Procjena otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja prema indirektnim postupcima

Netinger Grubeša, Ivanka; Vračević, Martina; Ranogajec, Janja; Vučetić, Snežana

Source / Izvornik: **Građevinar, 2014, 66, 197 - 209**

Journal article, Published version
Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

https://doi.org/10.14256/JCE.956.2013

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:133:579207

Rights / Prava: Attribution 4.0 International/Imenovanje 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

GRAĐEVINSKI I ARHITEKTONSKI FAKULTET OSIJEK
Faculty of Civil Engineering and Architecture Osijek

Repository / Repozitorij:

Repository GrAFOS - Repository of Faculty of Civil Engineering and Architecture Osijek

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Primljen / Received: 23.9.2013.
Ispravljen / Corrected: 16.1.2014.
Prihvaćen / Accepted: 8.2.2014.
Dostupno online / Available online: 10.4.2014.

Procjena otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja prema indirektnim postupcima

Autori:

Doc.dr.sc. Ivanka Netinger, dipl.ing.građ.
Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Građevinski fakultet Osijek
nivanka@gfos.hr

Mr.sc. Martina Vračević, dipl.ing.građ.
Institut građevinarstva Hrvatske
PC Osijek
martina.vracevic@igh.hr

Prof.dr.sc. Janja Ranogajec, dipl.ing.teh.
Sveučilište u Novom Sadu
Tehnološki fakultet
janjar@uns.ac.rs

Snežana Vučetić, dipl.ing.teh.
Sveučilište u Novom Sadu
Tehnološki fakultet
snezanap@uns.ac.rs

Prethodno priopćenje

Ivanka Netinger, Martina Vračević, Janja Ranogajec, Snežana Vučetić

Procjena otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja prema indirektnim postupcima

U radu je ispitana otpornost opeke direktnim postupkom te nekim indirektnim postupcima sukladno svjetskoj literaturi i propisima. Zahtjevi za indirektnu procjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja postavljeni prema kanadskim i američkim normama su se pokazali neprimjenjivima kao i mogućnost ocjene na temelju strukture pora. Uočena je povezanost sposobnosti upijanja/otpuštanja vode i otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja.

Ključne riječi:
otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja, tlačna čvrstoća, upijanje vode pri kuhanju, vodoupojnost, koeficijent zasićenja, struktura pora, upijanje/otpuštanje vode

Preliminary note

Ivanka Netinger, Martina Vračević, Janja Ranogajec, Snežana Vučetić

Evaluation of brick resistance to freeze / thaw cycles according to indirect procedures

The brick resistance was tested in the paper by direct method, and according to some indirect procedures presented in international literature and regulations. Requirements for indirect estimation of brick resistance to freeze / thaw cycles set by Canadian and U.S. standards have proven to be inapplicable, and the same applies to estimation based on pore structure. A connection between absorption/ desorption of water and brick resistance to freeze/thaw cycles was observed.

Key words:
resistance to freeze/thaw cycles, compressive strength, boiling absorption, water absorption, saturation coefficient, pore structure, absorption/desorption of water

Vorherige Mitteilung

Ivanka Netinger, Martina Vračević, Janja Ranogajec, Snežana Vučetić

Ermittlung des Frost-Tau-Widerstands von Ziegelstein durch indirekte Verfahren

Der Widerstand des Ziegelsteins ist durch das direkte Verfahren und durch in der Literatur und in Verordnungen vorhandene indirekte Methoden ermittelt worden. Die Anforderungen der indirekten Methode des Kanadischen und des Amerikanischen Standards, sowie die auf der Porenstruktur basierte Beurteilung, haben sich als nicht anwendbar gezeigt. Ein Zusammenhang des Frost-Tau-Widerstands von Ziegelstein mit der Absorption/Desorption von Wasserbeständen ist festgestellt worden.

Schlüsselwörter:
Frost-Tau-Widerstand, Druckfestigkeit, Kochwasseraufnahme, Wasseraufnahme, Sättigungskoeffizient, Porenstruktur, Absorption/Desorption

1. Uvod

Opeka je jedan od najstarijih građevnih proizvoda, popularan još i danas zbog svojih mehaničkih svojstava, dostupnosti te relativno niske cijene. Glinena opeka je ugodne boje i može biti izrađena s različitim teksturama površine što je čini poželjnom i u arhitektonskom smislu. Danas, u vrijeme masovne uporabe betona, opeka je još uvijek najzastupljeniji materijal za gradnju manjih objekata na području istočne Slavonije te materijal koji se učestalo koristi pri sanaciji povijesnih građevina. Bilo da je upotrijebljena kao samostalni materijal za izgradnju konstrukcijskih elemenata ili pak kao materijal za oblaganje nekog drugog konstrukcijskog elementa, sustavno raspadanje opeke može ozbiljno ugroziti stabilnost građevine. Stoga je trajnost jedan od glavnih zahtjeva koji se postavljaju na opeku kao građevni materijal. Glavnim čimbenicima degradacije svojstava opeke smatraju se kristalizacija soli i ciklusi zamrzavanja i odmrzavanja [1]. Porozni građevni materijali u svojoj strukturi gotovo uvijek sadrže određenu količinu vlage, odnosno fizički vezane vode. Prisutna vezana voda direktno utječe na svojstva materijala, kao što su njegova čvrstoća, skupljanje/širenje, paropropusnost i otpornost na vanjske uvjete. Sposobnost materijala da akumulira vlagu unutar poroznog sustava jedan je od osnovnih parametara koji određuju njegovu postojanost, ali i primjenu u zidanim konstrukcijama tijekom uporabe [2].

Do kristalizacije soli dolazi ako građevni materijal u svojoj strukturi sadrži topive, higroskopne soli. Takve su soli višestruko higroskopnije od same opeke pa razmjerno udjelu soli i povećanju vlage u zraku dolazi i do porasta vlage u materijalu. Načini dospijeća soli u zide su različiti. To mogu biti: soli dospjele iz tla kapilarnom vlagom, inicijalne soli koje potječu iz građevnog materijala (prije ugradnje u zid), soli iz portlandskog cementa kojim je opeka povezana, aerosol iz onečišćenog zraka, sol od zimskog posipavanja cesta, soli animalnog porijekla kao posljedica metaboličke aktivnosti mikroorganizama, kao i soli iz neprikladnih sredstava za konzerviranje. Inicijalne soli, tj. soli koje su se nalazile u sastavu građevnog materijala prije njegove ugradnje, najzastupljenije su u nekim vrstama opeke pri čijoj su izradi upotrijebljene gline bogate alkalnim i zemnoalkalnim metalima (prije svega mlade gline bogate liskunima). Jednom dospjele u zid, soli prilikom sušenja zida migriraju s vodom prema površini te isparavanjem vlage zaostaju na površini zida gdje se koncentriraju i kristaliziraju stvarajući tako svijetle mrlje na zidu. Ta se pojava naziva eflorescencija ili iscvjetanje. Pri čestim izmjenama sušenja i vlaženja povećava se koncentracija soli, volumen kristala dostiže volumen pora u materijalu, kristalizacijski tlakovi unutar pora se povećavaju i prenose na stijenke pora. Tlakovi mogu doseći visoke vrijednosti koje nadmašuju čvrstoću građevnog materijala, pri čemu se kao posljedica javljaju pucanje, ljuskanje te, kao krajnja posljedica kristalizacije dobro topivih soli, pretvaranje u prah i mrvljenje površine zidane konstrukcije [3].

Djelovanje zamrzavanja u opeci nastupa kada temperatura padne ispod ništice pri čemu započinje proces zaleđivanja vode u opeci. Širenje leda izaziva razvoj naprezanja unutar materijala. Intenzitet naprezanja nastalog zaleđivanjem ovisit će o količini pora u materijalu i stupnju njegova zasićenja [1]; veći udio pora uzrokovat će veći razvoj naprezanja, a ako je mali stupanj zasićenosti, razvoj naprezanja bit će zanemariv jer slobodan prostor u porama dopušta širenje vode pri zaleđivanju. Ako pak nastalo naprezanje prijeđe čvrstoću opeke, dolazi do oštećenja uslijed opetovanih ciklusa smrzavanja/odmrzavanja.

