

OBČUTLJIVOST ULTRAZVOČNE METODE NA PRISOTNOST PLASTIFIKATORJEV V SESTAVI CEMENTNIH PAST

SENSITIVITY OF ULTRASONIC METHOD TO DETECT A PRESENCE OF PLASTICIZERS IN CEMENT PASTES

doc. dr. Gregor Trtnik, univ. dipl. inž. grad.

Inštitut za gradbene materiale IGMAT, d. d.
Polje 351 c, 1000 Ljubljana
grega.trtnik@igmat.eu

Znanstveni članek

UDK=519.61/.64:53.08:691.5

Povzetek | V članku je prikazana občutljivost metode prehoda vzdolžnih ultrazvočnih valov na prisotnost različnih superplastifikatorjev in hiperplastifikatorjev v cementnih pastah. V okviru raziskave je uporabljen nov ultrazvočni instrument Pundit Lab+ proizvajalca Proceq, z analizo variance pa je določena ponovljivost meritev, izvedenih z omenjenim instrumentom. Analiziran je vpliv različnih dodatkov proizvajalca TKK Srpenica in njihove količine na formiranje strukture cementnih past. Rezultati raziskave kažejo na veliko občutljivost metode prehoda vzdolžnih ultrazvočnih valov na prisotnost različnih superplastifikatorjev (SP) in hiperplastifikatorjev (HP) v materialih s cementnim vezivom ter potrjujejo primernost omenjene nedestruktivne metode za analizo vpliva različnih dodatkov na formiranje strukture cementnih past v zgodnjem hidratacijskem obdobju.

Ključne besede: cementna pasta, ultrazvočne metode, plastifikatorji.

Summary | In the paper, a sensitivity of ultrasonic wave transmission method to detect the presence of different superplasticizers and hiperplasticizers in cement pastes is discussed. A completely new ultrasonic apparatus Pundit Lab+ of Proceq company was used and the analysis of variance was performed in order to analyse the reproducibility of the method and the apparatus itself. Different admixtures of TKK Srpenica and different dosages of the admixtures were used within this project. It was found out that the ultrasonic wave transmission method can be used very effectively to detect the presence of different superplasticizers and hiperplasticizers in cement pastes. Moreover, using this nondestructive method, the influence of these admixtures on the formation of structure of different cement pastes at early ages can be analysed.

Key words: cement paste, ultrasonic methods, plasticizers.

1 • UVOD

Superplastifikatorji (SP) in hiperplastifikatorji (HP) so zagotovo najpomembnejša in najpogosteje uporabljena skupina kemijskih dodatkov v različnih materialih s cementnim vezivom (Černilogar, 2010). Vplivajo na različne lastnosti materialov s cementnim

vezivom v svežem in strjenem stanju, pri čemer noben SP ni najboljši v vseh pogledih (Bokan Bosiljkov, 2010). SP in HP so površinsko aktivne snovi, ki kot razpršilci delujejo po principu zmanjšanja vodocementnega (v/c) razmerja, med seboj pa se razlikujejo

po mehanizmu delovanja – razprševanja. Po osnovnem principu se z negativno nabitimi funkcionalnimi skupinami razpršijo na pozitivno nabito površino cementnih zrn, jih omrežijo, elektrostatični odboj enako nabitih delcev pa prepreči združevanje cementnih zrn (Černilogar, 2010).

V zadnjih 40 letih se je veliko pozornosti posvečalo razvoju različnih SP in HP, zadnja leta pa se številni raziskovalci ukvarjajo s podrobno

analizo mehanizma delovanja omenjenih dodatkov v strukturi materialov s cementnim vezivom. Tako se je tudi pri nas že uveljavila nova generacija SP, t. i. polikarboxilatni etri (angl. polycarboxylate ether, PCE) oziroma hiperplastifikatorji (v nadaljevanju HP). Ti so po kemijski sestavi polimeri z glavno poliakrilatno ali polimetakrilatno verigo, ki se z negativno nabitiimi skupinami adsorbirajo na cementna zrna, in etilenoksidnimi ali propilenoksidnimi stranskimi verigami, ki v suspenziji povzročijo sterični ali elektrosterični odboj cementnih delcev (Borget, 2005). Na hidratacijo cementa in obdelavne lastnosti materialov s cementnim vezivom vplivajo bolj ali manj vsi parametri polimera (Zevnik, 2010). Zevnik (2010) je analiziral vpliv različnih HP na hidratacijo in razvoj cementnih past, pri čemer je uporabljal metodo izotermne kalorimetrije, ki se je izkazala kot primerna metoda za spremljanje učinka različnih SP in HP v materialih s cementnim vezivom. Pokazal je, da je gostota negativnega naboja (karboksilnih funkcionalnih skupin COO⁻) polimera parameter, ki najbolj vpliva na razvoj hidratacije in tlačnih trdnosti, pri čemer se z večjo koncentracijo COO⁻ v pasti kinetika hidratacijskega procesa in s tem prirast tlačnih trdnosti nekoliko upočasnita (Zevnik, 2010).

Napredek pri razvoju merilne opreme in računalniške tehnologije omogoča razvoj novih sofisticiranih, avtomatiziranih in nedeaktivnih tehnik zasledovanja hidratacijskega procesa in formiranja strukture materialov s cementnim vezivom. Med drugimi so se različne ultrazvočne (UZ) metode doslej izkazale za zelo uspešne in primerne, v osnovi omogočajo neposredno spremljanje formiranja strukture cementnih materialov s posrednim merjenjem nastajanja trdne faze (različnih hidratacijskih produktov) v strukturi materiala ((Grosse, 2003), (Reinhardt, 2004), (Voigt, 2005), (Trtnik, 2008)). Med drugim so predlagane tudi različne tehnike določitve začetka vezanja materialov z UZ-metodami ((Grosse, 2003), (Reinhardt, 2004), (Voigt, 2005), (Trtnik, 2008)). Omenjene študije so zaradi enostavnosti v glavnem opravljene na cementnih materialih brez dodatkov, medtem ko je analiza vpliva dodatkov na hidratacijo materialov s cementnim vezivom z UZ-metodami v strokovni literaturi relativno slabo zastopana. De Belie s sodelavci (De Belie, 2005) je analiziral možnost uporabe metode vzdolžnih UZ-valov za spremljanje učinka različnih pospeševalcev vezanja na proces vezanja in strjevanja brizganega be-

tona. Robeyst je s sodelavci ((Robeyst, 2008), (Robeyst, 2009), (Robeyst, 2011)) ugotovil, da prisotnost žlindre in elektrofiltrskega pepela v maltah vpliva na razvoj hitrosti prehoda vzdolžnih UZ-valov in ultrazvočne energije v zgodnjem hidratacijskem obdobju materiala. Zhu je s sodelavci (Zhu, 2011) analiziral vpliv zračnih por, indiciranih z različnimi vsebnostmi aeranta v sestavi cementne paste, na razvoj hitrosti vzdolžnega in strižnega UZ-valovanja skozi cementne paste v zgodnjem hidratacijskem obdobju. Ugotovil je, da vsebnost zračnih por izrazito vpliva na hitrost vzdolžnih UZ-valov, medtem ko je bil omenjeni vpliv pri strižnih valovih precej manjši.

