

Univerza  
v Ljubljani

Fakulteta  
za gradbeništvo  
in geodezijo



Jamova cesta 2  
1000 Ljubljana, Slovenija  
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

**DRUGG** – Digitalni repozitorij UL FGG  
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Vogrič, N., 2016. Korelacija med ultrazvočnimi meritvami in meritvami električne prevodnosti cementnih past v zgodnjem hidrationskem obdobju. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Planinc, I., somentor Trtnik, G.): 61 str.

Datum arhiviranja: 06-12-2016

University  
of Ljubljana

Faculty of  
Civil and Geodetic  
Engineering



Jamova cesta 2  
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia  
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

**DRUGG** – The Digital Repository  
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Vogrič, N., 2016. Korelacija med ultrazvočnimi meritvami in meritvami električne prevodnosti cementnih past v zgodnjem hidrationskem obdobju. Master Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Planinc, I., co-supervisor Trtnik, G.): 61 pp.

Archiving Date: 06-12-2016

Univerza  
v Ljubljani

Fakulteta za  
*gradbeništvo in  
geodezijo*



Jamova 2  
1000 Ljubljana, Slovenija  
telefon (01) 47 68 500  
faks (01) 42 50 681  
fgg@fgg.uni-lj.si

**MAGISTRSKI ŠTUDIJSKI  
PROGRAM DRUGE STOPNJE  
GRADBENIŠTVO  
SMER GRADBENE  
KONSTRUKCIJE**

Kandidatka:

**NINA VOGRIČ**

**KORELACIJA MED ULTRAZVOČNIMI MERITVAMI  
IN MERITVAMI ELEKTRIČNE PREVODNOSTI  
CEMENTNIH PAST V ZGODNJEM HIDRATACIJSKEM  
OBDOBJU**

Magistrsko delo št.: 38/II.GR

**CORRELATION BETWEEN ULTRASONIC AND  
ELECTRICAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS ON  
EARLY AGE CEMENT PASTES**

Graduation – Master Thesis No.: 38/II.GR

**Mentor:**

prof. dr. Igor Planinc

**Somentor:**

doc. dr. Gregor Trtnik

Ljubljana, 23. 11. 2016

## **STRAN ZA POPRAVKE**

**Stran z napako**

**Vrstica z napako**

**Namesto**

**Naj bo**

»Ta stran je namenoma prazna«

**IZJAVE**

Spodaj podpisana študentka **NINA VOGRIČ**, vpisna številka **26410179**, avtorica pisnega zaključnega dela študija z naslovom: Korelacija med ultrazvočnimi meritvami in meritvami električne prevodnosti cementnih past v zgodnjem hidrationskem obdobju,

**IZJAVLJAM**

1. *Obkrožite eno od variant a) ali b)*

- a) da je pisno zaključno delo študija rezultat mojega samostojnega dela;
- b) da je pisno zaključno delo študija rezultat lastnega dela več kandidatov in izpolnjuje pogoje, ki jih Statut UL določa za skupna zaključna dela študija ter je v zahtevanem deležu rezultat mojega samostojnega dela;

2. da je tiskana oblika pisnega zaključnega dela študija istovetna elektronski obliki pisnega zaključnega dela študija;

3. da sem pridobila vsa potrebna dovoljenja za uporabo podatkov in avtorskih del v pisnem zaključnem delu študija in jih v pisnem zaključnem delu študija jasno označila;

4. da sem pri pripravi pisnega zaključnega dela študija ravnala v skladu z etičnimi načeli in, kjer je to potrebno, za raziskavo pridobila soglasje etične komisije;

5. soglašam, da se elektronska oblika pisnega zaključnega dela študija uporabi za preverjanje podobnosti vsebine z drugimi deli s programsko opremo za preverjanje podobnosti vsebine, ki je povezana s študijskim informacijskim sistemom članice;

6. da na UL neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve avtorskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico dajanja pisnega zaključnega dela študija na voljo javnosti na svetovnem spletu preko Repozitorija UL;

7. da dovoljujem objavo svojih osebnih podatkov, ki so navedeni v pisnem zaključnem delu študija in tej izjavi, skupaj z objavo pisnega zaključnega dela študija.

V: Ljubljana

Datum: 02. 11. 2016

Podpis študentke:

---

»Ta stran je namenoma prazna«

**BIBLIOGRAFSKO– DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK**

<b>UDK:</b>	<b>624.07:691.54(497.4)(043)</b>
<b>Avtor:</b>	<b>Nina Vogrič</b>
<b>Mentor:</b>	<b>prof. dr. Igor Planinc</b>
<b>Somentor:</b>	<b>doc. dr. Gregor Trtnik</b>
<b>Naslov:</b>	<b>Korelacija med ultrazvočnimi meritvami in meritvami električne prevodnosti cementnih past v zgodnjem hidrationskem obdobju</b>
<b>Tip dokumenta:</b>	<b>Magistrska naloga – univerzitetni študij</b>
<b>Obseg in oprema:</b>	<b>61 str., 13 pregl., 47 sl., 9 en.</b>
<b>Ključne besede:</b>	<b>Cementni materiali, hidrationska, formiranje strukture, ultrazvočne meritve, konduktivnost, vezanje, strjevanje, perkolacija, deperkolacija</b>

**Izveček**

V magistrski nalogi smo z dvema naprednima neporušnima metodama spremljali razvoj strukture materiala s cementnim vezivom (MCV) v zgodnjem hidrationskem obdobju. Osnovni namen dela je na osnovi lastnih eksperimentalnih preiskav analizirati možnost uporabe metode prehoda vzdolžnih ultrazvočnih (UZ) valov ter metode merjenja električne prevodnosti za zasledovanje hidrationskega procesa ter procesa vezanja in strjevanja MCV. V primeru uporabe ultrazvočne tehnike sta bili analizirani dve metodi, in sicer metoda merjenja hitrosti prehoda vzdolžnih ultrazvočnih valov ter metoda analize celotnega spektra vzdolžnih UZ valov. Hkrati z obema neporušnima metodama smo merili tudi spreminjanje temperature znotraj MCV med procesom hidrationske.

Glavni znanstveni doprinos magistrske naloge poleg potrditve možnosti uporabe obeh uporabljenih metod za določitev začetka in konca vezanja MCV predstavlja korelacija rezultatov, dobljenih z obema uporabljenima neporušnima tehnikami, ter analiza možnosti uporabe obeh metod za določitev dveh pomembnih mejnikov v procesu formiranja strukture MCV, tj. perkolacije trdne faze in deperkolacije faze (z vodo nasičenih) por. Ugotovili smo, da lahko s kombinacijo rezultatov obeh uporabljenih neporušnih metod natančno in enolično določimo omenjene fundamentalne fenomene, ki nastopijo v procesu zgodnjega formiranja strukture MCV. Obe uporabljeni merilni tehniki sta različno občutljivi na različne fenomene, ki se pojavijo v zgodnjem obdobju formiranja strukture MCV, posamezne karakteristične točke v tem procesu pa se pojavijo pri enakih časih ne glede na vrsto uporabljene metode. Ugotovljena je enolična zveza med rezultati obeh uporabljenih merilnih tehnik, ki je neodvisna od sestave cementnih past.

Omenjene ugotovitve so pomembne za razvoj novih merilnih tehnik določanja različnih fenomenov v razvoju strukture MCV ter za izboljšanje razumevanja tega procesa.

## **BIBLIOGRAFIC– DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT**

<b>UDK:</b>	<b>624.07:691.54(497.4)(043)</b>
<b>Author:</b>	<b>Nina Vogrič</b>
<b>Supervisor:</b>	<b>Prof. Igor Planinc, Ph. D.</b>
<b>Co-supervisor:</b>	<b>Assist. Prof. Gregor Trtnik, Ph. D.</b>
<b>Title:</b>	<b>Correlation between ultrasonic and electrical conductivity measurements on early age cement pastes</b>
<b>Document type:</b>	<b>Master Thesis – University study</b>
<b>Notes:</b>	<b>61 p., 13 tab., 47 fig., 9 eq.</b>
<b>Keywords:</b>	<b>Cement based materials, hydration, formation of structure, ultrasonic measurements, conductivity, setting, hardening, percolation, depercolation</b>

### **Abstract**

In this thesis, two advanced non-destructive methods were used to monitor the formation of the structure within cement based materials (CBM) at early ages. The main objective of this work has been to determine the possibility of using an ultrasonic wave transmission method and an electric conductivity method to monitor the hydration process and to determine setting and hardening periods of CBM based on our own experimental research. Two methods have been used in the scope of ultrasonic method, namely ultrasonic wave transmission method and frequency spectrum of ultrasonic waves method. Simultaneously with both mentioned methods, the temperature within the CBM during hydration process has also been measured.

In addition to the confirmation of the ability to monitor initial and final setting and hardening times of CBM with both non-destructive methods, the main scientific contribution of the thesis comprises the correlation of results from both used non-destructive methods along with the analysis of possible use of these methods to determine two very important milestones in microstructure development of BCM, which are percolation of solid phase and depercolation of porosity phase. We came to the conclusion that the combination of both methods enables accurate and inevitable determination of those fundamental phenomena that occur at early ages of the formation of the structure of CBM. Both methods have shown different sensitivity to these phenomena, however important milestones occur at the same time regardless of the used method. A unique relation between both methods has been identified, regardless of cement pastes' composition.

These findings are important for the development of the advanced measuring techniques intended for the research of structure development within CBM and to improve the understanding of the process.



## ZAHVALA

Za pomoč in usmerjanje pri nastajanju magistrskega dela se iskreno zahvaljujem somentorju doc. dr. Gregi Trtniku ter mentorju prof. dr. Igorju Planincu.

Zahvalila bi se sošolkam in sošolcem za družbo in motivacijo. Zaradi vas mi bodo študentska leta ostala v najlepšem spominu.

Hvala Domnu za vso potrpežljivost in podporo, ko sem jo najbolj potrebovala.

Največja zahvala pa gre mami Danili, očetu Mirotu in bratu Mihi, ki so mi vedno pomagali, me podpirali in verjeli vame. Hvala, da ste mi stali ob strani na vseh področjih mojega življenja.

»Ta stran je namenoma prazna«

## VSEBINA

KAZALO SLIK .....	XI
KAZALO PREGLEDNIC.....	XIII
1 UVOD.....	1
1.1 Splošno.....	1
1.2 Namen .....	2
1.3 Struktura naloge .....	2
2 HIDRATACIJA IN FORMIRANJE STRUKTURE MATERIALOV S CEMENTNIM VEZIVOM.....	3
2.1 Splošno o hidrationski.....	3
2.2 Obdobja hidrationskega procesa .....	3
2.3 Razvoj mikrostrukture med procesom hidrationske cementne paste in hidrationski produkti...5	
2.3.1 Razvoj trdne faze in faze por v strukturi materiala .....	5
2.3.2 Hidrationski produkti .....	6
3 SPLOŠNO O UZ METODAH IN METODI MERJENJA ELEKTRIČNE PREVODNOSTI MCV 8	
3.1 Uporaba UZ metod za zasledovanje hidrationskega procesa in procesa formiranja strukture MCV 8	
3.1.1 Princip delovanja in teoretične osnove .....	9
3.1.2 Vrste naprav za merjenje UZ valov .....	10
3.1.3 Longitudinalni UZ valovi in njihova hitrost .....	11
3.1.4 Frekvenčni spekter longitudinalnih valov in <i>TG</i> parameter .....	13
3.1.5 Primerjava hitrosti UZ valov ter <i>TG</i> parametra.....	18
3.2 Uporaba metode merjenja električne prevodnosti za zasledovanje hidrationskega procesa in procesa formiranja strukture MCV .....	18
4 UPORABLJENE EKSPERIMENTALNE METODE IN MATERIALI .....	21
4.1 Eksperimentalne metode.....	21
4.1.1 Primarne eksperimentalne metode .....	21
4.1.2 Sekundarne eksperimentalne metode.....	24
4.2 Eksperimentalni materiali .....	25
4.2.1 Cement .....	25
5 REZULTATI.....	26
5.1 Vezanje.....	26
5.1.1 Hitrost longitudinalnih UZ valov .....	26
5.1.2 <i>TG</i> parameter .....	29
5.1.3 Korelacija med hitrostjo longitudinalnih valov ter <i>TG</i> parametrom.....	34

5.2	Električna prevodnost .....	36
6	KORELACIJA MED UZ MERITVAMI TER OSTALIMI METODAMI .....	42
6.1	Korelacija UZ meritev s standardnimi metodami .....	42
6.2	Korelacija UZ meritev z meritvami električne prevodnosti .....	43
6.3	Korelacija poteka temperature med hidratacijo z UZ meritvami ter meritvami konduktivnosti 52	
7	SKLEPI IN UGOTOVITVE.....	55
8	PRIPOROČILA ZA NADALJNJE DELO .....	57
	VIRI .....	58

**KAZALO SLIK**

Slika 1: Prikaz stopnje sproščene toplote v odvisnosti od časa (Li, 2007).....	3
Slika 2: Shematični prikaz razvoja mikrostrukture MCV med procesom hidratacije (Ye, 2003). ....	5
Slika 3: Tvorba hidratacijskih produktov v odvisnosti od časa (Ya in sod., 2008). ....	7
Slika 4: Mikroskopski prikaz C-S-H gela (Bediako, Frimpong, 2013).....	7
Slika 5: Mikroskopski prikaz kalcijevega hidroksida (Bediako, Frimpong, 2013). ....	7
Slika 6: Karakteristike zvočnega valovanja.....	8
Slika 7: Shematski prikaz longitudinalnih valov (Voigt in sod., 2005b). ....	9
Slika 8: Shematski prikaz strižnih valov (Voigt in sod., 2005b).....	9
Slika 9: Shematski prikaz površinskih valov (Voigt in sod., 2005b). ....	9
Slika 10: Različne pozicije oddajnika ter sprejemnika: (a) direkten prenos, (b) indirekten prenos, (c) poldirekten prenos (Panzera in sod., 2011).....	10
Slika 11: Prikaz tipične $vP$ -t ter $dvP$ -t krivulje za cementno pasto (Trtnik, 2009).....	12
Slika 12: Prikaz maksimalnih amplitud nizkih in visokih frekvenčnih spektrov (Trtnik, Gams, 2013b). .....	14
Slika 13: Tipična $TG - t$ krivulja za hidratacijo MCV (Trtnik, Gams, 2013b). ....	15
Slika 14: Shematični prikaz spreminjanja stanja MCV v odvisnosti od razvoja $TG$ parametra s časom (Trtnik, Gams, 2013b).....	16
Slika 15: Prikaz poteka $TG$ parametra (a), njegovega prvega odvoda (b) ter drugega odvoda (c) v časovnem obdobju od 2,5 do 5,5 ur, s prikazanimi karakterističnimi točkami (Hribar, 2014).....	17
Slika 16: Primerjava $TG - t$ krivulje ter $vP - t$ krivulje. ....	18
Slika 17: Krivulje prikazujejo povezavo med prevodnostjo materiala in stopnjo hidratacije za različna vodo-cementna razmerja (Van Breek, 2000). ....	19
Slika 18: Shematski prikaz Hitre Fouriereve transformacije. ....	21
Slika 19: Pripravljen kalup za merjenje UZ valov ter temperature mešanice. ....	22
Slika 20: Naprava ConSensor (ConSensor, 2013). ....	23
Slika 21: Pripravljen kalup s ConSensor senzorji pred vgradnjo vzorca. ....	23
Slika 22: Prikaz časovnega razvoja hitrosti UZ valov ( $vP$ ) za mešanice z različnim v/c razmerjem, a) tip cementa C1, b) tip cementa C2. ....	27
Slika 23: Prikaz časovnega poteka hitrosti UZ valov, a) v/c razmerje 0,30, b) v/c razmerje 0,35, c) v/c razmerje 0,40.....	27
Slika 24: Krivulje $vP - t$ ter $dvP - t$ za vseh šest mešanic, a) pasta C1 0,30, b) pasta C1 0,35, c) pasta C1 0,40, d) pasta C2 0,30, e) pasta C2 0,35, f) pasta C2 0,40. ....	28
Slika 25: Razvoj $TG$ parametra s časom za mešanice z različnim v/c razmerjem, a) tip cementa C1, b) tip cementa C2. ....	29
Slika 26: Prikaz razvoja $TG$ parametra s časom za mešanice z različnim tipom cementa, a) v/c razmerje 0,30, b) v/c razmerje 0,35, c) v/c razmerje 0,40.....	30
Slika 27: Korelacija med $TG - t$ in $dTG - t$ krivuljama (levo; krivulje a), c), e), g), i), k)) ter $TG - t$ in $d^2TG - t$ (desno; krivulje b), d), f), h), j), l)) z označenimi mejami med fazami v obdobju hidratacije, a) in b) pasta C1 0,30, c) in d) pasta C1 0,35, e) in f) pasta C1 0,40, g) in h) pasta C2 0,30, i) in j) pasta C2 0,35, k) in l) pasta C2 0,40.....	33
Slika 28: Povezava med krivuljama $TG - t$ in $vP - t$ (levo; krivulje a), c), e), g), i), k)) ter krivuljama $TG - t$ in $dvP - t$ (desno; krivulje b), d), f), h), j), l)) z označenimi fazami v $TG - t$ diagramu ter karakterističnimi točkami na $dvP - t$ diagramu, a) in b) pasta C1 0,30, c) in d) pasta C1 0,35, e) in f) pasta C1 0,40, g) in h) pasta C2 0,30, i) in j) pasta C2 0,35, g) in h) pasta C2 0,40. ....	35
Slika 29: Razvoj konduktivnosti s časom za mešanice z različnim v/c razmerjem, a) tip cementa C1, b) tip cementa C2. ....	37

Slika 30: Prikaz razvoja konduktivnosti s časom za mešanice z različnim tipom cementa, a) v/c razmerje 0,30, b) v/c razmerje 0,35, c) v/c razmerje 0,40.....	37
Slika 31: Potek odvoda konduktivnosti s časom za mešanice z različnim v/c razmerjem, a) cement tipa C1, b) cement tipa C2.....	38
Slika 32: Prikaz razvoja odvoda konduktivnosti s časom za mešanice z različnim tipom cementa, a) v/c razmerje 0,30, b) v/c razmerje 0,35, c) v/c razmerje 0,40.....	38
Slika 33: Tipična krivulja časovnega razvoja konduktivnosti ( $C$ ) ter njenega odvoda ( $dC$ ) za mešanico C2 0,30 s prikazanimi fazami ter karakteristično točko.....	39
Slika 34: $C - t$ ter $dC - t$ krivulji za vseh šest mešanic z označenimi tipičnimi fazami ter prevojno točko, a) pasta C1 0,30, b) pasta C1 0,35, c) pasta C1 0,40, d) pasta C2 0,30, e) pasta C2 0,35, f) pasta C2 0,40.....	40
Slika 35: Primerjava $C - t$ in $vP - t$ (levo; krivulje a), c), e), g), i), k)) ter $C - t$ in $TG - t$ krivulj (desno; krivulje b), d), f), h), j), l)) za vseh šest mešanic, a) in b) pasta C1 0,30, c) in d) pasta C1 0,35, e) in f) pasta C1 0,40, g) in h)) pasta C2 0,30, i) in j) pasta C2 0,35, k) in h) pasta C2 0,40.....	44
Slika 36: Povezava med prevojnima točkama $dC - t$ krivulje ter $dvP - t$ krivulje, a) pasta C1 0,30, b) pasta C1 0,35, c) pasta C1 0,40, d) pasta C2 0,30, e) pasta C2 0,35, f) pasta C2 0,40.....	46
Slika 37: Korelacija med konduktivnostjo ( $C$ ) ter hitrostjo UZ valov ( $vP$ ) ob istih časih.....	47
Slika 38: Rezultati korelacije konduktivnosti ter hitrosti UZ valov za vse mešanice s prikazano krivuljo, ki se rezultatom najbolj prilaga.....	48
Slika 39: Korelacija konduktivnosti ter hitrosti UZ valov za mešanico C2 0,30 s prikazanimi fazami na krivulji.....	49
Slika 40: Korelacija med konduktivnostjo ( $C$ ) ter hitrostjo UZ valov ( $vP$ ) z označenimi fazami, a) pasta C1 0,30, b) pasta C1 0,35, c) pasta C1 0,40, d) pasta C2 0,30, e) pasta C2 0,35, f) pasta C2 0,40.....	50
Slika 41: Povezava med $T - t$ in $C - t$ diagramom (levo; krivulje a), c), e), g), i), k)) ter $T - t$ in $TG - t$ diagramom (desno; krivulje b), d), f), h), j), l)), a) in b) pasta C1 0,30, c) in d) pasta C1 0,35, e) in f) pasta C1 0,40, g) in h) pasta C2 0,30, i) in j) pasta C2 0,35, k) in l) pasta C2 0,40.....	53

**KAZALO PREGLEDNIC**

Preglednica 1: Karakteristike uporabljenih cementov. ....	25
Preglednica 2: Mešanice, uporabljene v eksperimentalnem delu. ....	25
Preglednica 3: Rezultati Vicatove metode za vseh šest mešanic. ....	26
Preglednica 4: Vrednosti časov karakterističnih točk na $vP - t$ in $dvP - t$ krivuljah. ....	29
Preglednica 5: Časi karakterističnih točk $CP1$ in $CP2$ za vseh šest mešanic. ....	30
Preglednica 6: Vrednosti časov karakterističnih točk na $dvP - t$ diagramu ter $TG - t$ diagramu. ....	36
Preglednica 7: Časovne vrednosti karakterističnih točk na $C - t$ diagramu ( $t1$ , $t2$ ter $t3$ ) ter časovne vrednosti karakteristične točke na $dC - t$ diagramu ( $tPT$ ). ....	41
Preglednica 8: Primerjava začetnega časa vezanja med rezultati Vicatove metode ( $tz, V$ ) ter UZ meritev ( $tCP1, tI, tPT1$ ). ....	42
Preglednica 9: Primerjava končnega časa vezanja med rezultati Vicatove metode ( $tk, V$ ) ter UZ meritev ( $tCP2, tIV, tPT2$ ). ....	42
Preglednica 10: Čas začetka vezanja, dobljen iz Vicatovega preskusa ( $tz, V$ ), čas prve prevojne točke na $TG - t$ diagramu ( $tCP1$ ) ter čas konca prve faze na $C - t$ diagramu ( $t1$ ). ....	45
Preglednica 11: Čas konca vezanja, dobljen iz Vicatovega preskusa ( $tk, V$ ), čas druge prevojne točke na $TG - t$ diagramu ( $tCP2$ ) ter čas konca druge faze na $C - t$ diagramu ( $t2$ ). ....	45
Preglednica 12: Časovne vrednosti karakterističnih točk na $dvP - t$ ter $dC - t$ diagramu. ....	47
Preglednica 13: Časi mej med posameznimi fazami na grafu $C - vP$ korelacije. ....	51

»Ta stran je namenoma prazna«



## 1 UVOD

### 1.1 Splošno

Že od rimskih časov dalje so materiali s cementnim vezivom, med katere uvrščamo cementne paste, malte ter betone, najpogosteje uporabljeni gradbeni materiali na svetu. Materiali s cementnim vezivom (MCV) spadajo med kompozite, saj so sestavljeni iz več sestavin. Glavne sestavine so cement, agregat in zamesna voda, poleg tega pa se MCV za doseganje želenih lastnosti doda še različne kemijske in/ali mineralne dodatke.

Cement v mešanici predstavlja hidravlično vezivo, kar pomeni, da se po stiku z vodo veže in strdi. Mešanico cementa in vode imenujemo cementna pasta, kemijske reakcije, ki se ob stiku zgodijo, pa s skupnim imenom hidratacija. Sveža cementna pasta je na nano- in mikronivoju heterogen sistem, sestavljen iz tekoče in trdne faze, delež katere se postopno povečuje s tvorbo hidratacijskih produktov. Tekočo fazo sestavljajo voda ter v vodi topne kemične primesi, trdno fazo pa nastajajoči različni hidratacijski produkti. Napredovanje procesa hidratacije in posledična tvorba novih hidratacijskih produktov rezultira v vezanju ter kasnejšem strjevanju MCV. Ta procesa sta značilna za MCV in ključna za pridobivanje njihovih glavnih lastnosti, kot so trdnost, trajnost, odpornost in stabilnost.

Poleg standardnih metod so se v zadnjih desetletjih kot posledica naglega razvoja računalniške in merilne opreme razvile številne nove, večinoma neporušne in napredne merilne tehnike za določanje lastnosti MCV, tako v svežem kot v strjenem stanju. Ker so ene najpomembnejših lastnosti MCV začetek in konec obdobja vezanja ter razvoj trdnostnih karakteristik, je bila posebna pozornost namenjena ravno razvoju tehnologij za določitev in spremljanje le-teh. Za izjemno učinkovite so se izkazale ultrazvočne (UZ) metode, pri katerih ločimo tri glavne metode. Te so metoda prehoda UZ valov, metoda odboja UZ valov ter metoda udarec – odmev. Ker se med procesom hidratacije spreminjata struktura ter agregatno stanje MCV, lahko s pravilno interpretacijo rezultatov UZ meritev določimo pomembne točke v razvoju strukture MCV.

V zadnjem času številni svetovni raziskovalci poskušajo korelirati rezultate eksperimentalnih preiskav MCV, dobljenih z različnimi naprednimi merilnimi tehnikami. Na ta način poskušajo na eni strani izboljšati natančnost in zanesljivost določitve pomembnih mejnikov in obdobj v zgodnjem hidratacijskem procesu, na drugi strani pa določiti najprimernejšo metodo za identifikacijo posamezne specifične lastnosti MCV v zgodnjem obdobju. Glavni cilj omenjenih dejavnosti je implementacija novih tehnik preizkušanja MCV v standarde in druge tehnične specifikacije ter s tem izboljšanje trajnosti, obstojnosti in življenjske dobe (armirano)betonskih gradbenih konstrukcij. Pomembnost omenjene tematike se med drugim jasno kaže v številnih prispevkih s tega področja, objavljenih v uglednih mednarodnih znanstvenih revijah, ter v velikem mednarodnem projektu COST TU1404 z naslovom "Towards the next generation of standards for service life of cement based materials and structures", v katerega je vključena večina evropskih držav, med katerimi je tudi Slovenija.

## 1.2 Namen

Osnovni namen magistrske naloge je na podlagi lastnega eksperimentalnega dela analizirati morebitno korelacijo med rezultati UZ meritev ter rezultati merjenja električne prevodnosti cementnih past v zgodnjem hidrationskem obdobju. Hkratno spremljanje razvoja hidrationskega procesa in procesa formiranja strukture MCV v zgodnjem obdobju z omenjenima neporušnima merilnima tehnikama je omogočilo neposredno primerjavo med spremljanjem razvoja hidrationskega procesa na podlagi razvoja trdne faze na eni in razvoja poroznosti oziroma porabe zamesne vode v strukturi MCV na drugi strani. Kombinacija obeh omenjenih naprednih merilnih tehnik rezultira v naprednejši, zanesljivejši in natančnejši proceduri za zasledovanje hidrationskega procesa in procesa formiranja strukture MCV ter identifikaciji številnih pomembnih mejnikov v zgodnjem hidrationskem obdobju MCV.

## 1.3 Struktura naloge

Magistrska naloga je smiselno razdeljena na devet poglavij. Za uvodnim poglavjem, v katerem so v splošnem opisani MCV ter opredeljeni glavni cilji naloge, so v drugem poglavju na kratko razloženi osnovni principi hidrationskega procesa ter formiranja strukture MCV v zgodnjem obdobju. V tem poglavju so opisane osnovne kemijske reakcije hidrationskega procesa, produkti teh reakcij ter fenomen vezanja in razvoja por v strukturi MCV. Poglavje 3 opisuje teoretične osnove obeh osnovnih merilnih tehnik, uporabljenih v okviru te naloge, poglavje 4 pa uporabljene eksperimentalne materiale in metode. V poglavju 5 so prikazani in razloženi najpomembnejši eksperimentalni rezultati, v poglavju 6 analizirane korelacije med posameznimi rezultati, poglavje 7 pa podaja bistvene komentarje in ugotovitve. V poglavju 8 so navedena priporočila za nadaljnje delo, v zadnjem poglavju pa je naštet literaturo, ki je bila uporabljena pri nastanku tega dela.

## 2 HIDRATACIJA IN FORMIRANJE STRUKTURE MATERIALOV S CEMENTNIM VEZIVOM

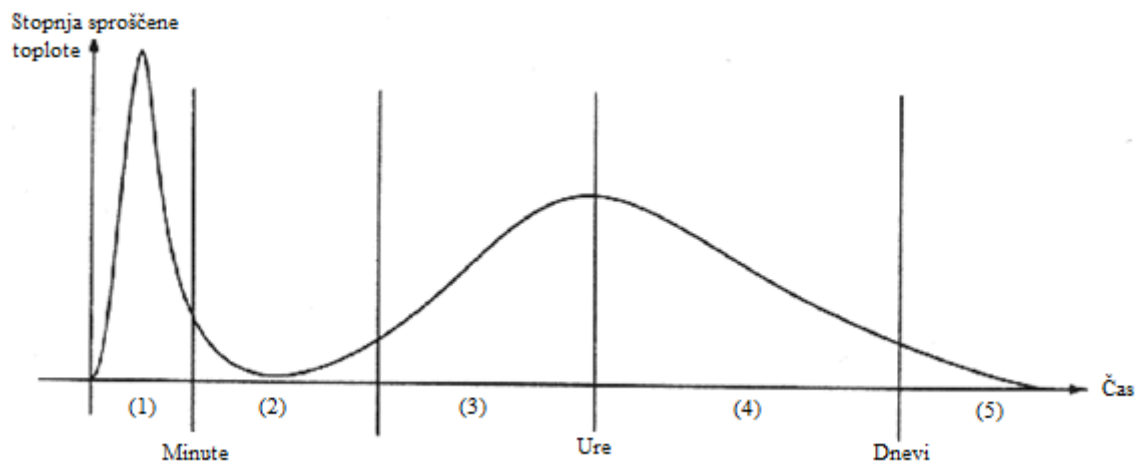
### 2.1 Splošno o hidrationsi

Po stiku cementa in vode se začnejo številne kompleksne kemijske reakcije, ki jih s skupnim imenom imenujemo hidrationsija. Kot rezultat hidrationsije se tvorijo različni hidrationsijski produkti, ki predstavljajo trdno fazo v strukturi MCV. Povečevanje deleža in povezovanje trdne faze sprva rezultira v spremembi agregatnega stanja materiala iz tekočega v trdno, kar imenujemo vezanje MCV, kasneje pa v pridobivanju mehanskih karakteristik materiala, predvsem tlačne trdnosti, kar imenujemo strjevanje MCV.