Sukladno europskim propisima, trajnost se opeke procjenjuje provjerom inicijalnih soli prema HRN EN 772-5:2003 [4] i provjerom otpornosti na cikluse smrzavanja/odmrzavanja prema HRS CEN/TS 772-22:2006 [5]. Međutim, osim navedene direktne metode za provjeru otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja, u svjetskoj se literaturi navode i neki indirektni postupci i granične/kritične vrijednosti po pojedinom postupku za ocjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja i odmrzavanja te se propisuje način postupanja sa sirovinom u postupku izrade opeke radi postizanja dostatne trajnosti. U praksi, preporučljivo je primjenjivati obje vrste metoda (direktne i indirektne) uz koreliranje svojstava sirovine i načina proizvodnje [6]. U nastavku rada opisuju se ti indirektni postupci kao i utjecaj sirovine te načina proizvodnje na kvalitetu opeke. U eksperimentalnom se dijelu rada pomoću indirektnih postupaka i direktne metode procjenjuje koliko su opeke proizvedene različitim postupcima i pečene na različitim temperaturama otporne na cikluse smrzavanja/odmrzavanja te se donose zaključci o mogućnostima njihove primjene.

2. Parametri za ocjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja

Parametri za ocjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja mogu se podijeliti na posredne i neposredne. Posrednim parametrima za ocjenu trajnosti opeke mogu se smatrati tlačna čvrstoća, struktura pora, koeficijent zasićenja, početno upijanje vode i ukupno upijanje vode. Neposrednim parametrom, i jedinim parametrom za ocjenu trajnosti opeke sukladno europskim propisima, smatra se pak njezina izravna otpornost na cikluse smrzavanja i odmrzavanja. Ispitivanje izravne otpornosti opeke na cikluse smrzavanja i odmrzavanja propisano je normom HRS CEN/TS 772-22 i podrazumijeva izradu ispitnog zida (površine 0,25 m^2) od opeke sa sljubnicama od pjenaste gume ili brzostvrdnjavajućeg morta, uranjanje zida u vodu do potpunog zasićenja, potom vađenje zida iz vode i stavljanje u ispitni uređaj te izlaganje izmjeničnom zamrzavanju i odmrzavanju. U ispitnom uređaju zid se pri temperaturi 0 °C prska vodom jednu minutu, a potom se temperatura u uređaju spušta na -15 °C i uzorak drži na toj temperaturi sljedećih 90 minuta. Opisano podrazumijeva jedan ciklus smrzavanja/odmrzavanja koji se u slučaju ocjene

Tablica 1. Kriteriji za prihvaćanje otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja uslijed oštrih uvjeta izloženosti [8]

Propis		Najmanja zahtijevana tlačna čvrstoća [MPa]	Najveće dopušteno upijanje pri kuhanju u trajanju od 5 sati [%]	Najveći dopušteni koeficijent zasićenja	Najveće dopušteno upijanje vode u trajanju od 24 sata [%]
CSA – kanadski propisi	pojedinačna opeka	17,2	17,0	0,78	8,0
	srednja vrijednost za pet opeka	20,7	-	-	-
ASTM – američki propisi	pojedinačna opeka	17,2	20,0	0,80	-
	srednja vrijednost za pet opeka	20,7	17,0	0,78	-

otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja u oštrim uvjetima izloženosti ponavlja sto puta, nakon čega se procjenjuju moguća oštećenja. Provjera otpornosti na cikluse smrzavanja/odmrzavanja prema HRS CEN/TS 772-22:2006 dugotrajan je i zahtjevan postupak, pa će se u nastavku izložiti mogućnosti procjene ovog svojstva opeke prema nekim indirektnim postupcima znatno kraćeg trajanja.

2.1. Tlačna čvrstoća

Tlačna čvrstoća materijala u indirektnoj je vezi s njegovom otpornošću na cikluse smrzavanja/odmrzavanja [7]. Naime, prilikom pretvorbe vode u led dolazi u materijalu do stvaranja naprezanja kojima se materijal svojom vlačnom čvrstoćom mora moći oduprijeti. Veća vlačna čvrstoća odgovara ujedno i većoj tlačnoj čvrstoći materijala, pa se može zaključiti kako veća tlačna čvrstoća materijala osigurava njegovu bolju otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. S obzirom na to da je tlačna čvrstoća obrnuto proporcionalna ukupnoj poroznosti materijala, opeke male čvrstoće ujedno će imati veliku poroznost što ih čini podložnim oštećenjima uslijed ciklusa smrzavanja/odmrzavanja. Najmanja zahtijevana vrijednost tlačne čvrstoće opeke, sukladno američkim i kanadskim propisima [8], prikazana je tablicom 1.
Sukladno američkim i kanadskim propisima, opeka koja ne zadovoljava uvjete za vodoupojnošću, upijanjem pri petosatnom kuhanju i koeficijentom zasićenja navedenih u tablici 1., može se podvrgnuti direktnom ispitivanju otpornosti na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Trajanje jednog ciklusa smrzavanja/odmrzavanja iznosi oko 24 sata. Opeke se izlažu djelovanju 50 ciklusa smrzavanja/odmrzavanja ili do potpunog raspadanja. Ako je gubitak mase opeke nakon 50 ciklusa u granicama dopuštenog te ne postoje pukotine, opeka se smatra otpornom na cikluse smrzavanja/odmrzavanja.

2.2. Poroznost i struktura pora

Poznato je da veličina pora i razmak između pora značajno utječu na svojstva trajnosti [9, 10]. Sukladno navedenoj literaturi, pore veće od 1 μm (velike pore) lako se pune i prazne vodom te zbog toga poboljšavaju svojstva trajnosti opeke [9, 11]. Prema [9], male pore (manje od 0,1 μm) imaju vrlo mali utjecaj na otpornost opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja jer se voda u njima smrzava tek pri vrlo niskim temperaturama. Ipak, prilikom formiranja nukleusa leda može doći do kretanja vode iz malih pora ka nukleusu i tom prilikom do rasta veličine nastalog leda u krupnim porama i do naprezanja stijenki pora (eng. *ice-lens mechanism*) [12]. Ovaj je mehanizam utemeljen na razlici slobodne energije između nezamrznute vode u malim kapilarnim porama i leda u krupnim porama što omogućuje transfer vode prema zoni u kojoj već postoji led. Pore srednje veličine (od 0,1 μm do 1 μm) najpodložnije su djelovanju smrzavanja/odmrzavanja i djelovanju topivih soli. Iz toga se može zaključiti da poroznost i raspodjela veličine pora predstavljaju kritičan faktor za trajnost građevnih materijala, pa samim tim i opeke [7, 13]. Stoga je cilj pri proizvodnji opeke dobiti najmanji udio upravo pora srednje veličine, a ujedno i najveći udio krupnih pora.

2.3. Koeficijent zasićenja

Da bi se utvrdila količina upijene vode koja neće prouzročiti oštećenje materijala uslijed djelovanja smrzavanja/odmrzavanja, uveden je pojam koeficijent zasićenja. Koeficijent zasićenja prikazuje odnos količine upijene vode na uzorku pri postupnom potapanju u vodu pod normalnim atmosferskim tlakom u periodu od 24 sata i količine upijene vode nakon kuhanja u vodi koje traje 5 sati. Jednostavnije, koeficijent zasićenja određuje odnos pora koje se lako pune vodom i ukupnog volumena pora. Prema tome, koeficijent zasićenja postaje prvi pokazatelj svojstava trajnosti, točnije pokazatelj slobodnog prostora u volumenu pora koji ostaje nakon što su one zapunjene vodom, a može poslužiti kao akomodacija volumena vode nastalog smrzavanjem. Prema [9], koeficijent zasićenja može se dovesti u vezu s veličinom pora i proporcionalan je količini pora srednjeg radijusa. Također, ako se radi o strukturi s velikim brojem krupnih pora, koeficijent zasićenja se povećava, dok ga veća količina finih

pora smanjuje. Iako najveći dopušteni koeficijent zasićenja, tzv. "kritični" koeficijent zasićenja, kojim se osigurava otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja ovisi o sirovini za proizvodnju i načinu proizvodnje opeke te je sukladno tome u rasponu između 0,75 i 0,8 [9, 10], američki i kanadski propisi [8] navode jedinstvene vrijednosti (tablica 1.). S obzirom na matematičku povezanost koeficijenta zasićenja i vodoupojnosti, opeke moraju zadovoljiti samo jedan od ta dva kriterija.

2.4. Početno upijanje vode

Europska metoda za određivanje početnog upijanja vode propisana je unutar norme HRN EN 772-11:2011 [14], no ne određuje granicu u pogledu ovog svojstva koja će osigurati dostatnu otpornost opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Veza između početnog upijanja vode i koeficijenta zasićenja istražena je u [9] te je utvrđeno proporcionalno povećanje koeficijenta zasićenja pri povećanju početnog upijanja vode. Stupanj korelacije tih dvaju parametara funkcija je homogenosti sirovine te je izraženiji u slučaju uporabe samo jedne sirovine nego u slučaju miješanja više sirovina. Također, izraženija je korelacija koeficijenta zasićenja i upijanja vode u trajanju od jednog sata od korelacije koeficijenta zasićenja i upijanja vode u trajanju od jedne minute koje može biti uvjetovano površinskom teksturom uzorka. Veća brzina upijanja vode u vremenu trebala bi upućivati na veći udio krupnih pora a time i veću otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Sukladno tome, veća brzina isušivanja trebala bi također upućivati na veći udio krupnih pora.

