojedinog minerala klinkera, $J mol^{-1}$

R – opća plinska konstanta, $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$

T – temperatura, K

T_0 – referentna temperatura, $293,15 K (20 ^\circ C)$

$\alpha(t-1)^m$ – stupanj hidratacije za prethodni vremenski trenutak (korak), h ili dan

$$\text{Ako je } \alpha(t)^m > H^m \cdot w/c \text{ onda } \beta_{v/c} = \{1 + 3,333[H^m \cdot v/c - \alpha(t-1)]\} \quad (12)$$

$$\text{Inače } \beta_{v/c} = 1 \quad (13)$$

$$\lambda_{RH} = \left(\frac{RH-0,55}{0,45}\right)^4 \quad (14)$$

gdje je RH – relativna vlažnost zraka (*engl.* relative humidity). $RH = 1$ ako se njegovanje vrši u hermetički zatvorenom kalupu.

Ukupan stupanj hidratacije α_{TOT} u odnosu na ukupan sadržaj klinkera u trenutku t :

$$\alpha(t)_{TOT} = \frac{\sum wt(m)\alpha(t)^m}{masa(OPC)} \quad (15)$$

gdje je:

$wt(m)$ – maseni udio pojedine mineralne faze m

$\alpha(t)^m$ – stupanj hidratacije pojedine mineralne m faze u trenutku t

$masa(OPC)$ – masa običnog portland cementa, g

Za izračun brzina hidratacije prema Parrot-Killoh modelu (jednadžbe 8-10) koriste se empirijski postavljeni parametri $K_1, N_1, K_2, K_3, N_3, H$ i prividna E_a čije su originalne vrijednosti adaptirali Lothenbach et al. (2008). Vrijednosti spomenutih empirijskih parametara prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti parametara [10] za prilagođeni Parrot-Killoh modela hidratacije cementa prema Lothenbach i sur.[8-10]

Parametar	Mineral			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
K₁	1,5	0,5	1	0,37
N₁	0,7	1	0,85	0,7
K₂	0,05	0,006	0,04	0,015
K₃	1,1	0,2	1	0,4
N₃	3,3	5	3,2	3,7
H	1,8	1,35	1,60	1,45
E_a / J mol⁻¹	41 570	20 785	54 040	34 087

3. Rezultat

Karakteristike Portland cementa CEM I 42,5 R proizvođača CEMEX Hrvatska korištenog u radu Varešković (2016) uzete su za potrebe modeliranja stupnja hidratacije. Karakteristike cementa prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Karakteristike cementa CEM I 42,5 R proizvođača CEMEX iz rada Varešković (2016).

Komponenta	Maseni udio / %	Fizikalno svojstvo	
SiO ₂	22,85	Blaine / cm ² g ⁻¹	3300
Al ₂ O ₃	4,81	v/c	0,5
Fe ₂ O ₃	2,79	T / °C	20
CaO	65,23	Prosječne čvrstoće na savijanje, MPa	
MgO	1,61	Nakon 3 dana	6,52
SO ₃	3,00	Nakon 28 dana	8,44
K ₂ O	1,89	Prosječne čvrstoće na tlak, MPa	
TiO ₂	0,37	Nakon 3 dana	33,50
Mn ₂ O ₃	0,12	Nakon 28 dana	50,70
Cr ₂ O ₃	0,04	Standardna konzistencija / mas. %	26
L.O.I.	0,04	Početak–kraj vezanja / min	85–150

Uvrštavanjem oksidnog sastava iz tablice 3 u jednadžbu 7 dobije se izraz:

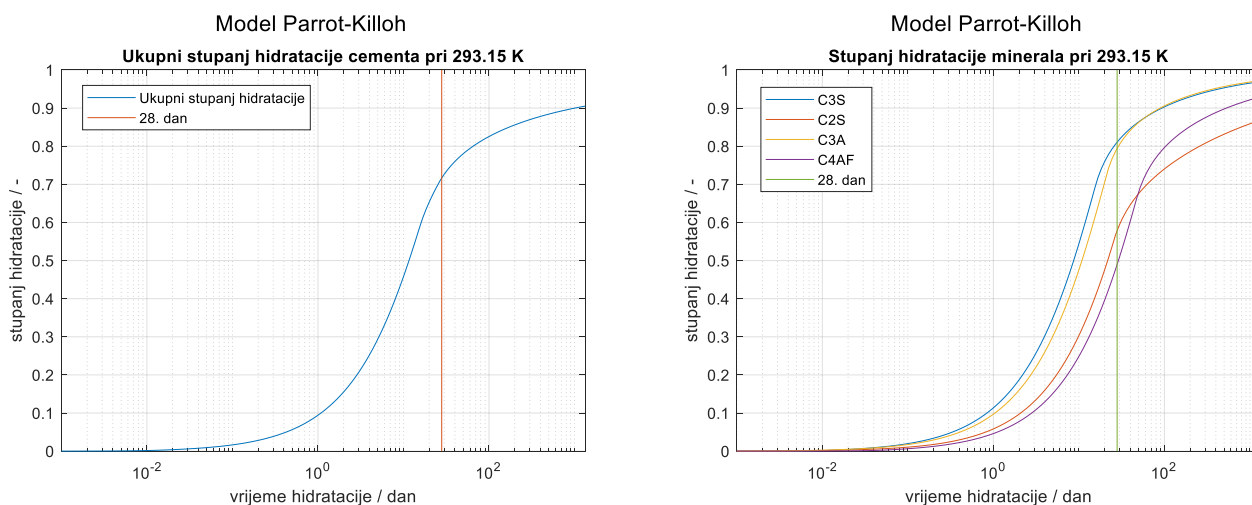
$$\begin{bmatrix} C_3S \\ C_2S \\ C_3A \\ C_4AF \\ C\bar{S} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4,070 & -7,6000 & -6,7180 & -1,4305 & -2,8506 \\ -3,0750 & 8,6080 & 5,0730 & 1,0710 & 2,1540 \\ 0,0000 & 0,0000 & 2,6497 & -1,6917 & 0,0000 \\ 0,0000 & 0,0000 & 0,0000 & 3,0432 & 0,0000 \\ 0,000 & 0,0000 & 0,0000 & 0,0000 & 1,7004 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0,6523 \\ 0,2285 \\ 0,0481 \\ 0,0279 \\ 0,0300 \end{bmatrix} \quad (8)$$