Pomembnosti poznavanja hidrationsijskega procesa MCV so se znanstveniki zavedali že od 18. stoletja dalje, ko se je Tetmayer (Eckel, 2005) začel ukvarjati z merjenjem temperature betonske mešanice v zgodnjih fazah hidrationsije. Dandanes znanstveniki s pridom izkoriščajo razvoj računalniške in informacijske tehnologije za razvoj novih, naprednejših in natančnejših eksperimentalnih preiskav ter izdelavo kompleksnih numeričnih modelov, uporabljenih za analiziranje različnih procesov v razvoju strukture MCV. Najnovejši modeli nam tako poleg številnih novih metod preizkušanja lastnosti MCV omogočajo pogled v mikrostrukturo materiala ter s tem poznavanje procesa hidrationsije v detajle. Samo z natančnim poznavanjem procesa hidrationsije in fenomenov vezanja in strjevanja na nano- in mikronivoju bo MCV mogoče označiti kot »predvidljive materiale«, s tem pa zagotoviti zahtevano trajnost in odpornost (armirano)betonskih gradbenih konstrukcij v različnih okoljih.

### 2.2 Obdobja hidrationsijskega procesa

Na podlagi intenzitete procesa hidrationsije lahko le-to razdelimo na pet glavnih časovnih obdobj (Li, 2007), prikazanih na sliki 1.

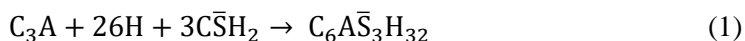


Slika 1: Prikaz stopnje sproščene toplote v odvisnosti od časa (Li, 2007).

- Predindukcijsko obdobje (1)

Nastopi takoj, ko stopijo cementni delci v stik z vodo. Obdobje traja le nekaj minut, ob tem pa se sprostito velike količine toplote. V tem obdobju se cement raztaplja ter skupaj z vodo tvori suspenzijo kalcijevih ter hidroksidnih ionov (Hewlett, 1998).

Najprej z vodo reagira najbolj reaktiven mineral – kalcijev aluminat:



Pri reakciji kalcijevega aluminata, ki je v splošnem najbolj reaktiven mineral, je pomemben dodatek mavca saj bi ob odsotnosti le-tega prišlo do tako imenovanega »flash set« stanja, kar bi povzročilo veliko sproščanje toplote ter nepravilno vezanje betona. Ob dodatku mavca pa se pri reakciji tvori etringit, ki kasneje dodatno reagira s kalcijevim aluminatom, pri čemer se tvori stabilen *AFm* (kalcijev monosulfoaluminat hidrat).

- Indukcijsko obdobje (2)

Indukcijsko obdobje je nekajurno obdobje mirovanja, v katerem se intenziteta kemijskih reakcij zelo umiri. S praktičnega vidika je to obdobje pomembno za vgradnjo betonske mešanice, saj preprečuje prehitro vezanje in strjevanje betona.

- Obdobje pospešene hidratacije (3)

V obdobju, ki nastopi nekaj ur po stiku cementa in vode, kemijske reakcije zopet hitro stečejo. Najpomembnejša reakcija v tem obdobju je reakcija alita z vodo:



Pri reakciji alita se tvori tako imenovan C-S-H gel, ki predstavlja glavni produkt hidratacije in daje betonu njegovo trdnost. Tako se v obdobju pospešene hidratacije hitro povečuje količina prisotnega C-H-S gela ter CH delcev ter s tem delež trdne faze v strukturi materiala. Na koncu obdobja pospešene hidratacije je približno 30 % cementa že hidriralo, preostanek pa je združen v nehidrirane skupke, obdane s plastjo hidrationskih produktov. Tako se proces hidratacije upočasni, saj voda težje dostopa do nehidriranega cementa. Tako je v tem obdobju zelo pomembna nega betona, saj omogoča dostop dodatne vode ter s tem omogoča dokončno hidratacijo.

- Obdobje pojemajoče hidratacije (4)

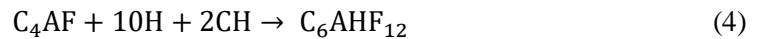
Zaradi goste plasti okrog hidrationskih produktov je hidratacija v tem obdobju nekoliko počasnejša. Še vedno pa se tvori C-S-H gel, in sicer ob reakciji belita z vodo:



V tem obdobju se zaustavi tudi sproščanje toplote, s tem pa se beton ohlaja in krči.

- Obdobje stabilnega stanja (5)

V obdobju zgoščevanja, ki lahko traja tudi več let, se nadaljuje reakcija belita z vodo. Tako se betonska struktura zgošča, kar pripomore k trdnosti in trajnosti ter znižuje prepustnost betonske mešanice za prodor agresivnih snovi v strukturo betona. Da bi obdobje zgoščevanja trajalo čim dlje, je potrebno betonsko mešanico ustrezno negovati, da v njej zadržujemo ustrezne količine vlage. Poleg tega v obdobju zgoščevanja z vodo reagira še kalcijev aluminat ferit:

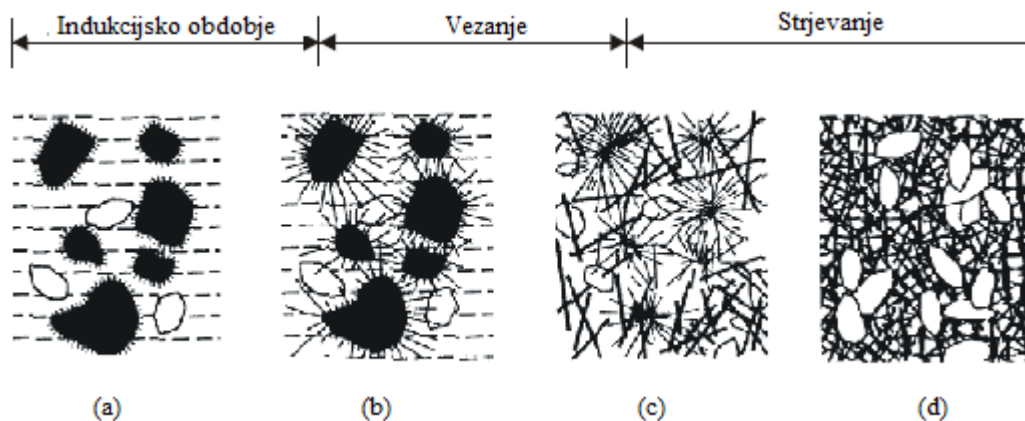


Ta reakcija je najbolj neraziskana reakcija hidratacije cementa, podobna pa naj bi bila reakciji alita, zato še nekoliko povečuje trdnost mešanice.

## 2.3 Razvoj mikrostrukture med procesom hidratacije cementne paste in hidratacijski produkti

### 2.3.1 Razvoj trdne faze in faze por v strukturi materiala

Za podroben opis razvoja mikrostrukture MCV je potrebno poznati dve pomembni fazi, in sicer trdno fazo ter fazo por. Trdno fazo delimo na skupno in povezano trdno fazo (Ye, 2003), predstavljajo pa jo hidratacijski produkti, ki jih v grobem razdelimo na notranje in zunanje hidratacijske produkte. Zunanji hidratacijski produkti se tvorijo na cementnih zrnih ter tako povzročajo njihovo širjenje, medtem ko povzročajo notranji hidratacijski produkti raztapljanje cementnih zrn. Razvoj mikrostrukture lahko prikažemo shematično, kot je razvidno na sliki 2.



Slika 2: Shematični prikaz razvoja mikrostrukture MCV med procesom hidratacije (Ye, 2003).

Takoj po stiku cementa z vodo pri času  $t_0$  nehidrirani cementni delci niso povezani med seboj, temveč so bolj ali manj naključno razporejeni v suspenziji (slika 2 (a)). S časovnim napredovanjem hidratacijskega procesa in posledičnim razvojem hidratacijskih produktov po določenem času  $t_{PS}$  pride do prve povezave trdne faze (slika 2 (b)), kar imenujemo *perkolacija trdne faze* (Ye, 2003). Izkaže se, da čas perkolacije trdne faze  $t_{PS}$  dobro sovпада s časom začetka vežanja MCV  $t_{z,V}$  (Voigt in sod, 2005). S kasnejšim hitrim formiranjem predvsem C-S-H gela in CH kristalov se delež skupne in povezane trdne faze naglo povečuje, dokler niso vsi hidratacijski produkti popolnoma povezani med seboj (slika 2 (c)).

Trenutek, ko nastopi celotna povezava trdne faze, imenujemo konec vezanja MCV in ga označimo s  $t_{k,V}$ , dolžino obdobja vezanja  $d_V$  pa izračunamo preprosto po enačbi (5):

$$d_V = t_{k,V} - t_{z,V}. \quad (5)$$

Pod izrazom *vezanje* tako razumemo spreminjanje MCV iz tekočega v trdno stanje, izraz *strjevanje* pa se nanaša na pridobivanje različnih (mehanskih) lastnosti MCV po koncu vezanja materiala. Na čas začetka in konca vezanja ter dolžino tega pomembnega obdobja v razvoju strukture MCV vpliva sestava MCV ter pogoji okolja, katerim je material izpostavljen v zgodnjem hidrationskem obdobju.

V omenjenem procesu formiranja strukture MCV lahko zaznamo več karakterističnih točk in faz, ki jih lahko identificiramo na različne načine. Eden izmed bolj učinkovitih načinov detekcije posameznih karakterističnih točk in faz procesa formiranja strukture MCV je uporaba različnih UZ meritev (Trtnik, Gams, 2014) in numeričnih simulacij (Ye, 2003).

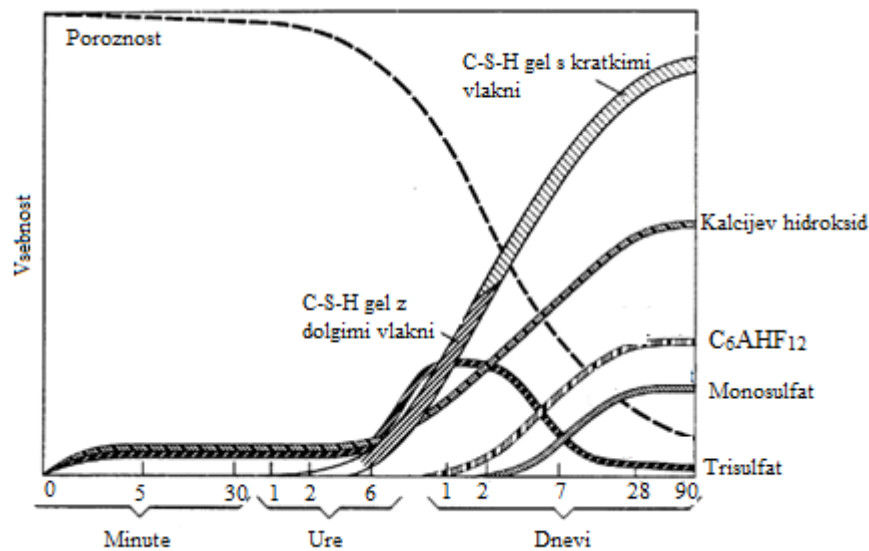
Poleg razvoja trdne faze formiranja hidrationskih produktov vpliva tudi na razvoj in razporeditev por, ki v trdnem materialu predstavljajo območja krhkosti (Ye, 2003). V osnovi ločimo zračne pore in pore, zapolnjene z zamesno vodo. S povečevanjem količine hidrationskih produktov se zmanjšuje delež "praznega" prostora med posameznimi skupki hidrationskih produktov, s tem pa se zmanjšuje delež por v strukturi materiala. Za razliko od perkolacije trdne faze pride v tem primeru po določenem času  $t_{DP}$  do t. i. *deperkolacije* oziroma nepovezanosti faze por. Ta mejnik predstavlja čas, ko skozi preizkušani material ni več neprekinjene poti skozi omrežje por. Z napredovanjem hidrationske se delež por in proste zamesne vode na račun nastajanja hidrationskih produktov še naprej intenzivno manjša. Učinkovit način za spremljanje hidrationskega procesa in procesa formiranja strukture MCV na podlagi razvoja porozne faze oziroma porabe zamesne vode v strukturi materiala predstavlja npr. merjenje električne prevodnosti MCV v zgodnjem hidrationskem obdobju.

### 2.3.2 Hidrationski produkti

Različni hidrationski produkti so rezultat reakcij hidrationske, ki predstavljajo trdno fazo v strukturi materiala in omogočajo doseganje želenih mehanskih in fizikalnih lastnosti MCV. Ne glede na dodatke, vodo-cementno razmerje, vrsto cementa in podobno so v MCV vedno prisotni štirje glavni hidrationski produkti (Kurtis, 2015):

- kalcijev silikat hidrat,
- kalcijev hidroksid ter
- AFm in AFt faze.

Tvorbo hidrationskih produktov v odvisnosti od časa lahko vidimo na sliki 3.

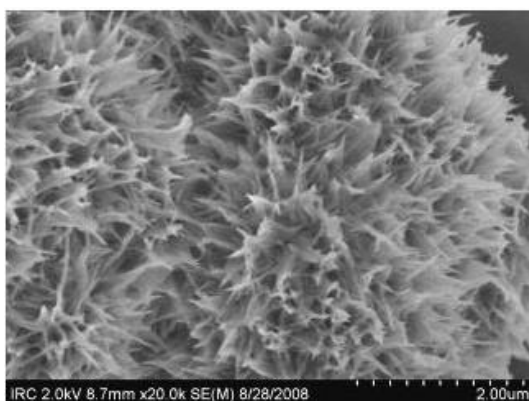


Slika 3: Tvorba hidrationskih produktov v odvisnosti od časa (Ya in sod., 2008).

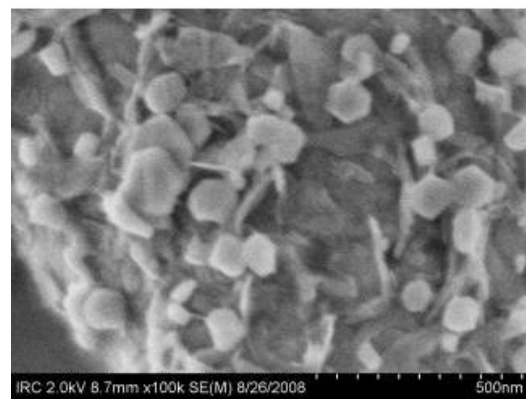
Kalcijev silikat hidrat (C-S-H gel) je glavna komponenta cementne paste, saj zajema kar 50–70 % (Ya, 2008) njenega volumna, kar lahko vidimo na sliki 3. Hitra tvorba C-S-H gela se začne že v prvih urah po mešanju, najintenzivnejša pa je v prvih nekaj dneh, kar sovpada z obdobjem pospešene hidrationsije. Med procesom hidrationsije se gel tvori na cementnih zrnih v obliki iglic, kar je razvidno na sliki 4. Te igličaste strukture se širijo od cementnega zrna navzven. Cilj C-S-H gela je povezovanje cementnih zrn med seboj in s tem tvorba kohezivne celote.

Eni izmed pomembnejših hidrationskih produktov so tudi kristali kalcijevega hidroksida, saj sestavljajo 20–25 % (Ya, 2008) celotnega volumna cementne paste. V obdobju pospešene hidrationsije se kalcijev hidroksid tvori v kapilarnih porah, saj se lahko tvori le v praznem prostoru (Winter, 2005). Ravno zaradi te lastnosti so kristali nepravilnih oblik, kar prikazuje slika 5.

AFm in AFt sta dve skupini mineralov, katerih delež prisotnosti v MCV je majhen, zato nimajo večjega vpliva na njegove lastnosti. Najpomembnejši predstavnik AFm faze je monosulfat, AFt faze pa etringit. Kot lahko vidimo na sliki 3, se začne etringit (Trisulfat) počasi tvoriti takoj po vezanju, sčasoma pa preide v nestabilno stanje in ponovno reagira s  $C_3A$  ter vodo, kar povzroči nastanek AFm faze (Monosulfat). Vsebnosti AFm in AFt faz v strjenem betonu variirajo med 15–20 % (Ya, 2008).



Slika 4: Mikroskopski prikaz C-S-H gela (Bediako, Frimpong, 2013).



Slika 5: Mikroskopski prikaz kalcijevega hidroksida (Bediako, Frimpong, 2013).

### 3 SPLOŠNO O UZ METODAH IN METODI MERJENJA ELEKTRIČNE PREVODNOSTI MCV

#### 3.1 Uporaba UZ metod za zasledovanje hidrationskega procesa in procesa formiranja strukture MCV

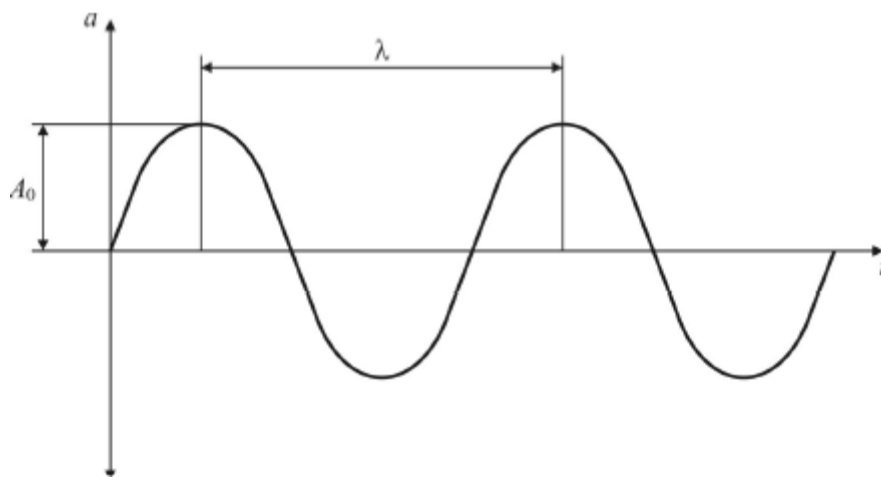
Za raziskovanje lastnosti MCV so se v zadnjih desetletjih razvile napredne neporušne (NDT) metode, ki med preiskovanjem ne povzročajo trajnih sprememb v strukturi materiala. Ultrazvočne (UZ) tehnike tako merijo spremembe prehodov UZ valov skozi testiran element med procesom hidrationske. Metoda se je v preteklosti najpogosteje uporabljala za zaznavanje razpok in napak v strjenem materialu, v zadnjem desetletju pa se pogosto uporablja za spremljanje in kontrolo procesa hidrationske ter strukture MCV. Z UZ preiskavami se lahko določi tako trdnost kot čas vezanja MCV, poleg tega pa še vrednost vodo-cementnega razmerja, strižnega modula in številnih drugih pomembnih lastnosti MCV v svežem in strjenem stanju (Trtnik, Gams, 2013, Voigt, Shah, 2003).

Zvočno valovanje je motnja, ki se po določenem vzorcu širi po mediju, ki je lahko zrak, voda, tekočina ali trdna snov. Valovanje nastane z impulzom energije, ki ga povzroči tresljaj oddajnika. Tako povzroči oddajnik motnjo v delcih ob njem, le-ti pa v sosednjih delcih, zaradi dušenja pa postaja nihanje manj intenzivno z oddaljevanjem od oddajnika. To, da se lahko valovanje širi le po mediju, imenujemo mehansko valovanje. Longitudinalni valovi se lahko širijo po vseh medijih, medtem ko je širjenje strižnih valov omejeno na trdnine (Voigt, Shah, 2003).

Glede na frekvenco  $f$  ločimo naslednja zvočna valovanja:

- infrazvok ( $f < 16 \text{ Hz}$ ),
- slišni zvok ( $16 \text{ Hz} < f < 20 \text{ kHz}$ ),
- ultrazvok ( $f > 20 \text{ kHz}$ ),
- hiperzvok ( $f > 10^9 \text{ Hz}$ ).

Pomembne karakteristike zvočnega valovanja so razvidne na sliki 6, in sicer so to amplituda  $A_0$ , valovna dolžina  $\lambda$ , čas valovanja  $t$  ter odmik delca od ravnovesne lege  $a$ .



Slika 6: Karakteristike zvočnega valovanja.



### 3.1.1 Princip delovanja in teoretične osnove

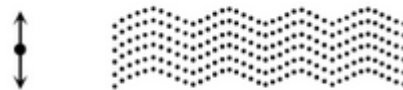
Pri UZ raziskavah razlikujemo tri tipe UZ valov, in sicer longitudinalne (primarne, zgoščevalne), transverzalne (sekundarne, strižne) ter površinske (Rayleighjeve) valove. Med seboj se razlikujejo v smeri gibanja delcev ter v hitrosti valovanja (Russell, 2011). Ko se v material sproži impulz, se skozi vzorec širijo vse tri vrste valovanja.

- Longitudinalni ali P-valovi prisilijo delce v gibanje vzporedno s smerjo širjenja valovanja, kot lahko vidimo na sliki 7.



Slika 7: Shematski prikaz longitudinalnih valov (Voigt in sod., 2005b).

- Strižni ali S-valovi povzročajo gibanje delcev pravokotno na smer širjenja valovanja, kot je prikazano na sliki 8.



Slika 8: Shematski prikaz strižnih valov (Voigt in sod., 2005b).

- Površinski ali R-valovi pa povzročajo le gibanje na površini, in sicer v smeri proti urinemu kazalcu v eliptični obliki, kar prikazuje slika 9.



Slika 9: Shematski prikaz površinskih valov (Voigt in sod., 2005b).

Poleg smeri se valovanja med seboj razlikujejo še glede na svojo hitrost. Tako skozi material najhitreje potujejo longitudinalni UZ valovi, katerim sledijo strižni UZ valovi. Površinski valovi so od vseh vrst valovanja najpočasnejši, vendar ne zaostajajo znatno za strižnimi valovi. Če med seboj primerjamo amplitude različnih vrst valovanj, ugotovimo, da longitudinalni UZ valovi potujejo skozi medij s precej manjšo amplitudo kot strižni UZ valovi (Rousseau, 2005). Kot smo že omenili, ločimo v splošnem tri glavne metode UZ meritev, in sicer metoda prehoda UZ valov, metoda odboja UZ valov ter metoda udarec – odmev. Tako se za metodo prehoda največkrat meri hitrosti longitudinalnih UZ valov, strižne UZ valove pa se uporablja za metodo odboja UZ valov ter za metodo udarec – odmev. Vsaka vrsta zvočnih valov ima torej tipične lastnosti, ki jih je potrebno poznati za ustrezno interpretacijo rezultatov (Voigt in sod., 2005b).

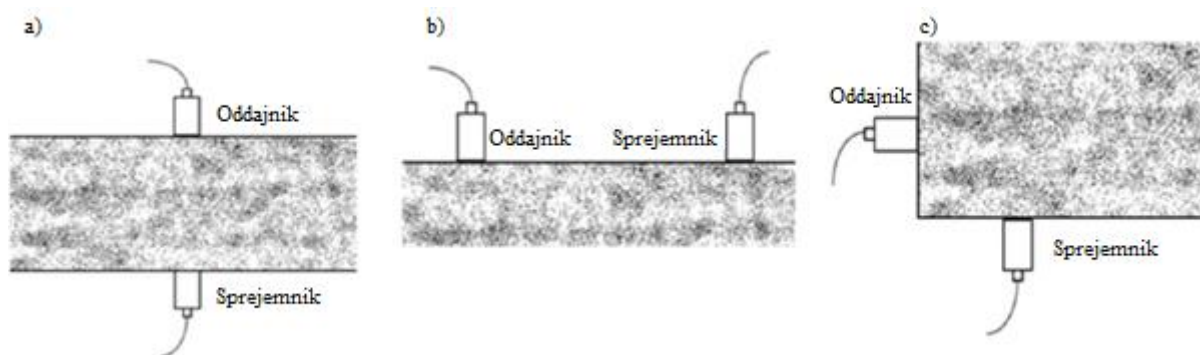
Ko se za preiskave in meritve uporablja rezultate strižnih valov, se je potrebno zavedati, da ta vrsta valov ne more prehajati skozi tekočine in pline, saj le-ti nimajo strižne trdnosti. Dokler je torej MCV (preizkušanelec) v tekočem stanju, se celoten valovni impulz strižnih valov, ki ga odda oddajnik, odbije od stične površine nazaj v povezovalni material do oddajnika. Ko pa se med procesom hidratacije začne

v cementni pasti tvoriti trd skelet v obliki C-S-H paste in CH delcev, ti omogočajo strižnim valovom prehod v preizkušen material (Voigt in sod., 2005b).

Če meritve namesto na strižnih valovih opravljamo na longitudinalnih valovih, lahko sprejemnik kmalu po mešanju že zazna prejeto valovanje, saj je ta vrsta valov zmožna prehajati skozi vse materiale, tako trdna telesa kot tudi tekočine in pline. Spreminja se le hitrost longitudinalnih UZ valov (Voigt in sod., 2005b). Preprost primer longitudinalnih valov, ki potujejo skozi zrak, so zvočni valovi, katerih hitrost znaša okrog  $340 \frac{m}{s}$ . Pri potovanju skozi vodo hitrost valov naraste na okrog  $1450 \frac{m}{s}$ , najhitreje pa se longitudinalni UZ valovi premikajo skozi trdna telesa, saj lahko dosežejo hitrosti tudi do  $5000 \frac{m}{s}$ .

### 3.1.2 Vrste naprav za merjenje UZ valov

S časom se je razvilo več vrst naprav za merjenje hitrosti longitudinalnih UZ valov, vse pa delujejo na podoben princip. Pretvornik (Oddajnik in sprejemnik) je element, ki električne signale pretvarja v akustične in obratno. Pretvornik ustvarja impulze, ki jih pošlje v preizkušan material v obliki UZ valov. Poleg pretvornikov je za analizo sprejetih UZ signalov potrebna še ustrezna programska oprema. Merilne naprave se lahko med seboj razlikujejo po medsebojni poziciji oddajnika in sprejemnika, kot lahko vidimo na sliki 10 (Panzera in sod., 2011).



Slika 10: Različne pozicije oddajnika ter sprejemnika: (a) direkten prenos, (b) indirekten prenos, (c) poldirekten prenos  
(Panzera in sod., 2011)

Tako sta lahko oddajnik in sprejemnik na nasprotnih stranicah preizkušanca – direkten prenos (a), na isti stranici – indirekten prenos (b) ali na sosednjih stranicah – poldirekten prenos (c). Poleg tega se lahko metode med seboj razlikujejo po frekvencah, ki jih oddajnik pošilja v preizkušan material. Navadno se uporablja frekvence med 20 in 500 kHz, določi pa se jo glede na razdaljo med oddajnikom in sprejemnikom ter glede na vrsto testiranega materiala (Trtnik, Gams, 2014). Skladno s frekvenco se spreminjajo tudi valovne dolžine UZ valov, ki se nahajajo med 200 mm za nizke frekvence in 16 mm za visoke frekvence (Panzera in sod., 2011). Valovna dolžina, frekvenca in hitrost so povezane z naslednjim izrazom:

$$\lambda = \frac{v}{f}, \quad (6)$$

kjer so

- $\lambda$  valovna dolžina,
- $v$  hitrost valovanja in
- $f$  frekvenca.

Pri meritvah na svežih MCV je pomemben tudi kalup oziroma povezovalni material, v katerega je nameščen preizkušan material. Predvsem moramo pri meritvah in interpretacijah dobljenih rezultatov poznati akustične ter materialne lastnosti povezovalnega materiala, saj te karakteristike uporabimo pri izračunih želenih količin. Poleg materiala kalupa sta pomembni tudi njegova velikost in oblika.

### 3.1.3 Longitudinalni UZ valovi in njihova hitrost

#### 3.1.3.1 Splošno

Napredne tehnike na področju kontrole kakovosti MCV morajo za natančne rezultate omogočiti pridobitev zanesljivih meritev. Med zanesljive tehnike spadajo tudi meritve longitudinalnih valov z UZ preiskavami, ki nam omogočajo opazovanje amplitude, hitrosti in frekvence v odvisnosti od časa. Lastnosti MCV se med procesom hidratacije spreminjajo – od tekoče suspenzije takoj po mešanju preko strjevalnega procesa do trdnega stanja, kar se kaže tudi v spreminjanju parametrov UZ valov. Za raziskovanje procesa hidratacije z longitudinalnimi zvočnimi valovi se uporabljajo tri glavne metode (Grosse in sod., 2001):

- hitrost longitudinalnih valov,
- energija longitudinalnih valov ter
- frekvence longitudinalnih valov.

Z meritvami lastnosti UZ valov, ki potujejo skozi preizkušan material, je mogoče določiti različne mehanske in fizikalne lastnosti teh materialov. Poznavanje zrnastostne sestave, poroznosti, razporeditev mikrorazpok in poteka hidratacije je postalo v zadnjih desetletjih predmet številnih preiskav. Ugotovljeno je bilo, da je ena najpomembnejših lastnosti za spremljanje strjevanja visko-elastičnih materialov, med katere spadajo tudi MCV, ravno hitrost UZ valov ( $v_p$ ) (Lotfi in sod., 2010).

Impulze vzdolžnih vibracij proizvaja elektro-akustični oddajnik, ki je preko povezovalnega materiala v stiku s površino materiala, katerega testiramo. Ustvarjen pulz se prenese v MCV s pomočjo tekočega povezovalnega materiala kot na primer mast ali celulozna pasta. V preizkušanem materialu se pulz odbija na mejah različnih gostot. Tako se razvije kompleksen sistem valov, ki vključuje tako vzdolžne in strižne kot tudi Rayleighjeve valove. Najhitrejši so longitudinalni valovi, ki imajo znatno višjo hitrost kot strižni ter površinski valovi. Torej so prvi, ki dosežejo sprejemni pretvornik na nasprotni strani vzorca, longitudinalni valovi, katerih hitrost se v času procesa hidratacije spreminja. Električna vezja merijo čas, ki ga pulz potrebuje za prehod skozi material (Trtnik, Gams, 2014). Tako je najpomembnejši in najbolj preučevan parameter ravno hitrost longitudinalnih valov, ki se jo določi kot:

$$v_p = \frac{L}{t}, \quad (7)$$

kjer so

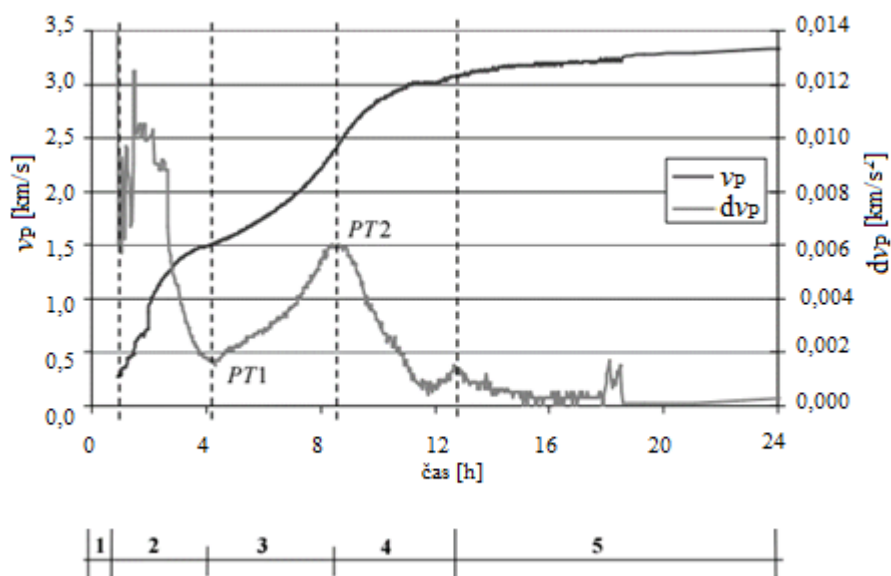
- $v_p$  hitrost longitudinalnega pulza [ $\frac{m}{s}$ ] ali [ $\frac{km}{s}$ ],  
 $L$  dolžina poti, ki jo pulz opravi ter  
 $t$  čas, ki ga pulz porabi, da opravi to pot.