2.5. Vodoupojnost

Kao i kod početnog upijanja vode, europska metoda za određivanje vodoupojnosti opisana je unutar norme HRN EN 772-21:2011 [15], no nije određena granica u pogledu ovog svojstva koja će osigurati dostatnu otpornost opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Vrijednosti vodoupojnosti opeke uvelike ovise o sirovini za njezinu izradu i veće su kod opeka proizvedenih od glina s većim udjelom CaO [9, 16]. Veća vodoupojnost trebala bi upućivati na veći udio krupnih pora koje se lakše zapune vodom, što znači i veću ukupnu poroznost opeke. Otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja je funkcija raspodjele veličine ovih pora i razmaka između njih.

3. Utjecaj načina proizvodnje na otpornost opeke u vezi s ciklusima smrzavanja/odmrzavanja

3.1. Utjecaj sirovine

Sukladno udjelima mineralnih komponenata, gline se dijele na: nekarbonatne, s malim udjelima karbonata i velikom količinom kvarca (više od 50 %), i karbonatne, s udjelima karbonata između 15 % i 30 % i malom količinom kvarca (manje od 15 %). Nekarbonatne gline sadrže veći udio SiO_2 i Al_2O_3 u kemijskom sastavu a karbonatne veći udio Ca i Mg [17]. S obzirom na to da je granica udjela CaO različita, gline se opisuju kao karbonatne/nekarbonatne različito u svakoj literaturi. Tako se npr. u [18] karbonatnim glinama nazivaju one s više od 6 % CaO, a prema [19] karbonatne gline su one s više od 16 % CaO. Već na temelju mineraloškog ili kemijskog sastava glina moguće je donijeti neke zaključke o otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Tako će gline s manjim udjelom $CaCO_3$ u mineraloškom sastavu omogućiti bolju otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja [20]. Prosuđuje li se na temelju kemijskog sastava, bolju otpornost opeka osigurat će gline s manjim udjelom CaO [21]. Naime, kod glina s većim udjelom CaO pri višim temperaturama karbonati se raspadaju povećavajući tako ukupnu poroznost i ujedno umanjujući otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja [10]. U prisutnosti vode, kalcijev oksid koji nije ušao u reakciju s alumosilikatnom fazom se pretvara u portlandit $Ca(OH)_2$ koji kasnije može prijeći u $CaCO_3$ pri prisutnosti CO_2 iz atmosfere. Ovo će dalje izazvati povećanje volumena nastalog proizvoda i cvjetanje vapna, što dodatno povećava poroznost. Da bi se spriječilo cvjetanje vapna, preporučuje se opeke izrađene od karbonatne gline uroniti dva sata u vodu neposredno nakon pečenja [22]. Pretpostavlja se da obilna količina vode ispire CaO i umanjuje lokalnu pojavu portlandita. Unatoč manjoj otpornosti na cikluse smrzavanja/odrmzavanja opeka izrađenih od karbonatnih glina osiguravaju opekama veću tlačnu čvrstoću pri nižim temperaturama pečenja [22]. Osim toga, kod karbonatnih glina je lakše kontrolirati temperaturu pečenja jer se morfologija karbonatne gline ne mijenja tijekom širokog raspona temperatura. Također, temperatura i atmosfera u peći imaju manji utjecaj na konačnu boju opeka izrađenih od karbonatne nego li one od nekarbonatne gline [22]. Osim utjecaja kemijskog/mineraloškog sastava gline, važnim se za otpornost opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja pokazalo i vrijeme odležavanja gline nakon iskapanja. Sukladno [23], duže vrijeme odležavanja gline omogućuje bolju otpornost opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja.

3.2. Utjecaj načina izrade

Uobičajena opeka koja se koristi za izgradnju građevina proizvedena je strojno. Međutim, ona svojim izmjerama i izgledom nije prikladna za sanaciju povijesnih građevina te se za tu primjenu proizvode manje serije ručno izrađenih opeka u za to specijaliziranim tvornicama/manufakturama. Osnovna razlika između strojne i ručne proizvodnje jest u poroznosti proizvedene opeke. Ukupni volumen pora veći je kod strojno proizvedene opeke u odnosu na ručno proizvedenu opeku. Ujedno, kod strojnog načina proizvodnje formiraju se uglavnom pore radijusa od 0,1 μm do 1 μm (srednje pore)

Tablica 2. Rezultati ispitivanja granulometrijskog sastava sirovine

Sirovina	Opis čestica (oblik, tvrdoća)	Zrno [mm]	C_u	C_c	G [%]	S [%]	M [%]	C [%]
● Grabovac (Kuševac) - **D**	zaobljen, tvrd i trajan	0,85	-	-	0,00	4,27	51,38	44,35
○ Dren (Jarmina) - **V**	zaobljen, tvrd i trajan	0,43	-	-	0,00	3,29	50,36	46,35
■ Mješavina - **M**	zaobljen, tvrd i trajan	0,85	-	-	0,00	2,79	51,35	45,86
Oznake u tablici: C_u - koeficijent jednoličnosti, C_c - koeficijent zakrivljenosti, G – šljunak, S – pijesak, M – prah, C – glina								

[24]. Tako dobivene pore su paralelne sa smjerom istiskivanja sirovine, horizontalne su, i nisu vidljive na samoj površini proizvoda, a homogenu sirovinu pretvaraju u anizotropan gotov proizvod. Rezultat toga je proizvod slabije otpornosti na procese smrzavanja i odmrzavanja. Kod ručne proizvodnje opeke je pak distribucija pora uglavnom u rasponu 0,1-10 μm [25] (s manjim udjelom pora u rasponu 0,1-1 μm nego je to slučaj kod strojno proizvedene opeke), a pore su jednolično raspoređene po presjeku, što rezultira manjim devijacijama karakteristika gotovog proizvoda, a time i većom trajnošću opeke.

3.3. Utjecaj temperature pečenja

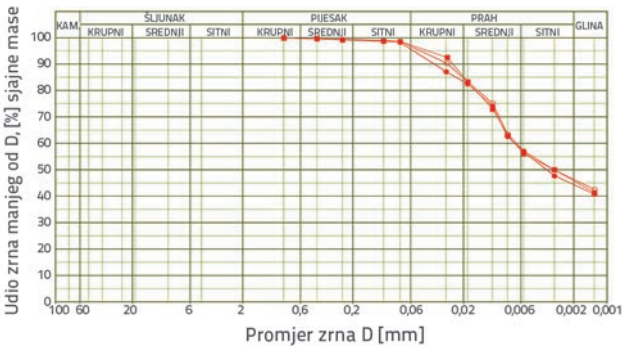
Osim postupka proizvodnje, na veličinu i sustav pora koji će se formirati u opeci utječe i temperatura njezina pečenja. Sukladno [21], kod uzoraka pečenih na temperaturi od 900 °C stvara se najveća količina pora radijusa od 0,1-0,5 μm i pora radijusa od 100 μm. Na 1000 °C, uglavnom se stvaraju pore radijusa 1-2 μm a ujedno se smanjuje količina nastalih pora radijusa 100 μm. Na 1100 °C, naglo se smanjuje rast pora veličine 1-2 μm, dok na 1200 °C raste količina pora radijusa 0,1-0,5 μm. Utjecaj temperature pečenja na strukturu pora ovisi i o kemijskom sastavu materijala. Kod gline s većim udjelom CaO s povećanjem temperature raste i ukupna poroznost dok se kod gline s manjim udjelom CaO zbog prisutnosti alkalnih komponenata događa suprotno [10]. Prema [22], karbonatne gline razvit će najveći udio krupnih pora (a time i najbolju otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja) pri temperaturi 1100 °C, a nekarbonatne na temperaturi između 1000 i 1100 °C. Pri istoj temperaturi pečenja, opeke za čiju izradu je korištena glina s većim sadržajem $CaCO_3$ imat će veću vodoupojnost [16].

4. Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu rada izrađene su opeke iz lokalno dostupne sirovine, na dva različita načina (ručno i strojno) te pečene na dvije različite temperature (1000 i 1050 °C). S obzirom na prethodno opisan utjecaj veličine pora na otpornost opeke na cikluse smrzavanja i odmrzavanja, različitim načinima proizvodnje opeke i temperature njezina pečenja nastojalo se dobiti različitu veličinu i strukturu pora te uspostaviti vezu između strukture pora i drugih parametara za procjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Ovakvim pristupom nastojalo se iznaći alternativne načine za procjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja koji su znatno kraćeg trajanja, jednostavniji i cijenom pristupačniji od direktnog postupka.