V tem prispevku je prikazana občutljivost metode prehoda vzdolžnih UZ-valov na prisotnost različnih SP in HP proizvajalca TKK Srpencia v cementnih pastah. V ta namen so bile opravljene meritve hitrosti prehoda vzdolžnih UZ-valov skozi cementne paste, ki so se med seboj razlikovale po vrsti in količini uporabljenega dodatka, vodocementnem (v/c) razmerju in vrsti cementa. Dodatno je prikazana pomembnost vpliva skupne površine cementnih delcev v sistemu neposredno po stiku cementa in vode na delovanje različnih količin HP v strukturi cementnih past.

2 • METODE IN MATERIALI

2.1 Metoda prehoda vzdolžnih UZ-valov

V okviru raziskave je bil uporabljen nov UZ-aparat s komercialnim imenom Pundit Lab+ proizvajalca Proceq, ki omogoča samodejno zajemanje podatkov o času prehoda vzdolžnega UZ-valovanja od oddajne (Tx) do sprejemne (Rx) sonde v vnaprej podanih, poljubno majhnih časovnih intervalih. S pripadajočo programsko opremo med drugim shranjujemo hitrost prehoda UZ-valov na razdalji med Tx in Rx v posameznih, vnaprej podanih in poljubno majhnih diskretnih časovnih intervalih, s čimer dobimo krivuljo hitrosti prehoda vzdolžnih UZ-valov (v) s časom (t). Uporabljene so bile UZ-sonde s frekvenco valovanja 150 kHz in premera 25 mm, razdalja Tx – Rx pa je znašala 40 mm. Posamezne vzorce smo vgradili v kalupe iz ekstrudiranega polistirena, s čimer smo preprečili prevajanje UZ-signala preko sten kalupa v zgodnji, najboljčutljivejši fazi hidratacije cementne paste.

2.2 Materiali

2.2.1 Cement

Uporabljeni sta bili dve vrsti cementa proizvajalca Salanit Anhovo, osnovne karakteristike so navedene v preglednici 1.

Oznaki AC in BS v preglednici 1 predstavljata delež cementnega klinkerja in finost mletja cementa, navedeni pa so tudi deleži osnovnih klinkerskih mineralov v sestavi posamezne vrste cementa.

2.2.2 Kemijski dodatki

V okviru raziskave je bilo uporabljenih pet kemijskih dodatkov proizvajalca TKK Srpencia,

ca, osnovne lastnosti so navedene v preglednici 2.

Oznake Q₂₀, VS, VCI in VA označujejo gostoto pri 20 °C, vsebnost suhe snovi, vsebnost vodotopnih kloridov in vsebnost alkalij. Oznaki L in H pomenita minimalni in maksimalni procentualni delež dodatka glede na težo cementa, priporočen s strani proizvajalca.

Dodatek Cementol Omega F ima lastnost pospeševalca vezanja z učinkom SP (SIST EN 934-2). Pospešuje hidratacijo cementa in deluje kot plastifikator. Dodatka Cementol Zeta in Cementol Zeta P imata prav tako lastnosti SP. Adsorbirata se na delce cementa, ki s tem prevzemajo enak naboj. S tem se poveča omočenje in zmanjša notranje trenje, posledično pa se poveča obdelavnost cementne paste. Dodatka Cementol Hiper-

Vrsta cementa	AC (%)	BS (cm ² /g)	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)
CEM I 52,5 R	> 95	4310	57,70	13,00	6,90	8,90
CEM I 42,5 N	> 95	2640	60,20	13,60	7,20	9,30

Preglednica 1 • Osnovne karakteristike uporabljenih vrst cementa

Kemijski dodatek	Q ₂₀ (kg/dm ³)	VS (%)	pH (-)	VCl ⁻ (%)	VA (%)	L (%)	H (%)
Cementol Omega F	1,13 ± 0,03	22,5 ± 1,1	6,5 ± 1	0	< 6,5	1,0	4,0
Cementol Zeta	1,08 ± 0,02	18,5 ± 1,8	9,0 ± 1	0	< 4,0	1,0	3,0
Cementol Zeta P	1,08 ± 0,02	18,5 ± 1,8	6,5 ± 1	0	< 4,0	1,0	3,0
Cementol Hiperplast 179	1,06 ± 0,02	-	6,2 ± 1	0	< 3,0	0,6	2,0
Cementol Hiperplast 974	1,05 ± 0,02	-	3,0 ± 1	0	< 3,0	0,2	1,0

Preglednica 2 • Osnovne karakteristike uporabljenih kemijskih dodatkov

Oznaka mešanice	v/c razmerje	vrsta cementa	Dodatek (količina %)
etalon (E)	0,30	CEM I 42,5 N	- (-)
E2	0,40	CEM I 52,5 R	- (-)
omega F 1 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Omega F (1,0 %)
omega F 2 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Omega F (2,0 %)
omega F 3 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Omega F (3,0 %)
omega F 4 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Omega F (4,0 %)
zeta 1 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Zeta (1,0 %)
zeta 2 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Zeta (2,0 %)
zeta 3 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Zeta (3,0 %)
zeta P 0,3 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Zeta P (0,3 %)
hiper 179 0,6 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Hiperplast 179 (0,6 %)
hiper 179 1,3 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Hiperplast 179 (1,3 %)
hiper 179 2,0 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Hiperplast 179 (2,0 %)
hiper 179, v/c = 0,30	0,30	CEM I 52,5 R	Cementol Hiperplast 179 (1,3 %)
hiper 179, v/c = 0,35	0,35	CEM I 52,5 R	Cementol Hiperplast 179 (1,3 %)
hiper 179, v/c = 0,40	0,40	CEM I 52,5 R	Cementol Hiperplast 179 (1,3 %)
hiper 179, C2, 0,6 %	0,40	CEM I 52,5 R	Cementol Hiperplast 179 (0,6 %)
hiper 179, C2, 2,0 %	0,40	CEM I 52,5 R	Cementol Hiperplast 179 (2,0 %)
hiper 974 0,2 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Hiperplast 974 (0,2 %)
hiper 974 0,5 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Hiperplast 974 (0,5 %)
hiper 974 1,0 %	0,30	CEM I 42,5 N	Cementol Hiperplast 974 (1,0 %)

Preglednica 3 • Označe in osnovne karakteristike uporabljenih cementnih past

plast 179 in Cementol Hiperplast 974 imata lastnosti HP iz skupine PCE (polikarboksilat eter). Takšni HP delujejo tako, da se okoli cementnih zrn formira prostorska mreža, ki ovira združevanje posameznih cementnih zrn, zaradi česar pri cementnih mešanicah s temi dodatki adsorpcija poteka postopno in traja dalje, kar posledično poveča tudi čas obdelavnosti.

2.2.3 Cementne paste

V okviru raziskave je bilo uporabljenih 21 različnih cementnih past.

Cementne paste so se med seboj razlikovale po vrsti cementa, v/c razmerju ter vrsti in deležu posameznega kemijskega dodatka v strukturi cementne paste. Osnovne lastnosti uporabljenih cementnih past so navedene v preglednici 3.

Vse cementne paste so bile izpostavljene temperaturi okolice 20 ± 1 °C in relativni vlažnosti > 65 %.