Ugotovljeno je bilo tudi, da je sprememba hitrosti longitudinalnih valov tesno povezana s spremembami v mikrostrukturi materiala kot na primer s stopnjo hidratacije cementa, z gibanjem vode v poroznem

materialu in z zaznavanjem tvorbe različnih hidrationskih produktov (Trtnik, Gams, 2015a). Tako lahko z interpretacijo dobljenih rezultatov dobimo točne čase mikrostrukturnih sprememb v mešanici.

### 3.1.3.2 Določanje začetka in konca vezanja cementnih past z uporabo hitrosti $v_p$

Že v predhodnih preiskavah (Trtnik, 2009) so prikazane tipične krivulje razvoja hitrosti prehoda longitudinalnih UZ valov skozi cementno pasto v odvisnosti od časa  $v_p - t$ . Tipična  $v_p - t$  krivulja je prikazana na sliki 11, kjer temno siva prikazuje razvoj hitrosti prehoda longitudinalnih UZ valov ( $v_p$ ) s časom, svetlo siva pa njihove odvode ( $dv_p$ ). Graf odvisnosti hitrosti UZ valov od časa je v splošnem S oblike.



Slika 11: Prikaz tipične  $v_p-t$  ter  $dv_p-t$  krivulje za cementno pasto (Trtnik, 2009).

Krivuljo  $v_p - t$  lahko razdelimo na pet tipičnih obdobj. V prvi fazi (1) ni zaznati nobenega prehoda UZ valov skozi mešanico, kar je posledica ujetih zračnih mehurčkov v mešanici in s tem močne refleksije ter dušenja longitudinalnih UZ valov v MCV. V začetku faze 2 začne hitrost UZ valov hitro naraščati. To začetno naraščanje hitrosti znanstveniki niso pripisali začetku vezanja MCV, ampak ostalim fenomenom. Tako naj bi bilo naraščanje hitrosti UZ valov posledica bodisi formiranja Afm faze (iglic Etringita), segregacije ter krvavenja mešanice, ki je posledica gravitacije, povečanja števila kontaktnih mest med delci ali premikanja zračnih mehurčkov proti površju mešanice (Trtnik, Gams, 2014). Tako je začetno naraščanje hitrosti UZ valov najverjetneje posledica vseh prej omenjenih dejavnikov. Čas začetka faze 3 imenujemo tudi *perkolacija trdne faze* ( $t_{pS}$ ), ki zelo dobro sovпада z začetkom vezanja MCV ( $t_{z,V}$ ) (Trtnik, 2009). Tako vidimo, da se z naraščanjem deleža trdne faze povečuje tudi hitrost longitudinalnih UZ valov. Med fazama 3 in 4 je  $v_p - t$  krivulja sigmoidne oblike. Tako fazo 3 predstavlja pozitivno pospešena krivulja, prehod v negativno pospešeno krivuljo pa predstavlja začetek faze 4. Tako konec faze 3 predstavlja točko najbolj intenzivne hidrationske, po kateri se še vedno povečuje delež trdne faze s tvorbo hidrationskih produktov, vendar to poteka nekoliko počasneje kot v fazi 3, kar lahko vidimo tudi z zmanjšanjem naklona krivulje  $v_p - t$ . Obdobje 5 pa predstavlja obdobje stabilnega stanja in se začne, ko delež naraščanja trdne faze intenzivno pade in se ustali na določeni ravni.

Na  $dv_p - t$  krivulji se pojavita dve izraziti prevojni točki. Prva prevojna točka  $PT_1$  se pojavi na začetku faze 3, kar povezujemo z začetkom vezanja MCV (Trtnik, 2009). V tem času hitrost longitudinalnih UZ

valov skozi preizkušanece doseže hitrost longitudinalnih UZ valov skozi vodo, tj. okoli  $1400 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Druga prevojnica točka *PT2* pa nastopi ob začetku faze 4, in sicer takrat, ko je hitrost naraščanja longitudinalnih UZ valov največja. Tako drugo prevojno točko povezujemo s časom največje intenzivnosti procesa hidrationske, kar pomeni čas najhitrejše tvorbe trdne faze v MCV.

UZ metoda za določitev vezanja s pomočjo hitrosti UZ valov pa ima poleg prednosti tudi nekaj pomanjkljivosti (Trtnik, Gams, 2013b):

- metoda meri delež skupne faze v strukturi materiala (ne le trdno fazo hidrationskih produktov), zato je torej močno občutljiva na prisotnost agregata v mešanici;
- ker hitrost UZ valov kontinuirano narašča, določitev začetka in konca vezanja ni vedno jasna oziroma je meja med fazami za določene materiale težje določiti;
- po koncu vezanja hitrost UZ valov še naprej nespremenjeno narašča.

### 3.1.4 Frekvenčni spekter longitudinalnih valov in *TG* parameter

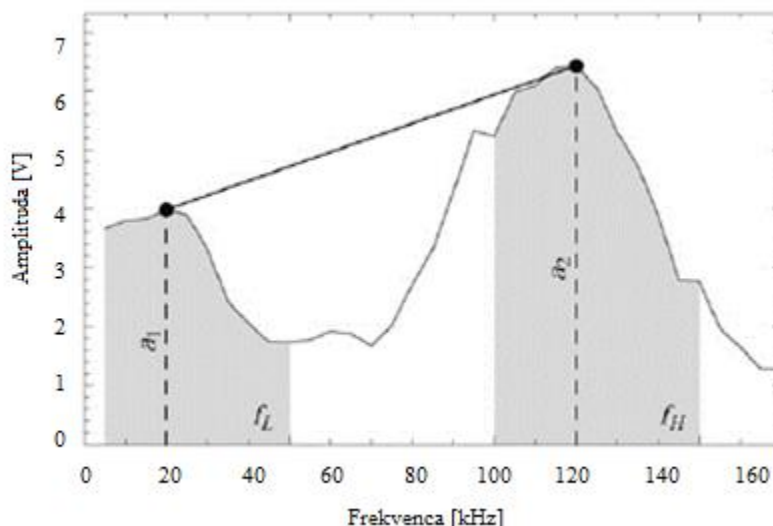
#### 3.1.4.1 Splošno o frekvenčnem spektru ter *TG* parametru

Še bolj natančno kot na osnovi spremljanja razvoja hitrosti ( $v_p$ ) lahko hidrationski proces in formiranje strukture MCV spremljamo z analizo celotne oblike UZ valov. Izmerjene signale vzdolžnega valovanja lahko na primer z uporabo hitre Fourierjeve transformacije (angl. »Fast Fourier Transformation – FFT«) prevedemo v frekvenčni spekter, v katerem med procesom hidrationske tipično zaznamo dve dominantni frekvenčni območji (Trtnik, Gams, 2013a). Na začetku, ko je mešanica še v obliki tekoče suspenzije, prevladujejo le nizke frekvence z razmeroma majhnimi amplitudami, visoke frekvence pa so popolnoma dušene. Ko material preide v trdno stanje, se pojavijo visoke frekvence z velikimi amplitudami (Trtnik, Gams, 2015a).

Omenjene fenomene lahko opišemo z novim UZ parametrom, imenovanim *TG* parameter, ki je definiran kot brezdimenzijsko razmerje maksimalnih amplitud dveh prevladujočih frekvenčnih območij v frekvenčnem spektru primarnih UZ valov s spodnjo enačbo (Trtnik, Gams, 2013b):

$$TG = \frac{a_2 - a_1}{a_2 + a_1} \quad (8)$$

V enačbi (13)  $a_1$  predstavlja maksimalno amplitudo nizkega frekvenčnega območja  $f_L$  (0–50 kHz),  $a_2$  pa maksimalno amplitudo visokega frekvenčnega območja  $f_H$  (100–150 kHz). Grafično je definicija *TG* parametra prikazana na sliki 12.



Slika 12: Prikaz maksimalnih amplitud nizkih in visokih frekvenčnih spektrov (Trtnik, Gams, 2013b).

Skladno z definicijo lahko  $TG$  parameter zajame vrednosti med  $-1$  in  $1$ , kjer predstavlja vrednost  $-1$  stanje, ko so v frekvenčnem spektru prisotne le nizke frekvence,  $1$  pa stanje, ko so v frekvenčnem spektru prisotne le visoke frekvence. Z merjenjem  $TG$  parametra v posameznih, poljubno majhnih časovnih intervalih, lahko v času procesa hidratacije "kontinuirano" spremljamo vrednost  $TG$  parametra in izdelamo krivuljo spreminjanja  $TG$  parametra s časom ( $TG - t$  krivulja), na osnovi katere opišemo potek hidratacije oziroma formiranja strukture poljubnega MCV (Trtnik, Gams, 2013b).

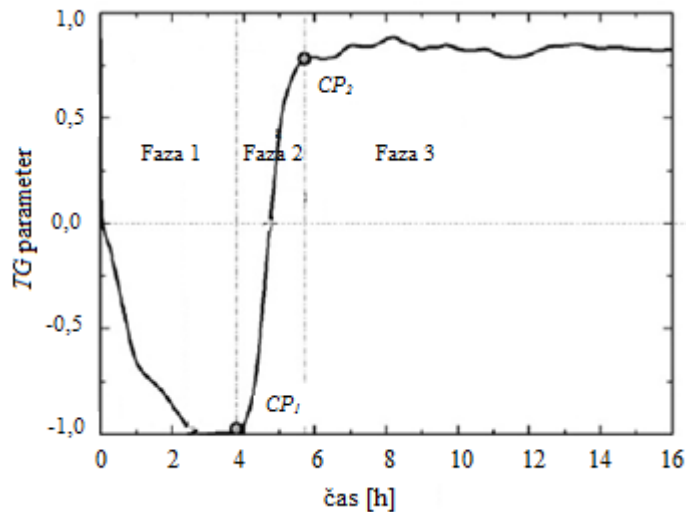
Nova UZ metoda, pri kateri uporabljamo analizo celotne oblike UZ valov, ima pomembne prednosti pred ostalimi NDT metodami (Trtnik, Gams, 2013b):

- potek  $TG$  parametra s časom je neodvisen od prisotnosti agregata, kar kaže na to, da razvoj  $TG$  parametra sledi medsebojni povezavi trdne faze, za razliko od ostalih metod, kjer parametri temeljijo na deležu trdnih delcev;
- metoda jasno pokaže tako začetek kot tudi konec vezanja;
- metoda je uporabna tako za cementne paste in malte kot tudi za betone, torej za vse MCV.

Te lastnosti zagotavljajo veliko prednost metode za določanje začetka in konca vezanja s pomočjo  $TG$  parametra pred standardiziranimi metodami ter drugimi NDT metodami, saj sestava materiala ne vpliva na rezultate.

### 3.1.4.2 Določanje začetka in konca vezanja cementnih past z uporabo $TG$ parametra

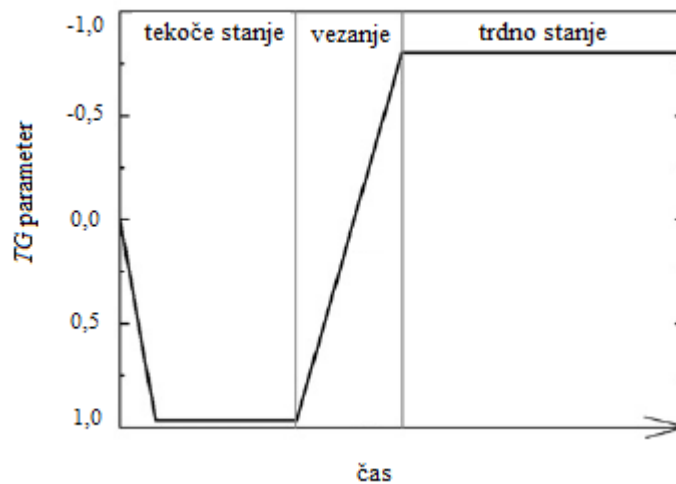
Kot je bilo že v prejšnjem poglavju omenjeno, lahko s pomočjo  $TG$  parametra spremljamo razvoj mikrostrukture v MCV v začetnih časih. Tako lahko s pravilno interpretacijo razvoja  $TG$  parametra s časom določimo pomembne točke v spreminjanju mikrostrukture MCV.



Slika 13: Tipična  $TG - t$  krivulja za hidratacijo MCV (Trtnik, Gams, 2013b).

Na sliki 13 je prikazana tipična  $TG - t$  krivulja za hidratacijo MCV. Na grafu so lepo razvidne tri faze (faza 1, faza 2, faza 3) ter dve karakteristični točki ( $CP_1$  in  $CP_2$ ). V prvi fazi  $TG$  parameter iz 0 pade na skoraj  $-1$ , kjer so zaznane le frekvence, nižje od 10 kHz. Proti koncu faze 1 se vrednosti  $TG$  parametra stabilizirajo na vrednosti okrog  $-1$ , torej v tem delu hidratacije skoraj ni prisotnih visokih frekvenc. Na koncu faze 1 je definirana prva karakteristična točka  $CP_1$ , ko začnejo vrednosti parametra iz  $-1$  naraščati. V fazi 2 vrednosti  $TG$  parametra iz  $-1$  naraščajo, dokler ne dosežejo maksimalne vrednosti blizu 1. Ko krivulja seka abscisno os, to kaže na dejstvo, da je delež visokih in nizkih frekvenc približno enak. To pomeni, da se po prvi karakteristični točki ( $CP_1$ ) začnejo pojavljati tudi višje frekvence, kar izkazuje višanje vrednosti  $TG$  parametra. Ko pa graf doseže drugo karakteristično točko ( $CP_2$ ), prevladujejo visoke frekvence okrog 120 kHz.

Omenjen razvoj  $TG$  parametra s časom lahko povežemo z razvojem mikrostrukture MCV. Dušenje visokih frekvenc v prvi fazi kaže na dejstvo, da v MCV ni mogoče zaznati nobene tvorbe trdne faze, torej je material v celotni fazi 1 v tekočem stanju. V prevojni točki  $CP_1$  pa se začnejo dogajati velike spremembe v mikrostrukturi MCV. Glede na to, da v fazi 2  $TG$  parameter iz minimalne vrednosti naraste na svoj maksimum, povezujemo to fazo z intenzivnim razvojem trdne faze (Trtnik, Gams, 2013b). Ko je trdna faza med seboj popolnoma povezana, nastopi na  $TG - t$  krivulji druga prevojna točka  $CP_2$ , kar povezujemo z obdobjem, ko MCV zavzame trdno stanje (Trtnik, Gams, 2013b). Na sliki 14 je spreminjanje stanja MCV shematično prikazano v odvisnosti od razvoja  $TG$  parametra s časom.

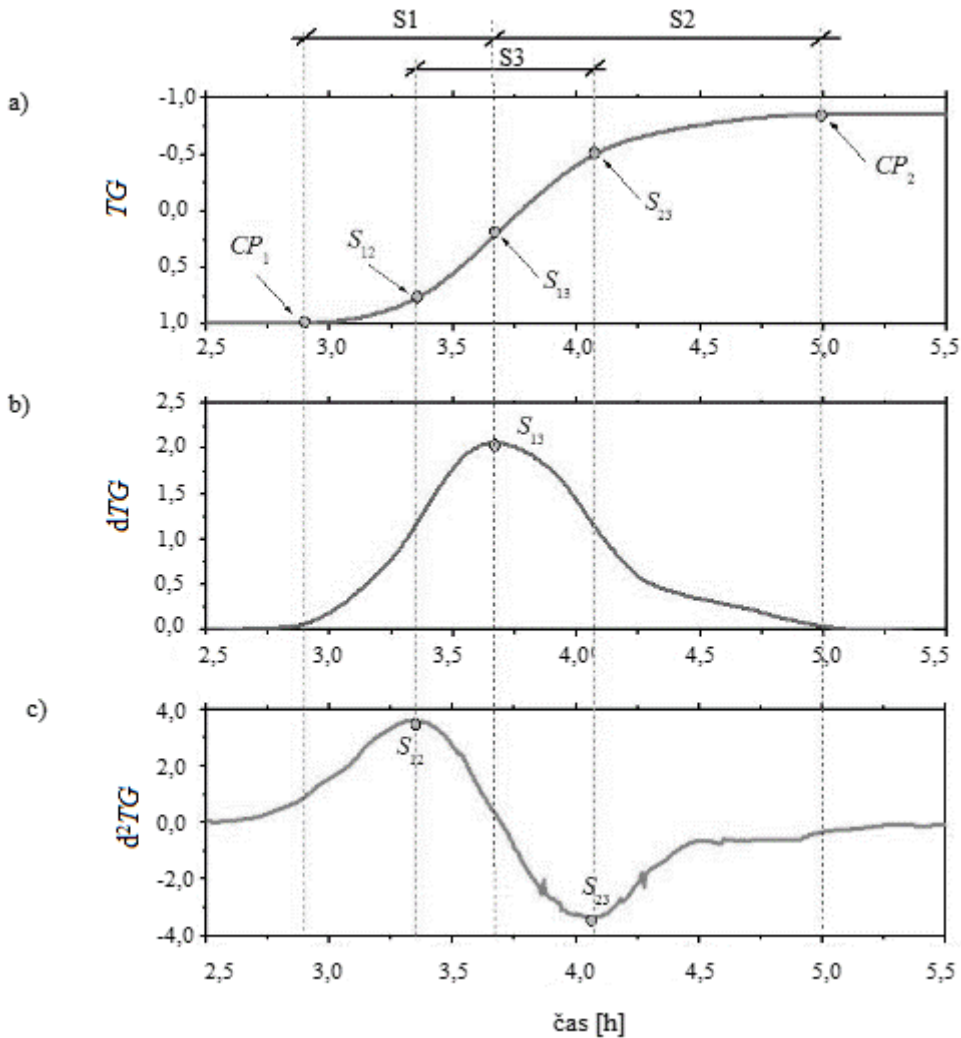


Slika 14: Shematični prikaz spreminjanja stanja MCV v odvisnosti od razvoja  $TG$  parametra s časom (Trtnik, Gams, 2013b).

Kot je bilo v predhodnih študijah dokazano (Trtnik, Gams, 2015a, Trnik, Gams, 2015b, Trtnik, Gams 2013b), se lahko s pomočjo  $TG$  parametra nedvoumno določi začetek vezanja, in sicer neodvisno od sestave materiala ter vrste, količine in velikosti agregata. Ugotovljeno je bilo, da je razvoj  $TG$  parametra s časom tesno povezan z razvojem in povezanostjo trdne faze. Tako ugotovimo, da prevodna točka  $CP_1$  zelo dobro sovпада z začetkom *perkolacije trdne faze* ( $t_{PS}$ ) ter posledično z začetkom vezanja MCV ( $t_{z,v}$ ).

Dobljeno  $TG - t$  krivuljo lahko tudi odvajamo ter s tem dobimo nove karakteristične točke. Z njimi lahko opišemo povezavo  $TG$  parametra z novimi parametri, in sicer z največjo hitrostjo vezanja, največjim pospeškom vezanja ter največjim pojemkom vezanja (Trtnik, Gams, 2015a), kar je prikazano na sliki 15.





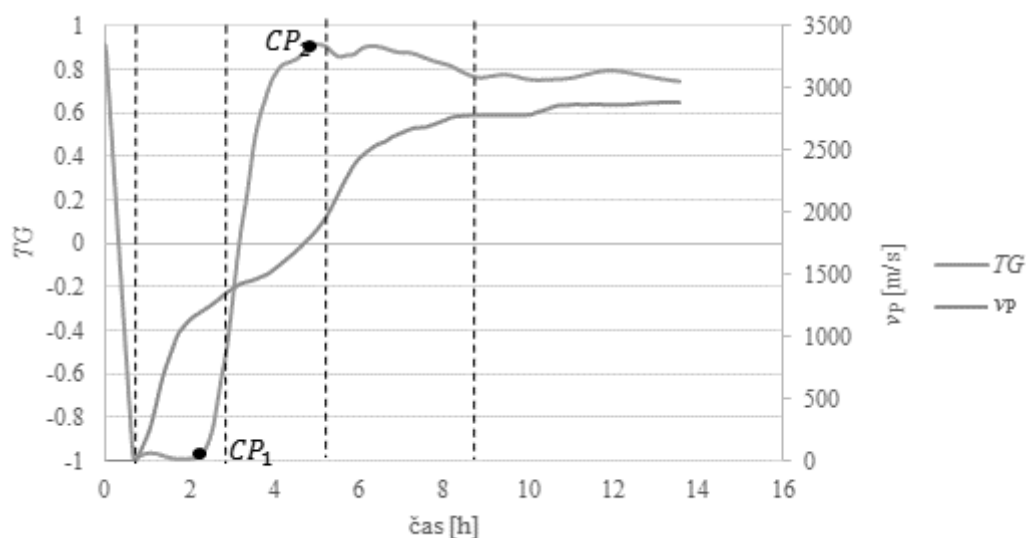
Slika 15: Prikaz poteka  $TG$  parametra (a), njegovega prvega odvoda (b) ter drugega odvoda (c) v časovnem obdobju od 2,5 do 5,5 ur, s prikazanimi karakterističnimi točkami (Hribar, 2014).

Če med seboj primerjamo potek  $TG$  parametra, njegovega prvega ( $dTG$ ) ter drugega odvoda ( $d^2TG$ ) v času faze 2 na  $TG - t$  krivulji, dobimo nove karakteristične točke. Na sliki 15 b) je prikazana hitrost spreminjanja  $TG$  parametra s časom. Vidimo, da hitrost narašča, dokler ne doseže maksimalne vrednosti v karakteristični točki  $S_{13}$ , po kateri hitrost zopet pade. Slika 15 c) prikazuje pospešek spreminjanja  $TG$  parametra s časom. Opazimo, da pospešek preide iz maksimalne vrednosti ob prvi karakteristični točki ( $S_{12}$ ) v maksimalni pojemek ob drugi karakteristični točki ( $S_{13}$ ). Tako lahko s pomočjo odvodov  $TG$  parametra drugo fazo na  $TG - t$  krivulji dodatno razdelimo v tri podfaze, in sicer:

- obdobje pospešenega vezanja med karakterističnima točkama  $CP_1$  ter  $S_{13}$ ;
- obdobje najintenzivnejšega vezanja med karakterističnima točkama  $S_{12}$  ter  $S_{23}$  in
- obdobje pojemajočega vezanja med karakterističnima točkama  $S_{23}$  ter  $CP_2$ .

### 3.1.5 Primerjava hitrosti UZ valov ter $TG$ parametra

Na sliki 16 je prikazana primerjava  $TG - t$  krivulje ter  $v_p - t$  krivulje. Opazimo lahko, da je med fazo 1 (meje med fazami na  $TG - t$  krivulji so označene s pikami)  $TG$  parameter konstanten okrog vrednosti  $-1$ , medtem ko začne hitrost UZ valov naraščati (meje med fazami na  $v_p - t$  krivulji so prikazane s prekinjeno črto). Iz tega lahko sklepamo, da začetno naraščanje hitrosti UZ valov ni povezano z začetkom vezanja MCV, saj so vse visoke frekvence v tem obdobju dušene (Trtnik, Gams, 2013b, Voigt, 2004). Tako hitrost UZ valov ni najbolj optimalen parameter za določanje začetka vezanja, saj bi lahko začetno naraščanje hitrosti narobe interpretirali kot zgodnje znake sprememb v mikrostrukturi MCV. Šele v fazi 2 na  $TG - t$  krivulji, ko začne naraščati vrednosti  $TG$  parametra, se pojavijo prve spremembe v mikrostrukturi MCV, ki so posledica tvorbe trdne faze med procesom hidrationske. Po točki  $CP_2$  na  $TG - t$  krivulji se vrednosti  $TG$  parametra ustali, medtem ko hitrost UZ valov še naprej narašča. Opazimo lahko torej neodvisnost obeh metod UZ meritev, kar kaže na dejstvo, da lahko s pravilno interpretacijo rezultatov celovito opišemo proces hidrationske MCV v zgodnjih fazah.



Slika 16: Primerjava  $TG - t$  krivulje ter  $v_p - t$  krivulje.

### 3.2 Uporaba metode merjenja električne prevodnosti za zasledovanje hidrationskega procesa in procesa formiranja strukture MCV

Vsak material je v odsotnosti zunanjih sil elektronevtralen – število negativnih ter pozitivnih nabojev v materialu je enako. Ko material postavimo v električno polje, bo le-to delovalo na električno nabite delce v njem. Ti se lahko na električno polje odzovejo na dva različna načina (Gaberšček in sod., 2008):

- Električno prevajanje (Električni prevodniki)

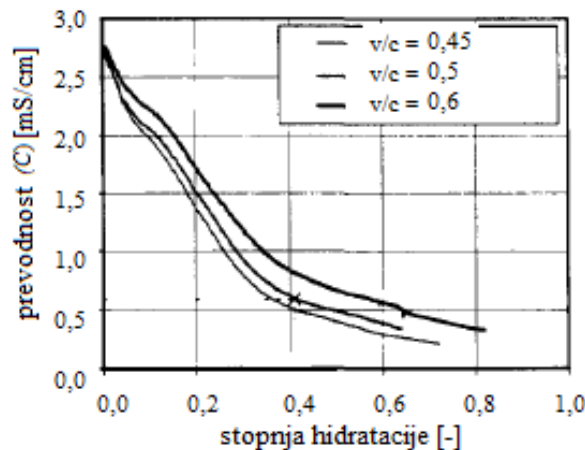
Električno prevajanje imenujemo premikanje pozitivnih nabojev v smeri električnega polja ter negativnih nabojev v nasprotni smeri električnega polja. Do električnega prevajanja pride, če je zunanja električna sila večja od sile, ki povezuje pozitivno ter negativno nabite delce.

- Dielektrična polarizacija (Dielektriki)

V primeru, ko gre za dielektričen material, je premikanje pozitivno ter negativno nabitih delcev zaradi električnega toka minimalno. Delci se ne morejo znatno premakniti zaradi močnih vezi, ki povezujejo negativne in pozitivne naboje.

Ko torej kateri koli material postavimo v električno polje, bo absorbiral, prevajal in shranjeval električno energijo, kar imenujemo elektromagnetski odziv materiala. Ker se elektromagnetne lastnosti razlikujejo za tekoče in trdno stanje materiala, so primeren parameter za raziskovanje sprememb v mikrostrukturi MCV med procesom hidratacije (Van Breck, 2000).

Dielektrične lastnosti betonske mešanice so pogojene z dielektričnimi lastnostmi cementne paste, saj le-te prevladujejo nad dielektričnimi lastnostmi agregata. Glavni kompoziti cementne paste, ki vplivajo na dielektričnost mešanice, so: nehidrirani cementni delci, cementni gel, ki je sestavljen iz hidrationskih produktov in gelne vode, ter kapilarne pore, ki so napolnjene z vodo in zrakom (Van Breck, 2000). Z zmanjševanjem deleža vode iz sistema por med procesom hidratacije se spreminjajo tudi dielektrične lastnosti cementne paste. Glavni lastnosti vode, ki vplivata na dielektrične lastnosti, sta njena prepustnost in prevodnost. Med procesom hidratacije se voda fizikalno in kemijsko veže z drugimi delci v suspenziji, kar privede do sprememb v mikrostrukturi, zato se spreminjata tudi njena prepustnost in prevodnost. Te spremembe lahko zaznamo z merjenjem električne prevodnosti ali konduktivnosti. Označimo jo z oznako  $C$ , merimo pa jo v izpeljani enoti  $\frac{mS}{cm}$ . Prevodnost materiala pogojuje količina proste vode v odprti strukturi por. Ko začnejo hidrationski produkti zapirati povezave med porami, prevodnost hitro pade. Tako s pomočjo prevodnosti lahko določamo trajnost strjenega betona – manj kot so pore med seboj povezane, manj lahko kemijske snovi vstopajo v betonsko mešanico in jo s tem degradirajo. Za mešanice v zgodnjih starostih pa lahko s pomočjo dielektričnih lastnosti spremljamo razvoj materialnih lastnosti (kot na primer razvoj trdnosti), ki pa so tesno povezane z razvojem procesa hidratacije.



Slika 17: Krivulje prikazujejo povezavo med prevodnostjo materiala in stopnjo hidratacije za različna vodo-cementna razmerja (Van Breck, 2000).

Tako so preiskave pokazale, da se ob zmanjšanju količine proste kapilarne vode zniža tudi prevodnost materiala. Na sliki 17 je prikazana povezava med prevodnostjo materiala in stopnjo hidratacije za tri mešanice z različnim vodo-cementnim razmerjem. Kot lahko vidimo, prevodnost pri vseh treh mešanicah z razvojem procesa hidratacije pada. Seveda na prevodnost vpliva veliko parametrov kot na

primer tip cementa, vodo-cementno razmerje, poroznost in vrsta agregata ter vrsta nege betona, vendar ugotovimo, da lahko s pravilno interpretacijo dobljenih rezultatov spreminjanja prevodnosti ( $C$ ) s časom spremljamo mikrostrukturne spremembe v MCV (Van Breek, 2000).