4.1. Svojstva sirovine

Za izradu uzoraka opeke korištena je sirovina s gliništa na prostoru istočne Slavonije: Grabovac (Kuševac), oznake uzoraka "D", Dren (Jarmina), oznake, "V", te mješavina prethodno navedenih sirovina u omjeru 50:50, oznake "M". Sirovina je strojno homogenizirana, dobro "izrađena" i dovoljno kvalitetna za postizanje jednoličnog skupljanja te potrebne plastičnosti. Karakteristike sirovine prikazane su na slikama 1. i 2. te u tablicama 2. i 3. Granulometrijski sastav sirovine određen je prema ASTM D 422.



Slika 1. Granulometrijski sastav glina

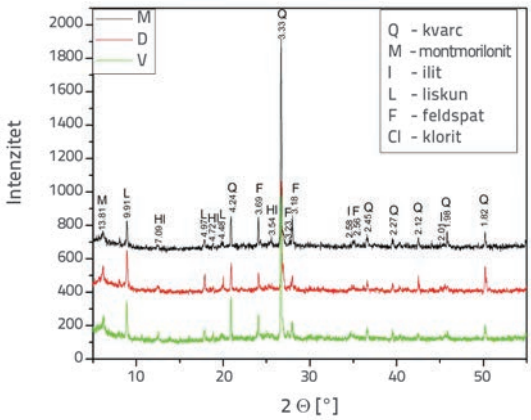
Mali udio CaO i MgO u kemijskom sastavu (tablica 3.) pokazuje kako se radi o nekarbonatnim glinama kakve su uglavnom prisutne na području Slavonije. Povećan udio kalijevog oksida posljedica je prisutnosti ilita za koji je karakteristična niska

temperatura topljenja. Povećan udio željeza najvjerojatnije potječe od liskuna i klorita. Kloriti sadrže Fe^{3+} ione, koji se već na 550 °C izdvajaju i prelaze u oblik hematita. Kloriti kod kojih je visok udio Mg^{2+} dovode do pomicanja temperature topljenja prema višim vrijednostima, međutim to nije slučaj kod ispitivanih sustava jer je udio MgO ustanovljen kemijskom analizom oko 2 %.

Tablica 3. Rezultati kemijske analize sirovina

Element	Maseni udio [%]		
	Uzorak "D"	Uzorak "V"	Uzorak "M"
Na_2O	0,54	0,47	0,51
MgO	1,98	2,24	2,08
Al_2O_3	24,65	21,14	21,72
SiO_2	55,12	56,80	57,24
SO_3	0,10	0,17	0,06
Cl	0,04	0,02	0,07
K_2O	4,22	3,79	3,48
CaO	1,17	1,29	1,27
TiO_2	0,52	0,64	0,72
Fe_2O_3	11,66	13,45	12,85
Gubitak žarenjem [%]	16,7	13,00	14,50
Ukupno:	**100,00**	**100,00**	**100,00**

Na osnovi mineraloške analize ispitivanih sirovina (slika 2.) zaključuje se da su ispitivane sirovine sustavi na bazi kvarca, feldspata, hlorita, montmorijonita, liskuna i ilita te se još jednom potvrđuje da se radi o nekarbonatnim sustavima. Uspoređivanjem rendgenograma sirovine Grabovac (Kuševac), oznake uzoraka "D" i Dren (Jarmina), oznake, "V" uočava se da je sirovina oznake V bogatija liskunima i kvarcem u odnosu na sirovinu Grabovac. Karakteristika sustava ovakvog sastava je velika osjetljivost na sušenje, kao i pojava tekuće faze na nižim temperaturama.



Slika 2. XRD analiza sirovina

4.2. Izrada opeke

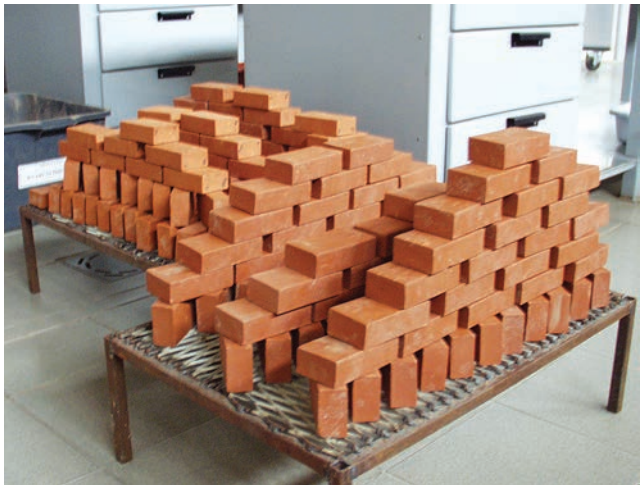
Uzorci opeke izmjera 12,5/6/3 cm izrađeni su strojno i ručno te obloženi pijeskom kako bi se spriječio nagli gubitak vlage iz sirovine. Uzorci su se sušili otprilike 45 dana na ravnoj podlozi posutoj pijeskom i položenoj na podu prostorije zbog manjeg strujanja zraka, kako bi bili zaštićeni od naglog gubitka vlage i prejakog sunca. Prilikom sušenja na uzorcima opeke je praćeno skupljanje te je uočena veća vrijednost skupljanja gotovog proizvoda pri opeci proizvedenoj ručno u odnosu na opeku proizvedenu strojno. Kod strojno proizvedene opeke uočena je veća vrijednost skupljanja uslijed sušenja u smjeru istiskivanja opeke kroz usnik u procesu proizvodnje negoli u smjeru okomitom na smjer istiskivanja opeke. Kod ručno proizvedene opeke nije uočen utjecaj smjera izrade proizvoda na vrijednost njegova skupljanja prilikom sušenja. Nakon sušenja, uzorci opeke su pečeni u električnoj peći prirastom temperature od 45 °C/h do postizanja ciljane temperature (1000 °C ili 1050 °C). Na toj ciljanoj temperaturi uzorci su zadržani 30 minuta. Praćeno je skupljanje opeke nakon postupka pečenja te je primijećeno da veća temperatura pečenja uzrokuje veće skupljanje uzoraka kod ručno i kod strojno izrađene opeke. Ponovno je kod strojno proizvedene opeke uočena veća vrijednost skupljanja uslijed pečenja u smjeru istiskivanja opeke kroz usnik u procesu proizvodnje negoli u smjeru okomitom na smjer istiskivanja opeke. Utjecaj smjera izrade ručno proizvedene opeke na vrijednost njegova skupljanja prilikom pečenja nije uočen.

Slike 3 do 8 prikazuju proces izrade uzoraka opeka. S obzirom na tri sirovine, dva načina proizvodnje opeke te dvije različite temperature pečenja, izrađeno je 12 tipova/serija opeka. Izrađeno je ukupno 40 uzoraka svake serije opeka.

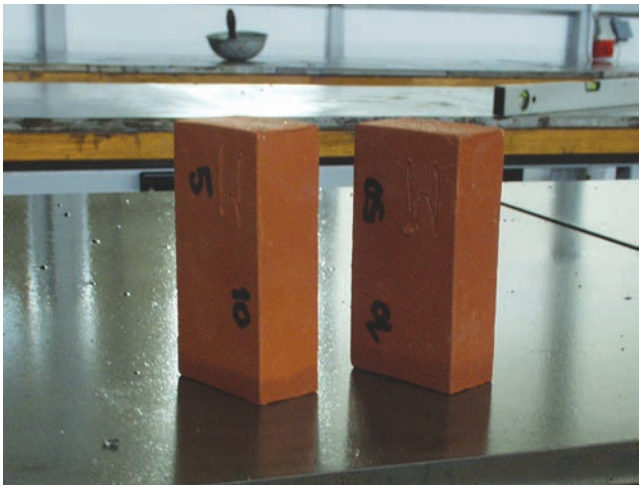
Slika 3. Strojna izrada opeka

Slika 4. Kalup za ručnu izradu opeka

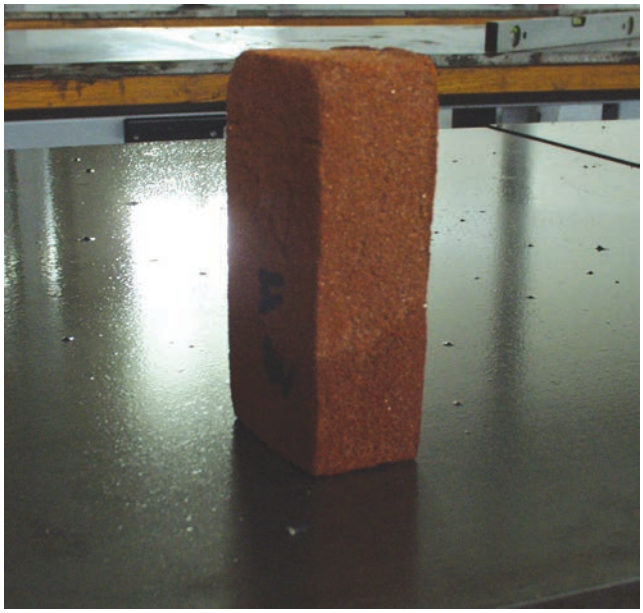
Slika 5. Nanošenje pijeska na svježe opeke