3 • REZULTATI

3.1 Ponovljivost meritev in značilna oblika krivulj $v-t$

Meritve z UZ-kompletom smo ponovili večkrat, s čimer smo zagotovili natančne rezultate, ki omogočajo nadzor formiranja strukture cementnega kamna. Slika 1 prikazuje meritve hitrosti prehoda UZ skozi cementne paste pri cementnih pastah E (modre krivulje) in E2 (rdeče krivulje). Prikazane so krivulje $v-t$ kot tudi odvodi teh krivulj po času $dv-t$. Na krivuljah E je prikazana definicija posameznih faz v procesu formiranja strukture cementnih past, določena na podlagi oblike krivulj $v-t$ in $dv-t$. Prikazana razdelba na pet časovnih obdobij velja tudi za vse druge analizirane cementne paste. Podobna definicija petih obdobij v hidratacijskem procesu materialov s cementnim vezivom je tudi v literaturi najpogosteje uporabljena ((Schindler, 2002), (Van Breugel, 1991)). V prvi fazi (faza mirovanja) instrument ne zazna prehoda vzdolžnih UZ-valov skozi cementne paste. To je posledica majhnih zračnih mehurčkov, ki so v cementni pasti neposredno po stiku ce-

menta in vode ter povzročajo močno dušenje ultrazvočnih valov ((Sayer, 1993), (Keating, 1998)). V nadaljevanju (druga faza, indukcijsko obdobje) začne hitrost prehoda vzdolžnih UZ-valov intenzivno naraščati, kar je posledica formiranja prvih hidratacijskih produktov v strukturi cementne paste. V tretji fazi (obdobje pospešene hidratacije) hitrost prehoda vzdolžnih UZ-valov doseže maksimalne vrednosti in se v četrti fazi (obdobje pojemajoče hidratacije) postopoma umirja. V obdobju mirne oziroma nespremenljive hidratacije (faza 5) je struktura cementne paste praktično v celoti povezana, posledično pa se hitrost prehoda vzdolžnih UZ-valov skozi cementno pasto popolnoma umiri.

S slike 1 je razvidno, da na krivulji $dv-t$ nastopita dve izraziti prevojni točki, pri čemer čas prve prevojne točke IP1 sovpada z začetkom tretje faze in je povezan z začetkom procesa vezanja cementne paste (Trtnik, 2008), medtem ko druga prevojna točka IP2 sovpada z začetkom četrte faze in predstavlja čas najintenzivnejšega medsebojnega pove-

zovanja nastajajočih hidratacijskih produktov v strukturi cementne paste. Podroben opis oblike krivulj $v-t$ in $dv-t$ je naveden v literaturi ((Trtnik, 2009a), (Trtnik, 2008), (Trtnik, 2009c)).

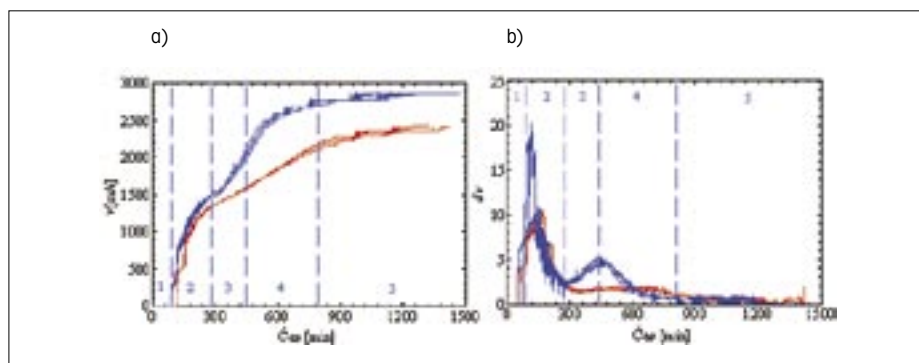
Za oceno ponovljivosti meritev oziroma zanesljivosti določitve začetka posameznih faz je bila uporabljena analiza variance (Turk, 2011), s katero je bila analizirana statistična značilnost vpliva sestave cementne paste na čas začetka posameznih faz v procesu formiranja strukture cementnih past (oznake z_i , $i = 2, 3, 4, 5$), prikazanih na sliki 1. Preglednica 4 prikazuje začetke posameznih faz za krivulje na sliki 1 ter vrednosti statistike F in kritične vrednosti F_{krit} , izračunane pri stopnji tveganja $\alpha = 1\%$. V tem primeru smo ničelno in alternativno domnevo definirali kot:

H_0 : $\alpha_i = 0$; za vse $i = 1, \dots, a \rightarrow$ sestava cementne paste ne vpliva na začetek posameznih faz,

H_1 : $\alpha_i \neq 0$; za vsaj en $i = 1, \dots, a \rightarrow$ sestava cementne paste vpliva na začetek posameznih faz.

Vrednost F_{krit} predstavlja kritično območje zavrnitve ničelne domneve, določeno pri izbrani stopnji tveganja α . Če je vrednost statistike F , ki se porazdeljuje po porazdelitvi F , večja od kritične vrednosti F_{krit} oziroma presega mejo območja zavrnitve ničelne hipoteze, ničelno hipotezo zavrnemo in trdimo, da je vpliv sestave cementne paste na začetek posameznih faz statistično značilen (Turk, 2011).

Iz preglednice 4 je razvidno, da je v primerih začetka faz 3, 4 in 5 statistika F bistveno večja od kritične vrednosti F_{krit} , kar pomeni, da ničelno hipotezo zavrnemo in trdimo, da je vpliv cementne paste na začetek faz 3 (točka IP1), 4 (točka IP2) in 5 statistično značilen oziroma da sestava cementne paste statistično značilno vpliva na začetek omenjenih faz, definiran na podlagi oblike krivulj $v-t$ in $dv-t$. Pri določitvi začetka druge faze, ki sovpada s časom, ko UZ-instrument prvič zazna prehod vzdolžnih UZ-valov od oddajne do sprejemne sonde,¹ je vrednost statistike F manjša od kritične vrednosti F_{krit} , kar pomeni, da v tem primeru ničelne hipoteze ne zavrnemo. To je predvsem posledica začetne namestitve UZ-sond in segregacije cementnih delcev v suspenziji (Voigt, 2005) ter na samo obliko krivulj $v-t$ in $dv-t$ ne vpliva.



Slika 1 • Ponovljivost meritev z instrumentom PUNDIT LAB+ in definicija posameznih faz v procesu formiranja strukture cementnih past, a) krivulje $v-t$, b) krivulje $dv-t$

pon.	z_2 (min.)		z_3 (IP1) (min.)		z_4 (IP2) (min.)		z_5 (min.)	
	E	E2	E	E2	E	E2	E	E2
1	90	55	280	360	450	590	800	1070
2	60	55	285	355	440	600	790	1075
3	55	55	287	360	445	605	780	1080
F	1,49		777,12		846,40		1949,40	
F_{krit}	21,20		21,20		21,20		21,20	

Preglednica 4 • Statistična analiza ponovljivosti krivulj $v-t$ in $dv-t$

¹ Omenjeni fenomen je dobro znan in podrobno opisan v literaturi ((Sayer in Dahlin, 1993), (Trtnik in sodelavci, 2009), (Rapoprt in sodelavci, 2000)).