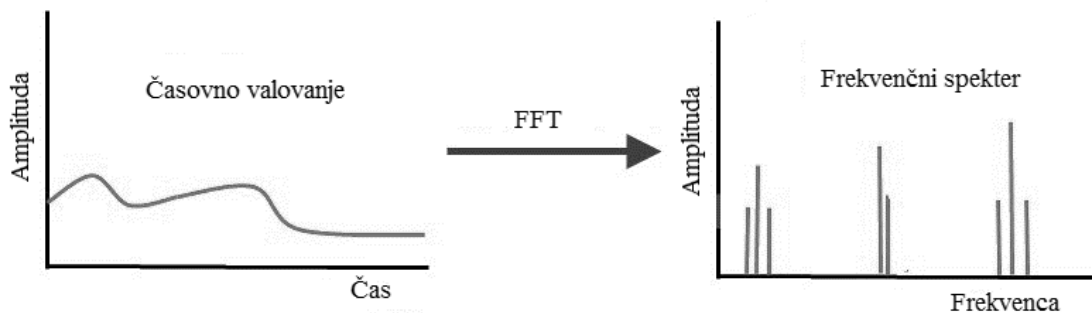
## 4 UPORABLJENE EKSPERIMENTALNE METODE IN MATERIALI

### 4.1 Eksperimentalne metode

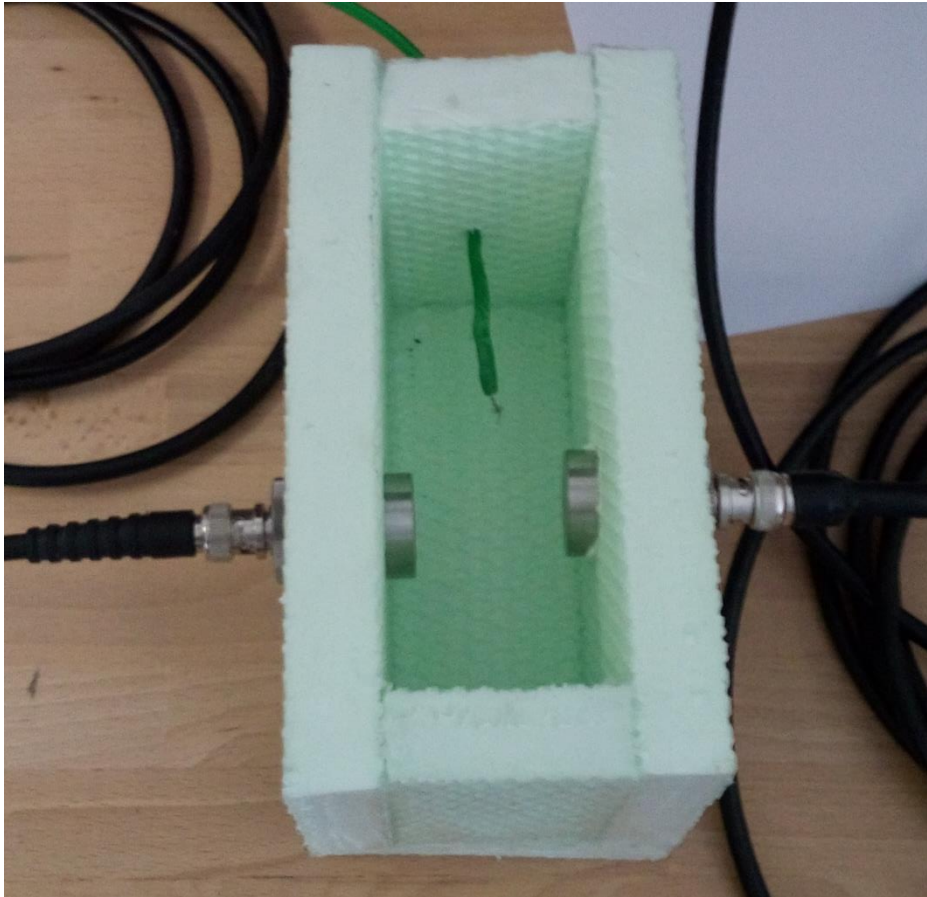
#### 4.1.1 Primarne eksperimentalne metode

##### 4.1.1.1 UZ metoda

Inštrument za UZ meritve, ki smo ga uporabili, je sestavljen iz oddajne in sprejemne sonde premera 25 mm in deluje s frekvenco 150 kHz. Obe sondi sta za približno 5 mm pomaknjeni od roba kalupa v vzorec. S tem se zagotovi dobro sprejemnost med sondama in preizkušancem, poleg tega pa je tudi preprečena ločitev sond in vzorca zaradi krčenja MCV. Gonilna napetost merilnika v začetku znaša 500 V, nato pa se z napredovanjem hidratacije avtomatsko manjša. Povezan je z osebnim računalnikom, kamor se podatki beležijo in shranjujejo vsakih 60 s. Računalnik uporablja v ta namen razvito programsko opremo, ki uporablja Hitro Fourierjevo transformacijo (FFT) za pretvarjanje sprejetega signala UZ valov v frekvenčni spekter. FFT predstavlja računalniški algoritem, ki pretvori signale iz časovno odvisne funkcije v funkcijo, odvisno od frekvence in obratno, kar je shematsko prikazano na sliki 18.



Slika 18: Shematski prikaz Hitre Fourierjeve transformacije.



Slika 19: Pripravljen kalup za merjenje UZ valov ter temperature mešanice.

Na sliki 19 je prikazan pripravljen kalup pred vgradnjo mešanice. Na levi in desni strani kalupa vidimo v kalup vtisnjeni sprejemno in oddajno sondo, zgoraj pa termočlen, ki sega do sredine kalupa.

Meritve smo izvajali na vzorcu dimenzij  $v/\text{š}/d = 10/5/15$  cm, pri čemer smo sprejemno in oddajno sondo namestili na obe strani najkrajše dimenzije vzorca. Razdalja med sprejemno in oddajno sondo je znašala 40 mm. V času meritev smo zagotavljali laboratorijske pogoje okolja, tj. temperaturo okolice  $20 \pm 1$  °C in 60%-no relativno vlažnost. Pri vsaki mešanici smo meritve izvajali in zapisovali v 60-sekundnih časovnih intervalih približno 18 ur po zamešanju. Med meritvami smo vzorec ustrezno zaščitili proti izhlapevanju vode.

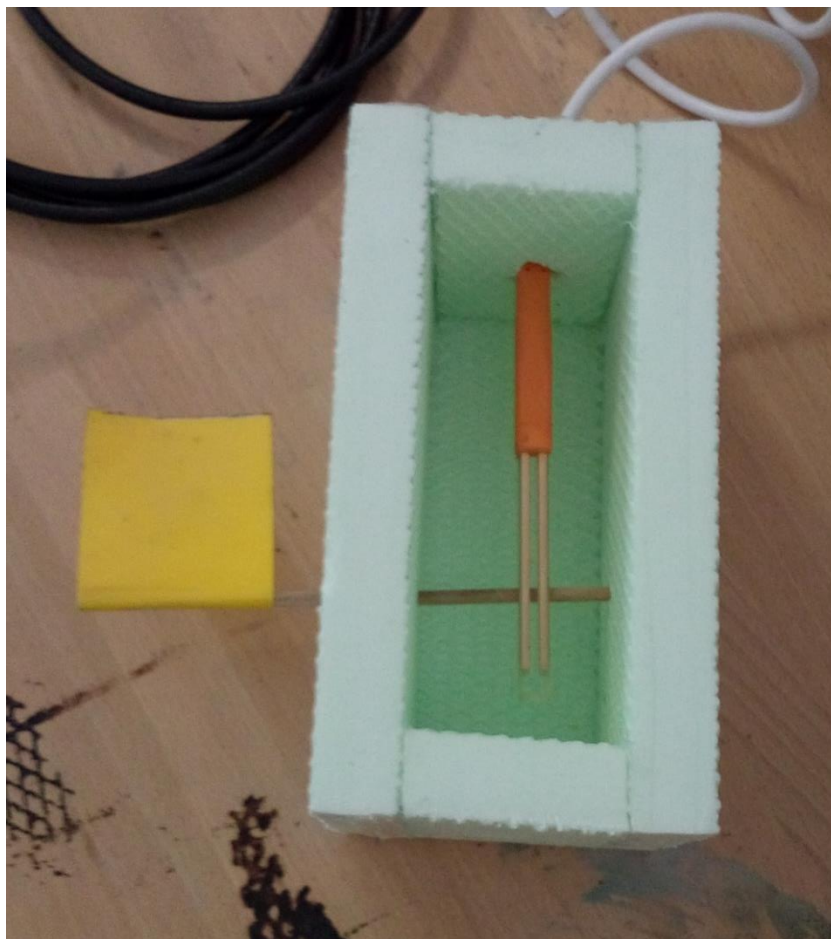
#### 4.1.1.2 Merjenje električne prevodnosti

Električno prevodnost cementnih past smo merili z napravo, imenovano ConSensor (Van Breek, 2000), prikazano na sliki 20. Z napravo lahko v prvi vrsti določamo tlačno trdnost MCV na dva načina, in sicer z metodo merjenja temperature in uporabo zrelostne funkcije ter z metodo električne prevodnosti. Naprava izmerjene rezultate pošilja na omrežje preko GPRS oddajnika. Tako je mogoče potek meritev spremljati preko spletne platforme. Glede na to, da lahko naprava hkrati meri tako temperaturo kot tudi prevodnost, so rezultati zanesljivejši.



Slika 20: Naprava ConSensor (ConSensor, 2013).

Naprava predstavlja sistem senzorjev, ki se jih vgradi v svežo betonsko mešanico. Senzorji so tako povezani s sprejemnikom, ki razbere rezultate ter jih nalaga na internet. Na sliki 21 lahko vidimo pripravljen kalup z nameščenimi senzorji pred vgradnjo vzorca.



Slika 21: Pripravljen kalup s ConSensor senzorji pred vgradnjo vzorca.

Podobno kot v primeru UZ meritev smo tudi v tem primeru meritve izvajali na vzorcu dimenzij  $v/\text{š}/d = 10/5/15$  cm istočasno z UZ metodami, na vzorcu iz iste mešanice, pod enakimi pogoji okolice. V tem primeru smo meritve izvajali in zapisovali v 10-minutnih časovnih intervalih. Na ta način smo zagotovili enake pogoje okolja in enake karakteristike materiala preizkušancev pri obeh uporabljenih osnovnih merilnih tehnikah, kar je za korektno primerjavo dobljenih rezultatov ključnega pomena.

#### **4.1.2 Sekundarne eksperimentalne metode**

##### **4.1.2.1 Merjenje temperature materiala med procesom hidratacije**

Tako pri izvajanju UZ meritev kot pri meritvah električne prevodnosti cementnih past smo merili tudi temperaturo v središču posameznega preizkušanca, s čimer smo kontrolirali enakost pogojev oziroma enakost intenzitete hidrationskega procesa v obeh vzorcih.

Pri izvajanju UZ meritev smo temperaturo merili s predhodno vgrajenim termočlenom, nameščenim v sredino preizkušanca ter z inštrumentom Almemo. Podobno kot UZ meritve smo tudi v tem primeru rezultate odčitavali in shranjevali v časovnem intervalu 60 sekund z uporabo v ta namen razvite programske opreme.

Pri izvajanju meritev električne prevodnosti merilni senzorji poleg merjenja električne prevodnosti istočasno beležijo tudi temperaturo preizkušanca. V tem primeru je bila tako temperatura preizkušanca med hidrationskim procesom merjena in beležena v enakih intervalih kot električna prevodnost materiala, tj. v 10-minutnem intervalu.

##### **4.1.2.2 Standardna preiskava začetka in konca vezanja cementnih past**

V standardu SIST EN 196-3:2005 (2005) je opisan Vicatov postopek za določanje začetka in konca vezanja cementne paste. Ta standardna metoda temelji na globini ugreza posebne jeklene igle v cementno pasto.

Neposredno po mešanju se cementno pasto namesti v gumijaste kalupe cilindrične oblike višine  $40.00 \pm 0.20$  mm z notranjim premerom  $70.00 \pm 10$  mm. Na vgrajenih vzorcih se meri globino prodora igle v enakomernih časovnih intervalih. Začetek vezanja cementne paste  $t_{z,V}$  je definiran kot čas, pri katerem razdalja med spodnjo površino vzorca in jekleno iglo  $d_V$  meri  $6 \pm 3$  mm. Konec vezanja  $t_{k,V}$  pa določimo tako, da vzorec obrnemo in merimo globino ugreza standardizirane igle. Končni čas vezanja je tako čas, pri katerem je ugrez manjši od 1 mm.

Standardno preiskavo vezanja cementnih past smo izvajali pri vsaki mešanici hkrati z UZ preiskavo in preiskavo električne prevodnosti materiala. Tudi v tem primeru smo vedno uporabili preizkušance iz iste sarže, pri enakih pogojih okolice.



## 4.2 Eksperimentalni materiali

### 4.2.1 Cement

V okviru eksperimentalnega dela magistrske naloge sta bili uporabljeni dve vrsti cementa. Preglednica 1 prikazuje karakteristike uporabljenih cementov.

Preglednica 1: Karakteristike uporabljenih cementov.

Oznaka cementa	Vrsta cementa	Vsebnost klinkerja	Tlačna trdnost (28 dni)	Finost mletja
C1	CEM I 52,5 N-SR3 CE PM CP2 NF	> 95 %	> 50 N/mm <sup>2</sup>	> 2800 cm <sup>2</sup> /g
C2	CEM I 52,5 N CE PM-CP2 NF	> 95 %	> 50 N/mm <sup>2</sup>	> 4000 cm <sup>2</sup> /g

Uporabljeni cementa se med seboj razlikujeta glede na kemijsko sestavo ter predvsem glede na finost mletja. Cement tipa C2 je bolj fino mlet kot cement tipa C1, kar pomeni, da je pri enakem volumnu površina cementnih delcev v le-tem večja. Ker predstavlja ta površina stično površino med cementom in vodo, pričakujemo, da se bodo hidrationski produkti hitreje tvorili v mešanici, ki vsebuje cement C2. Pri obeh cementih gre za čisti portlandski cement (CEM I) najvišjega trdnostnega razreda (52,5 MPa) z normalno začetno trdnostjo (N), primeren za uporabo v agresivnem okolju (PM). Oba cementa sestavlja minimalno 95 % Portland cementnega klinkerja z 0 do 5 % dodatkov ter sadro kot regulatorjem vezanja.

Posamezne uporabljene cementne paste se med seboj razlikujejo po vrsti uporabljenega cementa ter velikosti vodo-cementnega razmerja. Tako smo vsakega od zgoraj opisanih cementov uporabili za izdelavo treh mešanic z različnim vodo-cementnim razmerjem. Vse uporabljene mešanice so prikazane v preglednici 2.

Preglednica 2: Mešanice, uporabljene v eksperimentalnem delu.

Oznaka mešanice	v/c razmerje	tip cementa
C1 0,30	0,30	C1
C1 0,35	0,35	C1
C1 0,40	0,40	C1
C2 0,30	0,30	C2
C2 0,35	0,35	C2
C2 0,40	0,40	C2

## 5 REZULTATI

### 5.1 Vezanje

Začetni in končni čas vezanja cementnih past smo najprej določili s standardno Vicatovo metodo, opisano v poglavju 4.1.2. Rezultati Vicatove metode so za vseh šest mešanic predstavljeni v preglednici 3. V preglednici predstavlja  $d_V$  dolžino obdobja vezanja, določeno po enačbi (5).

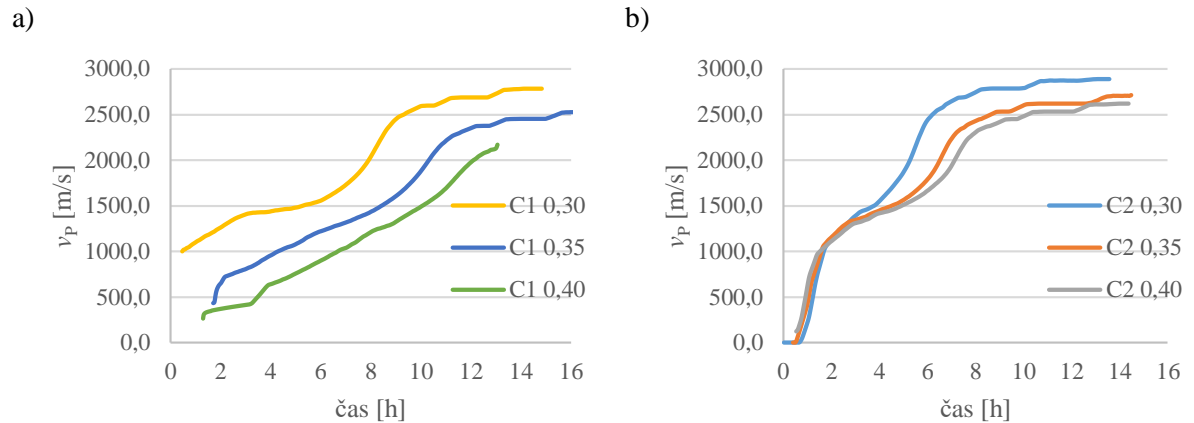
Preglednica 3: Rezultati Vicatove metode za vseh šest mešanic.

Oznaka mešanice	$t_{z,V}$ [h]	$t_{k,V}$ [h]	$d_V$ [h]
C1 0,30	3,5	6,0	2,5
C1 0,35	5,5	8,1	2,6
C1 0,40	6,4	9,0	2,6
C2 0,30	2,1	4,1	2,0
C2 0,35	2,3	4,5	2,2
C2 0,40	3,0	5,5	2,5

Povprečni čas začetka vezanja za mešanice s cementom C1 je  $5,13 \text{ h} \pm 1,49 \text{ h}$ , medtem ko znaša povprečni začetni čas vezanja za mešanice s cementom C2  $2,47 \text{ h} \pm 0,47 \text{ h}$ . Ugotovimo, da se po mešanju vezanje hitreje začne pri mešanicah s cementom tipa C2. Glede na lastnosti obeh cementov je rezultat skladen s pričakovanji, in sicer da bo po mešanju cementa z vodo hidratacija hitreje stekla pri mešanicah s cementom večje finosti mletja. Povprečni končni čas vezanja za mešanice s cementom C1 je  $7,70 \text{ h} \pm 1,54 \text{ h}$ , medtem ko znaša povprečni končni čas vezanja za mešanice s cementom C2  $4,70 \text{ h} \pm 0,72 \text{ h}$ . Tako se vezanje prej konča pri mešanicah s cementom C2, ravno tako je krajša tudi skupna dolžina vezanja. Če med seboj primerjamo mešanice z enakim v/c razmerjem, vendar drugim tipom cementa, ugotovimo, da znaša povprečni začetni čas vezanja za v/c = 0,30  $2,80 \text{ h} \pm 0,99 \text{ h}$ , za v/c = 0,35  $3,90 \text{ h} \pm 2,26 \text{ h}$ , za v/c = 0,40 pa  $4,70 \text{ h} \pm 2,40 \text{ h}$ . Kot lahko vidimo, je čas začetka vezanja nižji pri mešanicah z nižjim v/c razmerjem. Povprečni končni čas vezanja znaša za v/c = 0,30  $5,05 \text{ h} \pm 1,34 \text{ h}$ , za v/c = 0,35  $6,30 \text{ h} \pm 2,55 \text{ h}$ , za v/c = 0,40 pa  $7,25 \text{ h} \pm 2,48 \text{ h}$ , kar pomeni, da se vezanje prej konča pri mešanicah z nižjim v/c razmerjem, ravno tako je krajša tudi skupna dolžina vezanja. Glede na to, da so rezultati veliko bolj razpršeni pri različnih tipih cementa, lahko sklepamo, da ta parameter bolj vpliva na začetek, konec in dolžino vezanja kot pa v/c razmerje.

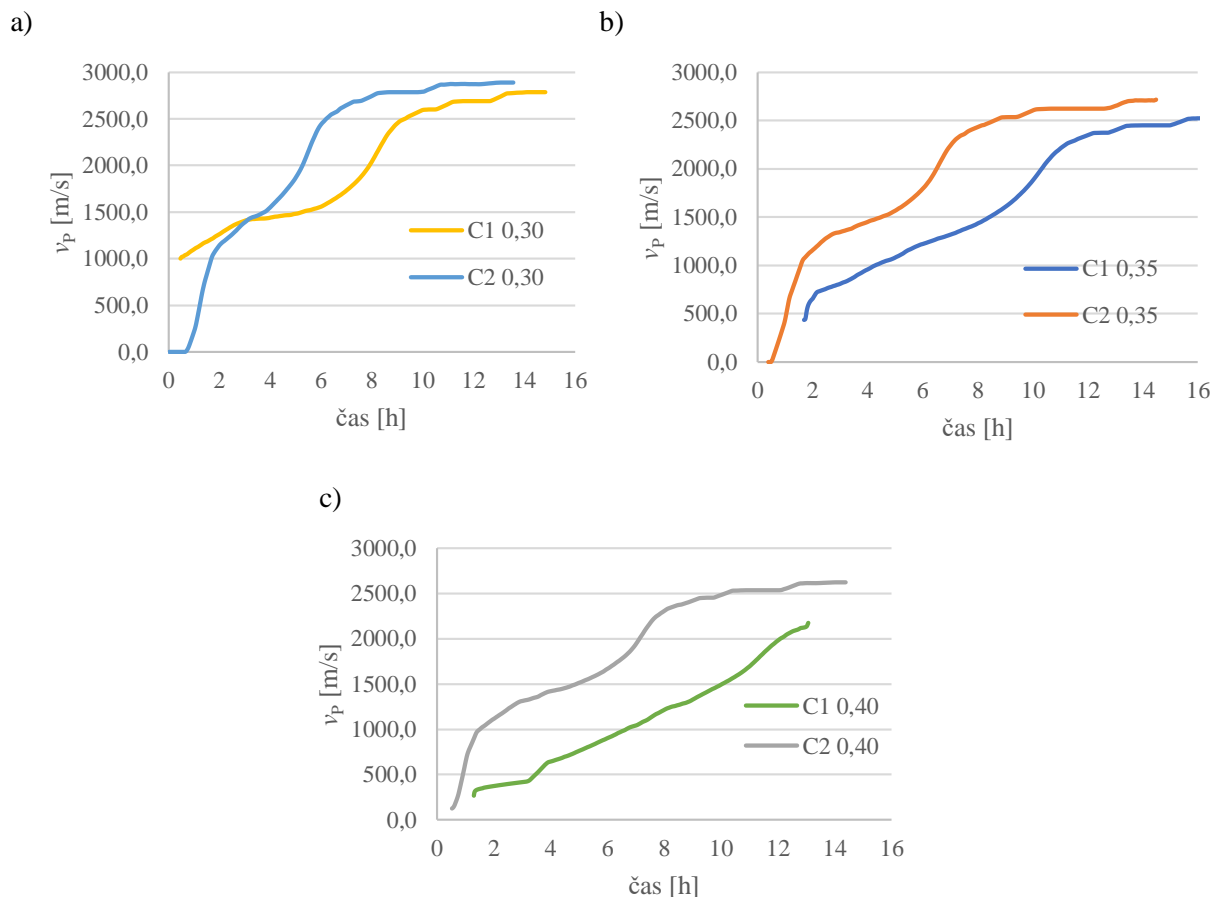
#### 5.1.1 Hitrost longitudinalnih UZ valov

Opravili smo meritve hitrosti prehoda longitudinalnih UZ valov ( $v_p$ ) skozi MCV. Na sliki 22 a) so prikazani rezultati za preizkušane mešanice z uporabljenim cementom C1, na sliki 22 b) pa za preizkušane mešanice z uporabljenim cementom C2. Iz slik je tako razviden vpliv v/c razmerja na razvoj hitrosti prehoda UZ valov skozi mešanice. Opazimo, da hitrost pri mešanicah z nižjim vodo-cementnim razmerjem hitreje raste, kar je posledica nižje poroznosti le-teh. Zaradi nižje poroznosti zamesna voda ter cement hitreje reagirata, kar vodi v hitrejši razvoj trdne faze.



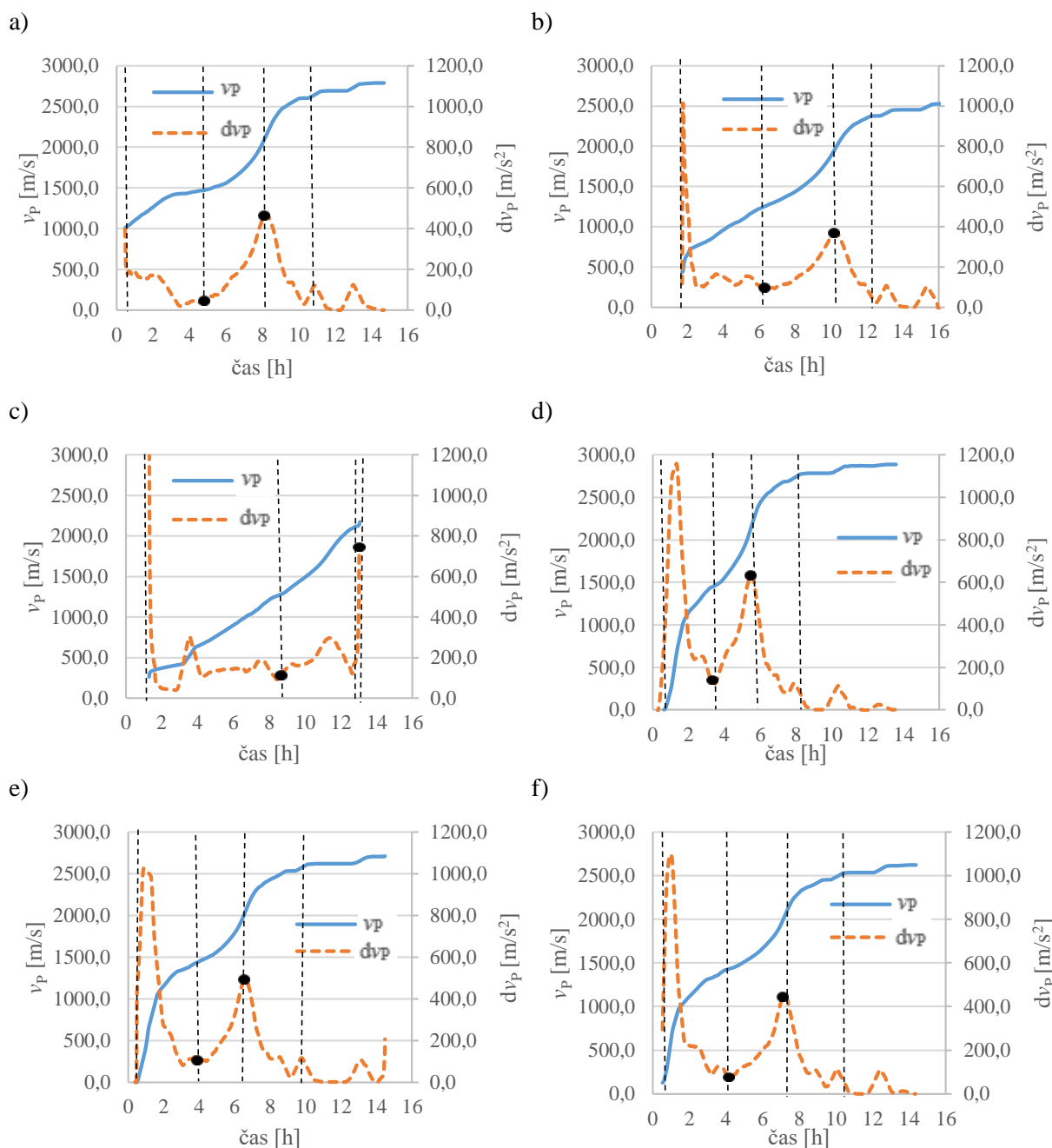
Slika 22: Prikaz časovnega razvoja hitrosti UZ valov ( $v_p$ ) za mešanice z različnim v/c razmerjem, a) tip cementa C1, b) tip cementa C2.

Na sliki 23 je prikazan vpliv vrste cementa na razvoj hitrosti UZ valov skozi mešanice. Iz grafov je razvidno, da hitrost UZ valov hitreje narašča v mešanicah z uporabljenim cementom tipa C2 ne glede na v/c razmerje. To lahko pripišemo predvsem finosti mletja, in sicer hitrost UZ valov hitreje narašča pri mešanicah s cementom večje finosti mletja. To je posledica dejstva, da je v cementu tipa C2 večje število bolj drobnih zrn in je tako skupna stična površina cementa in vode večja.



Slika 23: Prikaz časovnega poteka hitrosti UZ valov, a) v/c razmerje 0,30, b) v/c razmerje 0,35, c) v/c razmerje 0,40.

Slika 24 prikazuje krivulji  $v_p - t$  ter  $dv_p - t$  za vseh šest mešanic. Na krivuljah so označene meje med fazami (prekinjena črta) na  $v_p - t$  krivulji ter prevojni točke (pike) na  $dv_p - t$  krivulji. Pet tipičnih faz ter dve prevojni točki so na vseh krivuljah očitni.



Slika 24: Krivulje  $v_p - t$  ter  $dv_p - t$  za vseh šest mešanic, a) pasta C1 0,30, b) pasta C1 0,35, c) pasta C1 0,40, d) pasta C2 0,30, e) pasta C2 0,35, f) pasta C2 0,40.

V preglednici 4 so prikazane vrednosti karakterističnih točk, označenih na sliki 24, za vseh šest mešanic. Oznaka  $t_I$  predstavlja čas, ko se na  $v_p - t$  krivulji konča faza I,  $t_{II}$  čas, ko se konča faza II,  $t_{III}$  čas, ko se konča faza III,  $t_{IV}$  pa čas, ko se konča faza IV. Čas karakteristične točke  $PT_1$  ( $t_{PT1}$ ) sovpada s koncem faze II, čas karakteristične točke  $PT_2$  ( $t_{PT2}$ ) pa s koncem faze III na  $v_p - t$  krivulji. Iz rezultatov ugotovimo, da mešanice s cementom C1 kasneje preidejo iz faze I v fazo II ter kasneje v fazo IV na  $v_p - t$  krivulji, ravno tako pa kasneje dosežejo obe karakteristični točki na  $dv_p - t$  krivulji. Glede na to, da je glavna razlika mešanic finost mletja, je ravno od tega parametra odvisno prehajanje med fazami.