Slika 6. Opeke nakon pečenja



Slika 7. Opeka proizvedena strojno



Slika 8. Opeka proizvedena ručno

4.3. Ispitivanje svojstava opeke

Iako europski propisi predviđaju provjeru otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja prema HRS CEN/TS 772-22:2006 [5], zbog nedostatnog broja opeka za izradu ispitnog zida neposredna je otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja ovdje ispitana sukladno normi HRN B.D8.011: 1987 [25]. Neposredni parametri kao što su tlačna čvrstoća i vodoupojnost ispitani su u skladu s normama HRN EN 772-1:2011 i HRN EN 772-21:2011 [15, 26]. Također, određeni su i koeficijenti zasićenja na svakoj seriji opeka, upijanje vode kuhanjem tijekom 5 sati prema HRN EN 772-7:2003 [27], upijanje vode u vremenu od jednog sata (vodoupojnost upijanjem hladne vode) te otpuštanje vode u vremenu potrebnom do postizanja potpuno suhe mase. Udio otvorenih pora određen je prema HRN EN 772-3:2011 [28], a ukupan udio pora i raspodjela veličine pora pomoću živinog porozimetra. Tablica 4. prikazuje plan ispitivanja uzoraka i broj ispitnih uzoraka po pojedinom svojstvu za svaku seriju uzoraka opeke.

Tablica 4. Plan ispitivanja uzoraka i broj ispitnih uzoraka po pojedinom svojstvu

Ispitano svojstvo	Norma/postupak po kojoj je provedeno ispitivanje	Broj ispitnih uzoraka
Neposredna otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja	HRN B.D8.011: 1987	5
Tlačna čvrstoća	HRN EN 772-1:2011	10
Upijanje pri kuhanju 5h	HRN EN 772-7:2003	10
Koeficijent zasićenja	omjer vodoupojnosti i upijanja pri kuhanju 5 h	
Vodoupojnost	HRN EN 772-21:2011	
Udio pora pojedine veličine	živin porozimetar, razred veličine radijusa pora 0.03-360 μm	3
Ukupna poroznost	živin porozimetar, razred veličine radijusa pora 0.03-360 μm	3
Upijanje vode u vremenu	potpuno suhi uzorak je naliježućom plohom uronjen u vodu do dubine (5±1) mm te je praćeno upijanje vode u vremenu	10
Otpuštanje vode u vremenu potrebnom do postizanja potpuno suhe mase	potpuno zasićen uzorak je stavljen u sušionik na 105 °C te je praćeno otpuštanje vode u vremenu do potpuno suhe mase	

U nastavku su prikazani rezultati ispitivanja po pojedinom svojstvu kao srednje vrijednosti svih izmjerenih vrijednosti (slike 9. do 22.) te njihove standardne devijacije (slike 9 do 18).

4.4. Rezultati ispitivanja i analiza rezultata

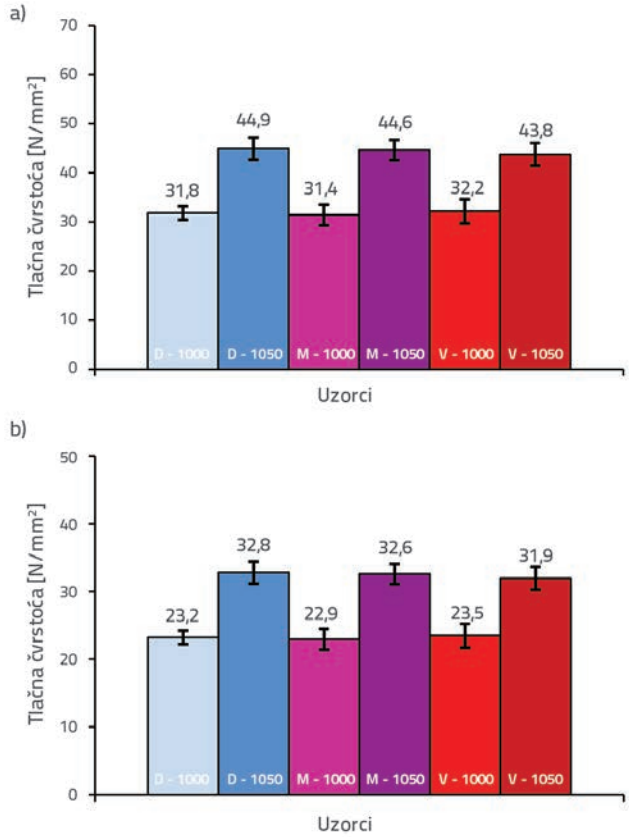
Uzorci zasićeni vodom stavljeni su u hladnjak i izloženi djelovanju temperature od -20±2 °C tijekom četiri sata te nakon toga uronjeni u vodu temperature +15 do 20 °C također tijekom četiri sata. Ovakav ciklus ponavlja se 25 puta, a uzorci se pregledavaju nakon svakog ciklusa. Opeka se smatra postojanom na cikluse smrzavanja/odmrzavanja ako se poslije 25 ciklusa smrzavanja i ponovnog odmrzavanja u vodi ni na jednom uzorku ne pojave znakovi oštećenja. Na slikama 9. i 10. prikazani su uzorci opeka nakon izlaganja ciklusima smrzavanja/odmrzavanja.

Slika 9. Izgled ručno izrađene opeke "V" nakon izlaganja ciklusima

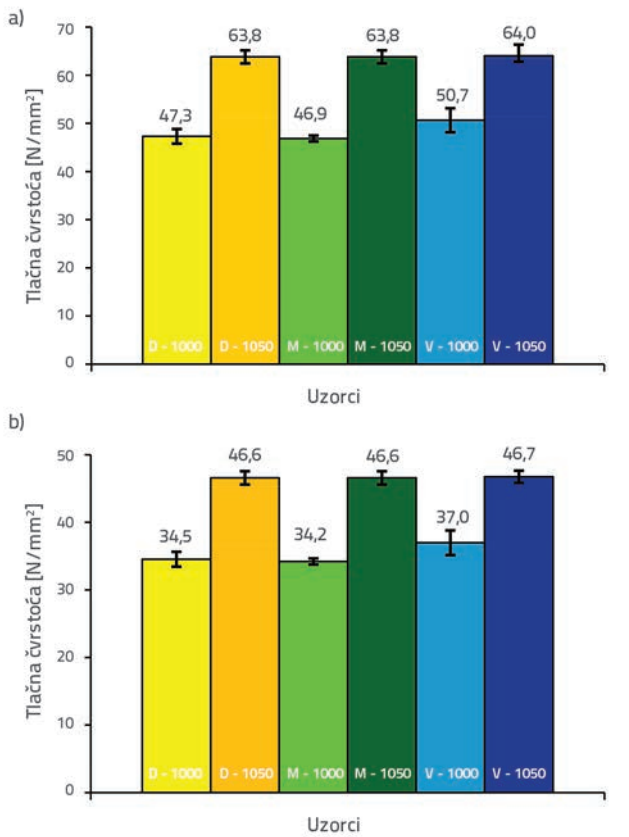
Sukladno primijenjenoj metodi, opeke izrađene na oba načina i pečene na obje temperature pokazuju otpornost na 25 ciklusa smrzavanja/odmrzavanja kako je to predviđeno u [25] za oštre uvjete izloženosti opeke. Ovdje treba napomenuti kako je uočeno da su se nakon izlaganja ciklusima smrzavanja/odmrzavanja inicijalne pukotine proširile kod strojno izrađene opeke, a kod ručno izrađene opeke ostale su nepromijenjene.