3.2 Vpliv deleža posameznih dodatkov na formiranje strukture cementne paste

3.2.1 Vpliv deleža SP Cementol Omega F na formiranje strukture cementne paste

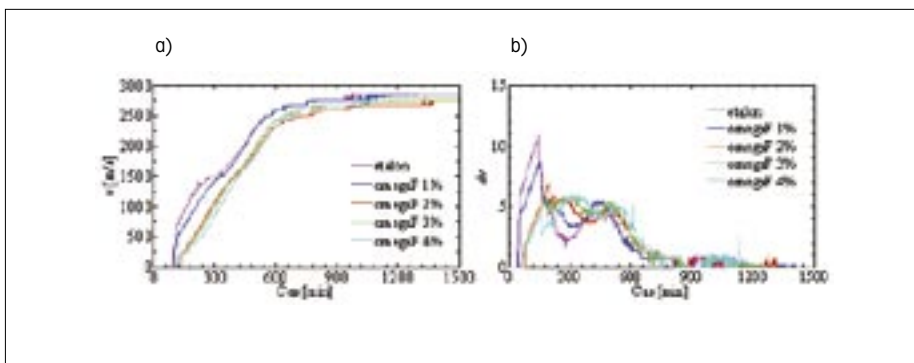
Slika 2 prikazuje potek krivulj $v-t$ in $dv-t$ v odvisnosti od količine dodatka Cementol Omega F. Z večanjem vsebnosti dodatka se ob nespremenjenem razmerju v/c dolžina druge faze podaljša, zaradi tega pa se prva prevojna točka IP1 na krivulji $dv-t$ pojavi kasneje. To je predvsem posledica razpršenosti cementnih delcev v strukturi cementne paste zaradi učinka SP in s tem zmanjševanja plastične viskoznosti μ (Pa s) ter strižne napečnosti cementne paste na meji tečenja τ_0 (Pa) z večanjem vsebnosti plastifikatorja v cementni pasti (Wallevik, 2009). Preglednica 5 prikazuje čas začetka posameznih faz v procesu formiranja strukture cementnih past, pri čemer vrednosti v oklepajih pomenijo podaljšanje oziroma skrajšanje začetka posamezne faze glede na etalonsko mešanico brez dodatka ($v\%$). Razvidno je, da je pri količini dodatka 4,0% dolžina druge faze za 73,7% večja kot v primeru etalonske mešanice, medtem ko se dolžina tretje faze zmanjšuje. Podrobna analiza krivulj $v-t$, prikazanih na sliki 2, je pokazala, da so te v primeru vsebnosti dodatka bolj gladke kot v primeru etalonske paste, brez izrazitejših prevojnih točk. To kaže na postopnejši in enakomernejši proces nastajanja hidratacijskih produktov v cementni pasti z omenjenim dodatkom.

3.2.2 Vpliv deleža SP Cementol Zeta na formiranje strukture cementne paste

Slika 3 prikazuje potek krivulj $v-t$ in $dv-t$ v odvisnosti od količine dodatka Cementol Zeta. Tudi v tem primeru se z večanjem vsebnosti dodatka čas pojava prve prevojne točke IP1 podaljšuje. Omenjeni fenomen je še bolj izraziti kot v primeru dodatka Cementol Omega F, saj ima ta poleg učinka plastifikatorja tudi učinek pospeševalca, kar v nasprotju z učinkom SP skrajšuje čas pojava prevojne točke IP1 na krivulji $dv-t$. Znano je namreč, da različni SP zavlačujejo hidratacijo in proces formiranja strukture materialov s cementnim vezivom (Zevnik, 2010). Vpliv dodatka Cementol Zeta na dolžino druge in tretje faze je podoben kot pri dodatku Cementol Omega F.

3.2.3 Vpliv deleža HP Cementol Hiperplast 974 na formiranje strukture cementne paste

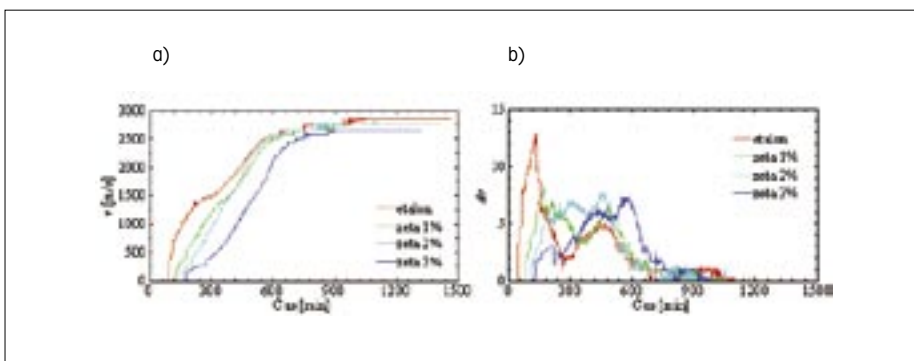
Slika 4 prikazuje potek krivulj $v-t$ in $dv-t$ v odvisnosti od količine dodatka Cementol Hiperplast 974. Podobno kot pri dodatkih



Slika 2 • Vpliv količine dodatka Cementol Omega F na potek krivulj a) $v-t$, b) $dv-t$

oznaka mešanice	Z_2 min. (%)	Z_3 (IP1) min. (%)	Z_4 (IP2) min. (%)	Z_5 min. (%)	Z_3-Z_2 min. (%)	Z_4-Z_3 min. (%)
etalon	90	280	450	800	190	170
omega F 1 %	100 (11,1)	320 (14,3)	450 (0,0)	810 (1,3)	220 (15,8)	130 (-23,5)
omega F 2 %	135 (50,0)	400 (42,9)	520 (15,6)	840 (5,0)	265 (39,5)	120 (-29,4)
omega F 3 %	135 (50,0)	440 (57,1)	500 (11,1)	850 (6,3)	305 (60,5)	60 (-64,7)
omega F 4 %	120 (33,3)	450 (60,7)	540 (20,0)	880 (10,0)	330 (73,7)	90 (-47,1)

Preglednica 5 • Vpliv količine dodatka Cementol Omega F na začetek posameznih obdobj v fazi formiranja strukture cementne paste



Slika 3 • Vpliv količine dodatka Cementol Zeta na potek krivulj a) $v-t$, b) $dv-t$

oznaka mešanice	Z_2 (min.)	Z_3 (IP1) (min.)	Z_4 (IP2) (min.)	Z_5 (min.)	Z_3-Z_2 (min.)	Z_4-Z_3 (min.)
etalon	90	280	450	800	190	170
zeta 1 %	133 (47,8)	370 (32,1)	495 (10,0)	830 (3,8)	237 (24,7)	125 (-26,5)
zeta 2 %	155 (72,2)	390 (39,3)	470 (4,4)	900 (12,5)	235 (23,7)	80 (-52,9)
zeta 3 %	175 (94,4)	500 (78,6)	580 (28,9)	920 (15,0)	325 (71,1)	80 (-52,9)

Preglednica 6 • Vpliv količine dodatka Cementol Zeta na začetek posameznih obdobj v fazi formiranja strukture cementne paste

Cementol Omega F in Cementol Zeta se tudi v tem primeru z večanjem vsebnosti dodatka dolžina druge faze in s tem čas pojava prve prevojne točke IP1 podaljšujeta, pri čemer pa se v nasprotju s prejšnjima dvema primeroma opazno povečuje dolžina tretje faze in s tem čas pojava druge prevojne točke IP2 na krivulji $dv-t$. Omenjeno dejstvo je posledica izrazitega platoja pri vrednosti hitrosti UZ okrog 1450 m/s ob uporabi večje količine HP.

