

Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet

Nenad Bijelić

**PRAĆENJE TRANSFORMACIJE CEMENTNIH KOMPOZITA IZ
PSEUDO-VISKOZNOG U KRUTO STANJE ELASTIČNIM VALOVIMA**

Zagreb, 2009.

Ovaj rad izrađen je u laboratoriju Zavoda za materijale Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Dunje Mikulić, dipl. ing. fizike, i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2008./2009.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. CEMENTNI KOMPOZIT	2
2.1 KEMIJSKI I MINERALNI SASTAV	2
2.1.1 <i>Glavni sastojci portland-cementa</i>	3
2.1.2 <i>Svojstva minerala cementa</i>	5
2.2 VRSTE CEMENTA	6
2.3 HIDRATACIJA CEMENTA.....	7
2.3.1 <i>Hidratacija portland-cementa</i>	8
2.3.2 <i>Faktori koji utječu na hidrataciju</i>	11
2.4 NAČINI MJERENJA HIDRATACIJE CEMENTA.....	13
2.4.1 <i>Metoda zrelosti</i>	13
2.4.2 <i>Metoda stupnja hidratacije</i>	15
2.4.3 <i>Primjena ultrazvučnih metoda</i>	16
2.4.4 <i>Numerički modeli</i>	16
2.5 SVOJSTVA OČVRSLE PORTLAND-CEMENTNE PASTE.....	17
3. NERAZORNE METODE ISPITIVANJA	18
3.1 ULTRAZVUČNE METODE	20
3.1.1 <i>Transmisijske metode</i>	23
3.1.2 <i>Refleksijske metode</i>	24
3.2 AKUSTIČNA EMISIJA	25
3.2.1 <i>Vrste akustične emisije</i>	26
3.2.2 <i>Usporedba akustične emisije s ostalim nerazornim metodama</i>	27
3.2.3 <i>Terminologija u području akustične emisije</i>	28
3.2.4 <i>Parametri akustične emisije</i>	29
3.2.5 <i>Izvori akustične emisije</i>	30
3.2.6 <i>Signal akustične emisije</i>	31
3.2.7 <i>Mjerna oprema</i>	34
4. HIPOTEZA	36
5. PROJEKTIRANJE EKSPERIMENTA	37
5.1 MJERNI SUSTAV	38
5.1.1 <i>Razvoj pouzdanog mjernog uređaja</i>	38
5.2 ISPITIVANI MATERIJAL	41

6. METODE ISPITIVANJA	43
6.1 VICATOV POSTUPAK.....	43
6.1.1 Standardna konzistencija	43
6.1.1.1 <i>Određivanje cementne paste standardne konzistencije</i> <i>Vicatovim aparatom</i>	44
6.1.1.2 <i>Oprema za ispitivanje</i>	44
6.1.1.3 <i>Priprema uzorka</i>	45
6.1.1.4 <i>Postupak ispitivanja</i>	45
6.1.1.5 <i>Obrada rezultata</i>	46
6.1.2 Vrijeme vezivanja	47
6.1.2.1 <i>Određivanje početka i kraja vezivanja Vicatovim aparatom</i> .	47
6.1.2.2 <i>Oprema za ispitivanje</i>	47
6.1.2.3 <i>Priprema uzorka</i>	48
6.1.2.4 <i>Postupak ispitivanja</i>	48
6.1.2.5 <i>Obrada rezultata</i>	49
6.2 ISPITIVANJE BRZINE ZVUKA	52
6.2.1 <i>Ispitivanje brzine zvuka u cementnoj pasti ultrazvučnom</i> <i>metodom</i>	52
6.2.2 <i>Oprema za ispitivanje</i>	52
6.2.3 <i>Priprema uzorka</i>	54
6.2.4 <i>Postupak ispitivanja</i>	56
6.2.5 <i>Obrada rezultata</i>	56
6.3 AKUSTIČNA EMISIJA	62
6.3.1 <i>Ispitivanje cementne paste akustičnom emisijom</i>	62
6.3.2 <i>Oprema za ispitivanje</i>	62
6.3.3 <i>Priprema uzorka</i>	64
6.3.4 <i>Postupak ispitivanja</i>	64
6.3.5 <i>Obrada rezultata</i>	65
7. RASPRAVA REZULTATA	71
8. ZAKLJUČAK	75
LITERATURA	76
SAŽETAK	81
SUMMARY	81

1. UVOD

Cementni kompoziti čine vrlo važan segment suvremenog građevinarstva. Armirani i prednapeti beton su najzastupljeniji građevni materijali, naročito ukoliko se uzmu u obzir i spregnute konstrukcije čelik-beton. Uz to, beton je jedan od kemijski i fizikalno najkompleksnijih materijala. Iz navedenoga slijedi da je, posebice s aspekta pouzdanosti konstrukcija, poznavanje svojstava cementnih kompozita od iznimne važnosti.

Inženjerska svojstva cementnih kompozita su makroskopski odraz iznimno složene mikrostrukture. Razvoj mikrostrukture odvija se napredovanjem procesa hidratacije, odnosno složenim procesom prelaska cementnog kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje, pri čemu utjecaj na konačna svojstva kompozita ima stanje materijala u ranoj fazi hidratacije. Veza mikrostrukture i makroskopskih svojstava predstavlja težak i kompleksan problem [1, 2, 3]. Obično se pretpostavlja da je beton jednostavan materijal i da nema potrebe za razumijevanjem njegove mikrostrukture.

Veliki potencijal za ispitivanje cementnih kompozita imaju nerazorne metode ispitivanja, posebno ultrazvučna metoda i akustična emisija [4, 5, 6]. U zadnjih deset godina ostvaren je znatan napredak na području akustične emisije, posebice u vidu mjernih sustava i analize podataka [7]. Međutim, usprkos sve intenzivnijoj primjeni akustične emisije za ispitivanje konstrukcija, njena primjena za ispitivanje betonskih konstrukcija je još uvijek nedovoljno razvijena. Tome u prilog ide mali broj radova objavljen na tome području, te nepostojanje normi i standarda za ispitivanje betonskih konstrukcija akustičnom emisijom.

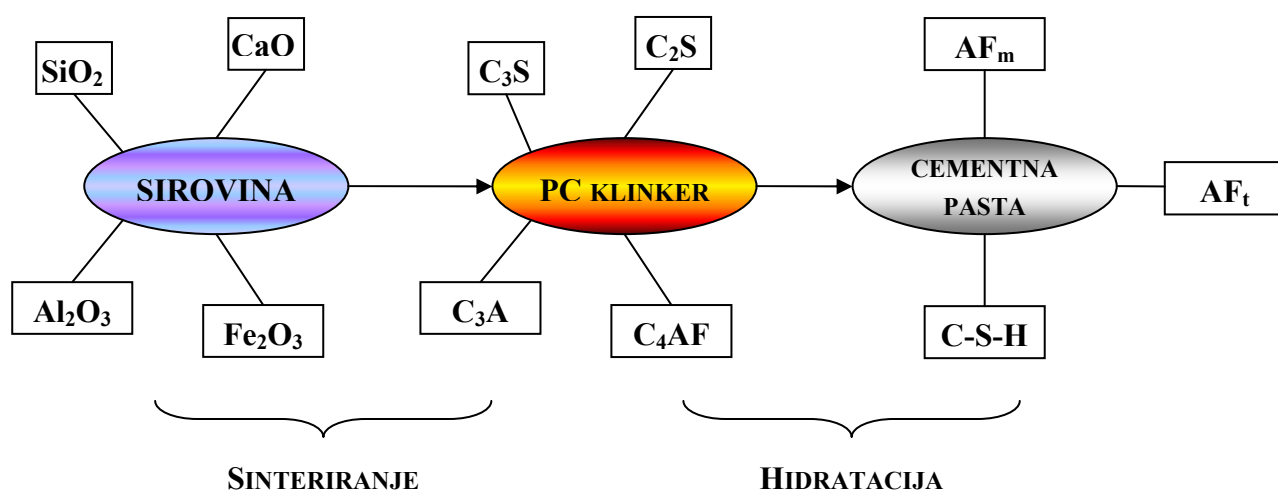
Cilj ovog rada je primijeniti nerazorne metode, prvenstveno ultrazvučnu metodu i akustičnu emisiju, za procjenu svojstava cementnih kompozita. Izvršeno je kontinuirano praćenje transformacije uzoraka cementne paste pomoću ultrazvuka i akustične emisije do starosti uzorka od 48 sati. Istraživan je utjecaj vodocementnog omjera na razvoj svojstava cementnih kompozita, te je izvršena i usporedba sa standardiziranim metodama ispitivanja.

2. CEMENTNI KOMPOZIT

Cementni kompozit je svaki materijal za čiju je pripremu, osim cementa, upotrijebljena još jedna ili više komponenata. Cementna pasta je osnovni cementni kompozit, koji postaje sve složeniji uvođenjem drugih sastojaka [8]. Pod pojmom cementa uobičajeno se podrazumijeva vezivna komponenta u nekom kompozitnom materijalu, pritom se najčešće misli na beton ili mort. Definicija cementa prema [9] glasi: "Cement je hidrauličko vezivo, to znači fino mljeveni anorganski materijal koji, pomiješan s vodom, daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava, te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena također ispod vode." Navedena definicija pod isti pojam svrstava više vrsta cementa. Danas se najčešće upotrebljava portland-cement.

2.1 KEMIJSKI I MINERALNI SASTAV

Proizvodnja portland-cementa je složen tehnološki proces u kojem se iz osnovnog materijala dobiva portland-cementni klinker, te potom cementno vezivo (slika 2-1). U tom procesu dolazi do višestruke izmjene sastava i svojstava, prvo osnovne sirovine, potom portland-cementnog klinkera, te zatim i cementne paste u eksploataciji.



Slika 2-1. Shematski prikaz proizvodnje portland-cementa

2.1.1 Glavni sastojci portland-cementa

Kao sirovine za proizvodnju cementa koriste se prirodni minerali, ali i industrijski produkti. One moraju sadržavati glavne kemijske sastojke cementa – kalcijev oksid, silicijev dioksid, aluminij oksid, te željezni oksid. Najčešće se kao osnovne sirovine koriste vapnenac i glina ili vapnenac i lapor [8]. Toplinskom obradom pripremljene (mokri/suhi postupak) sirovinske smjese u rotacijskim pećima, pri temperaturama od 1400 - 1450 °C, nastaje cementni klinker. Klinker se zatim, uz dodatak gipsa (sprečavanje trenutnog vezanja, formiranje etringita u ranoj fazi [10]), melje i istovremeno homogenizira u sitnu prašinu, portland-cement.