Slika 10. Izgled strojno izrađene opeke "V" nakon izlaganja ciklusima smrzavanja/odmrzavanja

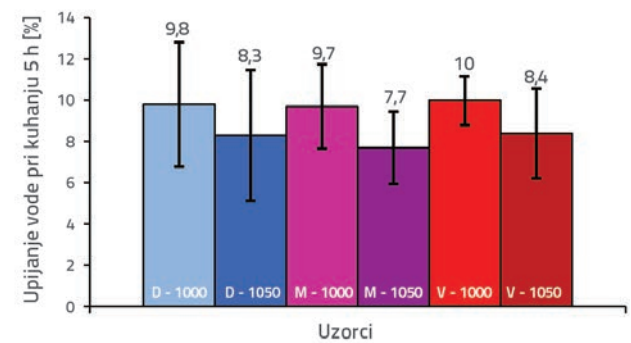
Tlačne čvrstoće (slike 11. i 12.) veće su kod opeka izrađenih strojno u odnosu na opeke izrađene ručno te općenito veće kod opeke pečene na većoj temperaturi. Sukladno tablici A.1 norme HRN EN 772-1:2011, tlačne čvrstoće prikazane na slikama 11.a i 12.a normalizirane su, a njihove normalizirane vrijednosti prikazane su na slikama 11.b i 12.b. Čvrstoća strojno izrađenih opeka veća je od čvrstoće ručno izrađenih opeka za 42 do 57 %. Povećanjem temperature za 50 °C dolazi do povećanja čvrstoće od 26 do 36 % kod strojno izrađene i 36 do 41 % kod ručno izrađene opeke. Sukladno [8], opeke proizvedene na oba načina i pečene na objema temperaturama zadovoljavaju najmanju tlačnu čvrstoću propisanu za otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja (tablica 1.).



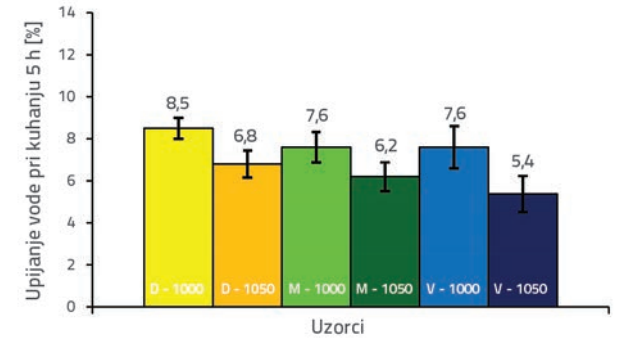
Slika 11. a) Tlačne čvrstoće ručno izrađene opeke; b) normalizirane tlačne čvrstoće



Slika 12. a) Tlačne čvrstoće strojno izrađene opeke; b) normalizirane tlačne čvrstoće strojno izrađene opeke



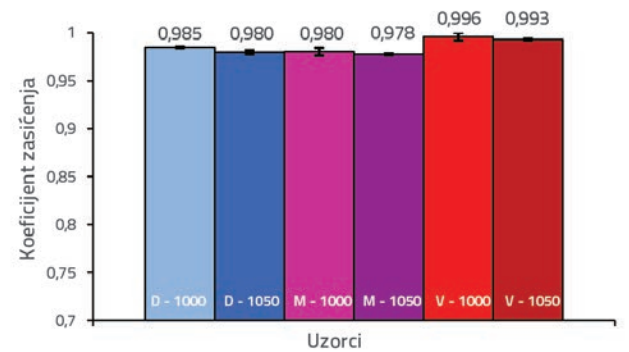
Slika 13. Upijanje vode pri petosatnom kuhanju ručno izrađene opeke



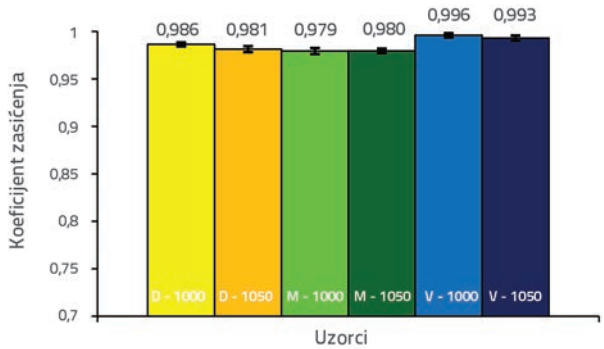
Slika 14. Upijanje vode pri petosatnom kuhanju strojno izrađene opeke

Iz slika 13. i 14. vidljivo je da ručno izrađena opeka ima veće vrijednosti upijanja vode pri petosatnom kuhanju, i to za 15 do 56 %. Sukladno [8], opeke proizvedene na oba načina i pečene pri obje temperature zadovoljavaju najveću dopuštenu vrijednost upijanja vode pri petosatnom kuhanju (tablica 1.), propisanu za otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Povećanjem temperature za 50 °C dolazi do smanjenja upijanja vode pri petosatnom kuhanju, i to od 19 do 26 % kod ručno izrađene i 23 do 41 % kod strojno izrađene opeke.

Kod koeficijenata zasićenja (slike 15. i 16.) nije uočeno pravilo ponašanja s obzirom na temperaturu pečenja i način izrade opeke, no zapaženo je da su vrijednosti znatno iznad granice (tablica 1.) koja osigurava otpornost opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja sukladno [8].



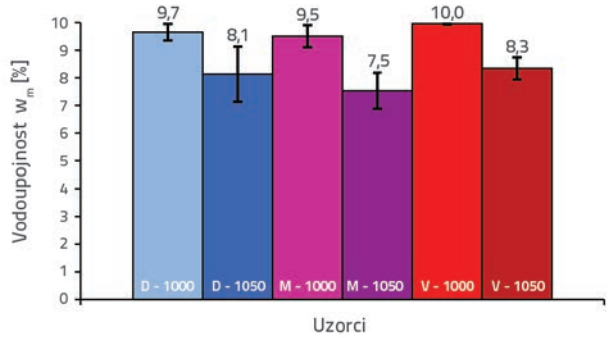
Slika 15. Koeficijent zasićenja ručno izrađene opeke



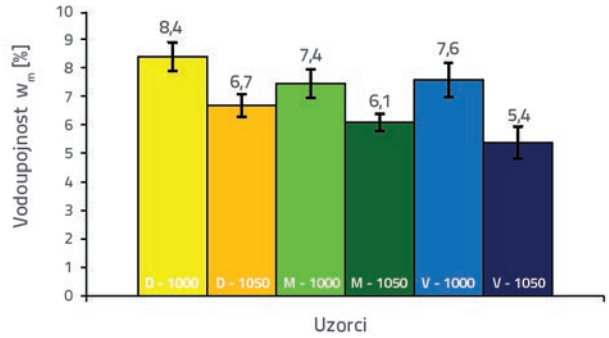
Slika 16. Koeficijent zasićenja strojno izrađene opeke

Iz slika 17. i 18. vidljivo je da ručno izrađena opeka ima veće vrijednosti vodoupojnosti/upijanja vode. Ipak, ovdje treba naglasiti da je standardna devijacija kod ručno izrađene opeke znatna, što prikazane rezultate ne čini mjerodavnima. Sukladno [8], opeke proizvedene strojno uglavnom zadovoljavaju najveću dopuštenu vodoupojnost (tablica 1.) propisanu za otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Povećanjem temperature za 50° C dolazi do smanjenja vodoupojnosti za 18 do 29 % kod strojno izrađene opeke. U tablici 5. prikazana je usporedba dobivenih vrijednosti sa zahtjevima američkih i kanadskih propisa.

Pretpostavka je da se pri nižoj temperaturi pečenja razviju krupnije pore koje se prije zapune vodom, ali su sklone i bržem otpuštanju vode, što bi pogodovalo otpornosti opeke na cikluse smrzavanja i odmrzavanja. Ovdje ispitane opeke pokazuju otpornost na cikluse smrzavanja/odmrzavanja sukladno [25] za oštre uvjete izloženosti opeke, ali ne i prema kanadskim i američkim propisima. Indirektni parametri za procjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja, sukladno kanadskim i američkim propisima pokazali su se neprikladnim za primjenu. Stoga će se u nastavku ovog rada nastojati pronaći veza između upijanja, otpuštanja vode, raspodjele veličine pora i otpornosti na cikluse smrzavanja/odmrzavanja opeka proizvedenih (ručno i strojno) od različitih sirovina termički tretiranih na dvije temperature (1000 °C i 1050 °C).