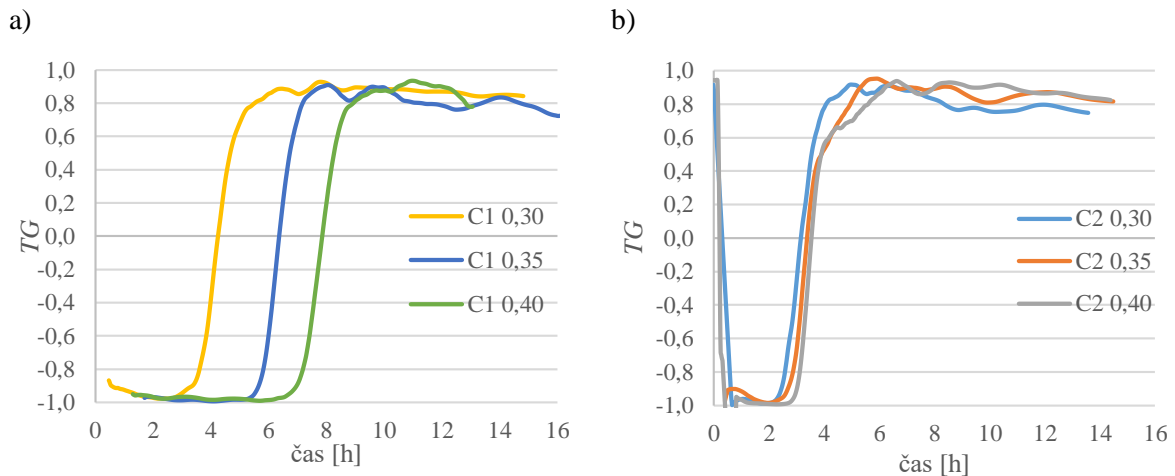
Tako ugotovimo, da mešanice z večjo finostjo mletja prej preidejo skozi vse faze na  $v_p - t$  krivulji. Če med seboj primerjamo mešanice z istim tipom cementa, vendar različnim v/c razmerjem, ugotovimo, da mešanice z nižjim v/c razmerjem prej preidejo skozi vse faze na  $v_p - t$  krivulji kot mešanice z višjim v/c razmerjem. To je posledica hitrejšre reakcije cementa in vode ter s tem hitrejšre tvorbe hidrationskih produktov v mešanicah z nižjim v/c razmerjem.

Preglednica 4: Vrednosti časov karakterističnih točk na  $v_p - t$  in  $dv_p - t$  krivuljah.

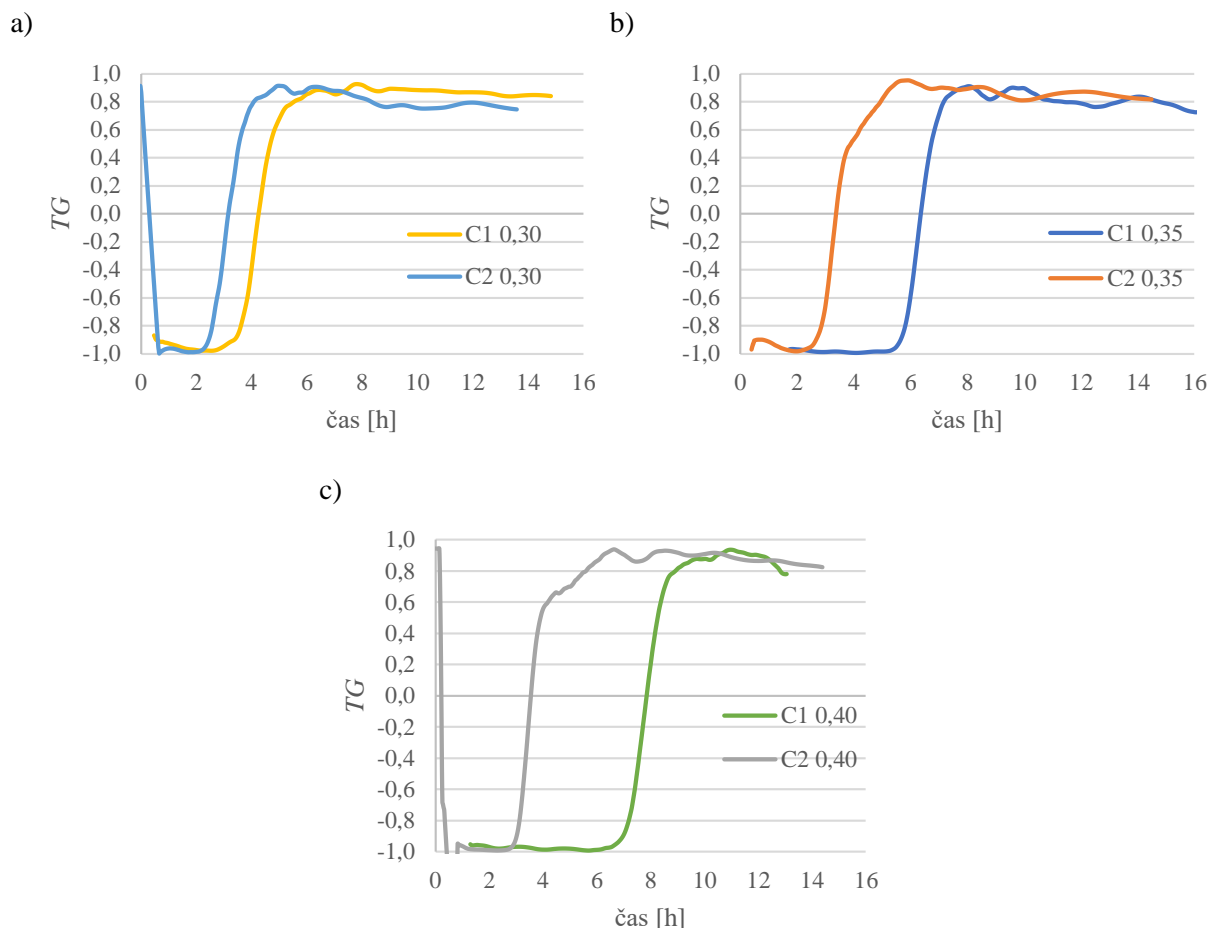
Oznaka mešanice	$t_I$ [h]	$t_{II}$ [h]	$t_{III}$ [h]	$t_{IV}$ [h]
C1 0,30	0,8	3,7	8,3	10,2
C1 0,35	1,7	7,8	10,5	12,8
C1 0,40	1,7	8,6	11,6	13,1
C2 0,30	0,7	3,5	5,6	7,4
C2 0,35	0,5	3,6	6,8	8,9
C2 0,40	0,6	4,2	7,2	9,2

### 5.1.2 TG parameter

Slika 25 a) prikazuje časovni potek TG parametra za mešanice s cementom C1, slika 25 b) pa časovni potek TG parametra za mešanice s cementom C2. Kot lahko vidimo, ima TG parameter za različna vodocementna razmerja različno časovno odvisnost, oblika grafa pa ostaja za vse mešanice precej podobna.



Slika 25: Razvoj TG parametra s časom za mešanice z različnim v/c razmerjem, a) tip cementa C1, b) tip cementa C2.



Slika 26: Prikaz razvoja  $TG$  parametra s časom za mešanice z različnim tipom cementa, a) v/c razmerje 0,30, b) v/c razmerje 0,35, c) v/c razmerje 0,40.

Slika 26 prikazuje razvoj  $TG$  parametra s časom za mešanice z enakim v/c razmerjem, a različnim tipom cementa. Razvidno je, da začne  $TG$  parameter za vsa v/c razmerja hitreje naraščati pri mešanicah s tipom cementa C1, ravno tako se prej ustali na maksimalni vrednosti okrog 1. Tako lahko za vsako mešanico določimo tri faze in dve karakteristični točki, kar kaže na to, da lahko s pomočjo  $TG$  parametra zaznamo spremembe v mikrostrukturi MCV.

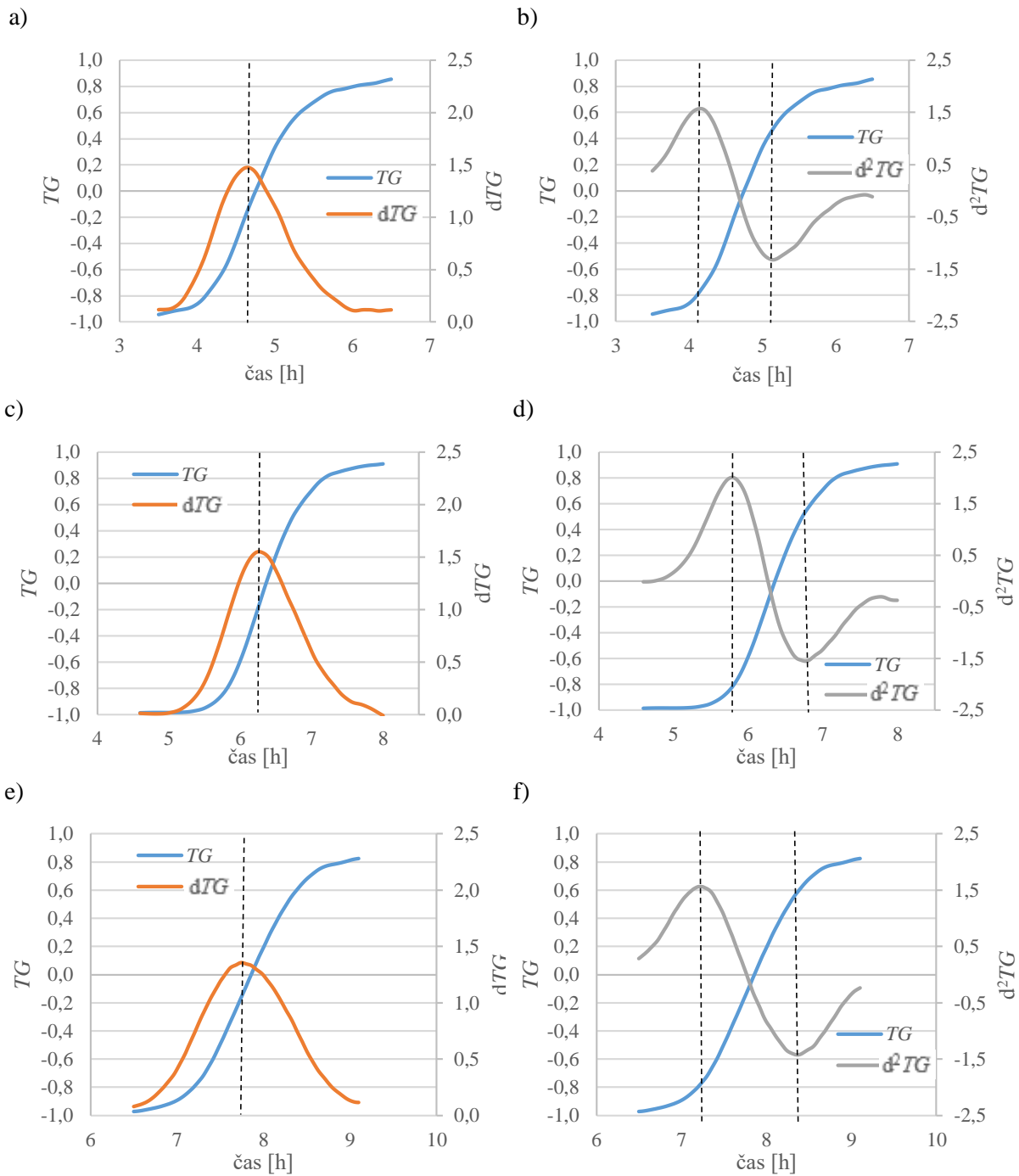
V preglednici 5 so prikazani pripadajoči časi obeh karakterističnih točk ( $CP_1$  in  $CP_2$ ) za vseh šest mešanic.

Preglednica 5: Časi karakterističnih točk  $CP_1$  in  $CP_2$  za vseh šest mešanic.

Oznaka mešanice	$t_{CP1}$ [h]	$t_{CP2}$ [h]
C1 0,30	3,5	6,4
C1 0,35	5,7	8,1
C1 0,40	6,4	9,3
C2 0,30	2,3	4,2
C2 0,35	2,4	5,5
C2 0,40	3,1	6,5

Iz preglednice 5 je razvidno, da proces hidratacije hitreje steče in intenzivnejše poteka v mešanica z nižjim vodo-cementnim razmerjem, kar je bilo razvidno tudi na sliki 25. Tako se prva prevojna točka  $CP_1$  pojavi med 2,3 ter 6,4 urami, prevojna točka  $CP_2$  pa med 4,2 ter 9,3 urami. Opazimo, da se obe prevojni točki prej pojavita pri mešanica s cementom C2 ter pri mešanica z nižjim vodo-cementnim razmerjem, kar je razvidno tudi iz slike 26. Rezultati so torej skladni z že znanim dejstvom, da bo pri mešanica z višjim vodo-cementnim razmerjem MCV počasneje prešel iz tekočega v trdno stanje. V že opravljenih preiskavah (npr. Slamečka, 2002) je bilo dokazano, da pride pri MCV z nižjim vodo-cementnim razmerjem do znatno manjših količin hidrationskih produktov, kar se dodatno sklada z dobljenimi rezultati. Ker je prehajanje UZ valov skozi mešanico tesno povezano s tvorbo trdne faze znotraj MCV, lahko naraščanje  $TG$  parametra povežemo s prvo povezavo trdne faze – *perkolacijo trdne faze* ( $t_{PS}$ ).

Če med seboj primerjamo še razvoj  $TG$  parametra s  $dTG - t$  (prvi odvod  $TG$  parametra v odvisnosti od časa) in  $d^2TG - t$  (drugi odvod  $TG$  parametra v odvisnosti od časa), lahko analiziramo še največje hitrosti vezanja ter maksimalne pospeške ter pojemke. Zaradi jasnejšega prikaza obravnavamo le krajše časovno obdobje celotne  $TG - t$  krivulje – obdobje hidratacije med karakterističnima točkama  $CP_1$  in  $CP_2$ . Korelacija  $TG$  parametra ter njegovih prvih dveh odvodov je prikazana na sliki 27 za vseh šest mešanic. S prekinjenimi črtami so na diagramih prikazane meje med fazami. Na levi strani slike 27 je prikazana korelacija med  $TG - t$  ter  $dTG - t$  krivuljama za vseh šest mešanic, torej je s prekinjeno črto označena meja med obdobjem pospešenega ter pojemajočega vezanja. Na desni strani pa so prikazane korelacije med  $TG - t$  ter  $d^2TG - t$  za vseh šest mešanic, torej je obdobje med prekinjenimi črtami obdobje najintenzivnejšega vezanja.

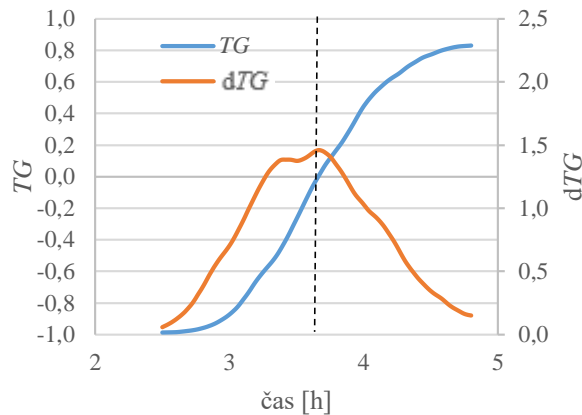


se nadaljuje ...

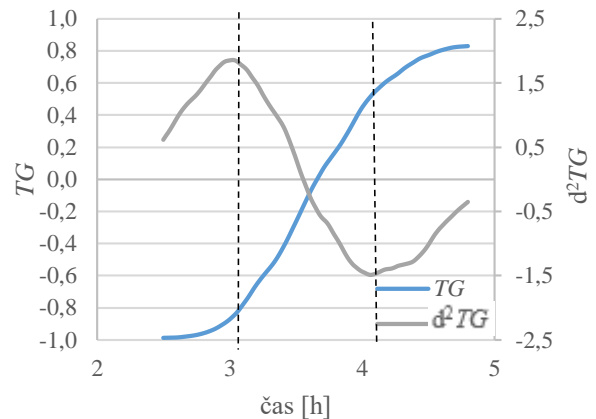


... nadaljevanje slike 27

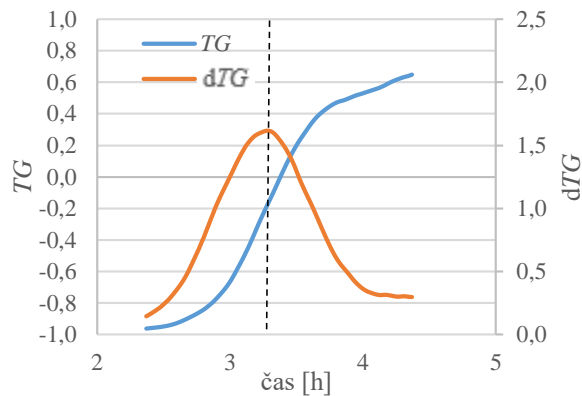
g)



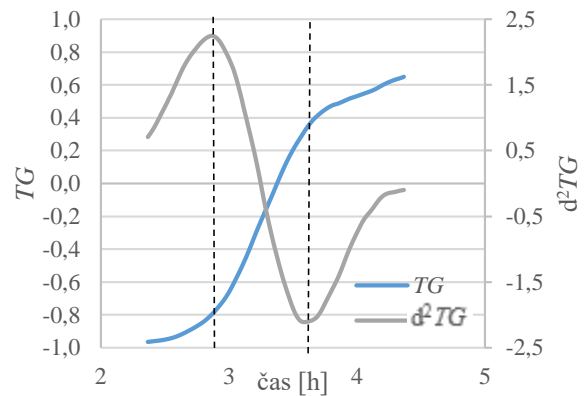
h)



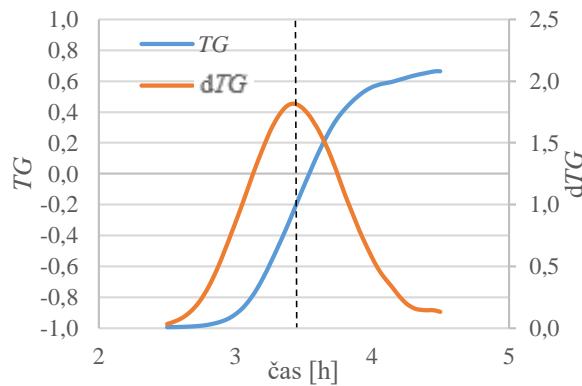
i)



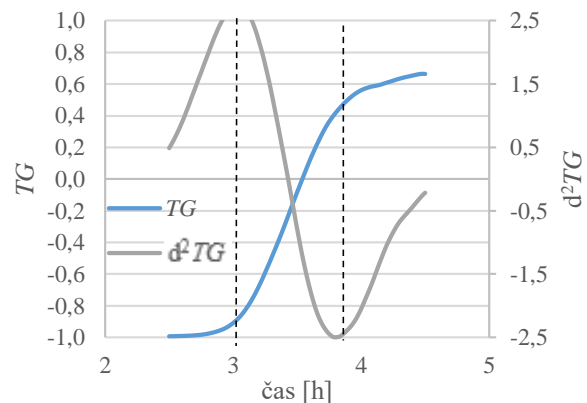
j)



k)



l)

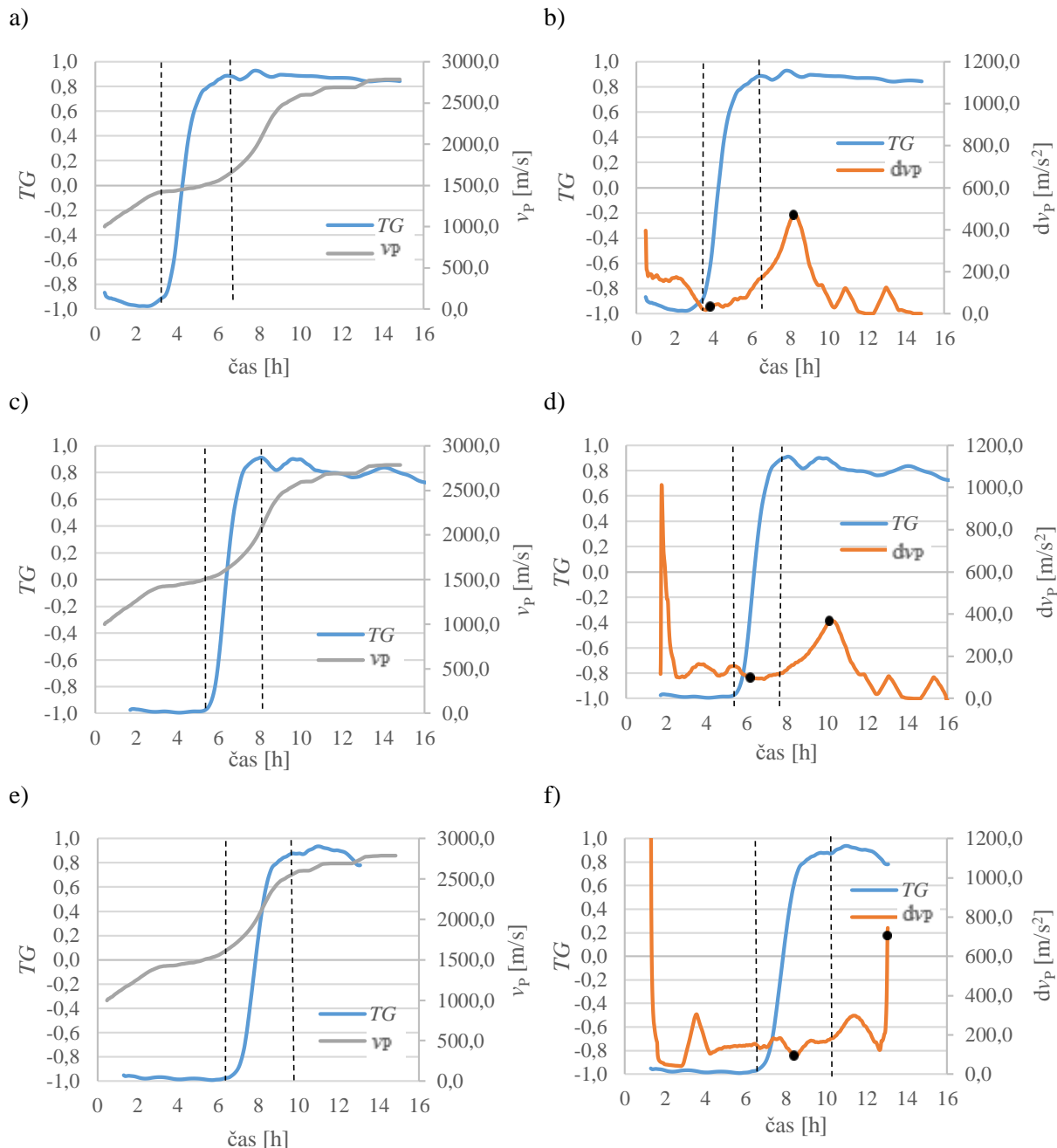


Slika 27: Korelacija med  $TG - t$  in  $dTG - t$  krivuljama (levo; krivulje a), c), e), g), i), k)) ter  $TG - t$  in  $d^2TG - t$  (desno; krivulje b), d), f), h), j), l)) z označenimi mejami med fazami v obdobju hidratacije, a) in b) pasta C1 0,30, c) in d) pasta C1 0,35, e) in f) pasta C1 0,40, g) in h) pasta C2 0,30, i) in j) pasta C2 0,35, k) in l) pasta C2 0,40.

Kot je razvidno iz diagramov na sliki 27, pride v MCV hitreje do maksimalne hitrosti vezanja v mešanica s cementom C2 ter z nižjim v/c razmerjem. Ravno tako je obdobje najintenzivnejšega vezanja krajše pri mešanica z nižjim v/c razmerjem. To je posledica dejstva, da so v cementu tipa C2 cementna zrna drobnejša. Tako je površina, na kateri se tvori trdna faza, večja. Posledično je krajše tudi obdobje najintenzivnejšega vezanja – zunanji hidrationski produkti se po obodu cementnih zrn tvorijo hitreje kot notranji hidrationski produkti. Tako lahko s pomočjo  $TG$  parametra določimo pomembne mejnike v procesu hidratacije MCV, kar omogoča zelo natančno spremljanje procesa tvorjenja trdne faze znotraj MCV.

### 5.1.3 Korelacija med hitrostjo longitudinalnih valov ter $TG$ parametrom

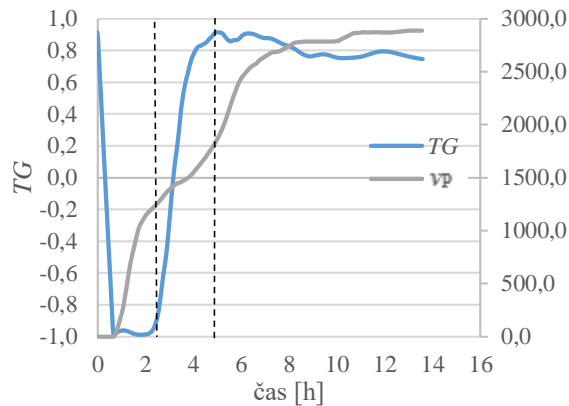
Na sliki 28 so prikazana razmerja med  $TG$  parametrom in hitrostjo UZ valov ( $v_p$ ) ter med  $TG$  parametrom in odvodom hitrosti ( $dv_p$ ). S prekinjeno črto so na grafih prikazane meje med fazami na  $TG - t$  diagramu, s pikami pa prevojne točke na  $dv_p - t$  diagramu.



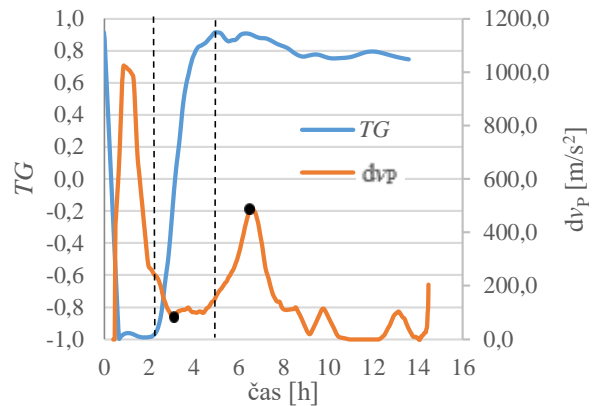
se nadaljuje ...

... nadaljevanje slike 28

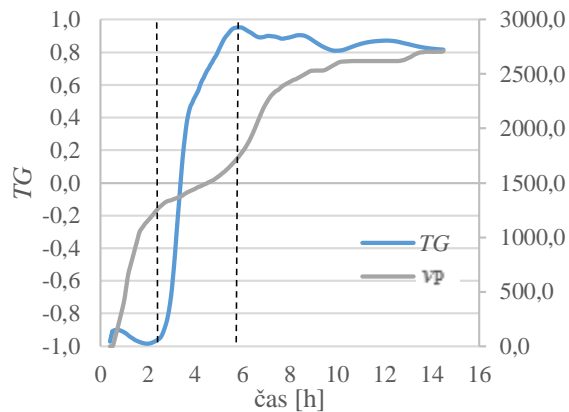
g)



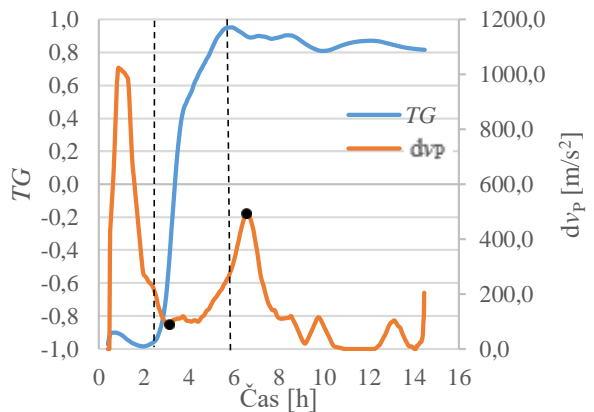
h)



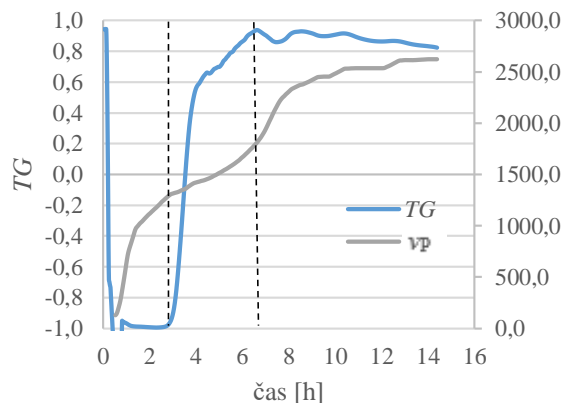
i)



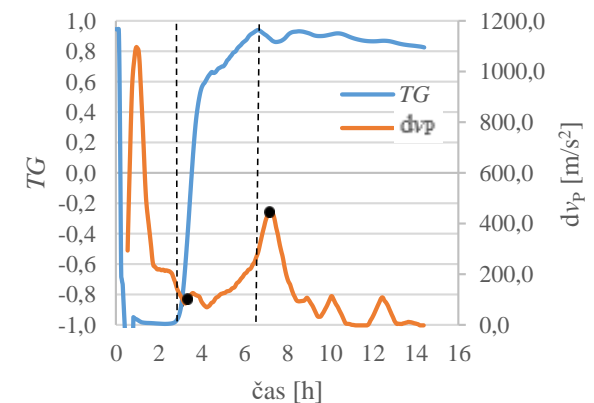
j)



k)



l)



Slika 28: Povezava med krivuljama  $TG - t$  in  $v_p - t$  (levo; krivulje a), c), e), g), i), k) ter krivuljama  $TG - t$  in  $dv_p - t$  (desno; krivulje b), d), f), h), j), l) z označenimi fazami v  $TG - t$  diagramu ter karakterističnimi točkami na  $dv_p - t$  diagramu, a) in b) pasta C1 0,30, c) in d) pasta C1 0,35, e) in f) pasta C1 0,40, g) in h) pasta C2 0,30, i) in j) pasta C2 0,35, g) in h) pasta C2 0,40.

Iz slike 28 je razvidno, da ostaja takoj po začetku naraščanja hitrosti UZ valov vrednost  $TG$  parametra nespremenjena. Ta ugotovitev kaže na dejstvo, da začetno naraščanje hitrosti UZ valov ni direktno povezana z začetkom vezanja MCV, ampak je posledica drugih procesov znotraj MCV (poglavje 3.1.3.2) (Trtnik, Gams 2013a, Voigt, 2004). Prehod  $v_p - t$  krivulje iz faze 2 v fazo 3 (poglavje 5.2.1.) precej dobro sovpa z začetkom naraščanja  $TG$  parametra (prehod iz faze 1 v fazo 2, poglavje 5.2.2.), kar je povezano z znatnimi spremembami v mikrostrukturi MCV. Glede na to, da z UZ meritvami spremljamo razvoj trdne faze znotraj MCV, kažejo te spremembe vrednosti parametrov na perkolacijo

trdne faze ( $t_{PS}$ ). Ko hitrost UZ valov v mešanici doseže vrednost hitrosti UZ valov v vodi ( $t_v$ ), kar znaša okrog  $1430 \frac{m}{s}$ , graf  $TG - t$  seka abscisno os ( $t_{TG=0}$ ). Ugotovljeno je bilo (Trtnik, Gams, 2013b), da je ta čas povezan z zmožnostjo obdelave MCV. Tako lahko s pomočjo UZ meritev določimo čas, do katerega mora biti mešanica vgrajena v kalupe. Vrednosti teh točk za UZ meritve so prikazane v preglednici 6. Kot lahko vidimo, dosežejo UZ valovi v mešanici hitrost UZ valov v vodi v prvih nekaj urah po mešanju cementa in vode. To se najkasneje zgodi v mešanici C1 0,40, in sicer 8,0 ur po mešanju. Če med seboj primerjamo čase  $t_{TG=0}$ , pa ugotovimo, da mora biti v kalupe najprej vgrajena mešanica C2 0,30, in sicer najkasneje v 3,2 urah po mešanju.