Kemijski sastav portland-cementa najčešće se opisuje udjelom oksida, koji se dobiva uobičajenim kemijskim analizama. Udio oksida u portland-cementnom klinkeru obično se kreće u granicama danim tablicom 2-1. U istoj tablici dan je i kemijski sastav za cement Dalmacijacement CEM I 42,5 R na kojem je provedeno istraživanje prikazano u ovome radu.

Tablica 2-1. Kemijski sastav portland-cementnog klinkera [8]

SASTOJAK (racionalna kemija)	KRATICA (kemija cementa)	POSTOTAK MASE [%]	Dalmacijacement CEM I 42,5 R [mas. %]
CaO	C	58-67	63,41
SiO₂	S	16-26	19,91
Al₂O₃	A	4-8	5,01
Fe₂O₃	F	2-5	2,90
MgO	M	1-5	2,14
Na₂O+K₂O	N+K	0-1	0,26+1,03
SO₃	\bar{S}	0,1-2,5	3,23
Mn₂O₃		0-3	
P₂O₅		0-1,5	
TiO₂		0-0,5	
Gubitak žarenjem		0-0,5	

Mineraloški sastav klinkera uobičajeno se određuje iz kemijskog sastava indirektnim metodama. Mineraloški sastav cementa Dalmacijacement CEM I 42,5 R, određen koristeći Bogueove formule [8], prikazan je u tablici 5-1. Mineralni sastav moguće je odrediti i direktnim metodama (rendgenska analiza klinkera), pri čemu je potrebna komplicirana i skupa oprema. U običnom ili normalnom portland-cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze (sastojci, konstituenti): alit, belit, aluminatna i feritna faza. Tipičan mineraloški sastav portland-cementa prikazan je u tablici 2-2. Navedene faze su glavni nosioci svojstava cementa.

Tablica 2-2. Mineraloški sastav portland-cementa

NAZIV	KEMIJSKA FORMULA	OZNAKA
Trikalcij silikat	3CaO SiO_2	C_3S
Dikalcij silikat	2CaO SiO_2	C_2S
Trikalcij aluminat	$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Tetrakalcij aluminat ferit	$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$

Alit (trikalcij silikat s "onečišćenjima") glavni je mineral portland-cementnog klinkera. Njegov udio najčešće prelazi 50% mase svih minerala, te je za većinu svojstava portland-cementnog kompozita najbitniji sastojak. Čvrstoća cementa najviše ovisi o alitu.

Belit je uglavnom β -modifikacija C_2S -a [8]. Uz alit je najzastupljeniji i najvažniji u pogledu čvrstoće i topline hidratacije.

Trikalcija aluminat znatno utječe na vezivanje cementa, doprinosi razvoju rane čvrstoće, te utječe na reološka svojstva cementa. Između minerala prisutnih u portland-cementu, trikalcij aluminat je najaktivniji u dodiru s vodom.

Alumoferitna faza je, među glavnim konstituentima portland-cementnog klinkera, najmanje istraživana. Spoj C_4AF nema značajnijeg utjecaja na svojstva cementa [10].

2.1.2 Svojstva minerala cementa

- **Čvrstoća**

Pojedini minerali u reakciji s vodom razvijaju različite čvrstoće.

- **Topline hidratacije**

Reakcije kalcijevih silikata i aluminata s vodom su egzotermne tj. za vrijeme hidratacije razvija se toplina. To je svojstvo nepovoljno kod izrade velikih betonskih blokova gdje temperatura u unutrašnjosti bloka raste, a na površini bloka pada jer se toplina predaje okolini. Takvo stanje dovodi do nastajanja pukotina u betonu. Obzirom da pojedini minerali hidratacijom razvijaju različite količine topline, rješenje tog problema može biti u podešavanju mineralnog sastava cementa. Topline hidratacije pojedinih minerala cementnog klinkera prikazane su u tablici 2-3.

Tablica 2-3. *Toplina hidratacije minerala cementnog klinkera [10]*

	C₃S	C₃A	C₂S	C₄AF
TOPLINA HIDRATACIJE [J/g]	500	866	260	420

- **Otpornost na kemijsku koroziju**

Dva su glavna tipa kemijske korozije betona odnosno očvrslje cementne paste:

- a) sulfatna; kod koje C₃A preko svojih produkata hidratacije sa sulfatima iz okoline daje etringit i razara očvrslje beton. Dakle smanjenjem C₃A može se smanjiti mogućnost sulfatne korozije.
- b) izluživanje ili kiselinsko otapanje Ca(OH)₂ iz hidratizirane cementne paste; kako najveći dio Ca(OH)₂ nastaje hidratacijom C₃S, može se smanjenjem njegovog dijela pozitivno djelovati na tip korozije.

2.2 VRSTE CEMENTA

Vrste cementa razlikuju se prema mogućim namjenama, ovisno o njihovim specifičnim svojstvima. Danas se najčešće upotrebljava portland-cement, a uz njega se koristi i bijeli cement, aluminatni cement, metalurški cement, pucolanski cement, magnezij-oksikloridni cement (Sorel cement), te još neke vrste.

Prilog C Tehničkog propisa za betonske konstrukcije, odnosno Tehnički propis za cement za betonske konstrukcije obuhvaća sedam vrsta cemenata prikazanih u tablici 2-4, čiji su zahtjevi kvalitete definirani u normama – specifikacijama.

Tablica 2-4. Vrste cementa [11]

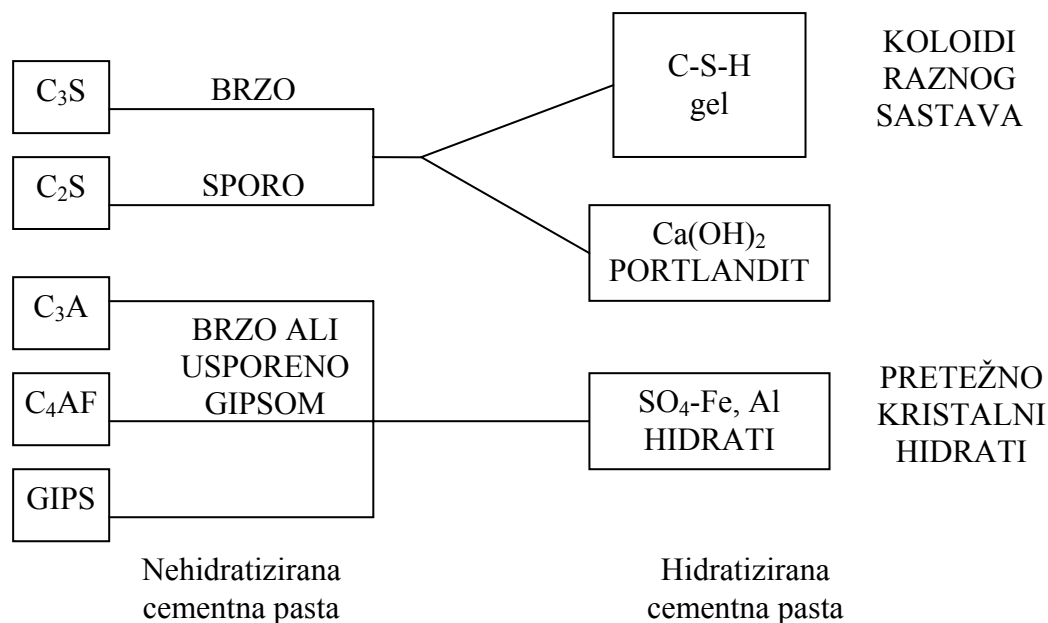
Vrsta cementa	Norma - sastav, specifikacije i kriteriji sukladnosti
Cement opće namjene (CEM)	HRN EN 197-1
Metalurški cement niske rane čvrstoće (-L)	HRN EN 197-4
Cement opće namjene niske topline hidratacije (LH)	HRN EN 197-1
Posebni cement vrlo niske topline hidratacije (VLH)	HRN EN 14216
Bijeli cement	HRN EN 197-1; TPBK-Prilog C
Sulfatnootporni cement (SR)	HRN EN 197-1; TPBK-Prilog C
Aluminatni cement (CAC)	HRN B.C1.015; TPBK-Prilog C

Cementi se sastoje od različitih materijala i statistički su homogenog sastava, što proizlazi iz postupaka za osiguranje kvalitete proizvodnje i procesa postupanja s materijalom kako je definirano odgovarajućim normama.

2.3 HIDRATACIJA CEMENTA

U literaturi postoje različite definicije hidratacije cementa. Prema [12] u kemiji cementa termin hidratacija znači sveukupne promijene koje nastaju kada se anhidritni cement ili jedan od njegovih minerala pomiješa s vodom. Prema [8] hidratacija portland-cementa slijed je kemijskih reakcija između minerala portland-cementnog klinkera, kalcijeva sulfata i vode, a koje se u odvijanju međusobno preklapaju i čije su brzine različite.

Reakcije pomoću kojih cement postaje vezivno sredstvo događaju se nakon što se zamješaju cement i voda. Time započinje proces hidratacije tj. molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica cementa. Tim procesom silikati i aluminati formiraju produkte hidratacije ili hidrate, a zamješana plastična cementna pasta prelazi postepeno u očvrslu, hidratiziranu cementnu pastu odnosno cementni kamen. U kemijskome smislu hidratacija portland-cementa kompleksan je proces otapanja i taloženja u kojem se, za razliku od reakcija za pojedine minerale (C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF) cementnog klinkera, različite hidratacijske reakcije odvijaju simultano, pri tome utječući jedna na drugu. Proces hidratacije cementa shematski je prikazan na slici 2-2.