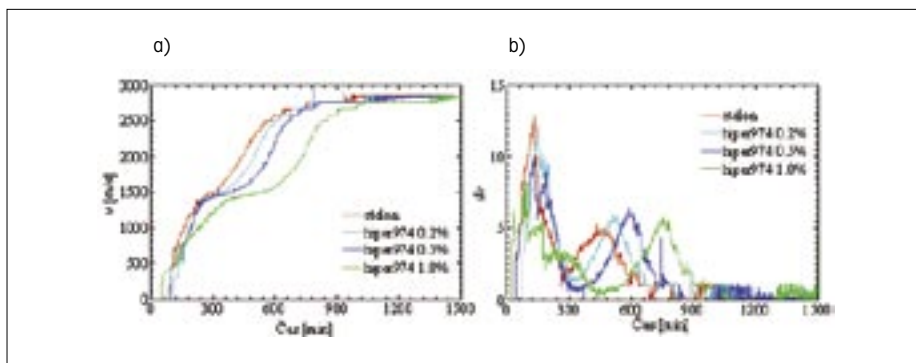
3.2.4 Vpliv deleža HP Cementol Hiperplast 179 na formiranje strukture cementne paste

Vpliv HP Cementol Hiperplast 179 na formiranje strukture cementne paste je razviden s slike 5.

Učinek omenjenega dodatka je še bolj izrazit kot pri dodatku Cementol Hiperplast 974, saj se čas pojava prevojnih točk IP1 in IP2 na krivulji $dv-t$ in dolžina platoja pri hitrosti UZ 1450 m/s z večjo vsebnostjo dodatka še bolj izrazito podaljšujeta kot pri dodatku Cementol Hiperplast 974. Iz preglednice 8 je razvidno, da je pri količini dodatka 2,0 % dolžina druge faze večja za 168,4 %, dolžina tretje faze pa celo za 173,5 % v primerjavi z etalonsko mešanico.

3.3 Primerjava vpliva posameznih dodatkov na formiranje strukture cementne paste

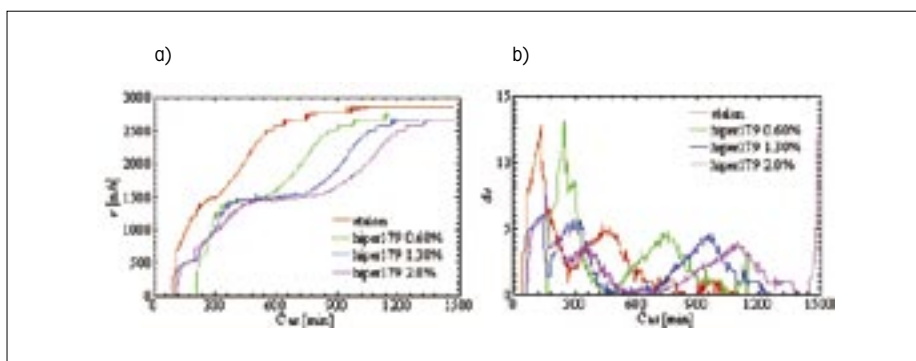
V nadaljevanju je prikazana neposredna primerjava med potekom krivulj $v-t$ in $dv-t$ za cementne paste z vsemi analiziranimi dodatki v primeru minimalne (slika 6) in maksimalne (slika 7) količine posameznega dodatka, priporočene od proizvajalca. Pri minimalni količini posameznih dodatkov je delovanje dodatkov Cementol Hiperplast 974, Cementol Omega F in Cementol Zeta P precej podobno, medtem ko je pri uporabi dodatka Cementol Zeta opazen nekoliko bolj enakomeren razvoj hitrosti prehoda vzdolžnih UZ-valov skozi cementno pasto brez izrazitejšje prve prevojne točke IP1. Po pojavu prve prevojne točke je potek krivulj z omenjenimi dodatki relativno podoben. Precejšnje razlike v poteku krivulj $v-t$ in $dv-t$ so opazne ob uporabi dodatka Cementol Hiperplast 179. V tem primeru začetek posameznih faz v razvoju strukture cementne paste nastopi precej kasneje, občutno pa se podaljša predvsem čas pojava druge prevojne točke IP2, ki označuje intenzivno nastajanje hidratacijskih produktov oziroma čas, ko je povezovanje med posameznimi nastalimi hidratacijskimi produkti najhitrejšje (Ye, 2003).



Slika 4 • Vpliv količine dodatka Cementol Hiperplast 974 na potek krivulj a) $v-t$, b) $dv-t$

oznaka mešanice	Z_2 (min.)	Z_3 (IP1) (min.)	Z_4 (IP2) (min.)	Z_5 (min.)	Z_3-Z_2 (min.)	Z_4-Z_3 (min.)
etalon	90	280	450	800	190	170
hiper 974 0,2 %	112 (24,4)	325 (16,1)	525 (16,7)	805 (0,6)	213 (12,1)	200 (17,6)
hiper 974 0,5 %	90 (0,0)	330 (17,9)	595 (32,2)	1010 (26,3)	240 (26,3)	265 (55,9)
hiper 974 1,0 %	50 (-44,4)	445 (58,9)	760 (68,9)	1070 (33,8)	395 (107,9)	315 (85,3)

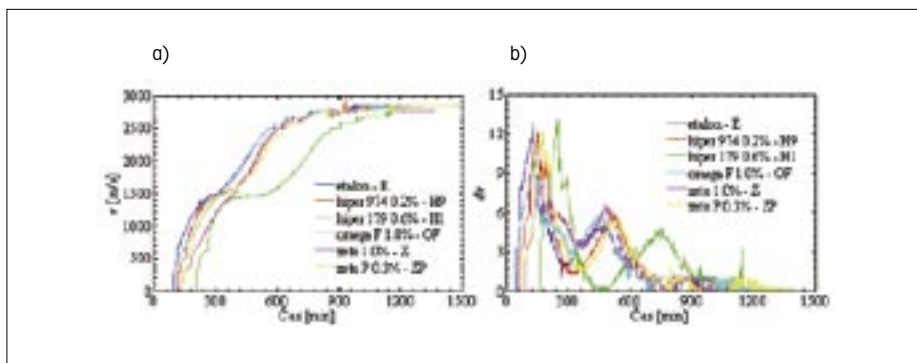
Preglednica 7 • Vpliv količine dodatka Cementol Hiperplast 974 na začetek posameznih obdobj v fazi formiranja strukture cementne paste



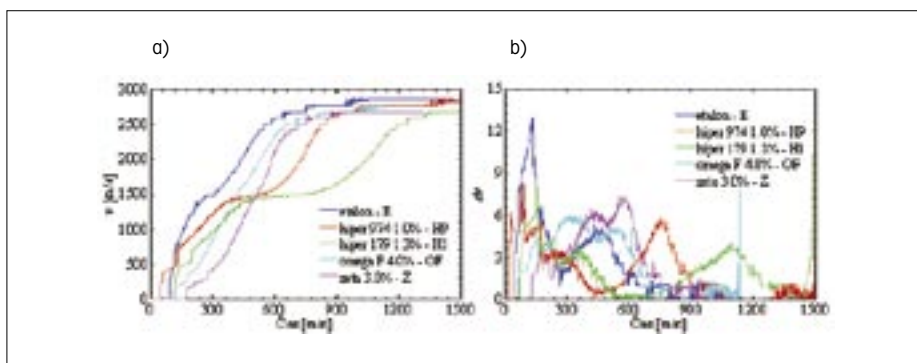
Slika 5 • Vpliv količine dodatka Cementol Hiperplast 179 na potek krivulj a) $v-t$, b) $dv-t$

oznaka mešanice	Z_2 (min.)	Z_3 (IP1) (min.)	Z_4 (IP2) (min.)	Z_5 (min.)	Z_3-Z_2 (min.)	Z_4-Z_3 (min.)
etalon	90	280	450	800	190	170
hiper 179 0,6 %	205 (127,8)	470 (67,9)	750 (66,7)	1020 (27,5)	265 (39,5)	280 (64,7)
hiper 179 1,3 %	105 (16,7)	525 (87,5)	945 (110,0)	1200 (50,0)	420 (121,1)	420 (147,1)
hiper 179 2,0 %	115 (27,8)	625 (123,2)	1090 (142,2)	1390 (73,8)	510 (168,4)	465 (173,5)