Preglednica 6: Vrednosti časov karakterističnih točk na  $dv_p - t$  diagramu ter  $TG - t$  diagramu.

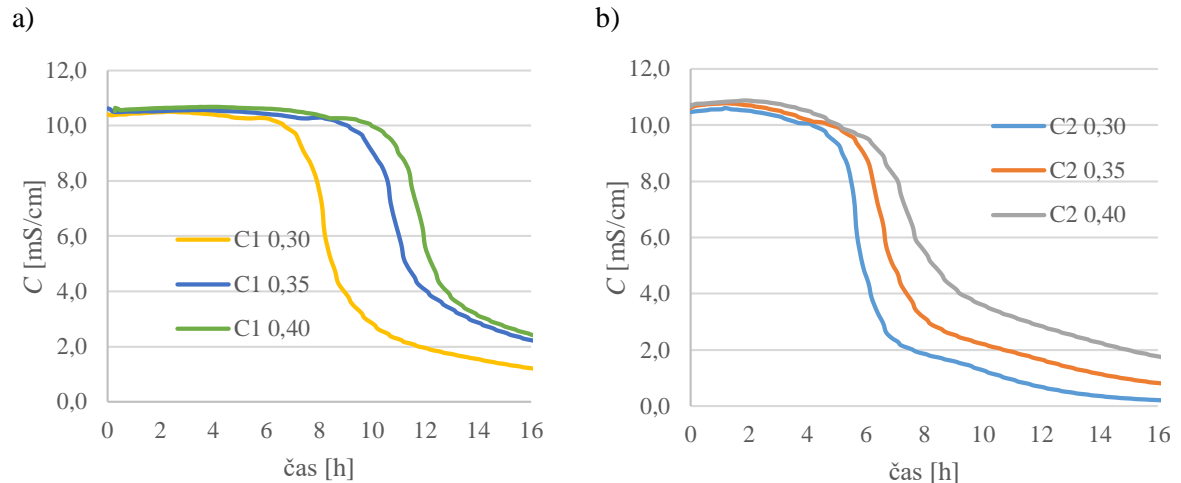
Oznaka mešanice	$t_{II}$ [h]	$t_{III}$ [h]	$t_{CP1}$ [h]	$t_{CP2}$ [h]	$t_v$ [h]	$t_{TG=0}$ [h]
C1 0,30	3,9	9,0	3,5	6,4	3,8	5,0
C1 0,35	5,0	12,1	5,7	8,1	7,6	6,0
C1 0,40	5,0	12,8	6,4	9,3	9,1	8,0
C2 0,30	2,0	6,1	2,3	4,2	3,2	3,2
C2 0,35	2,9	7,2	2,4	5,5	3,8	3,9
C2 0,40	3,0	7,8	3,1	6,5	4,2	4,0

Iz korelacije med hitrostjo UZ valov ter  $TG$  parametrom lahko opazimo velike razlike med metodama, kar kaže na medsebojno neodvisnost obeh metod. Tako lahko z interpretacijo različnih parametrov v isti metodi (UZ metoda) določimo različne fenomene v spremembi mikrostrukture MCV. Tako kombinacija rezultatov  $TG$  parametra ter hitrosti prehoda UZ valov ( $v_p$ ) predstavlja napredno in celovito UZ tehniko za spremljanje formacije strukture materialov s cementnim vezivom.

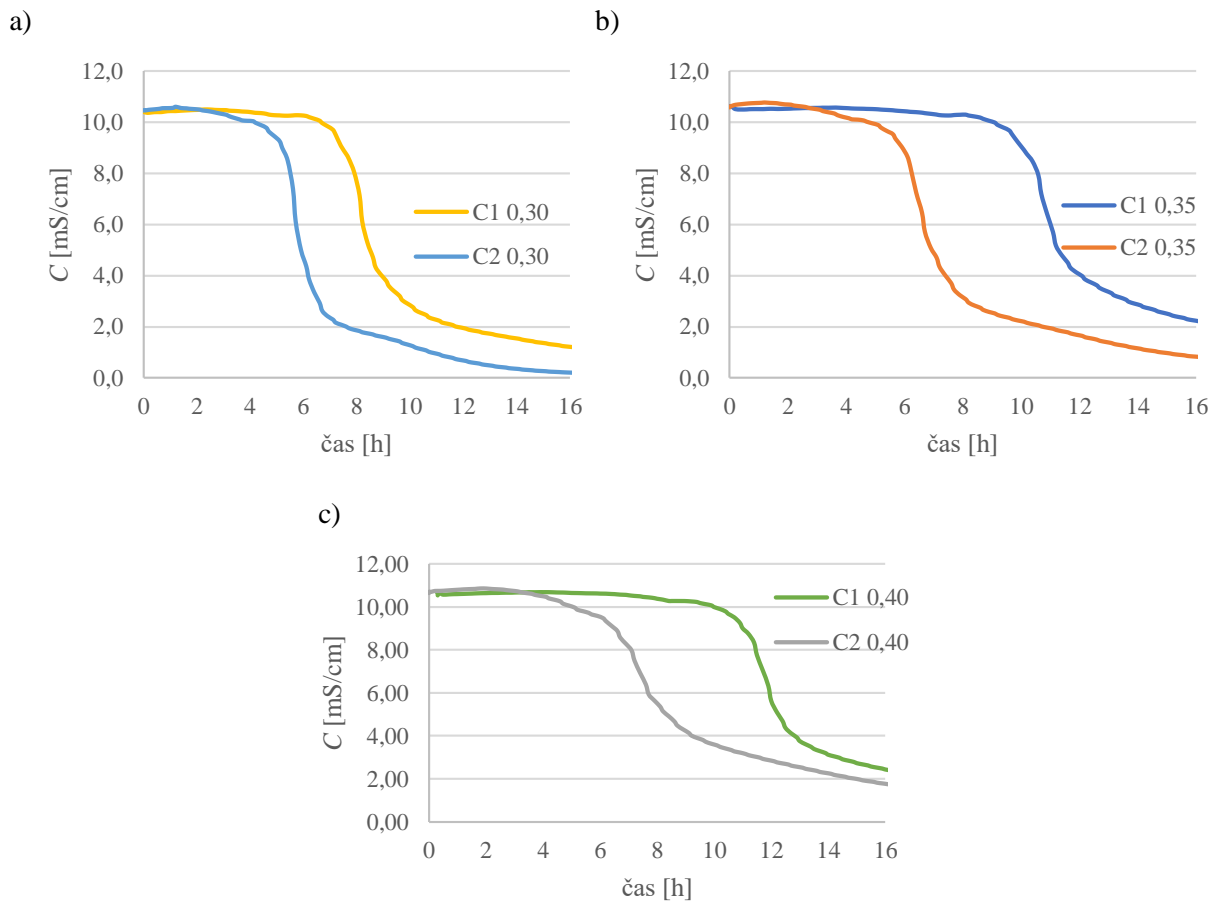
## 5.2 Električna prevodnost

V okviru magistrske naloge smo na mešanicah, na katerih smo izvedli UZ meritve, izvedli tudi meritve električne konduktivnosti z merilno napravo ConSensor. Merilna naprava ter njena teoretična podlaga je podrobneje opisana v poglavju 3.2.

Na sliki 29 a) so prikazane krivulje odvisnosti konduktivnosti od časa za mešanice s cementom C1, na sliki 29 b) pa za mešanice s cementom C2. Vidimo lahko, da začne pri višjem vodo-cementnem razmerju vrednost konduktivnosti kasneje padati. To je posledica večje poroznosti mešanic z večjim vodo-cementnim razmerjem. Na sliki 30 pa so prikazane primerjave poteka konduktivnosti za mešanice z enakim vodo-cementnim razmerjem, a različnim cementom. Ugotovimo, da ne glede na vodo-cementno razmerje, konduktivnost hitreje pada pri mešanicah z uporabljenim cementom C2. Med seboj smo primerjali še prve odvode konduktivnosti za vse mešanice.



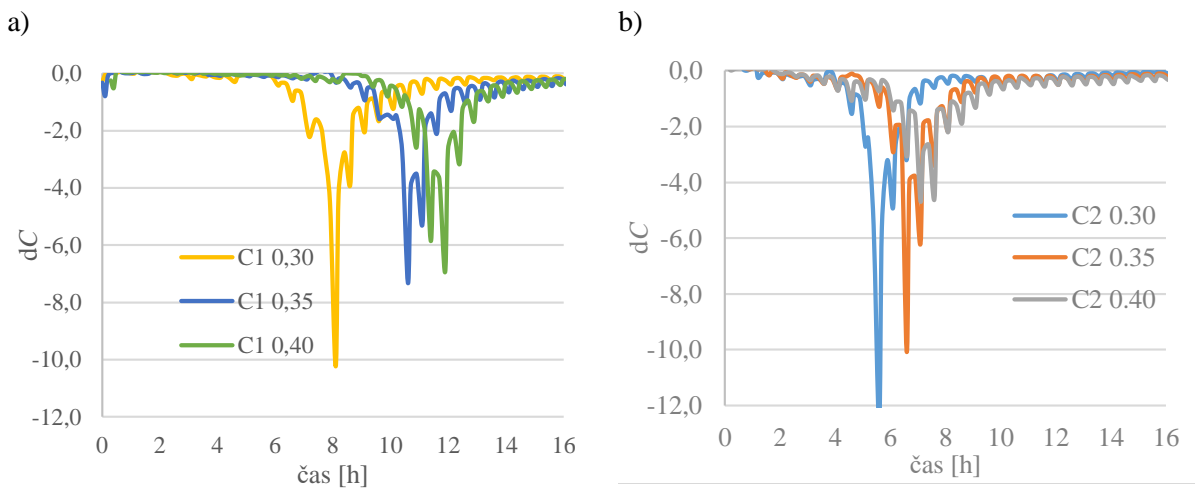
Slika 29: Razvoj konduktivnosti s časom za mešanice z različnim v/c razmerjem, a) tip cementa C1, b) tip cementa C2.



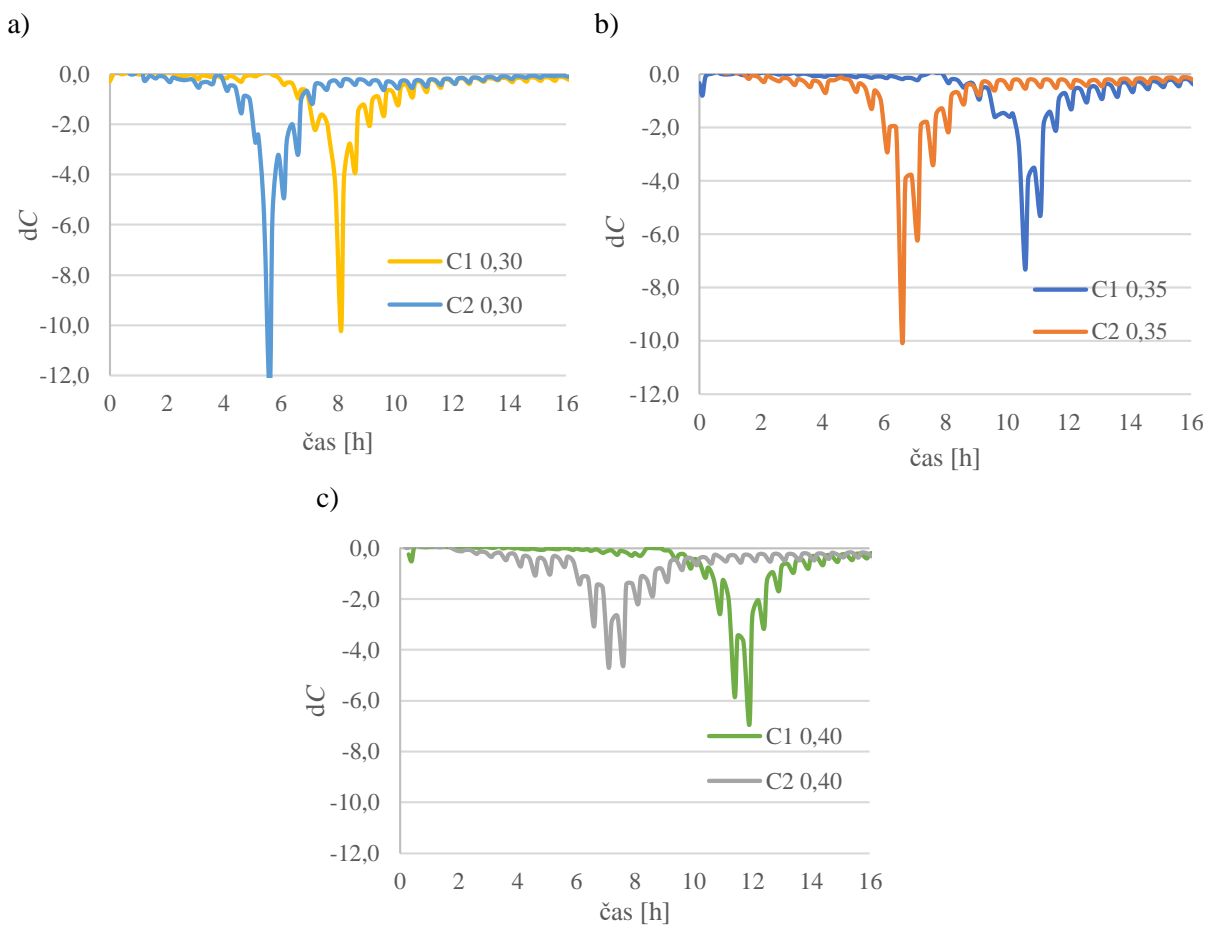
Slika 30: Prikaz razvoja konduktivnosti s časom za mešanice z različnim tipom cementa, a) v/c razmerje 0,30, b) v/c razmerje 0,35, c) v/c razmerje 0,40.

Na sliki 31 a) so prikazani odvodi konduktivnosti v odvisnosti od časa za mešanice s cementom C1, na sliki 31 b) pa za mešanice s cementom C2. Ugotovimo, da se vrednost maksimalne absolutne vrednosti z višanjem vodo-cementnega razmerja manjša. Poleg tega pa pride do časovnega premika prevojne točke, saj pride pri mešanicah z nižjim vodo-cementnim razmerjem prej do prevojne točke. Iz tega torej sledi, da je pri mešanicah z manjšim vodo-cementnim razmerjem proces hidrationske intenzivnejši. Proces je intenzivnejši zaradi manjše poroznosti mešanice z nižjim v/c razmerjem, saj lahko cement in voda hitreje reagirata. Na sliki 32 pa lahko vidimo primerjave odvoda konduktivnosti za mešanice z enakim

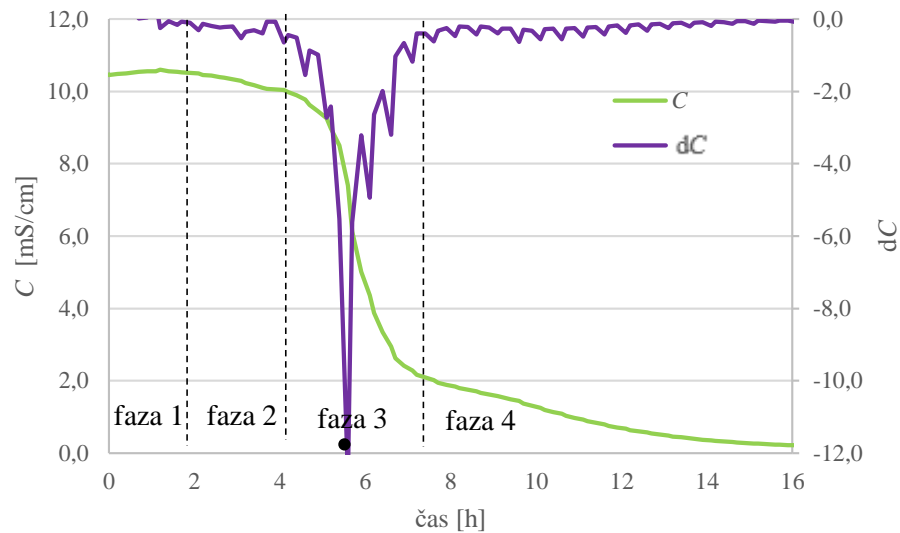
vodo-cementnim razmerjem, a različnim cementom. Tako ugotovimo, da je absolutna vrednost prevojne točke večja ter se prej pojavi pri mešanicah s cementom C2. To je posledica večje finosti mletja cementa C2.



Slika 31: Potek odvoda konduktivnosti s časom za mešanice z različnim v/c razmerjem, a) cement tipa C1, b) cement tipa C2.

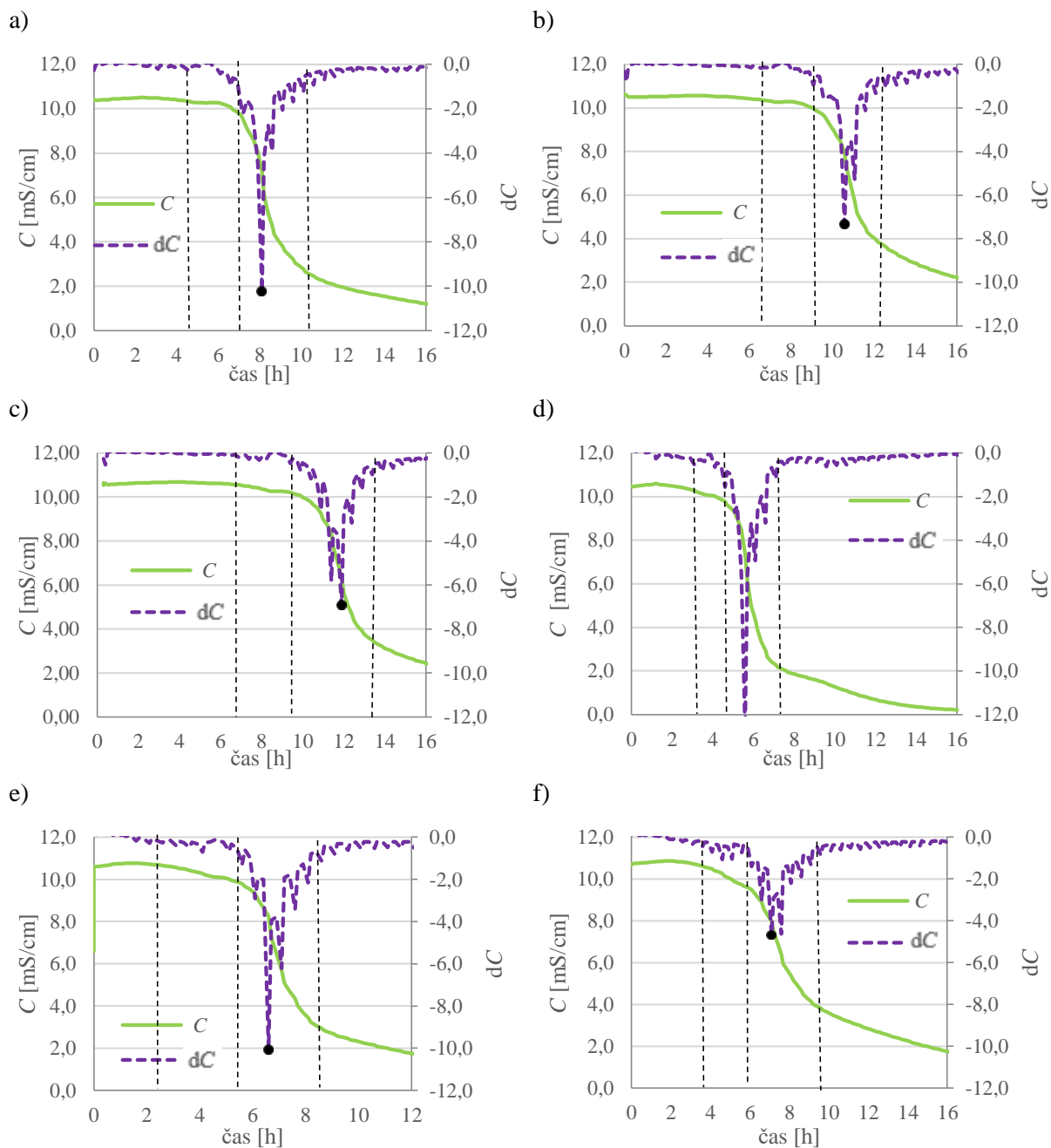


Slika 32: Prikaz razvoja odvoda konduktivnosti s časom za mešanice z različnim tipom cementa, a) v/c razmerje 0,30, b) v/c razmerje 0,35, c) v/c razmerje 0,40.



Slika 33: Tipična krivulja časovnega razvoja konduktivnosti ( $C$ ) ter njenega odvoda ( $dC$ ) za mešanico C2 0,30 s prikazanimi fazami ter karakteristično točko.

Krivuljo  $C - t$  lahko glede na obliko razdelimo na štiri tipične faze, na krivulji  $dC - t$  pa lahko določimo prevojno točko ( $PT$ ). Na sliki 33 je prikazan potek konduktivnosti s časom ter njen odvod v 16-ih urah po mešanju za mešanico C2 z vodo-cementnim razmerjem 0,30. Na grafu so s prekinjeno črto označene meje med posameznimi fazami na  $C - t$  krivulji, s piko pa prevojna točka na  $dC - t$  krivulji. Vidimo lahko, da je v prvi fazi konduktivnost konstantna, na začetku druge faze pa začne praktično linearno padati. Tako konduktivnost pada vse do konca faze 2, ko krivulja pomembno spremeni svoj naklon ter obliko. Iz prej linearnega poteka krivulja preide v sigmoidno obliko. Prvi del faze 3 predstavlja negativno pospešena krivulja, ki ob karakteristični točki preide v pozitivno pospešeno krivuljo. Začetek faze 4 predstavlja ponovna sprememba naklona krivulje, po kateri konduktivnost zopet kontinuirano linearno pada s precej zmanjšano intenzivnostjo.



Slika 34:  $C - t$  ter  $dC - t$  krivulji za vseh šest mešanic z označenimi tipičnimi fazami ter prevojno točko, a) pasta C1 0,30, b) pasta C1 0,35, c) pasta C1 0,40, d) pasta C2 0,30, e) pasta C2 0,35, f) pasta C2 0,40.

Slika 34 prikazuje  $C - t$  in  $dC - t$  krivulji za vseh šest mešanic z označenimi fazami ter karakteristično točko. Vidimo lahko, da se oblike krivulj ohranjajo za vseh šest mešanic.

V preglednici 7 so prikazane vrednosti časov karakterističnih točk na  $C - t$  in  $dC - t$  diagramu. Oznaka  $t_1$  predstavlja čas, ko se na  $C - t$  krivulji konča prva faza,  $t_2$  čas, ko se konča faza 2, oznaka  $t_3$  pa čas, ko se konča tretja faza. Oznaka  $t_{PT}$  pa predstavlja čas prevojne točke na  $dC - t$  krivulji.



Preglednica 7: Časovne vrednosti karakterističnih točk na  $C - t$  diagramu ( $t_1$ ,  $t_2$  ter  $t_3$ ) ter časovne vrednosti karakteristične točke na  $dC - t$  diagramu ( $t_{PT}$ ).

Oznaka mešanice	$t_1$ [h]	$t_2$ [h]	$t_3$ [h]	$t_{PT}$ [h]
C1 0,30	4,9	6,6	11,7	8,1
C1 0,35	5,6	8,1	13,6	10,6
C1 0,40	6,2	8,2	14,0	11,9
C2 0,30	2,2	4,2	8,2	5,6
C2 0,35	3,2	4,7	9,1	6,6
C2 0,40	3,4	5,6	9,6	7,1

Na začetku druge faze začne električna prevodnost mešanice padati, kar je posledica porabljanja vode v mešanici. Ker je voda glavni električni prevodnik, konduktivnost pada, vse dokler se le-ta porablja za hidratacijo. Kot je že bilo omenjeno v poglavju 3.2., sta razpored in količina por v mešanici tesno povezani s količino vode in posledično z električno prevodnostjo, zato lahko s pomočjo le-te spremljamo spreminjanje strukture MCV. Tako lahko prvi malenkosten linearen padec prevodnosti (začetek faze 2) določimo kot čas začetka vezanja MCV. Začetek intenzivnega padanja električne prevodnosti (začetek faze 3 na  $C - t$  diagramu) pa povezujemo s časom *deperkolacije* oziroma nepovezanosti faze por ( $t_{DP}$ ) v MCV. Po koncu faze 3 se reakcije umirijo, še vedno pa se tvori trdna faza, zato konduktivnost še naprej počasi pada. Ker je tudi v strjenem materialu še vedno nekaj proste vode v omrežju por, konduktivnost ne pade na nič, ampak se ustali na neki minimalni vrednosti.

## 6 KORELACIJA MED UZ MERITVAMI TER OSTALIMI METODAMI

### 6.1 Korelacija UZ meritev s standardnimi metodami

Primerjava rezultatov UZ meritev ter rezultatov Vicatove metode je prikazana v preglednici 8. Kot je bilo definirano v poglavju 5, povezujemo prvo karakteristično točko na  $TG - t$  diagramu ( $t_{CP1}$ ) s perkolacijo trdne faze. Iz preglednice 8 je razvidno, da časi prve karakteristične točke na  $TG - t$  diagramu ( $t_{CP1}$ ) zelo dobro sovpadajo z začetnimi časi vezanja, dobljenimi s pomočjo standardne Vicatove metode ( $t_{z,V}$ ). Tudi čas prve karakteristične točke na  $dv_p - t$  diagramu ( $t_{PT1}$ ), ki sovpada s koncem faze II na  $v_p - t$  diagramu, precej dobro sovpada s prej omenjenima časoma, medtem ko začetek naraščanja hitrosti UZ valov ( $t_I$ ) od rezultatov precej odstopa. Tako potrdimo, da čas, ob katerem pride do prve povezave trdne faze (perkolacija trdne faze), sovpada s časom začetka vezanja. Tako s korelacijo UZ meritev s standardnimi metodami pridemo do ugotovitve, da lahko začetni čas vezanja določimo tako s pomočjo  $TG$  parametra kot tudi iz prvega odvoda  $v_p - t$  krivulje, medtem ko začetno naraščanje hitrosti UZ valov ni direktno povezano z začetkom vezanja MCV.

Preglednica 8: Primerjava začetnega časa vezanja med rezultati Vicatove metode ( $t_{z,V}$ ) ter UZ meritev ( $t_{CP1}$ ,  $t_I$ ,  $t_{PT1}$ ).

Oznaka mešanice	$t_{z,V}$ [h]	$t_{CP1}$ [h]	$t_{PT1}$ [h]	$t_I$ [h]
C1 0,30	3,5	3,5	3,7	0,5
C1 0,35	5,5	5,7	7,8	1,7
C1 0,40	6,4	6,5	8,6	1,7
C2 0,30	2,1	2,3	3,5	0,7
C2 0,35	2,3	2,4	3,6	0,4
C2 0,40	3,0	3,1	4,2	0,5

Ravno tako smo med seboj primerjali rezultate, povezane s končnim časom vezanja MCV; ti so prikazani v preglednici 9. Zopet ugotovimo, da časi druge karakteristične točke na  $TG - t$  diagramu ( $t_{CP2}$ ) zelo dobro sovpadajo s končnimi časi vezanja, dobljenimi s pomočjo standardne Vicatove metode ( $t_{k,V}$ ). S temi časi precej dobro sovpada tudi čas druge karakteristične točke na  $dv_p - t$  diagramu ( $t_{PT2}$ ). Zopet od vseh rezultatov precej odstopa konec četrte faze na  $v_p - t$  diagramu ( $t_{IV}$ ).

Preglednica 9: Primerjava končnega časa vezanja med rezultati Vicatove metode ( $t_{k,V}$ ) ter UZ meritev ( $t_{CP2}$ ,  $t_{IV}$ ,  $t_{PT2}$ ).