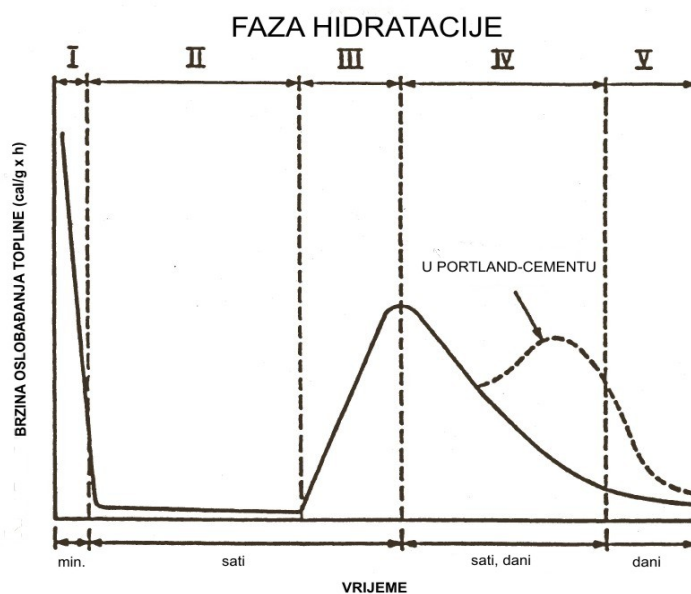


Slika 2-2. Shematski prikaz hidratacije cementa

2.3.1 Hidratacija portland-cementa

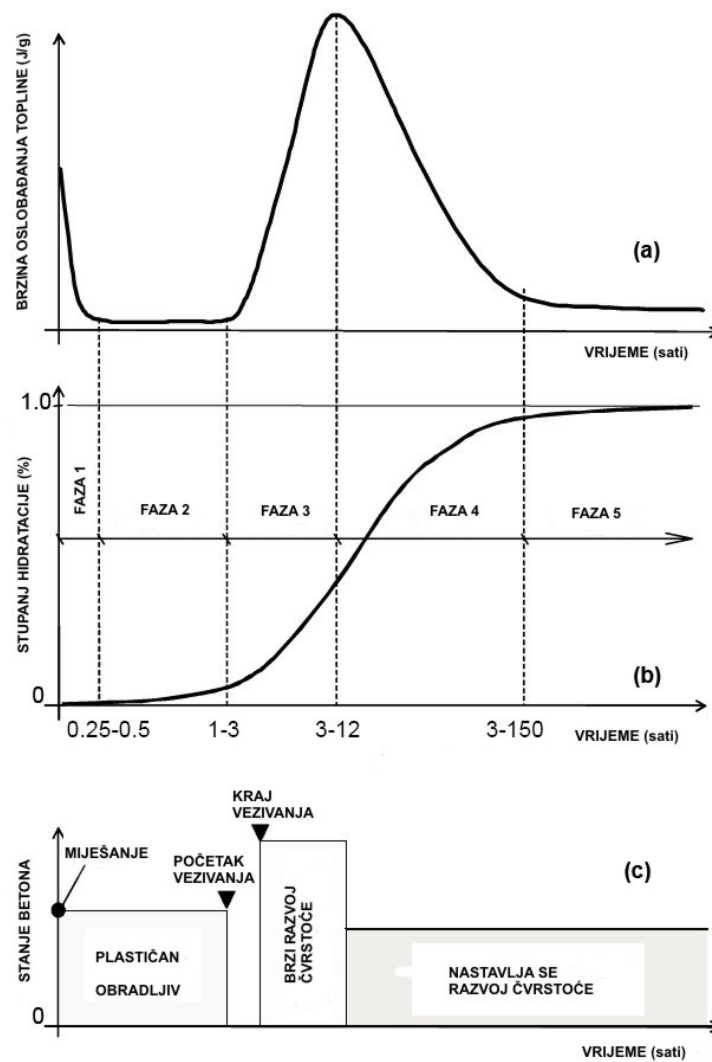
Započinjanjem procesa hidratacije mješavina anhidritnog portland-cementa i vode počinje se ugušćivati do konačna skrućivanja, tj. mijenjati se iz tekućeg sustava u viskozno-elastičnu čvrstu strukturu, koja je sposobna izdržati opterećenje pritiskom bez znatnih deformacija. Ugušćavanje je praćeno smanjenjem poroznosti. Očvršćavanje vodi razvoju konačnih mehaničkih svojstava. Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnoga prostora za formiranje hidratacijskih produkata, a to uvjetuje zaustavljanje reakcija.

Napredovanje hidratacije cementa odražava se na razvoj kemijskih, fizikalnih, mehaničkih i električnih svojstava cementne paste ili betona, što čini osnovu za eksperimentalno praćenje hidratacije – mjerenje promjena kemijskog sastava, entalpije, brzine prolaska ultrazvuka, promjene volumena, te promjene u konzistenciji i čvrstoći cementne paste. Pojednostavljen, ali uobičajen način praćenja napredovanja reakcija hidratacije portland-cementa je pomoću krivulja razvijanja topline.



Slika 2-3. Krivulja topline razvijene hidratacijom za C_3S i portland-cement dobivene kondukcijskom kalorimetrijom [13]

Neovisno o tome promatra li se hidratacija cementne paste, hidratacija cementa u mortu ili hidratacija u betonu, ciklus oslobađanja topline moguće je podijeliti u više faza. Slika 2-3 prikazuje faze u procesu hidratacije C_3S i portland-cementa, a slikom 2-4 prikazane su faze procesa hidratacije portland-cementa u betonu. Na slici 2-4 prikazan je i razvoj stupnja hidratacije, te promjene svojstava betona u ovisnosti o fazi hidratacije.



Slika 2-4. Faze hidratacije [14]

Faza 1: *Period brzog oslobađanja topline*

Ova faza započinje odmah nakon što je voda dodana cementu. Početna visoka vrijednost topline hidratacije uzrokovana je reakcijom C_3A i gipsa kojom nastaje etringit. Za vrijeme ove faze alkalnost cementne paste se naglo povećava na pH veći od 12. Formiranje etringita usporava hidrataciju C_3A te brzina reakcije naglo pada i nastupa indukcijski period. Ova faza uglavnom traje od 15 do 30 minuta. Budući da ova faza nastaje u betonari ili u mikseru, pri čemu je beton u plastičnom stanju, jedini utjecaj ove faze je na temperaturu svježeg betona.

Faza 2: *Indukcijski period*

U ovoj fazi nastupa period u kojem gotovo nema reakcija. Na slici se to vidi kao kontinuirani stupanj hidratacije. Ovo je faza u kojoj je moguća ugradnja i rukovanje portland-cementom, odnosno betonom. Prije početka vezanja može doći do izdvajanja vode. Na sobnoj temperaturi ova faza traje između 1 i 3 sata. Početak vezanja uglavnom nastaje na kraju ove faze i cementna pasta postaje zamjetno kruća. Kada koncentracija kalcijevih i hidroksidnih iona dosegne kritičnu vrijednost reakcije C_3S i C_3A nastavljaju se ubrzanim tijekom te nastupa faza akceleracije.

Faza 3: *Period akceleracije*

U ovoj fazi postiže se maksimalna brzina oslobađanja topline hidratacije. Ova faza može trajati od 3 do 12 sati zavisno od kemijskog sastava cementa i temperature njegovanja. Za vrijeme ove faze cementna pasta je podložna jakom puzanju ukoliko je izložena opterećenju. Ova faza se ubrzava prisutnošću alkalija i povećanjem finoće mliva cementa.

Faza 4: *Period usporavanja*

U ovoj fazi reakcije se usporavaju i većina reakcija hidratacije će se izvršiti. Budući da je brzina reakcija vrlo mala, malo je i oslobađanje topline. Ova faza može trajati od 4 do 150 sati.

Faza 5: Period difuzije

U ovoj fazi hidratacije cementa završavaju sve reakcije, a beton dostiže konačnu čvrstoću [15].

2.3.2 Faktori koji utječu na hidrataciju

Brzina hidratacije značajno varira tijekom hidratacije. Ovo je jasno uočljivo u adijabatskom procesu gdje i razvijena temperatura značajno utječe na brzinu hidratacije. Drugi razlog zašto brzina reakcije varira tijekom hidratacije su drugačiji tipovi reakcija koje se odvijaju. Tri najčešće spominjane reakcije su:

- a) Interakcija na granici faza
- b) Nukleacija i rast produkata hidratacije
- c) Difuzija kroz sloj produkata hidratacije formiran oko čestice koja hidratizira

Tijekom hidratacije mijenja se odnos tipova reakcija. Interakcija na granici faza dominantna je u periodu rane hidratacije dok difuzijska reakcija nastupa u kasnom periodu hidratacije. Način na koji različiti tipovi reakcija reagiraju na promjene temperature je različit. Također, različite komponente klinkera različito reagiraju na temperaturne promjene. Efekt temperature na brzinu reakcije kakav se uočava na makrorazini je u stvari sumarni rezultat temperaturnih utjecaja na različite komponente klinkera i različite tipove reakcija. Ovo makro opažanje je interesantno za inženjersku praksu [16].

Parametri koji utječu na brzinu hidratacije, odnosno određuju oblik krivulje hidratacije su:

- vrsta cementa
- vodocementni omjer
- temperatura pri kojoj se odvija reakcija
- prisutnost mineralnih i kemijskih dodataka

- **Vrsta cementa**

Cement na proces hidratacije utječe svojim kemijskim sastavom i finoćom mliva. Utjecaj kemijskog sastava slijedi iz različitih brzina hidratacije pojedinih minerala, te njihovog individualnog doprinosa ukupnoj toplini hidratacije cementa (tablica 2-3).

Što je cement finije mljeven to je veća površina izložena reakcijama s vodom. Zbog toga će cement veće finoće mliva brže oslobađati toplinu. Finije mljeveni cementi brže hidratiziraju što dovodi do bržeg početnog oslobađanja topline. Međutim, ukupna toplina hidratacije nije ovisna o finoći mliva [17].

- **Vodocementni omjer**

Vodocementni omjer predstavlja odnos mase vode i mase cementa u mješavini. Prihvaćeno je da se stupanj hidratacije povezuje s vodocementnim omjerom mješavine [18, 19]. Mjerenjem količine kemijski vezane vode Byfors je 1980. objavio da vodocementni omjer ne utječe na brzinu hidratacije mladog betona [14]. Ipak, u kasnijem periodu, smanjuje se brzina hidratacije kako se vodocementni omjer smanjuje.

- **Temperatura odvijanja reakcije**

Brzina većine kemijskih reakcija se ubrzava s povećanjem temperature na kojoj se reakcija odvija. Utjecaj temperature na brzinu hidratacije je vrlo kompliciran. Uzrok tome leži u poli-mineralnom sastavu cementa, činjenici da se različiti mehanizmi reakcija odvijaju istovremeno te utjecaju temperature na morfologiju i strukturu produkata reakcije [3].

- **Mineralni i kemijski dodaci**

Mineralnim (leteći pepeo, zgura) i kemijskim (ubrzivači, plastifikatori, usporivači, superplastifikatori) dodacima može se utjecati na hidrataciju cementa [15, 20, 21].

2.4 NAČINI MJERENJA HIDRATACIJE CEMENTA

Budući da mikrostruktura cementa, odnosno betona koji hidratizira ima veliki utjecaj na inženjerska svojstva, potrebno je istraživanje veze inženjerskih svojstava betona koji očvršćava i njegove mikrostrukture. Iako je došlo do značajnog napretka u istraživanjima odnosa mikrostrukture i svojstava očvrnutog cementnog kompozita, još uvijek se usvajaju indirektno metode za povezivanje svojstava i mikrostrukture.