Rješenja matrice prikazana su u tablici 4 te su potrebna za Parrot-Killoh model predviđanja stupnja hidratacije.

Tablica 4. Rješenje Bogueovog modela procjene mineralnog sastava klinkera za zadani sustav.

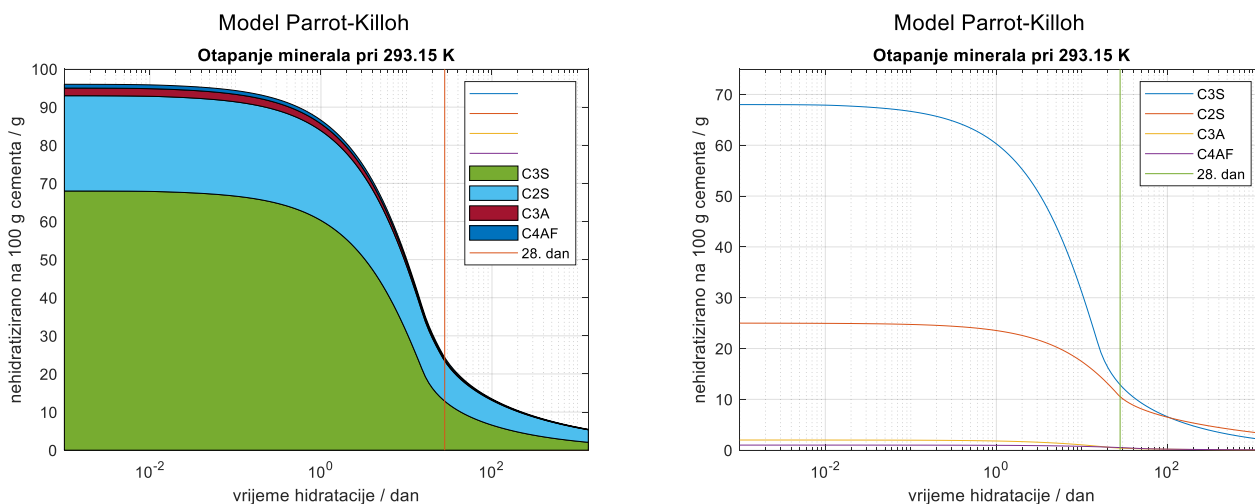
Mineral	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C \bar{S}
mas.%	68	25	2	1	1

Parrot-Killoh empirijski model predviđanja stupnja hidratacije cementa jedan je od najčešće korištenih modela za dugoročno predviđanje stupnja hidratacije. Na slici 17 prikazan je grafički prikaz spomenutog modela za mineralni sastav prikazan u tablici 4.



Slika 17. Ovisnost stupnja hidratacije, α o logaritmu vremena t prema Parrot-Killoh modelu pri 20 °C: (lijevo) ukupni stupanj hidratacije i (desno) stupanj hidratacije pojedine faze.

Iz generiranih podataka Parrot-Killoh modela, može dobiti i ovisnost nehidratizirane mase pojedine faze u ovisnosti o vremenu. Takva ovisnost prikazana je na slici 18.



Slika 18. Ovisnost nehidratizirane mase minerala na 100 g cementa u ovisnosti o logaritmu vremena pri 20 °C: (lijevo) ukupna nehidratizirana masa i (desno) nehidratizirana masa pojedine faze.

LITERATURA

- [1] T. Matusinović, Inženjerstvo mineralnih veziva, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2001.
- [2] T. Matusinović, N. Vrbos, Vježbe iz predmeta Inženjerstvo mineralnih veziva, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2001.
- [3] D. Bjegović, N. Štirmer, Teorija i tehnologija betona, Sveučilište u Zagrebu, GF, Zagreb, 2015.
- [4] D. Bjegović, N. Štirmer, A. Baričević, I. Gabrijel, M. Jelčić Rukavina, B. Milovanović, M. Serdar, K. A. Škreb, N. Bjelić Teorija i tehnologija betona: mjerne metode, Sveučilište u Zagrebu, GF, Zagreb, 2022.
- [5] V. Ukrainczyk, Poznavanje gradiva, IGH i Alcro, Zagreb, 2001. (Sveučilišni udžbenik)
- [6] J. Macan, Vježbe iz struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2006.
- [7] P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala; Osnove, laboratorijska i terenska nastava – vježbe, interna skripta, Sveučilište u Splitu, KTF, Split, 1999.
- [8] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F.P. Glasser, Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1–8.
- [9] B. Lothenbach, F. Winnefeld, Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 36 (2008) 209–226.
- [10] Y. Elakneswaran, E. Owaki, T. Nawa, Modelling Long-Term Durability Performance of Cementitious Materials under Sodium Sulphate Interaction, *Appl. Sci.* 8 (2018) e2597.