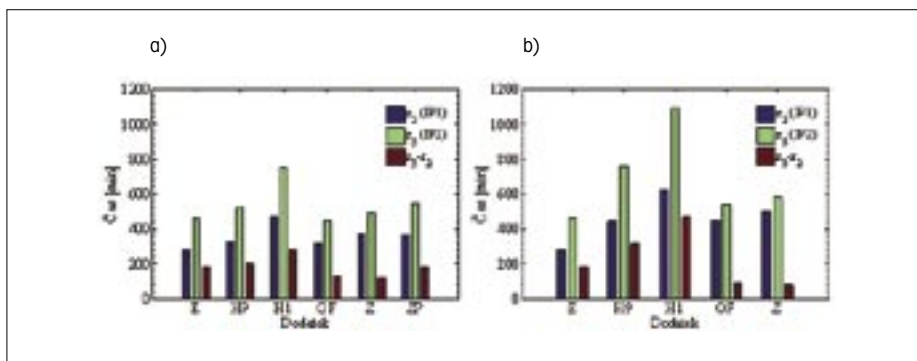
Preglednica 8 • Vpliv količine dodatka Cementol Hiperplast 179 na začetek posameznih obdobj v fazi formiranja strukture cementne paste



Slika 6 • Vpliv različnih dodatkov na potek krivulj a) $v-t$, b) $dv-t$; uporabljene so minimalne količine posameznega dodatka, priporočenega od proizvajalca



Slika 7 • Vpliv različnih dodatkov na potek krivulj a) $v-t$, b) $dv-t$; uporabljene so maksimalne količine posameznega dodatka, priporočenega od proizvajalca



Slika 8 • Vpliv različnih dodatkov na začetek druge in tretje faze ter dolžino tretje faze v procesu formiranja strukture cementnih past, a) minimalne količine, b) maksimalne količine

4 • KOMENTAR

Eksperimentalni rezultati kažejo, da uporabljene SP v cementnih pastah zmanjšajo plastično viskoznost μ in strižno napetost cementne paste na meji tečenja τ_0 (Wallevik, 2009), ne vplivajo pa bistveno na obliko krivulj $v-t$ in $dv-t$, še posebno pri majhnih količinah omenjenih dodatkov. Nasprotno prisotnost obeh HP rezultira v bistveno drugačni obliki krivulj

$v-t$ in $dv-t$ glede na etalonsko mešanico. Pri tem je še zlasti očitni pojav izrazitega platoja pri hitrosti $v \approx 1450$ m/s, katerega dolžina je označena z d_p in je bila v nadaljevanju podrobneje analizirana. V ta namen so bile pripravljene dodatne cementne paste z dodatkom Cementol Hiperplast 179 in različnimi razmerji v/c (oznake hiper 179, $v/c = 0,30$;

Omenjeni fenomen je predvsem posledica izrazitega platoja na krivulji $v-t$, ki se pojavi približno pri hitrosti $v \approx 1450$ m/s in ustreza hitrosti prehoda vzdolžnih UZ-valov skozi vodo (Trtnik, 2008). Dolžina omenjenega platoja je podrobneje analizirana v nadaljevanju prispevka.

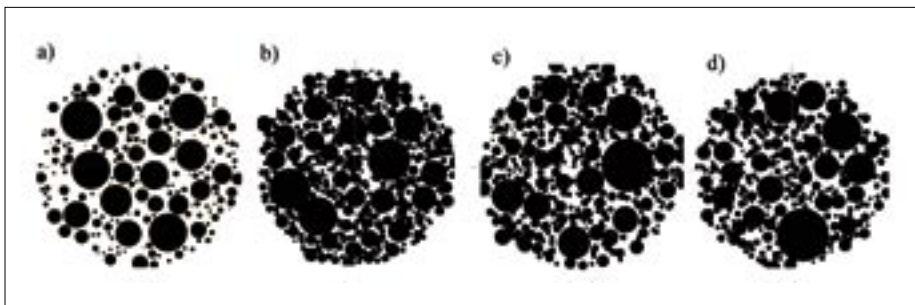
Pri maksimalnih predpisanih količinah posameznega dodatka so razlike med potekom krivulj $v-t$ in $dv-t$ pričakovano bolj očitne. Ob uporabi dodatkov Cementol Omega F in Cementol Zeta je opazen relativno enakomeren razvoj hitrosti prehoda vzdolžnih UZ-valov skozi cementne paste, pri čemer je pri etalonskem betonu hitrost UZ-valov pri določenem času največja, v primeru dodatka Cementol Zeta pa najmanjša. Tako se čas pojava prevojnih točk IP1 in IP2 ter dolžina tretje faze v formiranju strukture cementne paste ob prisotnosti omenjenih dveh dodatkov ustrezno podaljšajo (slika 8). Precej večje razlike, tako v obliki krivulj $v-t$ kot v časovnem zamiku posameznih faz, so opazne pri uporabi obeh HP tipa PCE, ki so predvsem posledica izrazitega platoja na krivuljah $v-t$. Točka IP2 nastopi bistveno kasneje kot pri etalonski mešanici, temu primerno pa se dolžina tretje faze v procesu formiranja strukture cementnih past izrazito podaljša.

hiper 179, $v/c = 0,35$; hiper 179, $v/c = 0,40$) ter drugo vrsto cementa (oznake hiper 179, C2, 0,6 %; hiper 179, $v/c = 0,40$; hiper 179, C2, 2,0 %). Na ta način smo analizirali vpliv skupne površine cementnih delcev v sistemu neposredno po stiku cementa in vode (oznaka SP) ter vpliv količine posameznega HP na dolžino platoja d_p . Razporeditev posameznih cementnih delcev v sistemu analiziranih cementnih past v odvisnosti od finosti mletja cementa in razmerja v/c neposredno po stiku cementa in vode, izračunana s programom

Hymostruc (Koenders, 1997), je shematsko prikazana na sliki 9. V programu Hymostruc je razvoj strukture materialov s cementnim vezivom simuliran s formiranjem stikov med posameznimi cementnimi delci, ki se med potekom procesa hidratacije na račun nastajanja hidratacijskih produktov ustrezno povečujejo. Način določitve dolžine platoja d_p je prikazan na sliki 10a. Začetna točka platoja je določena s točko, v kateri krivulja $v-t$ občutno spremeni svoj naklon, končna točka pa s presečiščem tangente na krivuljo $v-t$ v območju platoja in v območju izrazitega naraščanja hitrosti vzdolžnih UZ-valov.