Metode praćenja, ispitivanja i procjene hidratacije cementa su:

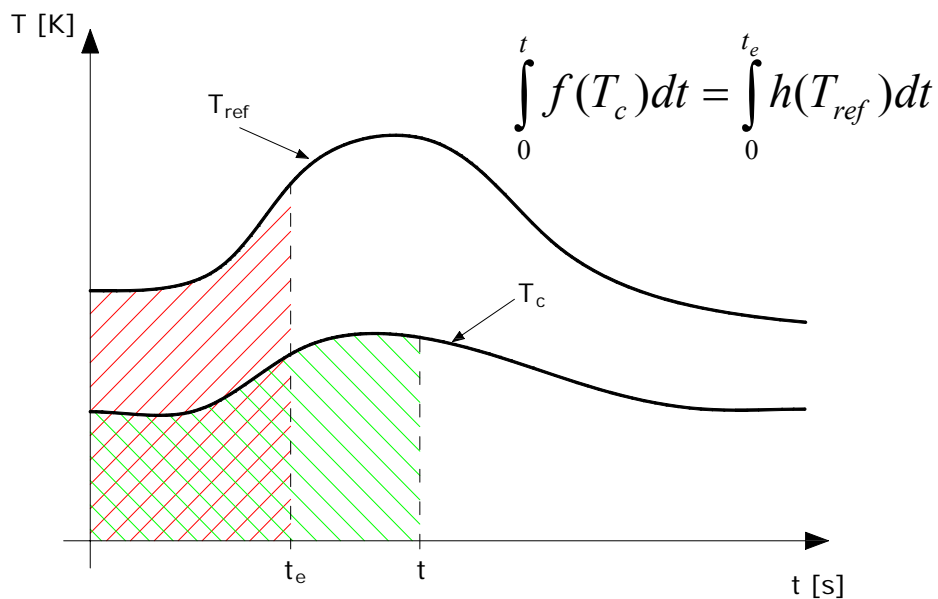
- metoda zrelosti
 - metoda stupnja hidratacije
 - ultrazvučne metode
 - numerički modeli
- } kvantifikacija evolucije svojstava cementnog kompozita u ranoj fazi hidratacije [16]

2.4.1 Metoda zrelosti

Koncept zrelosti se koristi kao pouzdan alat za predviđanje svojstava cementnih kompozita, pri čemu se uzima u obzir zajednički utjecaj temperature i starosti uzorka. Budući je čvrstoća osnovno svojstvo materijala, metoda zrelosti se najčešće koristi za predviđanje razvoja čvrstoće.

Metoda zrelosti se temelji na mjerenju temperature u uzorku za vrijeme njegovanja, uz uvjet da je pri tome prisutna dovoljna količina vode za hidrataciju cementa. Indeks zrelosti se izračunava iz izmjerene temperature. Za svaku mješavinu je potrebno unaprijed utvrditi vezu između čvrstoće (ili nekog drugog svojstva) i indeksa zrelosti. Koncept metode zrelosti prikazan je na slici 2-5.

Postoje različite funkcije zrelosti [22], međutim najkorištenija je Freiesleben-Hansen Pedersenova (FHP) funkcija zrelosti [23]. FHP funkcija zrelosti je dobivena empirijski, a zasnovana je na Arrheniusovoj jednadžbi koja opisuje utjecaj temperature na brzinu kemijske reakcije.



Slika 2-5. Koncept metode zrelosti

Ekvivalentna starost se prema FHP funkciji zrelosti računa kao:

$$t_e(T_{ref}) = \sum_0^t \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_c} \right) \right] \Delta t \quad (1)$$

gdje je $t_e(T_{ref})$ [K] ekvivalentna starost pri referentnoj temperaturi; Δt je stvarni vremenski interval; T_c [K] je prosječna apsolutna temperatura uzorka u vremenskom intervalu Δt ; T_{ref} [K] je apsolutna referentna temperatura; E_a [J/mol] je energija aktivacije; R [J/mol K] je univerzalna plinska konstanta. Jedina nepoznanica u jednadžbi (1) je energija aktivacije E_a ; temperatura u uzorku dobiva se ispitivanjem, a referentna temperatura se ili uzima kao konstantna vrijednost ili se određuje ispitivanjem.

Energija aktivacije cementa ovisi o vrsti cementa i o prisutnosti mineralnih i kemijskih dodataka [24]. Energija aktivacije također ovisi o vodocementnom omjeru, ali ne značajno [24, 25]. U eksperimentalnom radu je za energiju aktivacije korištena preporuka prema [26]:

$$E_a = 22,100 \cdot p(C_3A)^{0,30} \cdot p(C_4AF)^{0,25} \cdot Blaine^{0,35} \quad (2)$$

gdje je $p(C_3A)$ [%] maseni udio C_3A u ukupnome cementu; $p(C_4AF)$ [%] maseni udio C_4AF u ukupnome cementu; Blaine [m^2/kg] je vrijednost specifične površine cementa. Pomoću mineraloškog sastava za cement Dalmacijacement CEM I 42,5 R (tablica 5-1) izračunata je vrijednost energije aktivacije $E_a=44580$ J/mol. Izračunata energija aktivacije, te FHP funkcija zrelosti korištene su pri interpretaciji rezultata dobivenih provedenim ispitivanjem (poglavlje 6).

2.4.2 Metoda stupnja hidratacije

Stupanj hidratacije α je pokazatelj stupnja do kojeg je napredovala reakcija materijala na bazi cementa i vode. Stupanj hidratacije definira se kao omjer količine hidratiziranog cementa i početne mase cementa koja je ušla u reakciju:

$$\alpha(t) = \frac{\text{količina cementa izreagirala do vremena } t}{\text{ukupna količina cementa u trenutku } t = 0}$$

Kompletna hidratacija se definira kao stadij u kojem je sav cement izreagirao s vodom.

U ovoj metodi razvoj svojstava materijala je opisan kao funkcija stupnja hidratacije. Stupanj hidratacije se smatra jedinstvenim parametrom (za određenu mješavinu i temperaturnu povijest) pomoću kojeg se mikrostruktura povezuje sa svojstvom materijala. Nakon što se ova veza eksperimentalno utvrdi, potrebno je odrediti stupanj hidratacije u konstrukciji. Korekcije zbog utjecaja temperature na vezu stupnja hidratacije i pojedinog svojstva moraju

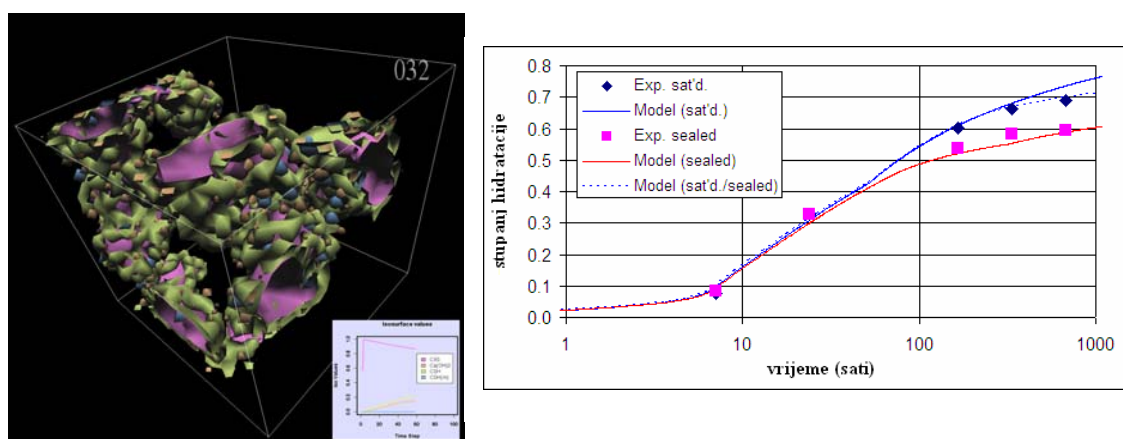
se dodatno razmatrati. Utjecaj temperature može se i u ovoj metodi uzeti u obzir preko aktivacijske energije [2, 16].

2.4.3 Primjena ultrazvučnih metoda

Od polovice prošlog stoljeća istražuju se mogućnosti korištenja ultrazvuka za karakterizaciju hidratacije cementnih kompozita [27]. Širenje valova kroz cementnu pastu, mort ili beton direktno je povezano s elastičnim svojstvima materijala. Primjena ultrazvučnih metoda omogućava kontinuirano praćenje hidratacije, vezivanja i očvršćivanja. Ultrazvučne metode opširnije su opisane u poglavlju 3.

2.4.4 Numerički modeli

Razumijevanje veze između mikrostrukture i svojstava materijala zasnovanih na cementu je potrebno zbog stvaranja materijala s poboljšanim svojstvima. U posljednjih dvadeset godina razvijaju se numerički modeli za prikazivanje mikrostrukture cementne paste (slika 2-6), te računalni programi za simulaciju reakcija hidratacije cementa [3, 28, 29, 30].



Slika 2-6. Trodimenzionalni model mikrostrukture cementne paste i simulacija hidratacije