Slika 17. Vodoupojnost ručno izrađene opeke

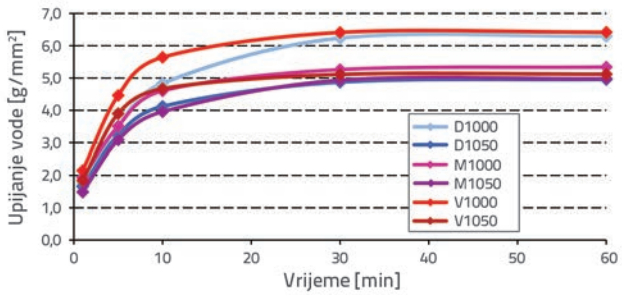


Slika 18. Vodoupojnost strojno izrađene opeke

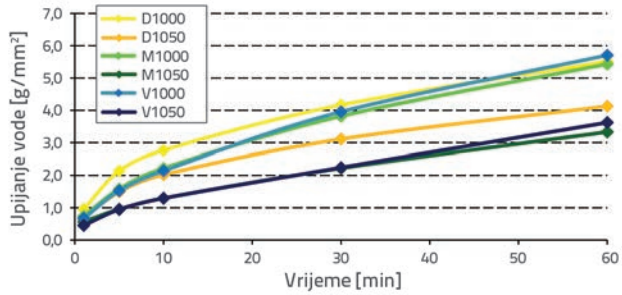
Tablica 5. Usporedba dobivenih rezultata sa zahtjevima kanadskih i američkih propisa

Tip opeke/ svojstvo	Tlačna čvrstoća [MPa]		Upijanje pri kuhanju u trajanju od 5 sati [%]		Koeficijent zasićenja		Upijanje vode u trajanju od 24 sata [%]	
	Ispitano (*/**)	Najmanje zahtijevano	Ispitano (*/**)	Najviše dopušteno	Ispitano (*/**)	Najviše dopušteno	Ispitano	Najviše dopušteno
D1000-ručna	20,9/23,2	Kanadski i američki propisi: - pojedinačna vrijednost: 17,2 - srednja vrijednost: 20,7	12,9/9,8	Kanadski propisi: - pojedinačna vrijednost:17,0 Američki propisi: - pojedinačna vrijednost: 20,0 - srednja vrijednost: 17,0	0,987/0,985	Kanadski propisi: - pojedinačna vrijednost: 0,78 Američki propisi: - pojedinačna vrijednost: 0,8 - srednja vrijednost: 0,78	10,1	Kanadski propisi: - pojedinačna vrijednost: 8,0
D1050-ručna	30,9/32,8		11,6/8,3		0,984/0,980		9,1	
M1000-ručna	20,4/22,9		11,8/9,7		0,985/0,980		10,2	
M1050-ručna	30,7/32,6		9,5/7,7		0,984/0,978		8,3	
V1000-ručna	20,7/23,5		11,5/10,0		0,998/0,996		10,1	
V1050-ručna	29,5/31,9		10,6/8,4		0,995/0,993		8,8	
D1000-strojna	32,4/34,5		9,1/8,5		0,990/0,986		8,9	
D1050-strojna	44,5/46,6		7,6/6,8		0,982/0,981		7,2	
M1000-strojna	32,6/34,2		8,5/7,6		0,986/0,979		7,9	
M1050-strojna	44,1/46,6		6,9/6,2		0,986/0,980		6,3	
V1000-strojna	34,9/37,0		8,7/7,6		0,997/0,996		8,2	
V1050-strojna	44,9/46,7		6,3/5,4		0,997/0,993		5,9	

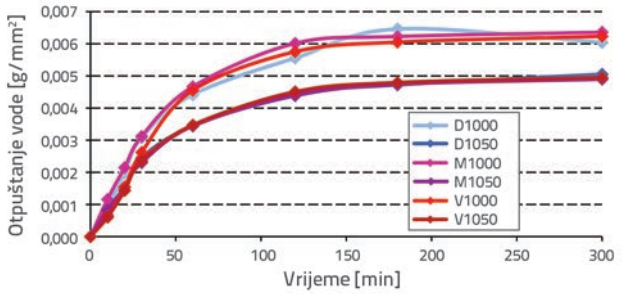
*** kritična vrijednost; ** srednja vrijednost**



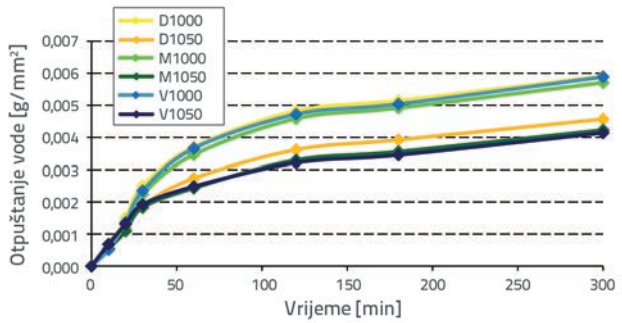
Slika 19. Upijanje vode ručno izrađene opeke



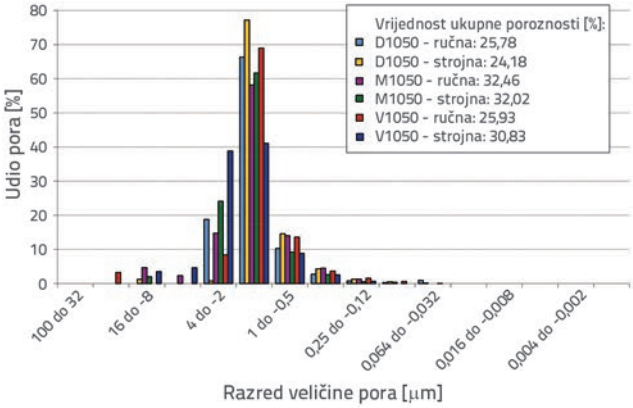
Slika 20. Upijanje vode strojno izrađene opeke



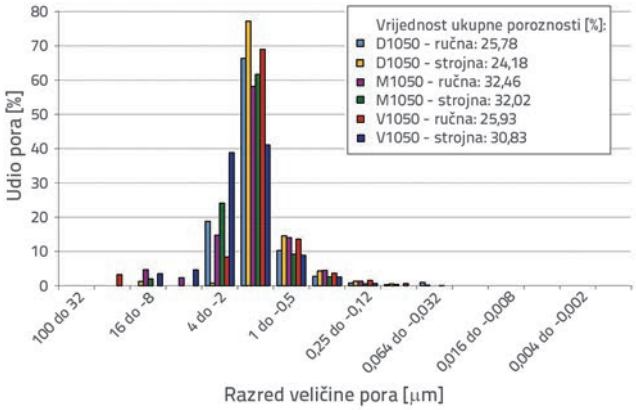
Slika 21. Otpuštanje vode ručno izrađene opeke



Slika 22. Otpuštanje vode strojno izrađene opeke



Slika 23. Raspodjela veličine (radijusa) pora opeka pečenih na 1000 °C, Hg porozimetrija



Slika 24. Raspodjela veličine (radijusa) pora opeka pečenih na 1050 °C, Hg porozimetrija

Uvidom u dijagrame na slikama 19. i 20. vidljivo je da ručno izrađena opeka ima znatno veće početno upijanje vode (upijanje vode u vremenu t = 1 minuta) te općenito izraženije upijanje vode s obzirom na vrijeme negoli strojno izrađene opeke. Također, vidljivo je kod oba načina izrade opeke da njihova sposobnost upijanja vode tijekom vremena opada s povećanjem temperature. Sposobnost otpuštanja vode (slike 21. i 22.) analogna je sposobnosti upijanja vode – uočava se veća sposobnost otpuštanja vode kod ručno izrađene u odnosu na strojno izrađenu opeku te izraženije otpuštanje vode kod opeka pečenih na nižoj temperaturi. Slike 23. i 24. pokazuju smanjenje udjela krupnih pora (radijus pora > 4 μm) s porastom temperature kod ispitivanih opeka proizvedenih od korištenih (nekarbonatnih) glina. Očito je da se termički tretman, za ove vrste glina, na višoj temperaturi pečenja pokazao neprikladnim jer je došlo do pojave tekuće faze, smanjenja udjela krupnih pora i ukupne poroznosti (izuzetak opeke M-1050) uz povećanje udjela kapilarnih pora (radijus pora 4-2 μm i 2-1 μm). Ovi su rezultati u skladu s rezultatima brzine upijanja/otpuštanja vode čije vrijednosti opadaju s povećanjem temperature (slike 19. do 22.). Povoljnije mikrostrukturne karakteristike i otporniji proizvodi najvjerojatnije bi se dobili dodatkom male količine kalcijeva karbonata u sirovine, te bi prilikom pečenja uz dovoljno vrijeme zadržavanja na maksimalnoj temperaturi došlo do nastajanja kalcijeva silikata.

Činjenica da je upravo kod ručno izrađene opeke zabilježeno manje širenje inicijalnih pukotina nakon ciklusa smrzavanja/

odmrzavanja, ovdje bi se mogla povezati s dobivenim rezultatima te bi se dalo naslutiti kako veća brzina upijanja i otpuštanja vode upućuje na bolju otpornost opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Dobiveni rezultati posljedica su veze između termičkog tretmana i upotrijebljene sirovine, odnosno za gline mlađega geološkog podrijetla vjerojatno viša temperatura nije bila prikladna te je potrebno uraditi korekcije u pogledu sirovinskog sastava uz dodavanje udjela karbonatne gline. Međutim, osim same veličine pora, značajnu ulogu u otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja imaju i oblik te međusobna povezanost pora. Stoga, autori ovog rada smatraju da je indirektna procjena otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja, dobivena mjerenjem brzine upijanja i otpuštanja vode, brza i cijenom pristupačna kontinuirana metoda za provjeru kvalitete opeka. Naime, kad bi postojala mogućnost usporedbe znatno većeg broja rezultata ispitivanja direktne otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja i sposobnosti upijanja/otpuštanja vode, tada bi se mogle uspostaviti "kritične" krivulje upijanja i otpuštanja, a s tim u vezi "kritične" brzine upijanja i otpuštanja vode, na osnovi kojih bi se osigurala otpornost opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja.