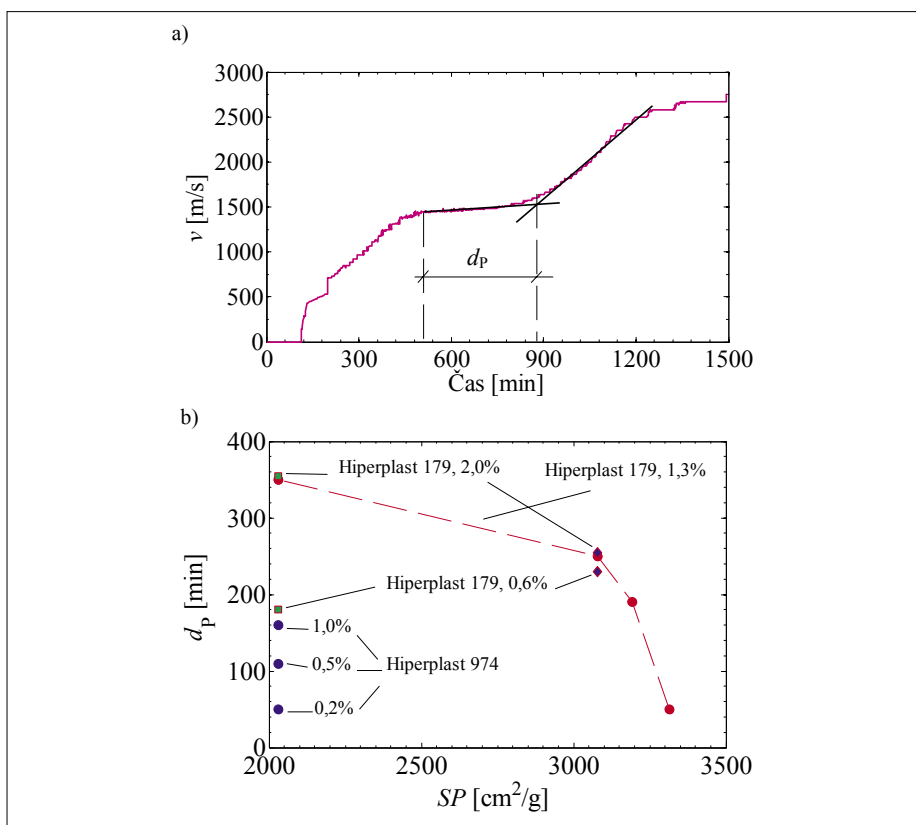
S slike 10b je razvidno, da se z večanjem površine cementnih delcev v sistemu SP (večja finost mletja cementa, nižje razmerje v/c) dolžina platoja d_p krajša in nasprotno. Rezultat je pričakovan, saj je v primeru večje specifične površine trdne faze v strukturi cementne paste potrebna večja količina dodatka za enak učinek razpršenosti hidratizirajočih se cementnih zrn (Yamada, 2011).

To je najverjetneje posledica dejstva, da se v primeru večje vrednosti SP neposredno na cementna zrna absorbira več dodatka, medtem ko je manjša količina molekul dodatka v zamesni vodi samega sistema. Pri manjši vrednosti SP se okrog samih cementnih zrn formira debelejša plast molekul vode in dodatka, poleg tega pa večja količina dodatka ostane prosta v zamesni vodi. S tem se dinamika združevanja hidratizirajočih zrn cementa in njihovih hidratacijskih produktov izrazito upočasnijo, saj sta trajanje in jakost sterično-prostorskega odboja, ki ga povzročajo dolge glavne in stranske verige HP in ki zavstavi združevanje zrn cementa, intenzivnejša v primeru večje debeline plasti molekul vode in HP okrog posameznih zrn cementa ter večje nasičenosti zamesne vode z molekulami HP. Omenjeni fenomen preprečitve združevanja nastajajočih hidratacijskih produktov se neposredno odraža v dolžini platoja d_p , saj oblika krivulj $v-t$ in $dv-t$ kaže, da intenzivno obdobje naraščanja deleža povezane trdne faze (nastalih hidratacijskih produktov) v sistemu sovпада s tretjo fazo v procesu formiranja strukture cementnih past. Začetek te faze namreč predstavlja prva prevojnica točka IP1, ki nastopi pri hitrosti $v \approx 1450$ m/s, torej pri hitrosti oziroma času pojava platoja na krivulji $v-t$. Ob tem je seveda združevanje nastajajočih hidratacijskih produktov oziroma delež povezane trdne faze parameter, ki je neposredno povezan z razvojem hitrosti vzdolžnega UZ-ovalovanja skozi materiale s cementnim vezivom ((Trtnik, 2009), (Ye, 2003)).



Slika 9 • Shematski prikaz razporeditve cementnih delcev v cementnih pastah neposredno po zamešanju:

- a) cementna pasta hiper 179 0,6 %, hiper 179 1,3 %, hiper 179 2,0 %, hiper 974 0,2 %, hiper 974 0,5 %, hiper 974 1,0 %: $SP = 2030,2 \text{ cm}^2/\text{g}$ ($BS = 2640 \text{ cm}^2/\text{g}$, $v/c = 0,30$);
 b) cementna pasta hiper 179, $v/c = 0,30$: $SP = 3315,4 \text{ cm}^2/\text{g}$ ($BS = 4310 \text{ cm}^2/\text{g}$, $v/c = 0,30$);
 c) cementna pasta hiper 179, $v/c = 0,35$: $SP = 3192,6 \text{ cm}^2/\text{g}$ ($BS = 4310 \text{ cm}^2/\text{g}$, $v/c = 0,35$);
 d) cementna pasta hiper 179, $v/c = 0,40$: $SP = 3078,6 \text{ cm}^2/\text{g}$ ($BS = 4310 \text{ cm}^2/\text{g}$, $v/c = 0,40 \text{ cm}^2/\text{g}$).



Slika 10 • Definicija dolžine platoja d_p na krivuljah $v-t$ pri uporabi HP, b) vpliv specifične površine cementnih zrn v cementni pasti neposredno po zamešanju (SP) in količine dodatka na dolžino platoja d_p

5 • SKLEP

V prispevku je analizirana primernost metode prehoda vzdolžnih UZ-valov za analizo vpliva posameznih superplastifikatorjev in hiperplastifikatorjev v cementnih pastah. Ugotovljena sta ustreznost komercialnega UZ-instrumenta Pundif LAB+ in velika ponovljivost posameznih meritev. Rezultati preiskav kažejo, da posamezni superplastifikatorji in hiperplastifikatorji v splošnem pomembno vplivajo na obliko krivulj $v-t$ in $dv-t$, predvsem z dolžino posameznih faz v procesu formiranja strukture cementnih past. V primeru majhne količine superplastifikatorjev Cementol Omega F in Cementol Zeta se oblika krivulj $v-t$ in $dv-t$ ni bistveno razlikovala od ustrezne krivulje etalonske mešanice, medtem ko so bile te razlike pri večjih količinah teh dveh dodatkov precej bolj očitne. Prisotnost omenjenih dveh dodatkov se odraža predvsem v kasnejšem pojavu prve prevojnne točke IP1, ki označuje čas pričetka vezanja materiala in začetek faze intenzivnega medsebojnega povezovanja nastajajočih hidratacijskih produktov. Nasprotno je vpliv hiperplastifikatorjev Cementol Hiperplast 974 in Cementol Hiper-

plast 179 opazen že pri majhnih količinah, medtem ko večja količina omenjenih dveh dodatkov bistveno spremeni kinetiko formiranja strukture cementnih past. Ob prisotnosti obeh omenjenih hiperplastifikatorjev se bistveno podaljša čas pojava prve prevojnne točke IP1 kot tudi druge prevojnne točke IP2, ki označuje čas najintenzivnejšega povezovanja trdne faze (hidratacijskih produktov) v strukturi hidratizirajočih cementnih past. Občutno se podaljša tudi dolžina tretje faze v procesu formiranja strukture cementnih past, predvsem na račun izrazitega platoja, ki nastopi pri hitrosti $v \approx 1450$ m/s in ustreza hitrosti prehoda vzdolžnih UZ-valov skozi vodo. Izkaže se, da se dolžina omenjenega platoja večja z zmanjševanjem skupne površine cementnih delcev v sistemu ter večanjem količine posameznega dodatka in nasprotno. Daljši fazi 2 in 3 na krivuljah $v-t$ in $dv-t$ potrjujeta dejstvo, da adsorpcija v primeru novejših hiperplastifikatorjev na osnovi polikarboksilatov poteka postopno in dalj časa kot pri superplastifikatorjih, zato je njihova učinkovitost večja, čas obdelavnosti materiala pa običajno daljši. Pojav izrazitega platoja

na krivuljah $v-t$ pri uporabi obeh hiperplastifikatorjev potrjuje, da je omenjeni fenomen posledica oviranega združevanja nastajajočih hidratacijskih produktov v povezano trdno strukturo, čas pojava platoja pa razkriva, da je učinkovitost uporabljenih hiperplastifikatorjev v smislu podaljšanja časa obdelavnosti materiala najizrazitejša v obdobju neposredno pred začetkom vezanja materialov s cementnim vezivom.