2.5 SVOJSTVA OČVRSLE PORTLAND-CEMENTNE PASTE

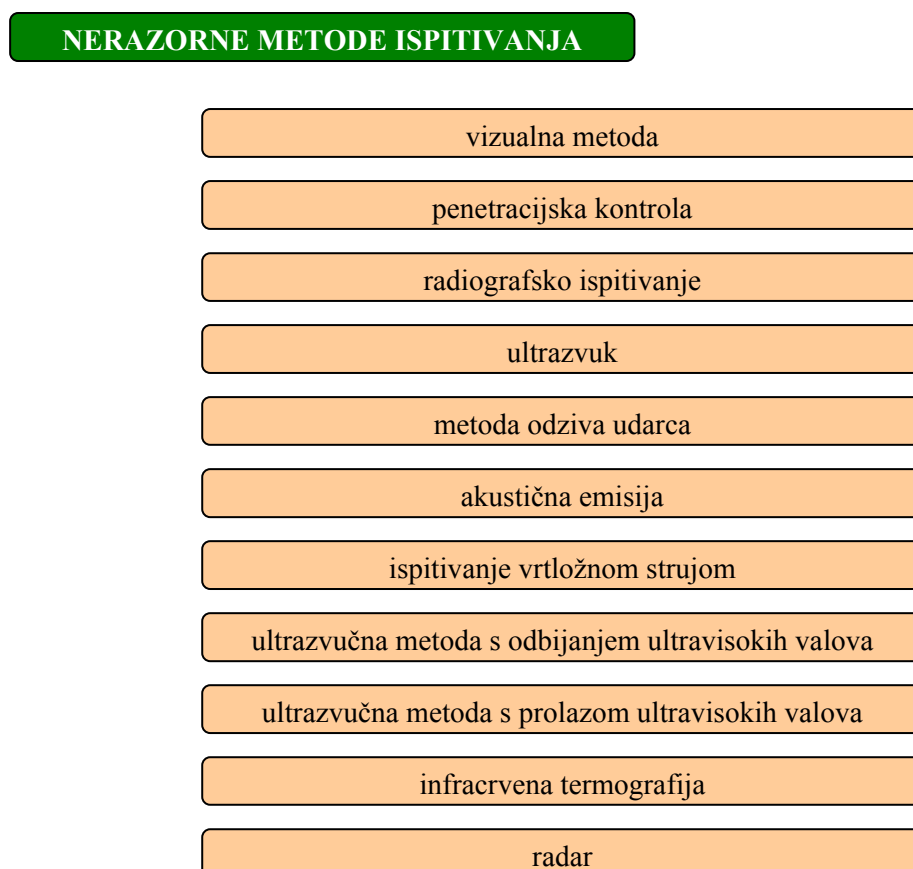
Čvrstoća cementne paste potječe pretežno od van der Waalsovih sila među listićima gela. O porozitetu ovise dva najvažnija svojstva očvrslje portland-cementne paste: čvrstoća i trajnost. Porozitet prvenstveno ovisi o vodocementnom omjeru. Porozitet raste s porastom vodocementnog omjera, odnosno za veće čvrstoće je potreban manji porozitet. Vodocementni omjer se ne može smanjivati po volji – obradivost cementne paste postaje limitirajući faktor u nastojanju proizvodnje betona što manjeg poroziteta. Za čvrstoću su posebno važne mikropore (gel pore), a za trajnost betona (otpornost na smrzavanje, kemijska otpornost) važne su makro pore ili kapilarne pore.

Osim čvrstoće važno svojstvo očvrslje portland-cementne paste je i skupljanje (zbog sušenja, tj. izlaženja vode iz strukture), te nepostojanost volumena (posljedica zakašnjele hidratacije CaO ili MgO u cementnoj pasti) što je praćeno povećanjem volumena, a može izazvati razaranje očvrslje portland-cementne paste.

Reakcija hidratacije cementa je ovisna o temperaturi na kojoj se odvija. Pri višoj temperaturi hidratacija je brža, što se odražava i na glavna svojstva očvrslje portland cementne paste.

3. NERAZORNE METODE ISPITIVANJA

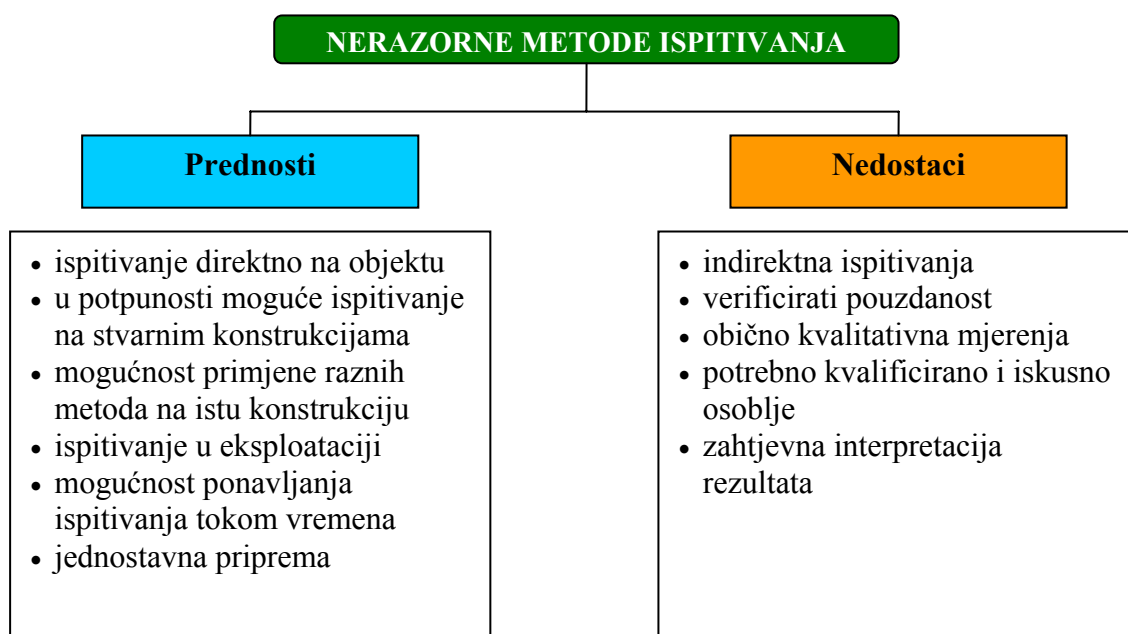
Nerazorne metode ispitivanja čini skup eksperimentalnih metoda (slika 3-1) zasnovanih na primjeni fizikalnih principa u svrhu određivanja svojstava materijala, strukturalnih komponenti ili sustava, te za detekciju i procjenu nehomogenosti i štetnih defekata, bez umanjivanja mogućnosti ispunjavanja definirane funkcije, tih materijala, strukturalnih komponenti i sustava. Nerazorne metode ispitivanja igraju važnu ulogu u kontroli kvalitete gotovih proizvoda, ali i u raznim fazama proizvodnje. Uz to, nerazorne metode se koriste za praćenje stanja određenih elemenata u eksploataciji, te za procjenu preostalog životnog vijeka komponente, pritom omogućujući optimalno korištenje uz visoku pouzdanost.[31]



Slika 3-1. Najznačajnije nerazorne metode ispitivanja

Nerazorno ispitivanje definirano je kao ispitivanje koje ne uzrokuje štetu u strukturi ispitivanog materijala, uz prvenstvenu namjenu kontrole kvalitete

proizvoda. S aspekta betonskih konstrukcija, nerazorne metode se upotrebljavaju za određivanje svojstava očvrsnulog betona, za procjenu stanja betona u dubokim temeljima, mostovima, zgradama, kolnicima, branama i drugim konstrukcijama. Procjenom stanja nerazornim metodama mogu se pribaviti važne informacije o strukturi betona, kao što su: dimenzije; položaj i veličina armature; korozivna aktivnost armature; mjesta pucanja, raslojavanja i rastavljanja veza; stupanj konsolidacije, te prisutnost praznina i saćastih struktura; stupanj oštećenja uslijed ciklusa smrzavanja i odmrzavanja, uslijed oštećenja od vatre ili izloženosti agresivnoj sredini. Na slici 3-2 prikazane su prednosti i ograničenja nerazornih metoda.



Slika 3-2. Prednosti i ograničenja nerazornih metoda

Nerazorna ispitivanja daju podatke o fizičkim svojstvima materijala, te o oštećenjima, koja mogu dovesti do otkazivanja nosivosti konstrukcije ili nekog njezinog dijela, uz velike materijalne i ljudske žrtve. Stoga je njihova primjena od iznimne praktične važnosti.

U novije vrijeme se nerazorne metode ispitivanja upotrebljavaju za ispitivanje strukture betona, a posebno za ispitivanje cementnih kompozita u ranoj fazi [32, 33, 34], što je od velikog interesa uslijed značajnog utjecaja stanja cementnog kompozita u ranoj fazi na konačna svojstva, te mogućnosti dobivanja pouzdanih parametara za planiranja aktivnosti građenja

(obradljivost, vezivanje). Stoga je i cilj ovog rada posvetiti pozornost primjeni nerazornih metoda na praćenje i procjenu svojstava cementnih kompozita u ranoj fazi.

Potrebno je napomenuti da se povećana upotreba nerazornih metoda pojavljuje unatoč manjku normi za ispitivanje za mnoge od eksperimentalnih postupaka. Razlog tomu je ponajprije u kompleksnosti svojstava i složenom ponašanju cementnih kompozita. Međutim, razvoj normi za ispitivanje je bitan za prikladnu primjenu i proširenu upotrebu nerazornih metoda za procjenu betonskih konstrukcija.

3.1 ULTRAZVUČNE METODE

Definicija ultrazvuka - titranje materijalnih čestica frekvencija viših od 20 kHz, koje se valno širi kroz tvar. Izmjenična promjena fizikalnog stanja tvari, koja se od izvora širi određenom brzinom, može se čuti kao zvuk, šum ili prasak, ovisno o pravilnosti titranja. S obzirom na frekvenciju titranja i prosječne slušne mogućnosti ljudi, uobičajena je podjela mehaničkog titranja na infrazvuk (do 16 Hz), zvuk (16 Hz – 20 kHz) i ultrazvuk (više od 20 kHz) [35].

Ultrazvuk se, ovisno o primjeni, može generirati na više načina. Izvor ultrazvuka moguće je dobiti posebnim pretvaranjem električnih ili magnetskih titraja u mehaničke. Ta se pretvorba postiže materijalima koji mijenjaju svoje dimenzije pod utjecajem električnog ili magnetskog polja, odnosno materijalima s piezoelektričnim svojstvima. Najpoznatiji piezoelektrici su kvarc, Seignettova sol ($C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$) i turmalin, a metalni nikal pokazuje odlična magnetostriktivna svojstva.

Izvor ultrazvuka moguće je dobiti na principu inverznog piezoelektričnog efekta, te magnetostrikcijom. Najčešće se za dobivanje ultrazvučne energije koristi piezoelektrični efekt. Ukoliko se materijal piezoelektričnog svojstva izreže na odgovarajući način, najčešće u obliku tankih pločica, dobiva se tzv. aktivni materijal pretvarača koji može proizvoditi ultrazvuk ili registrirati prijem ultrazvuka.