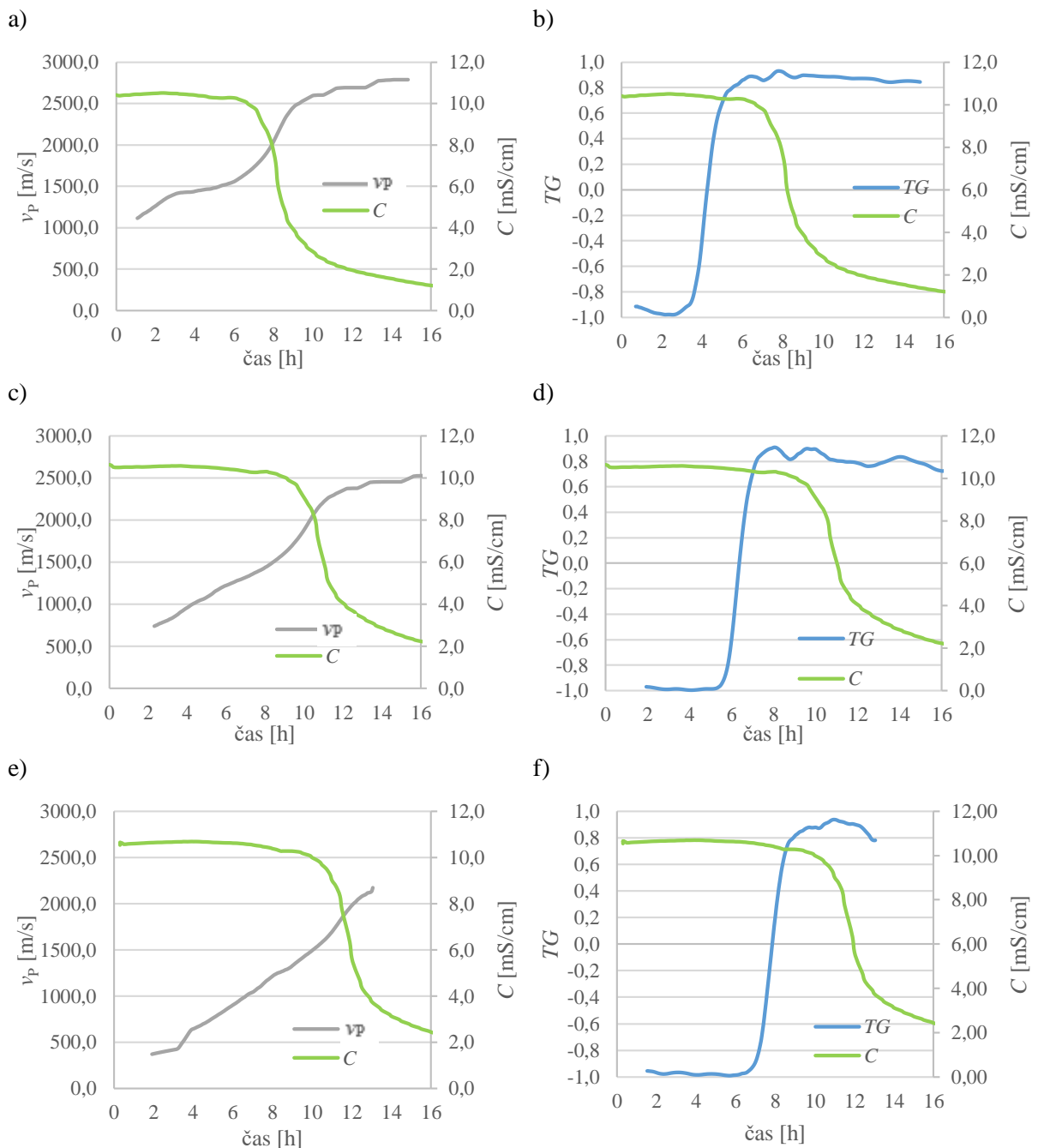
Oznaka mešanice	$t_{k,V}$ [h]	$t_{CP2}$ [h]	$t_{PT2}$ [h]	$t_{IV}$ [h]
C1 0,30	6,0	6,4	8,3	10,2
C1 0,35	8,1	8,2	10,5	12,8
C1 0,40	9,0	9,6	11,6	13,1
C2 0,30	4,1	4,1	5,6	7,4
C2 0,35	4,5	4,9	6,8	8,9
C2 0,40	5,5	5,0	7,2	9,2

Z interpretacijo rezultatov, dobljenih s pomočjo UZ meritev, tako pridemo do pomembnega zaključka/sklepa/pomembne ugotovitve, da lahko z UZ meritvami celovito opišemo razvoj mikrostrukture v MCV po mešanju cementa in vode. Določimo lahko tako začetek perkolacije in nastanek prvih trdnih faz ter s tem začetek vezanja kot tudi konec vezanja MCV. S pomočjo UZ meritev

lahko tudi podrobneje analiziramo razvoj mikrostrukture znotraj MCV, saj lahko določimo čas, ko je tvorba trdne faze najhitrejša, ter določimo obdobja pospešene ter pojemajoče hidratacije.

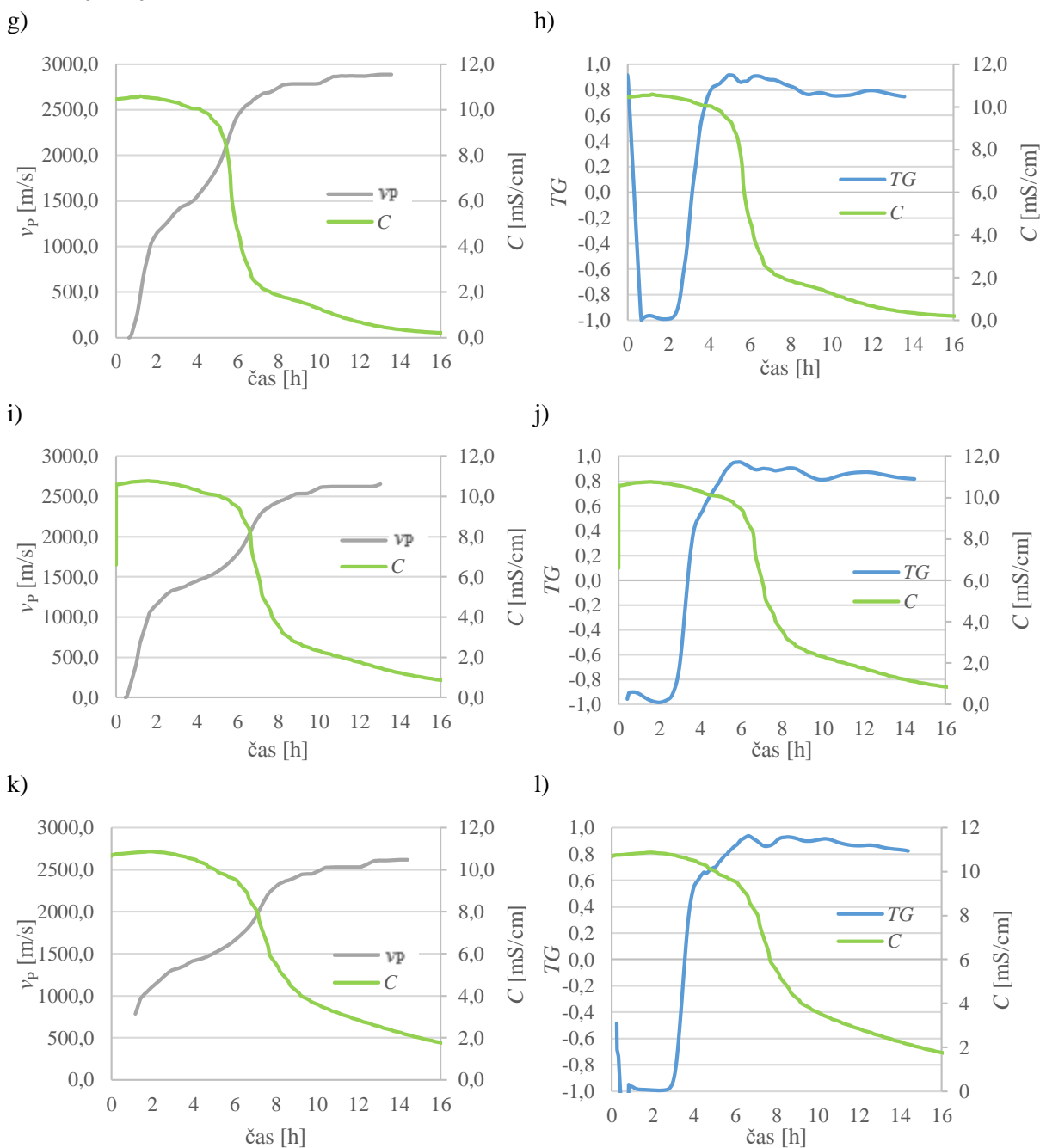
## 6.2 Korelacija UZ meritev z meritvami električne prevodnosti

Najpomembnejši del magistrske naloge pa je primerjava rezultatov, dobljenih z UZ meritvami ter z meritvami električne prevodnosti. Ugotoviti želimo medsebojno odvisnost rezultatov ter zmožnost spremljanja spreminjanja mikrostrukture znotraj MCV z vsako izmed metod. Dobljeni rezultati so predstavljeni na sliki 35.



se nadaljuje ...

... nadaljevanje Slike 35



Slika 35: Primerjava  $C - t$  in  $v_p - t$  (levo; krivulje a), c), e), g), i), k)) ter  $C - t$  in  $TG - t$  krivulj (desno; krivulje b), d), f), h), j), l)) za vseh šest mešanic, a) in b) pasta C1 0,30, c) in d) pasta C1 0,35, e) in f) pasta C1 0,40, g) in h) pasta C2 0,30, i) in j) pasta C2 0,35, k) in h) pasta C2 0,40.

Iz diagramov na sliki 35 je razvidno, da je električna prevodnost skozi preizkušani material na začetku konstantna, čeprav hitrost UZ valov že začne naraščati. Tako pridemo do enake ugotovitve kot v poglavju 5.2.2., da začetno naraščanje hitrosti UZ valov ni povezano z začetkom vezanja MCV. V preglednici 10 so zapisane vrednosti začetka vezanja, dobljene z Vicatovim testom ( $t_{z,v}$ ), čas prve prevojnne točke na  $TG - t$  diagramu ( $t_{CP1}$ ) ter čas konca prve faze na  $C - t$  diagramu ( $t_1$ ). Opazimo lahko, da čas, ko začne vrednost konduktivnosti padati ( $t_1$ ), dobro sovпада s časom prve karakteristične točke  $CP_1$  na  $TG - t$  diagramu ( $t_{CP1}$ ). Tako ugotovimo, da prvi linearen padec električne prevodnosti zelo dobro sovпада s časom perkolacije trdne faze na  $TG - t$  diagramu ter ravno tako s časom začetka

vezanja MCV ( $t_{z,V}$ ). Glede na to, kako malenkosten padec konduktivnosti zaznamo ob času začetka vezanja, ugotovimo, da tvorba prve trdne faze ne vpliva pomembno na električno prevodnost MCV.

Preglednica 10: Čas začetka vezanja, dobljen iz Vicatovega preskusa ( $t_{z,V}$ ), čas prve prevojnne točke na  $TG - t$  diagramu ( $t_{CP1}$ ) ter čas konca prve faze na  $C - t$  diagramu ( $t_1$ ).

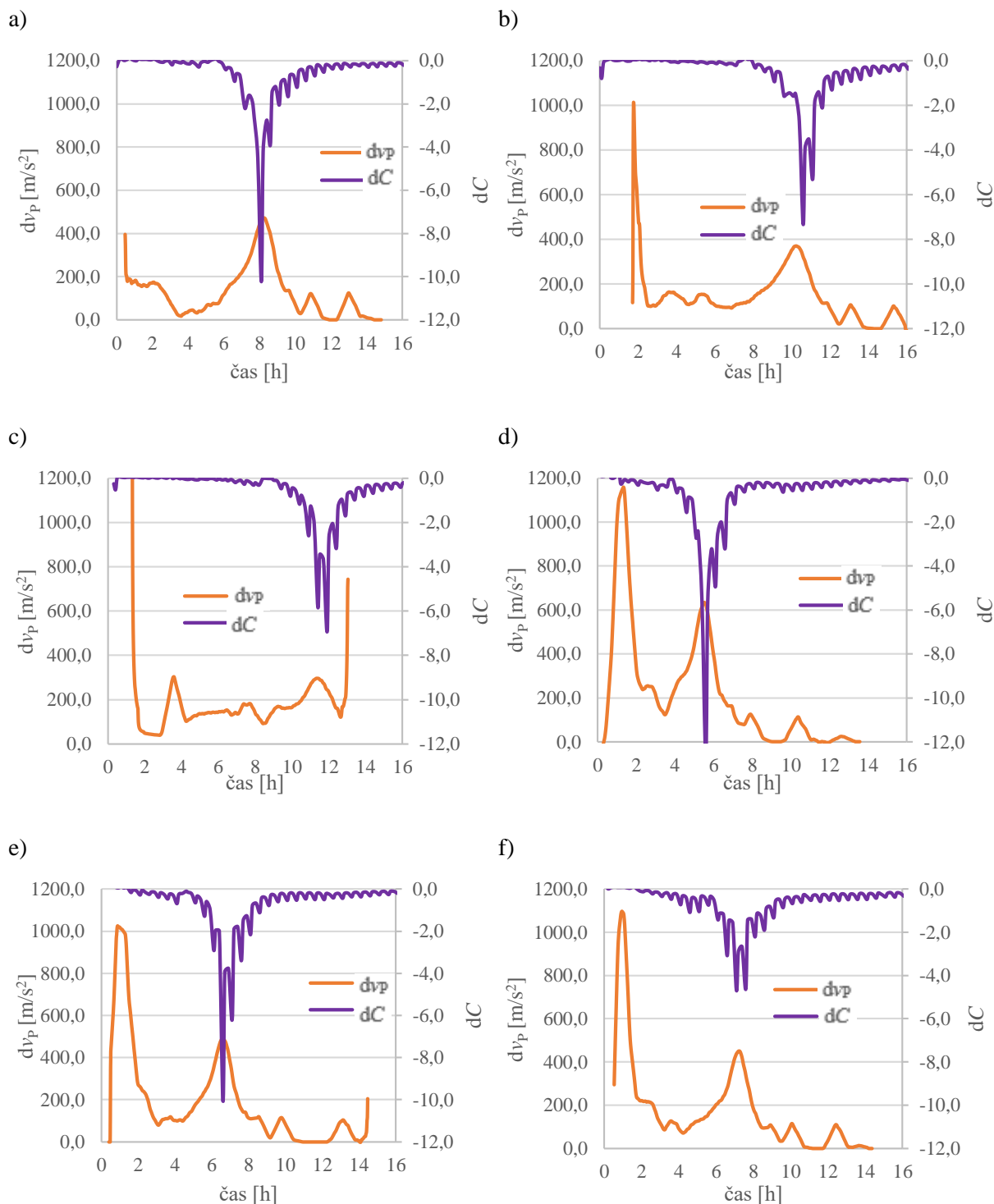
Oznaka mešanice	$t_{z,V}$ [h]	$t_{CP1}$ [h]	$t_1$ [h]
C1 0,30	3,5	3,5	3,6
C1 0,35	5,5	5,7	5,9
C1 0,40	6,4	6,5	7,4
C2 0,30	2,1	2,3	2,4
C2 0,35	2,3	2,5	2,9
C2 0,40	3,0	3,1	3,2

V preglednici 11 so zapisane vrednosti konca vezanja, dobljene z Vicatovim testom ( $t_{k,V}$ ), čas druge prevojnne točke na  $TG - t$  diagramu ( $t_{CP2}$ ) ter čas konca druge faze na  $C - t$  diagramu ( $t_2$ ). Opazimo lahko, da vsi trije časi za posamezne mešanice zelo dobro sovpadajo. Tako ugotovimo, da čas deperkolacije faze por, ki smo ga v poglavju 5.2 povezali s koncem faze 2 na  $C - t$  diagramu, zelo dobro sovпада s časom konca vezanja MCV ( $t_{k,V}$ ). Tako ugotovimo, da se električna prevodnost MCV znatno spremeni šele ob koncu obdobja vezanja. Ob tem času je trdne faze dovolj, da le-ta začne preprečevati prehod proste vode skozi omrežje por. Tako lahko čas konca faze 2 na  $C - t$  diagramu povežemo s časom začetka obdobja strjevanja MCV.

Preglednica 11: Čas konca vezanja, dobljen iz Vicatovega preskusa ( $t_{k,V}$ ), čas druge prevojnne točke na  $TG - t$  diagramu ( $t_{CP2}$ ) ter čas konca druge faze na  $C - t$  diagramu ( $t_2$ ).

Oznaka mešanice	$t_{k,V}$ [h]	$t_{CP2}$ [h]	$t_2$ [h]
C1 0,30	6,0	6,4	6,6
C1 0,35	8,1	8,2	8,1
C1 0,40	9,0	9,6	8,2
C2 0,30	4,1	4,1	4,2
C2 0,35	4,5	4,9	4,7
C2 0,40	5,5	5,0	5,6

Med seboj smo primerjali tudi diagrama prvega odvoda hitrosti UZ valov ( $dv_p$ ) ter prvega odvoda električne prevodnosti ( $dC$ ) in prišli do zelo pomembne ugotovitve. Na podlagi slike 36 ugotovimo, da prevojnna točka na  $dC - t$  diagramu ( $PT$ ) popolnoma sovпада z drugo prevojnno točko na  $dv_p - t$  diagramu ( $PT_2$ ).



Slika 36: Povezava med prevojnima točkama  $dC - t$  krivulje ter  $dv_p - t$  krivulje, a) pasta C1 0,30, b) pasta C1 0,35, c) pasta C1 0,40, d) pasta C2 0,30, e) pasta C2 0,35, f) pasta C2 0,40.

V preglednici 12 so izpisani časi prevojne točke na  $dC - t$  diagramu ( $t_{PT}$ ) ter časi druge prevojne točke na  $dv_p - t$  diagramu ( $t_{PT2}$ ), ki potrjujejo sovpadanje obeh prevojnih točk. Na podlagi dobljenih rezultatov lahko ugotovimo, da se ob času, ko se prevojni točki pojavita tako na  $dC - t$  diagramu ( $t_{PT}$ ) kot tudi na  $dv_p - t$  diagramu ( $PT_2$ ), znotraj MCV pojavi pomembna prelomnica v procesu hidrationske.

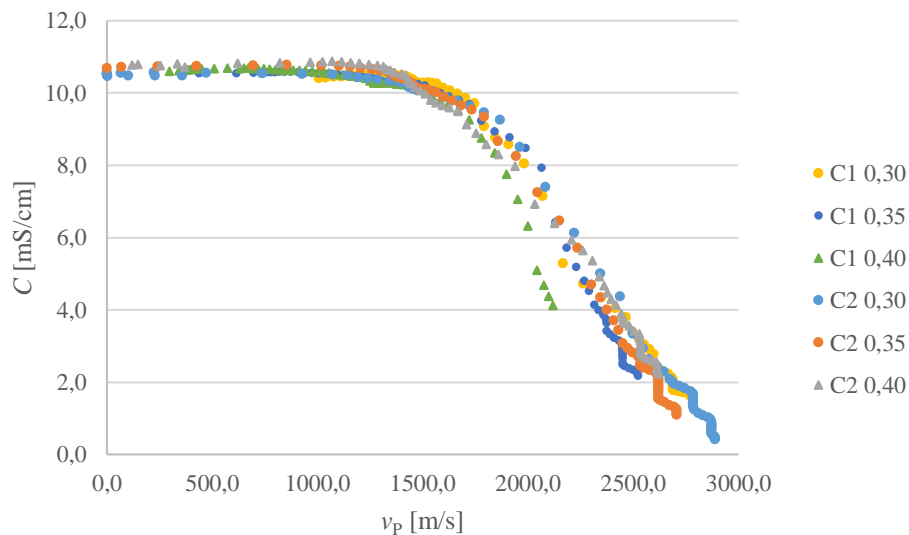
Glede na čas, ko se prevojni točki pojavita, ugotovimo, da je takrat intenzivnost hidratacije MCV največja.

Preglednica 12: Časovne vrednosti karakterističnih točk na  $dv_p - t$  ter  $dC - t$  diagramu.

Oznaka mešanice	$t_{II}$ [h]	$t_2$ [h]
C1 0,30	8,3	8,1
C1 0,35	10,5	10,6
C1 0,40	11,6	11,9
C2 0,30	5,6	5,6
C2 0,35	6,8	6,6
C2 0,40	7,2	7,7

Tako pridemo do sklepa, da lahko tako s pomočjo UZ meritev kot tudi z merjenjem električne prevodnosti celovito opišemo spreminjanje strukture znotraj MCV. Določimo lahko čase začetka vezanja, čase začetka faze intenzivne hidratacije kot tudi določimo čas, v katerem je hidratacija v MCV najintenzivnejša. Te pomembne ugotovitve torej vodijo k spoznanju, da lahko s pomočjo NDT metod še natančneje in podrobneje spremljamo spreminjanje strukture MCV kot s pomočjo standardnih merilnih tehnik.

Izvedli smo tudi primerjavo konduktivnosti ter hitrosti UZ valov skozi mešanico ob istih časih ter tako prišli še do dodatne pomembne ugotovitve. Rezultati so prikazani na sliki 37. Z raztresenimi diagrami (prekinjen diagram) so prikazane korelacije konduktivnosti ter hitrosti UZ valov za vsako mešanico. Ker vsi diagrami med seboj dovolj dobro sovpadajo, ugotovimo, da je korelacija med hitrostjo UZ valov in konduktivnostjo enolična, torej neodvisna od sestave cementne paste.



Slika 37: Korelacija med konduktivnostjo ( $C$ ) ter hitrostjo UZ valov ( $v_p$ ) ob istih časih.

Da bi ugotovili vrsto odvisnosti konduktivnosti ter hitrosti UZ valov, smo s pomočjo regresije iskali krivuljo, ki bi se točkam najbolj prilagajala. Linearna, polinomska in eksponentna aproksimacija se obliki krivulje niso dobro prilagajale in izkazalo se je, da je njuna zveza nelinearna. Rezultatom se tako najbolj prilagaja arkus tangens funkcija s tremi prostimi parametri, kar je prikazano na sliki 38. Enačba (14) prikazuje obliko ArcTan funkcije, ki najbolj opiše odvisnost konduktivnosti ter hitrosti UZ valov:

$$C(v_p) = a(\text{ArcTan}((b - v_p)/c) + \pi/2), \quad (9)$$

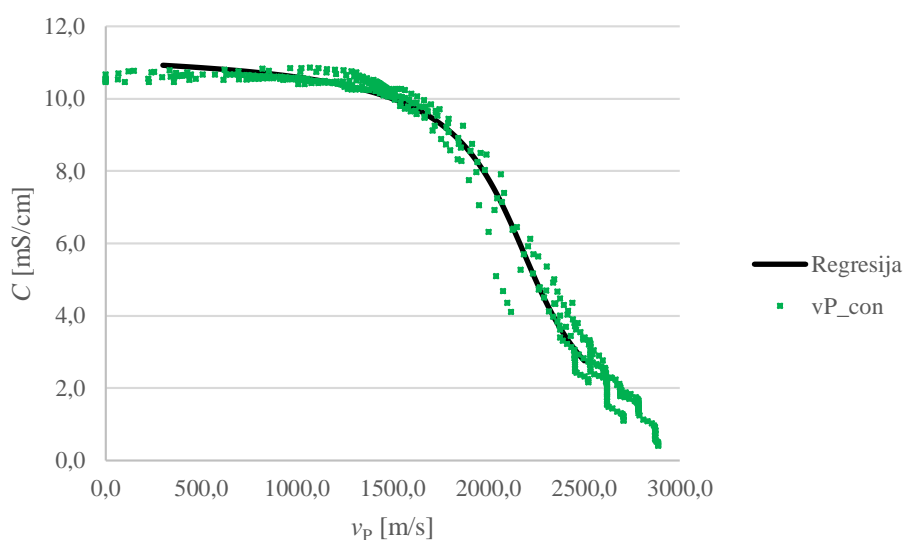
pri čemer velja:

$$a = 3,666 (3,634 ; 3,697),$$

$$b = 2184 (2170 ; 2197),$$

$$c = 296,8 (284 ; 309,6).$$

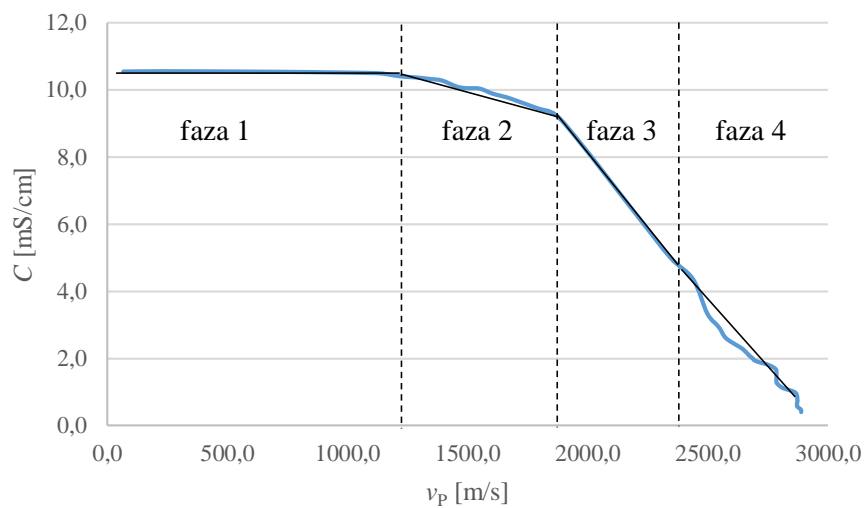
Spremenljivke  $a$ ,  $b$  in  $c$  predstavljajo proste parametre, vrednosti v oklepajih pa pomenijo 95%-ni interval zaupanja za navedene vrednosti parametrov.



Slika 38: Rezultati korelacije konduktivnosti ter hitrosti UZ valov za vse mešanice s prikazano krivuljo, ki se rezultatom najbolj prilagaja.

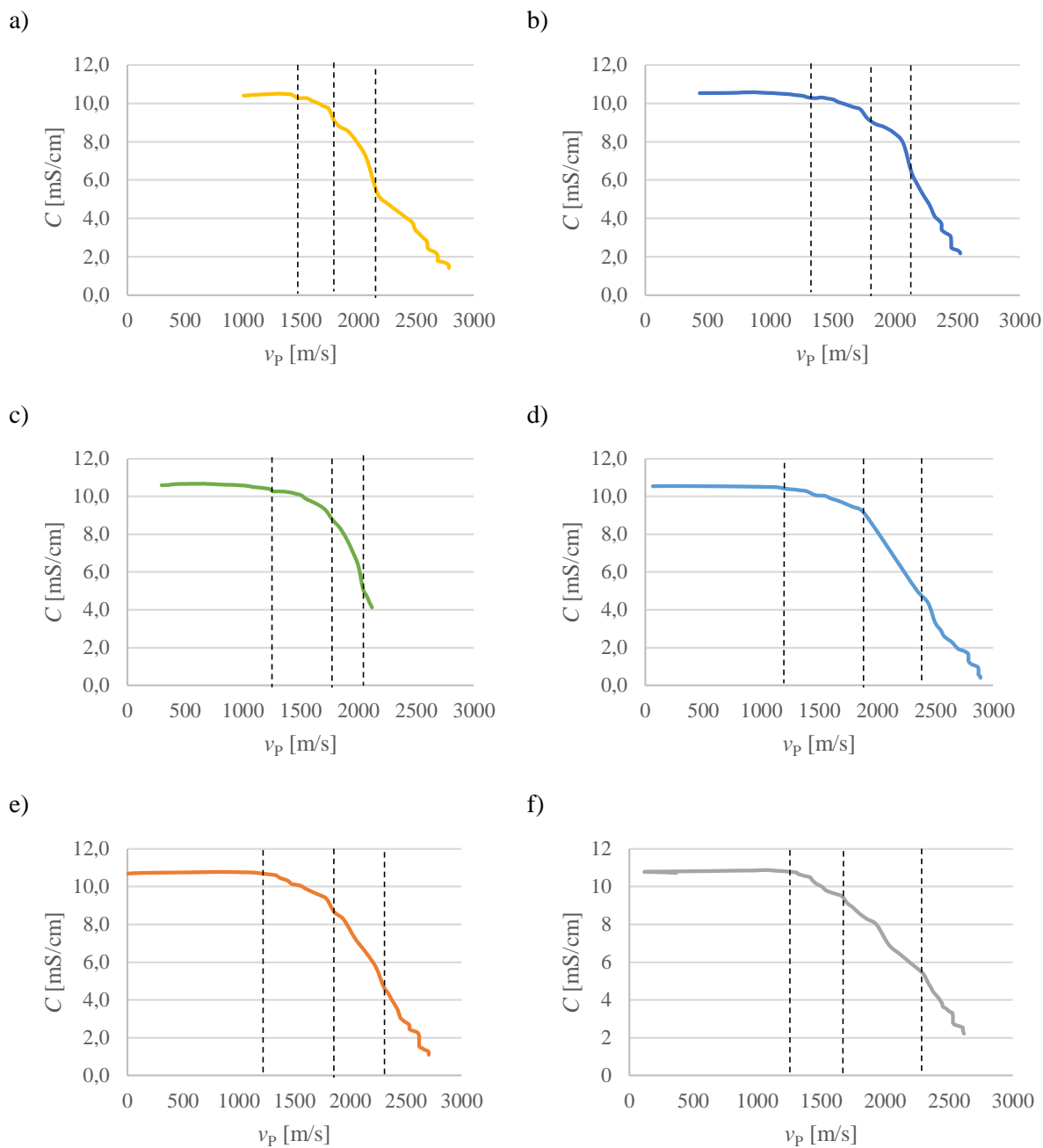
Če podrobneje analiziramo korelacijo hitrosti UZ valov ter konduktivnosti za vsako mešanico, ugotovimo, da lahko diagrame razdelimo na različna obdobja, kar je za C2 0,30 mešanico prikazano na sliki 39. Tako lahko krivuljo razdelimo na štiri faze. V prvi fazi je diagram skoraj horizontalen, kar kaže na dejstvo, da začne hitrost UZ valov naraščati, medtem ko konduktivnost ostaja konstantna. To sovпада s teoretičnimi podlagami iz poglavja 5.2.2. Ob prehodu iz prve v drugo fazo začne konduktivnost počasi padati, vendar je le-to še vedno počasnejše kot naraščanje hitrosti UZ valov. Konec druge faze predstavlja ponovna sprememba naklona diagrama. Tako v tretji fazi konduktivnost intenzivno pada, in sicer hitreje, kot narašča hitrost UZ valov. V zadnji, četrti fazi, se tako padec konduktivnosti kot tudi naraščanje hitrosti umirita, kar lahko razberemo iz končnega padca naklona diagrama.





Slika 39: Korelacija konduktivnosti ter hitrosti UZ valov za mešanico C2 0,30 s prikazanimi fazami na krivulji.

Na sliki 40 so prikazani diagrami korelacije konduktivnosti ter hitrosti UZ valov z mejami med fazami za vseh šest mešanic.



Slika 40: Korelacija med konduktivnostjo ( $C$ ) ter hitrostjo UZ valov ( $v_p$ ) z označenimi fazami, a) pasta C1 0,30, b) pasta C1 0,35, c) pasta C1 0,40, d) pasta C2 0,30, e) pasta C2 0,35, f) pasta C2 0,40.

V preglednici 12 so prikazani časi mej med posameznimi fazami na grafu  $C - v_p$  korelacije za vseh šest mešanic. Oznaka  $t_{K1}$  predstavlja čas meje med fazo 1 in fazo 2 na sliki 40, oznaka  $t_{K2}$  čas meje med fazo 2 in fazo 3, oznaka  $t_{K3}$  pa čas meje med fazo 3 in fazo 4.

Preglednica 13: Časi mej med posameznimi fazami na grafu  $C - v_p$  korelacije.