S tem prispevkom je prikazana velika občutljivost metode prehoda vzdolžnih UZ-valov na prisotnost posameznih superplastifikatorjev in hiperplastifikatorjev v materialih s cementnim vezivom. Sama metoda omogoča kontinuirano spremljanje delovanja posameznih hiperplastifikatorjev v cementnih pastah, saj temelji neposredno na principu merjenja količine skupne trdne faze (skupna količina hidratacijskih produktov) in povezane trdne faze (delež med seboj povezanih hidratacijskih produktov) v razvoju strukture hidratizirajočih cementnih past. Kot taka omogoča identifikacijo nekaterih pomembnih fenomenov mehanizma delovanja superplastifikatorjev in hiperplastifikatorjev v materialih s cementnim vezivom, nedestruktivna narava metode pa omogoča njeno implementacijo in uporabo na dejanskih gradbenih konstrukcijah neposredno na terenu.

6 • ZAHVALA

Raziskavo financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije v okviru podoktorskega projekta iz gospodarstva Z2-4069. Za podporo se iskreno zahvaljujem.

7 • LITERATURA

- Bokan Bosiljkov, V., Kodelja, M., Mrzlikar, M., Vuk, T., Vpliv različnih superplastifikatorjev na lastnosti lahkogradljivih betonov, Konferenca Beton 21. stoletja, Zbornik referatov, ZBS, str. 40–47, Lipica, 2010.
- Borget, P., Galmiche, L., Le Meins, J. F., Lafuma, F., Microstructural characterization and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, letnik 260, 1–3, str. 173–182.
- Černilogar, L., Dodatki za beton: plastifikatorji, superplastifikatorji, hiperplastifikatorji. Gradbenik, letnik 2010, 12, str. 100–103, 2010.
- De Belie, N., Grosse, C. U., Kurz, J., Reinhardt, H.W., Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behaviour, Cement and Concrete Research, letnik 35, 11, str. 2087–2094, 2005.
- Grosse, C. U., Reinhardt, H. W., New developments in quality control of concrete using ultrasound, International Symposium on Non-Destructive testing in Civil Engineering, Berlin, september, 2003.
- Keating, J., Hannant, D. J., Correlation between cube strength, ultrasonic pulse velocity and volume change for oil well cement slurries, Cement and concrete Research 19, 5: 715-726, 1998.
- Koenders, E. A. B., Simulation of volume changes in hardening cement-based materials, doktorska disertacija, Delft University of Technology, Delft, 1997.

- Rapoport, J. R., Popovics, J. S., Subramaniam, K. V., Shah, S. P., Using ultrasound to monitor stiffening process of concrete with admixtures, *ACI Materials Journal*, letnik 97, 6, str. 675–683, 2000.
- Reinhardt, H. W., Grosse, C. U., Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete, *Construction and Building Materials*, letnik 18, 3, str. 145–154, 2004.
- Robeyst, N., Grosse, C. U., De Belie, N. D., Measuring the change in ultrasonic p-wave energy transmitted in fresh mortar with additives to monitor the setting, *Cement and Concrete Research*, letnik 39, 10, str. 868–875, 2009.
- Robeyst, N., Grosse, C. U., De Belie, N. D., Relating ultrasonic measurements on fresh concrete with mineral additions to the microstructure development simulated by CEMHYD3D, *Cement and Concrete Composites*, letnik 33, 6, str. 680–693, 2011.
- Robeyst, N., Gruyaert, E., Grosse, C. U., De Belie, N., Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity, *Cement and Concrete Research*, letnik 38, 10, str. 1169–1176, 2008.
- Sayer, C. M., Dahlin, A., Propagation of ultrasound through hydrating cement pastes at early times. *Advance Cement Based Materials* letnik 1, 1, str. 12–21, 1993.
- Schindler, A. K., Dossey, T., McCullough, B. F., Temperature control during construction to improve the long term performance of portland cement concrete pavements, Texas Department of Transportation, Research project No. 0-1700-2, Austin, The University of Texas at Austin, 2002.
- SIST EN 934-2:2009, Kemijski dodatki za beton, malto in injekcijsko maso, 2. del: Kemijski dodatki za beton – Definicije, zahteve, skladnost, označevanje in obeleževanje.
- Trtnik, G., Uporaba ultrazvočne metode za oceno vezanja materialov s cementnim vezivom, *Gradbeni Vestnik*, letnik 2009, št. 7, str. 180–187, 2009a.
- Trtnik, G., Uporaba ultrazvočne metode za analizo vezanja in strjevanja betona, *Doktorska disertacija*, Ljubljana, 2009c.
- Trtnik, G., Turk, G., Kavčič, F., Bokan Bosiljkov, V., Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste, *Cement and Concrete Research*, letnik 38, 11, str. 1336–1342, 2008.
- Trtnik, G., Valič, M. I., Kavčič, F., Turk, G. Comparisson between two ultrasonic methods in their ability to monitor the setting process of cement pastes, *Cement and Concrete Research*, letnik 39, 10, str. 876–882, 2009b.
- Turk, G., *Verjetnostni račun in statistika*, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Ljubljana, 2011.
- Van Breugel, K, *Simulation of hydration and formation of structure of hardening cement-based materials*, doktorska disertacija, Tehnična univerza Delft, Delft, 1991.
- Voigt, T., Grosse, C. U., Sun, Z., Shah, S. P., Reinhardt, H. W., Comparison of ultrasonic wave transmission and reflection measurements with P- and S-waves on early age mortar and concrete, *Materials and Structures*, letnik 38, str. 729–738, 2005.
- Wallevik, O. H., *Introduction to Rheology of Fresh Concrete*, ICI Rheocenter, Reykjavik, Iceland, avgust 2009.
- Yamada, K., Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers, *Cement and Concrete Research*, letnik 41, 7, str. 793–798, 2011.
- Ye, G., *Experimental study and numerical simulation of the development of the microstructure and permeability of cementitious materials*, doktorska disertacija, Delft University of Technology, Delft, 2003.
- Zevnik, L., Uporaba izotermne kalorimetrije za določitev poteka hidratacije cementa, *Konferenca Beton 21. stoletja*, Zbornik referatov, ZBS, str. 2–39, Lipica, 2010.
- Zhu, J., Kee, S. H., Han, D., Tsai, Y. T., Effect of air voids on ultrasonic wave propagation in early age cement pastes, *Cement and Concrete Research*, letnik 41, 8, str. 872–881, 2011.