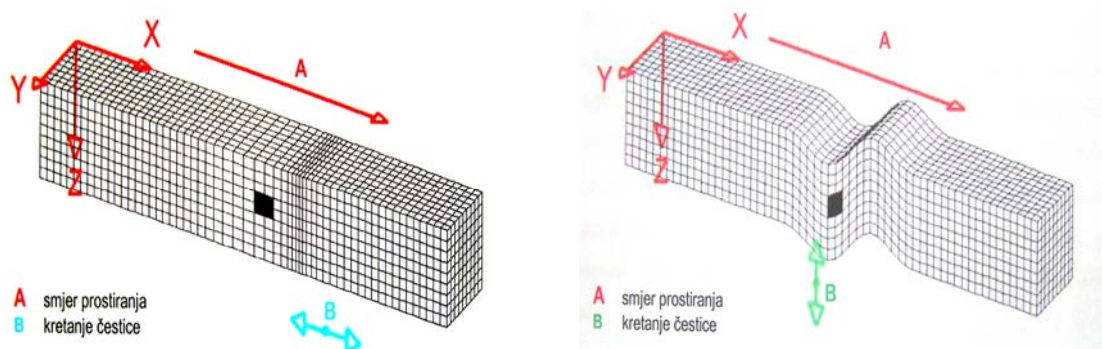
U nerazornim metodama ispitivanja se kao izvori ultrazvuka koriste sonde s ugrađenim aktivnim dijelom (piezoelektrični kristal). Sonde su prislonjene uz

ispitivanu komponentu, te prenose titraje na ispitivano sredstvo. Pretvarač (aktivni dio) titra stvarajući ultrazvučne valove uslijed različitih vanjskih poticaja. Mehanički valovi nastaju širenjem mehaničkog poremećaja kroz medij te se, za razliku od elektromagnetskih valova, ne mogu širiti kroz vakuum. Praktično, ultrazvučni se valovi mogu širiti samo u sredstvu - uslijed male impedancije plinova u usporedbi s kapljevinama i krutinama, granice sa zrakom mogu se smatrati granicama sa vakuumom [31]. Navedena činjenica čini osnovni princip ultrazvučnih ispitivanja.

Širenje mehaničkog vala odvija se titranjem čestica sredstva oko ravnotežnog položaja. Zbog relativnih pomaka čestica sredstva kroz koje se val širi, fizikalna svojstva medija i njegovih čestica moraju se uzeti u obzir. Za širenje zvučnih valova, materijal nužno mora posjedovati elastična svojstva.

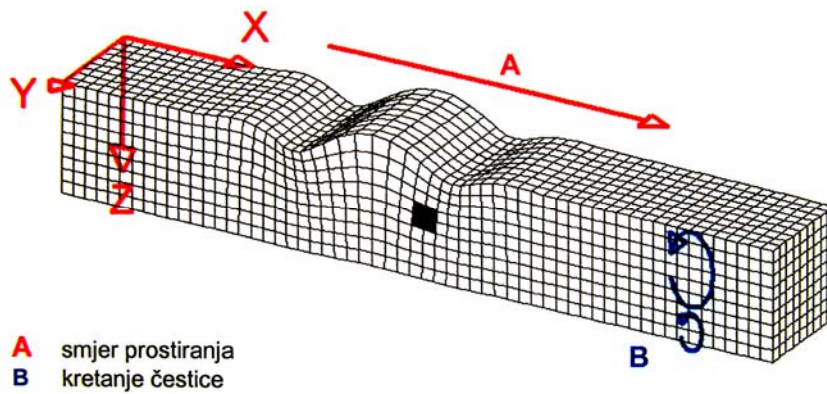
Dvije najvažnije vrste ultrazvučnih valova su:

- longitudinalni val (uzdužni val, kompresijski val) – val kod kojega čestice titraju u smjeru širenja vala, te stoga uzrokuju zgušćenja i razrjeđenja vala u sredstvu u kojem se šire; može se širiti u sredstvu u bilo kojem agregatnom stanju (slika 3-3)
- transverzalni val (poprečni val, posmični val) – val kod kojega čestice titraju okomito na smjer širenja vala; može se širiti samo u krutinama



Slika 3-3. Oblik širenja longitudinalnih i transverzalnih valova kroz materijal [4]

Uz longitudinalni i transverzalni val, postoje još i Rayleighevi (čestice titraju eliptično na slobodnoj površini sredstva, slika 3-4), lateralni, Lambovi, Loveovi, te čeonni valovi.



Slika 3-4. Oblik širenja Rayleighevih valova kroz materijal [4]

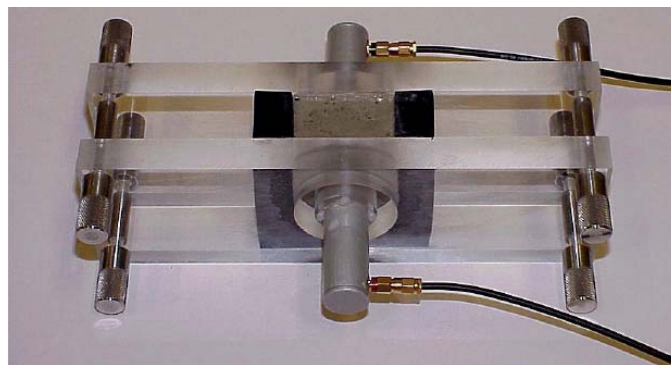
Osnovni parametri koji utječu na ultrazvučno ispitivanje su frekvencija ultrazvuka, brzina ultrazvuka u sredstvu, tlak, impedancija sredstva, te intenzitet ultrazvuka [36].

3.1.1 Transmisijske metode

U transmisijskim metodama obično se koriste longitudinalni valovi ili kombinacija longitudinalnih i transverzalnih valova. Generirani impuls se šalje kroz uzorak, te se sakuplja i bilježi nakon prolaza kroz ispitivani materijal (slika 3-5). Parametri koji se koriste za interpretaciju, pri ispitivanju kompresijskim valovima su:

- brzina ultrazvuka
- energija signala
- spektar frekvencija

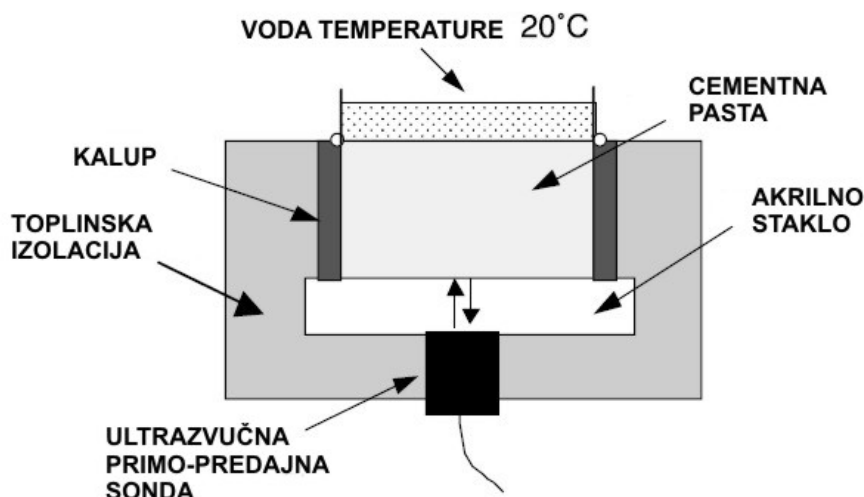
Iako je svaki od ovih parametara dovoljan za praćenje hidratacije cementnih kompozita, pouzdanost metode se povećava ako se ocjenjuje više od jednog parametra [27]. Pouzdanost mjerenja se dodatno povećava ukoliko se mjerenje brzine prolaza longitudinalnog vala nadopuni istovremenim određivanjem brzine prolaza transverzalnog vala [37].



Slika 3-5. Mjerenje prolaza ultrazvučnih longitudinalnih valova [27]

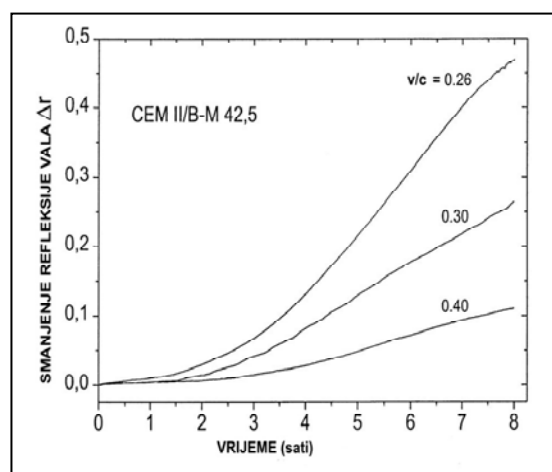
3.1.2 Refleksijske metode

Prednost refleksijskih metoda u odnosu na transmisijske je u tome što je pristup, odnosno mjerna sonda potrebna samo s jedne strane ispitivanog materijala [38]. Postava za mjerenje refleksijskom metodom prikazana je na slici 3-6.



Slika 3-6. Primjer metode kod mjerenja refleksije ultrazvučnog vala [39]

Tipičan zapis dobiven mjerenjem refleksije valova prikazan je na slici 3-7. Na slici je prikazana ovisnost refleksije vala o vodocementnom omjer. Sa slike je vidljiva i glavna karakteristika mjerenja refleksije valova. Naime, ukoliko je medij u kontaktu s izvorom vala kapljevina (npr. voda) tada se cijeli val reflektira. Kako se u slučaju cementnih kompozita materijal hidratacijom iz tekućeg pretvara u kruto stanje, tako se počinje smanjivati veličina reflektiranog signala pa je moguće vrlo precizno pratiti i ustanoviti početak očvršćavanja, tj. početak vezivanja.



Slika 3-7. Promjena jačine refleksije ultrazvučnog vala tijekom početnog perioda hidratacije cementne paste cementa CEM II/B-M 42,5 različitih v/c omjera [40]

3.2 AKUSTIČNA EMISIJA

Akustična emisija (AE) je jedna od nerazornih metoda ispitivanja naslućivana od davnina (slika 3-8). Signale akustične emisije stvaraju promjene unutar strukture ispitivanog uzorka ili elementa koji su pod opterećenjem. Akustična emisija se može definirati kao fenomen pojave zvuka ili ultrazvuka u materijalima uslijed deformiranja ili razvoja pukotina, odnosno uslijed lokalnog oslobađanja elastične energije.



Slika 3-8. Počeci primjene akustične emisije

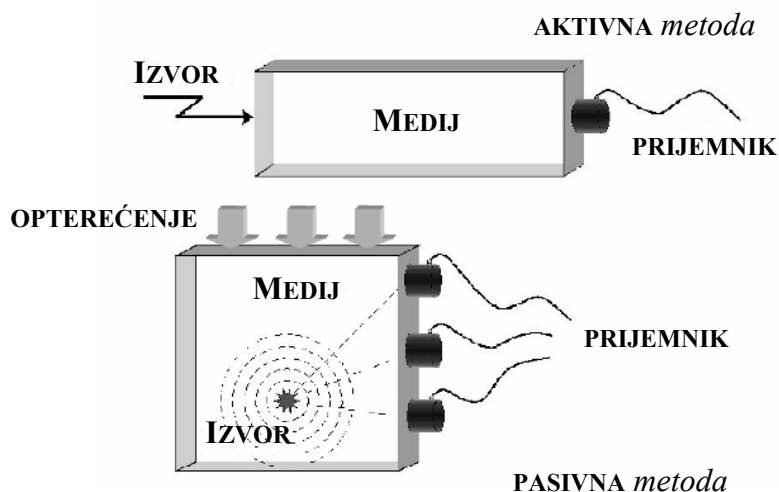
Intenzivnija upotreba AE za ispitivanje betona, samostalno ili u kombinaciji s drugim metodama, traje već preko 30 godina. Dosadašnja iskustva ispitivanja akustičnom emisijom, u laboratoriju i na terenu, pokazuju da je ona vrlo učinkovita metoda [41]. U istraživanju plastičnih deformacija materijala, akustična emisija daje detaljne i trenutne informacije o ponašanju mikrostrukture ispitivanog uzorka ili elementa izloženog određenom opterećenju. U novije vrijeme, akustična emisija se nameće kao jedna od iznimno važnih nerazornih metoda za ispitivanje stanja objekata [42, 43].