5. Zaključak

U radu se analizira mogućnost iznalaženja indirektne metode za ocjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Ispitana je otpornost opeke direktnim postupkom te nekim indirektnim postupcima sukladno svjetskoj literaturi i stranim propisima. Zahtjevi za indirektnu procjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja, postavljeni prema kanadskom i američkom zakonodavstvu, ovdje su se pokazali neprihvatljivima, kao i mogućnost ocjene na temelju strukture pora. Činjenica da kanadski i američki propisi stavljaju indirektne zahtjeve kojima opeka mora udovoljiti ispred direktne metode za procjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja potvrđuje kako su indirektni parametri znatno stroži od direktnih te njihovo neispunjavanje automatski ne isključuje opeku kao proizvod otporan na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. U nastavku, uočena je povezanost sposobnosti upijanja i otpuštanja vode, raspodjele veličine pora i otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja direktnim postupkom. Usporedbom znatno većeg broja rezultata ispitivanja direktne otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja i sposobnosti upijanja/otpuštanja vode bilo bi moguće uspostaviti "kritične" krivulje upijanja i otpuštanja, te s tim u vezi "kritične" brzine upijanja i otpuštanja, na osnovi kojih bi se osigurala otpornost opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja. Predložena metoda indirektne procjene otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja bila bi jednostavnija za provedbu, manje zahtjevna u pogledu ispitnih uređaja, znatno kraćeg trajanja i cijenom pristupačnija od direktnog postupka te bi omogućavala proizvođačima, nakon dokazivanja početne proizvodnje direktnom metodom, brzu ocjenu otpornosti opeke na cikluse smrzavanja/odmrzavanja.

Zahvala

Autori zahvaljuju na novčanoj pomoći jer je projekat "Development of investigation and analysis techniques for the assessment and lifetime expectancy of historical structures" financiran iz pretpristupnog fonda Hungary-Croatia IPA Cross-border Co-operation Programme 2007-2013 i jer je projekt "Nove metode za procjenu trajnosti glinene opeke" financiralo Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku. Također zahvaljuju Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije na financijskoj potpori u okviru projekta III 45008 "Razvoj i primena multifunkcionalnih materijala na bazi domaćih sirovina modernizacijom tradicionalnih tehnologija".

LITERATURA

[1] Koroth, S. R.: *Evaluation and Improvement of Frost Durability of Clay Bricks - A Thesis in The Centre for Building Studies,* Ottawa, Canada, 1997.

[2] Koronthalyova, O.: Moisture storage capacity and microstructure of ceramic brick and autoclaved aerated concrete, *Construction and Building Materials,* 25 (2011), pp. 879–885

[3] Malinar, H.: *Vlaga u povijesnim građevinama,* Uprava za zaštitu kulturne baštine Republike Hrvatske, Volumen 11, Zagreb, 2003.

[4] HRN EN 772-5:2003 Metode ispitivanja zidnih elemenata – 5. dio: Određivanje sadržaja aktivnih topivih soli u opečnim zidnim elementima

[5] HRS CEN/TS 772-22:2006 Metode ispitivanja zidnih elemenata – 22. dio: Određivanje otpornosti opečnih zidnih elemenata na zamrzavanje i odmrzavanje (CEN/TS 772-22:2006)

[6] Ducman, V., Sever Skapin, A., Radeka, M., Ranogajec, J.: Frost resistance of clay roofing tiles: Case study, *Ceramics International,* 37 (2011), pp. 85-91

[7] Mensinga, P.: *Determining the Critical Degree of Saturation of Brick Using Frost Dilatometry – A thesis at University of Waterloo,* Waterloo, Canada, 2009.

[8] Straube, J., Schumacher, C., Mensinga, P.: Assessing the freeze-thaw resistance of clay brick for interior insulation retrofit projects – research report 1013, 2010., http://www.buildingscience.com/documents/reports/rr-1013-freeze-thaw-resistance-clay-brick-interior-insulation-retrofits

[9] Kung, J. H.: Frost durability of canadian clay bricks, *Proceedings of the 7th International Brick Masonry Conference,* Melbourne, Australia, 1985., pp. 245-251

[10] Hansen, W., Kung, J. H.: Pore structure and frost durability of clay bricks, *Materials and Structures,* 21 (1988), pp. 443-447

[11] Perrin, B., Vu, N.A., Multon, S., Voland, T., Ducroquetz, C.: Mechanical behaviour of fired clay materials subjected to freeze-thaw cycles, *Construction and Building Materials,* 25 (2011), pp. 1056-1064

[12] Radeka, M., Ranogajec, J., Marinković-Neducin, R., Ducman, V., Sever Skapin, A.: The effect of the firing temperature of clay roofing tiles on the mechanism of frost action, Industrial Ceramics, 30 (2) (2010), pp. 97-104

[1r] Cultrone, G. et al.: Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks, *Journal of the European Ceramic Society,* 24 (2004), pp. 547–564

[14] HRN EN 772-11:2011 Metode ispitivanja zidnih elemenata – 11. dio: Određivanje upijanja vode zidnih elemenata od betona, umjetnog i prirodnog kamena prouzročenog kapilarnim djelovanjem i početnog upijanja vode glinenih zidnih elemenata

[15] HRN EN 772-21:2011 Metode ispitivanja zidnih elemenata – 21. dio: Određivanje vodoupojnosti opečnih i vapnenosilikatnih zidnih elemenata upijanjem hladne vode

[16] Kung, J. H.: Frost-Durability study on canadian clay bricks - III. Characterization of raw materials and burnt bricks, *Durability of building materials*, 5 (1987), pp. 125-143

[17] Bauluz, B., Mayayo, M. J., Fennandez – Nieto, C., Cultrone, G., Gonzalez Lopez, J.M.: Assessment of technological properties of calcerous and non-calcerous clays used for the brick-making industry of Zaragoza (Spain), *Applied Clay Science,* 24 (2003), pp 121-126

[18] Maniatis, Y.: The Emergence of Ceramic Technology and its Evolution as Revealed with the use of Scientific Techniques, http://www.ims.demokritos.gr/archae/Publications_pdf/The_Emergence_Maniatis.pdf

[19] Bong, W.S.K., Matsumura, K., Nakai, I.; Firing Technologies and Raw Materials of Typical Early and Middle Bronze age pottery from Kaman- Kalehoyuk; A Statistical and chemical analysis, http://www.jiaa-kaman.org/pdfs/aas_17/AAS_17_Bong_W_pp_295_312.pdf

[20] Malaiškiane, J., Mačiulaitis, R.: Frost resistant ceramics produced from local raw materials and wastes, *Proceedia Engineering,* 57 (2013), pp 739-745

[21] Sanchez de Rojas, M. I., Marin, F. P., Frias, M., Valenzuela, E., Rodriguez, O.: Influence of freezing methods, composition and microstructure on frost durability assessment of clay roofing tiles, *Construction and Building Materials,* 25 (2011), pp. 2888-2897

[22] Elert, K., Culturone, G., Navarro, C. R., Pardo, E. S.: Durability of bricks used in the conservation of historic buildings – influence of composition and microstructure, *Journal of Cultural Heritage,* 4 (2003), pp. 91-99

[23] Šveda, M.: The effect of firing temperature and dwell time on the frost resistance of a clay roofing tile, *Ziegelindustrie International*, 5 (2004), pp. 36-40

[24] Larsen, P.K.: Moisture physical properties of bricks-Technical report, Holzkirchen: Technical University of Denmark, 1995., http://www.byg.dtu.dk/~/media/Institutter/Byg/publikationer/lbm/lbm_343.ashx

[25] HRN B.D8.011:1987. Glinene opeke, blokovi i ploče – metode ispitivanja, točka 9. Provjeravanje postojanosti prema mrazu

[26] HRN EN 772-1:2011. Metode ispitivanja *zidnih elemenata* – 1. dio: Određivanje *tlačne čvrstoće*

[27] HRN EN 772-7:2003. Metode ispitivanja zidnih elemenata – 7. dio: Određivanje upijanja vode opečnih zidnih elemenata sa slojem za izolaciju od vlage kuhanjem u vodi

[28] HRN EN 772-3:2011. Metode ispitivanja zidnih elemenata – 3.dio: određivanje neto obujma i postotka šupljina