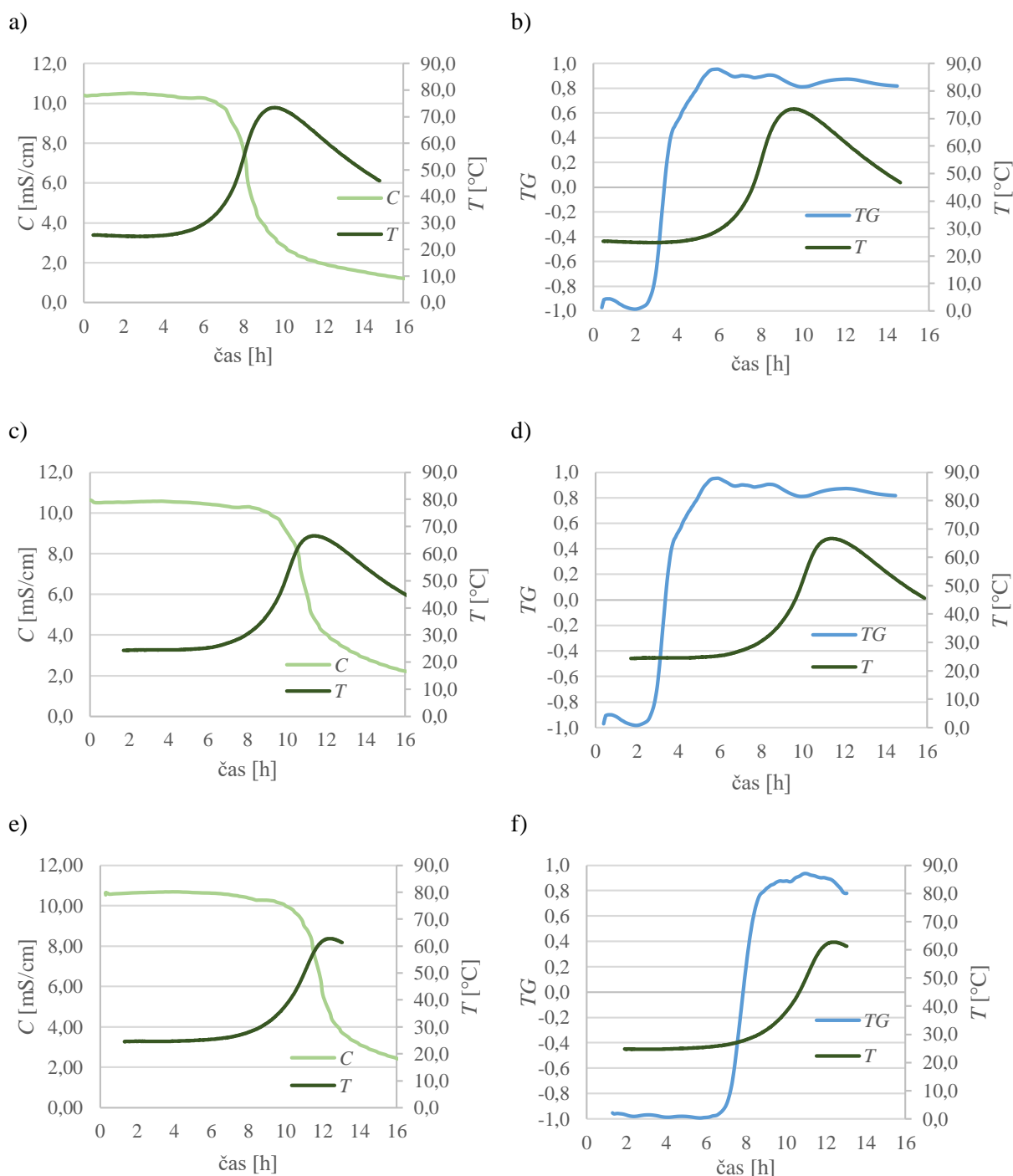
Oznaka mešanice	$t_{K1}$ [h]	$t_{K2}$ [h]	$t_{K3}$ [h]
C1 0,30	5,3	7,6	8,5
C1 0,35	7,5	9,9	10,7
C1 0,40	8,7	11,3	12,7
C2 0,30	2,4	5,0	6,0
C2 0,35	2,4	6,4	7,4
C2 0,40	2,8	6,2	8,2

Iz preglednice 13 je razvidno, da iz faze 1 v fazo 2 ter iz faze 2 v fazo 3 hitreje preidejo mešanice z nižjim  $v/c$  razmerjem. Če med seboj primerjamo mešanice z enakim  $v/c$  razmerjem, a različnim tipom cementa, ugotovimo, da so faze krajše v mešanicah s cementom C2. Ta ugotovitev je skladna z rezultati v poglavju 5.1.1. in 5.2, kjer ugotovimo, da se pri nižjem  $v/c$  razmerju ter v mešanicah s cementom C2 hidratacija hitreje začne ter je intenzivnejša.

Prikazana korelacija konduktivnosti ter hitrosti prehoda UZ valov je pomembna ugotovitev iz več vidikov. Tako lahko, ob poznavanju rezultatov hitrosti prehoda vzdolžnih UZ valov skozi MCV, zelo dobro napovemo tudi razvoj električne prevodnosti MCV v zgodnjem obdobju po mešanju cementa in vode. Po drugi strani pa enolična zveza potrjuje dejstvo, da sta formiranje trdne faze zaradi nastajanja hidrationskih produktov, kar merimo z UZ meritvami, ter poroznost materiala, kar merimo z električno prevodnostjo, zelo dobro korelirana oziroma med seboj odvisna.

### 6.3 Korelacija poteka temperature med hidrationsjo z UZ meritvami ter meritvami konduktivnosti

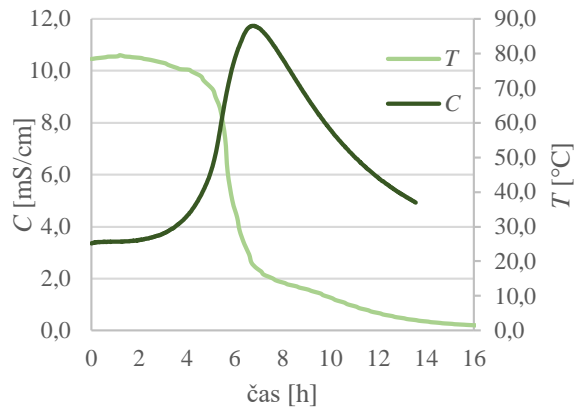
Hidrationsja je eksotermna reakcija, torej se v času reakcij toplota sprošča, s tem pa se preizkušane segreva. Tako je temperatura znotraj mešanice pomemben parameter med vezanjem in strjevanjem MCV. Med seboj smo primerjali rezultate poteka temperature s časom z rezultati UZ meritev ter rezultati električne prevodnosti mešanice. Tako slika 41 prikazuje korelacijo  $T - t$  in  $C - t$  diagrama (levo) ter  $T - t$  in  $TG - t$  diagrama (desno).



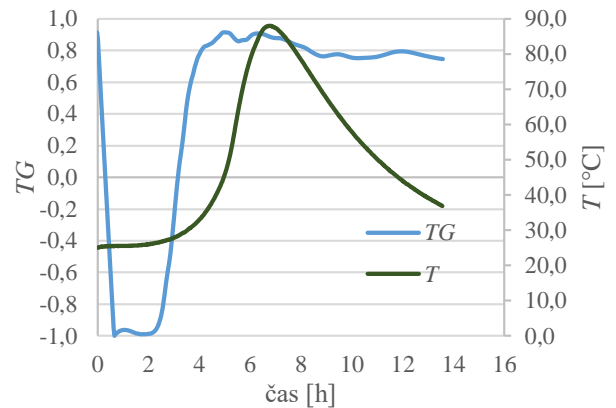
se nadaljuje ...

... nadaljevanje slike 41

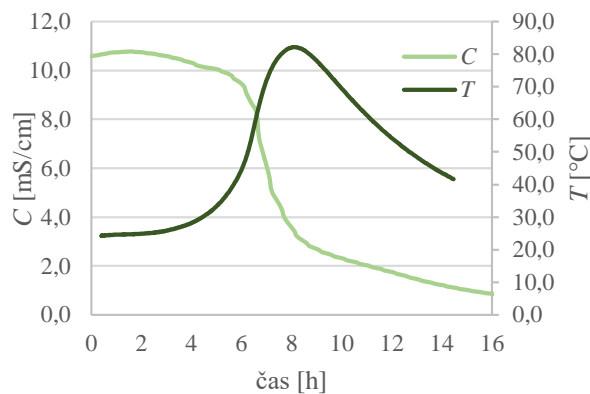
g)



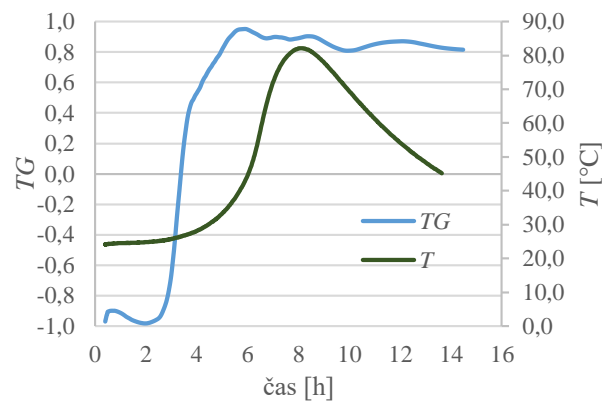
h)



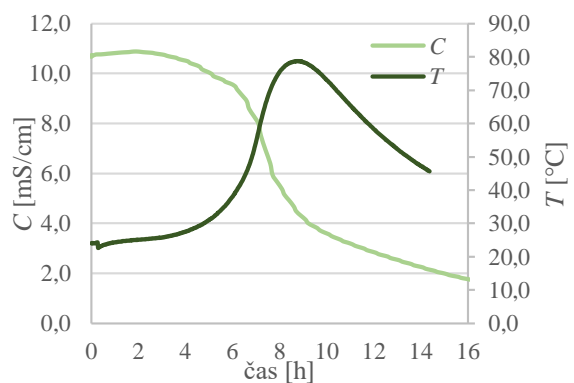
i)



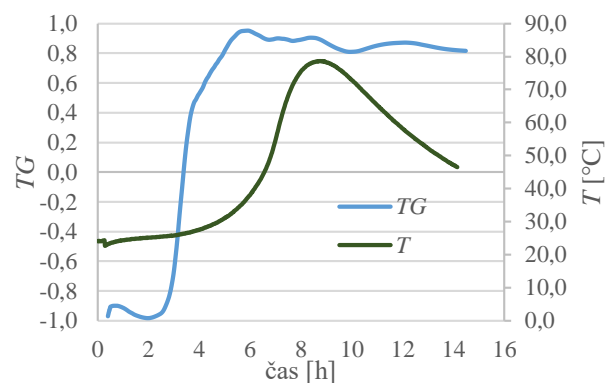
j)



k)



l)



Slika 41: Povezava med  $T - t$  in  $C - t$  diagramom (levo; krivulje a), c), e), g), i), k)) ter  $T - t$  in  $TG - t$  diagramom (desno; krivulje b), d), f), h), j), l)), a) in b) pasta C1 0,30, c) in d) pasta C1 0,35, e) in f) pasta C1 0,40, g) in h) pasta C2 0,30, i) in j) pasta C2 0,35, k) in l) pasta C2 0,40.

Razvidno je, da je temperatura takoj po mešanju cementa z vodo približno konstantna, naraščati pa začne skladno s spremembami na  $C - t$  ter  $TG - t$  diagramu. Tako ugotovimo, da je naraščanje temperature skladno s procesom hidrationske – temperatura narašča skupaj s tvorbo trdne faze. V fazi vezanja se namreč začne niz eksotermnih kemijskih reakcij, katerih stranski produkt je toplota. Če primerjamo  $C - t$  ter  $T - t$  krivulji, lahko opazimo še, da prevojna točka na  $T - t$  krivulji precej dobro sovпада z zadnjo spremembo naklona (konec faze 3) na  $C - t$  krivulji, kar kaže na to, da temperatura doseže maksimalno vrednost takrat, ko je hidrationska najintenzivnejša. Skladnost vseh treh parametrov le še potrjuje dejstvo, da so spremembe na diagramih posledica sprememb v mikrostrukturi MCV, ki so

posledica tvorbe hidratacijskih produktov ter s tem povečevanja trdne faze. Tako lahko spremembo temperature med potekom hidratacije MCV uporabimo kot posredno metodo določanja začetka vezanja le-teh.

## 7 SKLEPI IN UGOTOVITVE

Beton je eden temeljnih materialov v gradbeništvu, zato je za zagotavljanje njegove trdnosti in trajnosti potrebno natančno poznati spremembe v njegovi strukturi med potekom hidratacije. Hidratacija cementa je že leta pomemben predmet preiskav, zadnja desetletja pa so se pojavile nove, neporušne metode za določanje mikrostrukturnih sprememb. Zaradi pomembnih prednosti novih metod pred standardiziranimi metodami (na primer popolna avtomatiziranost, večja natančnost in jasnost) je bilo veliko študij posvečenih nedavno razvitim numeričnim postopkom za spremljanje obnašanja MCV v zgodnjih starosti. Namen preiskav je razviti nova priporočila in smernice ter implementacija le-teh v že obstoječe standarde.

Osnovni namen magistrske naloge je na podlagi lastnega eksperimentalnega dela analizirati morebitno korelacijo med rezultati UZ meritev ter rezultati merjenja električne prevodnosti cementnih past v zgodnjem hidrationskem obdobju. Spremljanje razvoja hidrationskega procesa in procesa formiranja strukture MCV v zgodnjem obdobju z omenjenima neporušnima merilnima tehnikama je omogočilo neposredno primerjavo med spremljanjem razvoja hidrationskega procesa na podlagi razvoja trdne faze na eni in razvoja poroznosti oziroma porabe zamesne vode v strukturi MCV na drugi strani. Tako smo za namene eksperimentalnega dela magistrske naloge pripravili recepture za šest različnih cementnih past z dvema različnima vrstama cementa in tremi različnimi vodo-cementnimi razmerji.

V okviru UZ meritev smo analizirali tako metodo hitrosti prehoda longitudinalnih UZ valov ( $v_p$ ) kot tudi metodo celotnega frekvenčnega spektra ( $TG$  parameter). Ugotavljali smo tudi korelacijo UZ meritev z meritvami električne prevodnosti (konduktivnosti) MCV. Glede na to, da smo ugotavljali možnost ocene začetnega in končnega časa vezanja MCV, smo rezultate UZ meritev ter rezultate meritev konduktivnosti primerjali z rezultati standardne preiskave začetka in konca vezanja – z Vicatovim postopkom.

V magistrski nalogi smo prišli do naslednjih sklepov/ugotovitev:

- Kot so že predhodne preiskave pokazale, je  $v_p - t$  krivuljo smiselno razdeliti na pet časovnih obdobij, skladno s katerimi se na  $dv_p - t$  krivulji pojavita dve prevojni točki ( $PT_1$  in  $PT_2$ ).
- Krivuljo  $TG$  parametra v odvisnosti od časa smo razdelili na tri faze, katerih meje predstavljata dve pomembni karakteristični točki ( $CP_1$  in  $CP_2$ ).
- Krivuljo časovne odvisnosti konduktivnosti je smiselno razdeliti na štiri obdobja, na krivulji odvisnosti odvoda konduktivnosti od časa ( $dC - t$ ) pa je izrazita ena prevojna točka ( $PT$ ).
- S korelacijo poteka hitrosti UZ valov ter  $TG$  parametra s časom ugotovimo, da začetno naraščanje hitrosti UZ valov ni povezano z začetkom vezanja MCV, ampak z drugimi faktorji, opisanimi v poglavju 3.1.3.
- UZ metoda z analizo celotnega spektra UZ valov se izkaže za zanesljivo in natančno pri spremljanju sprememb v mikrostrukturi MCV. Tako se izkažejo spremembe v poteku  $TG$  parametra, povezane s tvorbo trdne faze znotraj MCV, začetek vezanja pa lahko določimo s časom perkolacije trdne faze. Poleg tega lahko s pomočjo odvodov  $TG$  parametra spremljamo pomembne parametre procesa hidratacije, kot sta njena hitrost in pospešek. Tako lahko s pomočjo metode celovito opišemo proces hidratacije v zgodnjem času po mešanju vode in cementa.
- Ker je konduktivnost v mešanici povezana s količino (proste) vode, lahko z napravo ConSensor spremljamo deperkolacijo oziroma nepovezanost faze por znotraj MCV. S korelacijo

konduktivnosti z UZ meritvami ugotovimo, da čas konca faze 1 skoraj popolnoma sovpada s časom začetka vezanja, čas konca faze 2 pa s časom konca vezanja. Ta čas imenujemo tudi čas deperkolacije, kar povežemo z začetkom obdobja strjevanja MCV. Tako ugotovimo, da lahko tudi z metodo merjenja konduktivnosti določimo pomembne čase za spremljanje razvoja mikrostrukture MCV.

- S primerjavo prvih odvodov hitrosti UZ valov ter konduktivnosti pridemo do ene najpomembnejših ugotovitev v magistrski nalogi. Ugotovimo namreč, da prevojni točki na krivuljah skoraj popolnoma sovpadata, kar kaže na pomembno prelomnico v procesu hidratacije MCV. Glede na čas, ko se prevojni točki pojavita, ugotovimo, da je takrat intenzivnost hidratacije MCV največja.
- S korelacijo rezultatov konduktivnosti ter hitrosti UZ valov ugotovimo, da je ta korelacija enolična, torej neodvisna od sestave cementnih past. Ugotovimo, da korelacijo najbolje opiše triparametrična arkus tangens funkcija. Tako še dodatno potrdimo medsebojno odvisnost formiranja trdne faze zaradi nastajanja hidrationskih produktov ter poroznosti materiala.
- Simultano z UZ meritvami ter meritvami konduktivnosti smo merili tudi spreminjanje temperature znotraj MCV med potekom hidratacije. Opazimo lahko veliko skladnost vseh treh parametrov, kar vodi do ugotovitve, da lahko spremembo temperature med potekom hidratacije MCV uporabimo kot posredno metodo določanja začetka vezanja le-teh.
- Ker smo vse meritve izvajali na mešanicah z različnimi tipi cementa ter različnimi vodocementnimi razmerji, ugotovimo, da so metode neodvisne od le-teh, saj smo v vseh primerih prišli do enakih ugotovitev.

V magistrski nalogi smo z UZ metodo uspeli identificirati točko perkolacije trdne faze, z metodo električne prevodnosti pa točko deperkolacije faze por, ki sta pomembna mejnika v fazi razvoja strukture MCV. Tako smo prišli do splošne ugotovitve, da lahko s pomočjo novih, NDT metod, še natančneje in podrobneje spremljamo spreminjanje strukture MCV kot s pomočjo standardnih merilnih tehnik.



## **8 PRIPOROČILA ZA NADALJNJE DELO**

V času eksperimentalnega dela magistrske naloge in preučevanja dobljenih rezultatov so se pojavile nove ideje, katerim bi bilo smiselno posvetiti dodatno pozornost v prihodnosti.

Tako bi bilo zanimivo preučiti zmožnost določanja razvoja tlačne trdnosti ( $TT$ ) v zgodnjih časih s pomočjo UZ meritev ter meritev električne prevodnosti MCV.

## VIRI

Aggelis, D. G., Philippidis, T. P. 2004. Ultrasonic wave dispersion and attenuation in fresh mortar, *NDT&E International* 37, Str. 617–631.

Alizadeth, R. 2007. *Crystallography of Cement and Concrete*.  
<http://www.cementlab.com/cement-art.htm> (Pridobljeno 05. 05. 2016.)

Bediako, M., Frimpong, A. O. 2013. »Alternative Binders for Oncreased Sustainable Construction in Ghana – A Guide for Building Professionals«, *Materials Sciences and Applications*, Vol. 4 (12A), Str. 20–23.

Carette, J., Staquet, S. 2015. »Monitoring the setting process of mortars by ultrasonic P- and S- wave transmission velocity measurement«, *Construction and Building Materials*, Vol. 94, Str. 196–208.

ConSensor, uradna spletna stran.  
<http://www.consensor.nl/en/> (Pridobljeno 13. 5. 2016.)

Eckel, E. C. 2005. *Cements, limes and plasters, Their Materials, Manufacture and Properties*. Taylor & Francis, Lightning Source UK Ltd, Str.437–451.

Gaberšček, M., Jamnik, J., Pejovnik, S. 2008. *Uvod v znanost o materialih za inženirje*. Učbenik za dodiplomske študente Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, Fakultete za fiziko, Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani. Str. 131–137.

Grosse, C. U., Köble, S. U., Reinhardt, H. W. 2001. *Ultrasound, Scanning Electron Microscopy and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy- Comparison of Results Investigating the Hydration Process in Cementous Materials*, *NDT.net*, Vol. 6 (5).  
<http://www.ndt.net/article/v06n05/reinhard/reinhard.htm> (Pridobljeno 06. 04. 2016.)

Hellier, C. 2005. *A Brief history of the technology of nondestructive testing*.  
<https://app.aws.org/itrends/2005/07/021/> (Pridobljeno 20. 05. 2016.)

Hewlett, C. P. 1998. »Lea's Chemistry of Cement and Concrete«, Fourth Edition. Elsevier, Butterworth Heinemann. Str. 25–44, 133, 151–154, 241–289.

Hribar, M. 2014. *Uporaba ultrazvoka za analizo vpliva naknadnega mehanskega posega v strukturo betona*. Diplomsko naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo, Prometna smer. (Samozaložba M. Hribar): 56 Str.

Kasap Keskin, Ö., Yaman, O. I., Tokyay, M. 2012. »Effects of Experimental Parameters in Monitoring the Hydration of Cement Martars by Ultrasonic Testrin«, *RILEM Bookseries* 6, Str. 437–443.

Kolar, K. 2014. *Kontrola zvarnih spojev z neporušitvenimi metodami*. Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa Strojništvo, Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo (Samozaložba K. Kolar): 60 Str.

Kurtis, K. 2015. »Portland Cement Hydration«, School of Civil Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta.

<http://people.ce.gatech.edu/~kk92/hyd07.pdf> (Pridobljeno 10. 05. 2016.)

Li, Z. 2007. CIVL 111, Construction materials.

<http://teaching.ust.hk/~civl111/CHAPTER4.pdf> (Pridobljeno 5. 4. 2016.)

Lotfi, H., Faiz, B., Moudden, A., Izbaim, D., Menou, A., Maze, G. 2010. Characterization of Mortars With Ultrasonic Transducer. Moroccan Journal of Condensed Matter, Vol. 12 (2), Str. 131–133 .

Özerkan, G. N., Özgür Yaman, I. 2007. »Evaluation of cement mortars by ultrasound«, 4<sup>th</sup> Middle East NDT Conference and Exhibition, Kingdom of Bahrain. <http://www.ndt.net/article/mendt2007/papers/ozerkn.pdf> (Pridobljeno 7. 4. 2016.)

Panzer, T. H., Christoforo, A. L., Cota F. P., Borges, P. H. R., Bowen C. R. 2011. Ultrasonic Pulse Velocity Evaluation of Cementitious Materials, CC BY-NC-SA, Str. 410–436.

Reinhardt, H. W. and RILEM Technical Committee. 2011. »Recommendation of RILEM TC 218-SFC: Sonic methods for quality control of fresh cementitious materials«, Materials and Structures, Vol. 44, Str. 1047–1062.

Robeyst, N., De Belie, N. 2009. »Monitoring the setting of concrete by measuring the change in ultrasonic p-wave energy«, NDTCE'09, Non-Destructive Testing in Civil Engineering Nantes. <http://www.ndt.net/article/ndtce2009/papers/44.pdf> (Pridobljeno 11. 4. 2016.)

Rousseau, A. 2005. Comparative study of P and S wave amplitudes of acoustic logging through solid formations: contribution to the knowledge of in situ stresses and fractures. University of Bordeaux. <https://arxiv.org/ftp/physics/papers/0507/0507025.pdf> (Pridobljeno 9 . 9 . 2016.)

Russell, D. 2011. Acoustics and Vibration Animations. <http://www.acs.psu.edu/drussell/Demos/waves/wavemotion.html> (Pridobljeno 5. 5. 2016.)

Serdar, M., Trtnik, G., Naunukattan, S., Azenha, M., Staquet, S., Schlicke, D., Gabrijel, I., Cizer, O., Bosiljkov, V., Pichler, B., Roziere, E., Matikas, T. 2015. Towards the next generation of standards for service life of cement-based materials and structures.

Slamečka, T., Škvara, F. 2002. The effect of water ratio on microstructure and composition of the hydration products of portland cement pastes. Institute of Chemical Technology, Department of Glass and Ceramics, Prague.

[http://www.ceramics-silikaty.cz/2002/pdf/2002\\_04\\_152.pdf](http://www.ceramics-silikaty.cz/2002/pdf/2002_04_152.pdf) (Pridobljeno 10. 5. 2016.)

Těšnikova, P. 2011. Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man-Made Materials. InTech; 2011. ISBN: 978-953-307-449-8.

Trtnik, G. 2009. Uporaba ultrazvočne metode za analizo vezanja in strjevanja betona. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Konstrukcijska smer (Samozaložba G. Trtnik): 178 Str.

Trtnik, G., Gams, M. 2013a. The use of frequency spectrum of ultrasonic P-waves to monitor the setting process of cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 43, Str. 1–11.

Trtnik, G., Gams, M. 2013b. A new US procedure to determine setting period of cement pastes, mortars and concretes. *Cement and Concrete Research*, Vol. 53, Str. 9–17.

Trtnik, G., Gams M. 2015. Ultrasonic assessment of initial compressive strength gain of cement based materials. *Cement and Concrete Research*, Vol. 67, Str. 1–11, Str. 148–155.

Trtnik, G., Gams, M. 2014. Recent advances of ultrasonic testing of cement based materials at early ages, *Ultrasonics*, Vol. 54 (1), Str. 66–75.

Van Breek, A. 2000. Dielectric properties of young concrete. Non-destructive dielectric sensor for monitoring the strength development of young concrete, *Doktorska disertacija (samozaložba Van Breek)*: 176 Str.

Voigt, T., 2004. The Application of an Ultrasonic Shear Wave Reflection Method for Nondestructive Testing of Cement-Based Materials at Early Ages. PhD. Thesis, Leipzig (Samozaložbe T. Voigt): 244 Str.

Voigt, T., Akkaya, Y. in Shah, S. P., 2003. Determination of Early Age Mortar and Concrete Strength by Ultrasonic Wave Reflections. *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 15 (3), Str. 246–254.

Voigt, T., Grosse, Ch. U., Sun, Z., Shah, S. P., Reinhardt, H. W. 2005a. Comparison of ultrasonic wave transmission and reflection measurements with P- and S- waves on early age mortar and concrete, *Materials and Structures*, Vol. 38 (8), Str. 729–738.

Voigt, T., Shah, S. P. 2003. Nondestructive Monitoring of Setting and Hardening of Portland Cement Mortar with Sonic Methods. [https://www.researchgate.net/publication/237629092\\_Nondestructive\\_Monitoring\\_of\\_Setting\\_and\\_Hardening\\_of\\_Portland\\_Cement\\_Mortar\\_with\\_Sonic\\_Methods](https://www.researchgate.net/publication/237629092_Nondestructive_Monitoring_of_Setting_and_Hardening_of_Portland_Cement_Mortar_with_Sonic_Methods) (Pridobljeno 3. 5. 2016.)

Voigt, T., Subramaniam, K., Shah, S. 2005b. Monitoring the Setting and Hardening of Cement-Based Materials With Ultrasonic Wave Reflection Methods. *Advanced testing of cement based materials during setting and hardening*, Report of RILEM Technical Comitee, Str. 97–163.

T. Voigt, G. Ye, Z. Sun, S. P. Shah, K. Van Breugel. 2005. Early age microstructure of Portland cement mortar investigated by ultrasonic shear waves and numerical simulation, *Cem. Concr. Res.* 35 (5), Str. 858–866.

Winter, N. B. 2005. Understanding cement, WHD Microanalysis Consultants Ltd <http://www.understanding-cement.com/hydration.html> (Pridobljeno 11. 4. 2016.)

Ya, W. 2008. Modeling of Autogenous deformation in cementous materials, restraining effect from aggregate, and moisture warping in slabs on grade. PhD. Thesis, Michigan, University of Michigan (samozaložba W Ya): 160 Str.  
[https://books.google.si/books?id=K8xOxf32b\\_0C&pg=PA9&lpg=PA9&dq=Locher+et+al.+\[1976\]&source=bl&ots=YBVhFn6dpr&sig=a9xWKmnyCcr1JlaHkhj8MJVfPvo&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwiH8eH\\_moHNAhXG8RQKHZ1zC0oQ6AEIHTAB#v=onepage&q=Locher%20et%20al.%20\[1976\]&f=false](https://books.google.si/books?id=K8xOxf32b_0C&pg=PA9&lpg=PA9&dq=Locher+et+al.+[1976]&source=bl&ots=YBVhFn6dpr&sig=a9xWKmnyCcr1JlaHkhj8MJVfPvo&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwiH8eH_moHNAhXG8RQKHZ1zC0oQ6AEIHTAB#v=onepage&q=Locher%20et%20al.%20[1976]&f=false) (Pridobljeno 5 . 5 . 2016.)

Ye, G. 2003. Experimental Study and Numerical Simulation of the Development of the Microstructure and Permeability of Cementitious Materials. Doktorska disertacija.  
[https://www.researchgate.net/publication/27348719\\_Experimental\\_Study\\_and\\_Numerical\\_Simulation\\_of\\_the\\_Development\\_of\\_the\\_Microstructure\\_and\\_Permeability\\_of\\_Cementitious\\_Materials](https://www.researchgate.net/publication/27348719_Experimental_Study_and_Numerical_Simulation_of_the_Development_of_the_Microstructure_and_Permeability_of_Cementitious_Materials)  
(Pridobljeno 30 . 5 . 2016.)

Ye, G., Sun, Z., Voigt, T., Van Breugel, K., Shah, S. P. 2014. Micromechanic model for characterization of cement paste at early age validated with experiments.  
[http://www.iti.northwestern.edu/publications/shah/Ye\\_et\\_al-2004-A\\_Micromechanical\\_Model\\_For\\_Characterization\\_of\\_Cement\\_Paste\\_at\\_Early\\_Age\\_Validated\\_With\\_Experiments.pdf](http://www.iti.northwestern.edu/publications/shah/Ye_et_al-2004-A_Micromechanical_Model_For_Characterization_of_Cement_Paste_at_Early_Age_Validated_With_Experiments.pdf) (Pridobljeno 30 . 5 . 2016)

Ylmen, Rikard, E. 2013. »Early Hydration of Portland Cement«, Thesis for the Degree of Doctor of Technology, Chalmers University of Technology, Department of Chemical and Biological Engineering, Sweden.  
<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/176131/176131.pdf> (Pridobljeno 10 . 5 . 2016.)

Zhang, Y., Zhang, W., She, W., Ma, L., Zhu, W. 2009. Ultrasound monitoring of setting and hardening process of ultra-high performance cementitious materials, NDT & E International 47, Vol. 47, Str. 177–184.