3.2.1 Vrste akustične emisije

Principijelno se razlikuju dvije metode akustične emisije (slika 3-9):

- aktivna akustična emisija
- pasivna akustična emisija

Aktivna akustična emisija se odnosi na pojave čiji izvor nije u samom materijalu, već se konstrukcija prisilno pobuđuje. Pritom je važno istaknuti da se ispitivanje aktivnom akustičnom emisijom provodi bez nametanja bilo kakvog vanjskog opterećenja na ispitivani sustav.



Slika 3-9. Vrste akustične emisije [7]

Pasivna akustična emisija se odnosi na zvukove, koji su u većini slučajeva ljudskom uhu nečujni, a nastaju unutar materijala uslijed fizikalnih i kemijskih promjena ili kao rezultat ireverzibilnih promjena njegove strukture uslijed opterećenja.

Kao kod svih nerazornih metoda ispitivanja i kod akustične emisije je vrlo važna interpretacija rezultata, što predstavlja pravi znanstveni i profesionalni izazov.

3.2.2 Usporedba akustične emisije s ostalim nerazornim metodama

Suvremena primjena akustične emisije je jedna od najmlađih nerazornih metoda ispitivanja i osiguranja kvalitete. Na slici 3-10 prikazana je usporedba akustične emisije s ostalim nerazornim metodama. Vidljiva je perspektiva akustične emisije kao jedne od značajnih metoda ispitivanja za ocjenu stanja i pouzdanosti građevinskih konstrukcija.



Slika 3-10. Usporedba AE i ostalih nerazornih metoda

Iako je akustična emisija perspektivna metoda ispitivanja, upotreba AE u ispitivanju betonskih konstrukcija je još uvijek nedovoljno razvijena. To pokazuje mali broj radova u području ispitivanja betona u odnosu na druge nerazorne metode. Također, još nisu postavljeni nikakvi standardi za ispitivanje betonskih konstrukcija akustičnom emisijom, dok isti postoje za ispitivanje čeličnih i FRP konstrukcija.

3.2.3 Terminologija u području akustične emisije

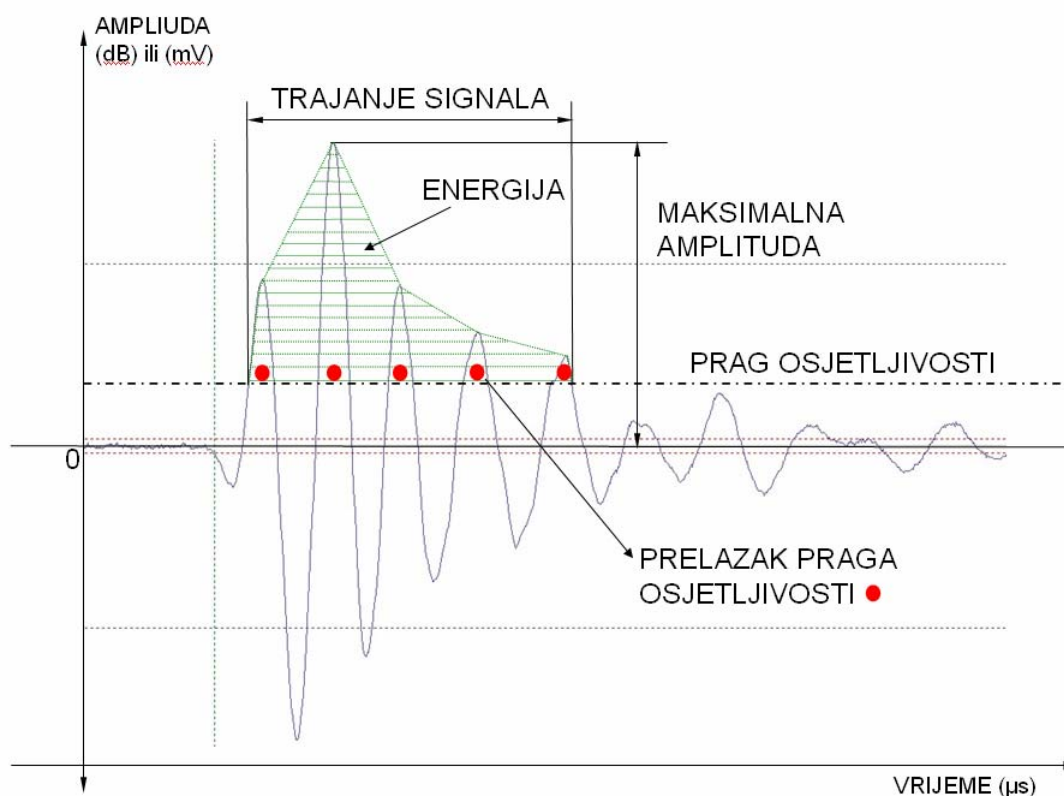
Tablica 3-1. Izrazi upotrebljavani u području AE [44]

AE (<i>acoustic emission</i>)	prijelazni elastični zvuk nastao otpuštanjem elastične energije ili tijekom odgovarajućeg procesa,
AE događaj (<i>AE event</i>)	odnosi se na lokalnu deformaciju unutar strukture materijala koja uzrokuje AE signal,
AE izvor (<i>AE source</i>)	ishodište jednog ili više AE događaja,
AE hit	predstavlja registriranje pojedinog AE signala na jednom od kanala AE emisije,
AE signal (<i>AE signal</i>)	gibanje čestica stvara elastične valove koje senzori prihvaćaju i pretvaraju ih u električni signal, a to je upravo AE signal,
AE aktivnost (<i>AE activity</i>)	nastanak signala AE kao rezultat akustične emisije,
AE energija (<i>AE energy</i>)	predstavlja mjeru oslobođene energije tijekom ispitivanja akustičnom emisijom, a dobiva se sumiranjem površine ispod krivulje amplituda/vrijeme dobivene tijekom ispitivanja,
AE kanal (<i>AE channel</i>)	uključuje AE senzor i pridružene mjerne instrumente za zvuk i mjerenje AE signala,
AE intenzitet (<i>AE intensity</i>)	jačina AE događaja,
AE amplituda (<i>AE amplitude</i>)	maksimalna vrijednost (pozitivna ili negativna) AE signala dobivena tijekom ispitivanja,
Ulazno vrijeme (<i>rise time</i>)	vrijeme između trenutka kada AE hit prijeđe prag osjetljivosti (AE treshold) pa do trenutka kada je dosegnuta maksimalna amplituda (peak amplitude) istog tog AE hita,
Trajanje AE signala (<i>duration</i>)	vrijeme između prvog i zadnjeg prijelaza AE signala preko praga osjetljivosti,
AE count	broj prijelaza signala akustične emisije iznad zadanog praga osjetljivosti (AE threshold) akustične emisije.

3.2.4 Parametri akustične emisije

Najvažnije značajke signala akustične emisije (slika 3-11):

- vrijeme dolaska – apsolutno vrijeme od prelaska prvog praga
- vrh amplitude – maksimalna dosegnuta amplituda
- ulazno vrijeme – vrijeme između trenutka kada AE hit prijeđe prag osjetljivosti (AE treshold) pa do trenutka kada je dosegnuta maksimalna amplituda (peak amplitude) istog AE hita
- trajanje signala – vrijeme između prvog i zadnjeg prijelaza AE signala preko praga osjetljivosti.
- broj prelazaka praga osjetljivosti (counts)
- energija – izračunava se sumiranjem površine ispod krivulje amplituda-vrijeme



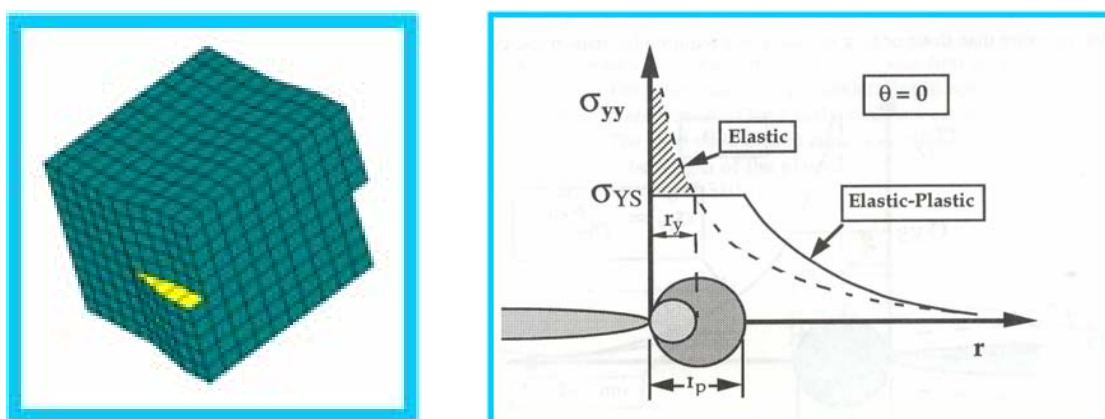
Slika 3-11. Signal akustične emisije s AE parametrima

3.2.5 Izvori akustične emisije

Signali akustične emisije i njihov uzrok, koji su u konkretnom slučaju od interesa, prvenstveno ovise o primijenjenoj metodi mjerenja. Međutim, izvor svih AE događaja je svojstvo elastičnosti, koje u određenoj mjeri posjeduju svi kruti materijali.

Pri mjerenjima pomoću pasivne akustične emisije AE aktivnost nastaje opterećenjem konstrukcije (djelovanje sila) uslijed ireverzibilnih promjena strukture materijala (raspucavanje, izvlačenje vlakana, trenje, plastično deformiranje, starenje uzorka, itd.) ili uslijed fizikalnih i kemijskih promjena u samom materijalu, prvenstveno u cementnim kompozitima (pražnjenje kapilarnih pora, formiranje produkata hidratacije, rast kristalnih faza, razvoj mikropukotina uslijed skupljanja cementne paste [34]).

Ukoliko je element opterećen preko granice elastičnosti dolazi do većih ili manjih plastičnih deformacija, ovisno o svojstvima ispitivanog materijala i stanju naprezanja, te u konačnici i do loma. Uzrok plastičnom deformiranju je klizanje kristalnih mrežica (pokretanje velikog broja dislokacija), te formiranje i propagacija pukotina (koncentracija naprezanja) što je prikazano na slici 3-12.



Slika 3-12. Dislokacija i propagacija pukotine [45]

Defekti i ireverzibilne deformacije unutar uzorka pod opterećenjem uzrokuju oslobađanje veće količine energije. Progressivnim pražnjenjem kapilarne

mreže, razvojem hidrata i stvaranjem mikropukotina također dolazi do oslobađanja elastične energije.

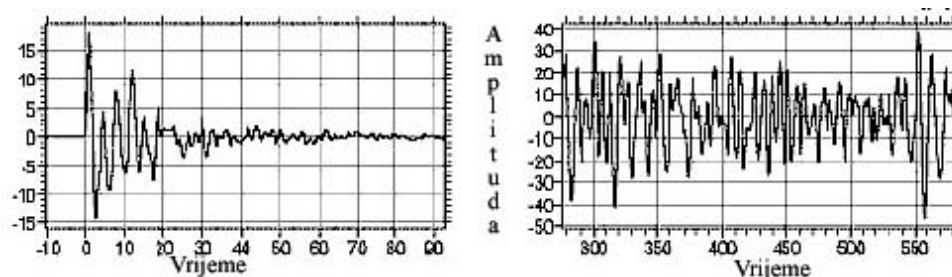
Otpuštanje elastične energije ima za posljedicu formiranje i širenje elastičnog vala kroz uzorak. Oslobađanje energije je obično lokalizirano, a mjesto na kojem je nastupilo predstavlja izvor akustične emisije. Samo otpuštanje elastične energije predstavlja AE događaj.

Pri primjeni aktivne akustične emisije izvor AE je nametnuta dinamička pobuda (Hsu-Nielsenova metoda [46], ultrazvuk, itd.), odnosno ispitivani element se prisilno pobuđuje na titranje. Elastični val se širi kroz materijal pri čemu njegov detektirani oblik ovisi o svojstvima ispitivanog materijala. Prednost takvog pristupa je u tome što je generirani signal poznat, pa je usporedba s detektiranim signalom moguća. Materijal se pritom nalazi u neopterećenom stanju.

3.2.6 Signal akustične emisije

Postoje dvije vrste AE signala (slika 3-13):

- prijelazni (prasadak)
- kontinuirani



Slika 3-13. Prijelazni i kontinuirani signal

Prijelazni signal je kvalitativni opis diskretnog signala, vezanog uz pojedinačni AE događaj koji je nastupio u materijalu. Kod prijelaznog signala su početak i kraj signala jasno vidljivi. Prijelazne signale lako je razlikovati od pozadinske buke (šuma).

Kontinuirani signal je kvalitativni opis dugotrajnog signala nastalog preklapanjem pojedinih signala u vremenu.

Prijelazni signali nastaju od iznenadnih pojava (nastanak i rast pukotina, udaraci, itd.), a kontinuirani signali uslijed kontinuiranih događaja poput pozadinske buke, puštanja cijevi ili kotlova [45].

Pojmovi vezani uz signal akustične emisije su šum, prag osjetljivosti, prenošenje signala, brzina širenja signala, te određivanje vremena dolaska.

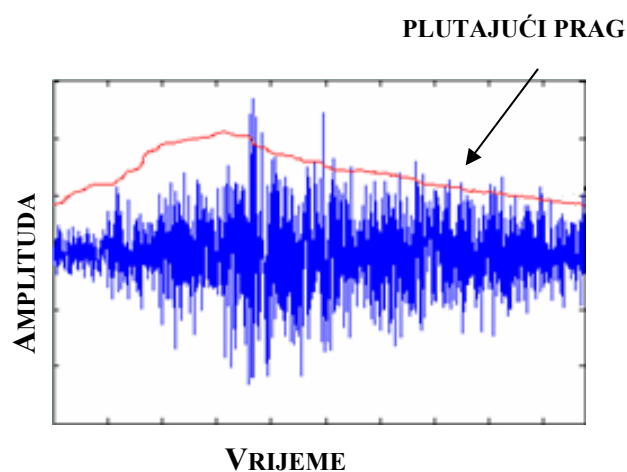
- **Šum**

Najveći faktor smetnje pri ispitivanju akustičnom emisijom. Pozadinska buka je skup signala koji nisu proizašli iz akustične emisije i nisu relevantni za ispitivanje. Šum može biti: hidraulički (kavitacija, turbulencija, ključanje tekućina), mehanički (kretanje mehaničkih dijelova u kontaktu s ispitivanom strukturom, uslijed trenja ili klizanja, ljudskih aktivnosti), ciklički (opetovani šum poput buke uslijed rotacijskog gibanja), te elektromagnetni (uslijed nepravilnog uzemljenja ili zbog elektromagnetnih smetnji u blizini mjerne aparature).

Iznimno je važno šum prepoznati i izdvojiti od korisnih AE signala, pri čemu se koriste razni filtri i koncepti – *Rise Time Discriminator*, *Frequency Discriminator*, *Floating Treshold*, *Master-Slave Technique* [47]. Ukoliko mjerni sustav ne omogućava filtriranje, šum se matematički odstranjuje.

- **Prag osjetljivosti**

Naponska razlika koja treba biti premašena kako bi se AE signal detektirao i procesirao. Prag osjetljivosti se može podesiti kao fiksna vrijednost ili može biti plutajući prag (floating treshold) [45]. Plutajući prag je promjenjiv u vremenu ovisno o razini buke, a koristi u uvjetima znatne i promjenjive pozadinske buke (slika 3-14).



Slika 3-14. Plutajući prag [45]

- **Prenošenje AE signala**

Kratki, prijelazni AE signal je uzrokovan vrlo brzim otpuštanjem elastične energije, odnosno pomakom među česticama uzorka. Na ravnim površinama zvuk se prenosi u obliku koncentričnih kružnica i može biti otkriven s jednim ili više senzora. Za vrijeme širenja kroz materijal, zvuk slabi. Maksimalna udaljenost, pri kojoj AE događaji mogu biti otkriveni ovisi o raznim parametrima, npr. svojstvima materijala, geometriji ispitnog uzorka itd.

- **Brzina širenja signala**

Brzina širenja signala je jedna od najvažnijih osobina signala. Ovisna je o vrsti materijala, vrsti izvora signala, te o naprezanja u materijalu. Brzina širenja signala se računa iz poznate relacije $v=s/t$, pri čemu je s razmak između senzora, a t vremenska razlika između registriranja signala na sensorima.

- **Određivanje vremena dolaska**

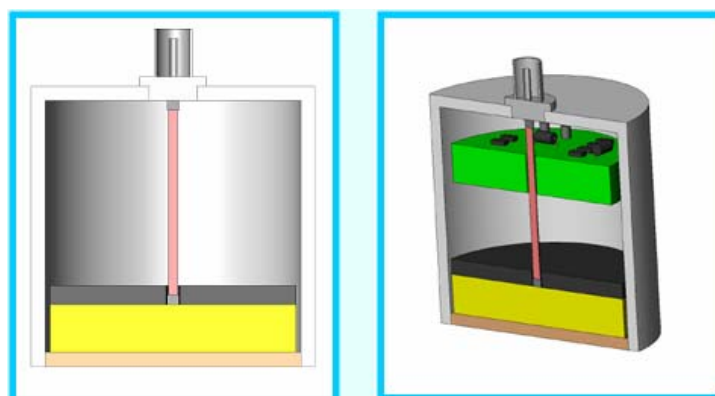
Među osnovnim zadaćama AE sustava je pretvoriti kratki signal u zbijenu grupu podataka i eliminirati pozadinsku buku. U tu svrhu moderni AE sustavi koriste pragove za otkrivanje. Početak novog signala nastupa kada AE signal premaši prag u pozitivnom ili negativnom smislu. Vrijeme prelaska prvog praga se naziva "dolazno vrijeme signala" i koristi se pri proračunu lokacije AE događaja.

3.2.7 Mjerna oprema

Mjerna oprema za ispitivanje akustičnom emisijom se sastoji od senzora, predpojačala, te A/D pretvarača (slika 3-16).

- **senzori**

Za ispitivanje akustičnom emisijom su najprikladniji piezoelektrični senzori (slika 3-15). Osjetljiviji su od ostalih vrsta senzora, te samim time imaju bolju mogućnost otkrivanja elastičnih valova uzrokovanih otpuštanjem energije uslijed nekog AE događaja. Piezoelektrični senzori registriraju elastični val koji se širi kroz materijal, te ga pretvaraju u električni signal koji predstavlja signal akustične emisije [48].



Slika 3-15. Piezoelektrični senzori [45]

Postoje dvije vrste senzora:

- *rezonantni* - pri određenim frekvencijama imaju bolju osjetljivost, npr. pri ispitivanju metalnih posuda ovi senzori pokrivaju nivo frekvencije od 100 – 300 kHz uz varijaciju osjetljivosti od 6 dB
- *širokofrekventni* – registriraju sve frekvencije u određenom intervalu s jednakom osjetljivošću [48]

- **predpojačalo**

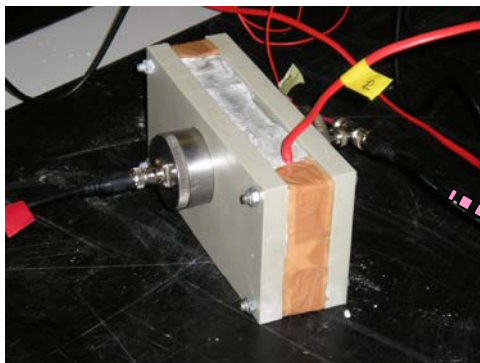
Predpojačalo može biti zasebna jedinica ili integrirano u senzoru. Predpojačalo pojačava AE signal kako bi ga glavna mjerna jedinica akustične emisije mogla obraditi. Vezu senzora i predpojačala je poželjno

ostvariti što kraćim kabelima kako bi se obuhvatilo što manje smetnji iz okoline.

Glavne osobine predpojačala su ulazna impedancija, šum, područje djelovanja, te ojačanje. Tipično predpojačalo ima visoku ulaznu impedanciju, ojačanje 40 dB i izlaznu impedanciju 50 Ω . [48]

- **A/D pretvarači**

A/D pretvarači (A/D konvertori), su analogno digitalni uređaji koji analogne podatke pretvaraju u digitalni skup podataka. Takav digitalizirani AE signal, koji prođe filtre frekvencija, se zapisuje na računalo te se kasnije koristi u obradi podataka.[48]



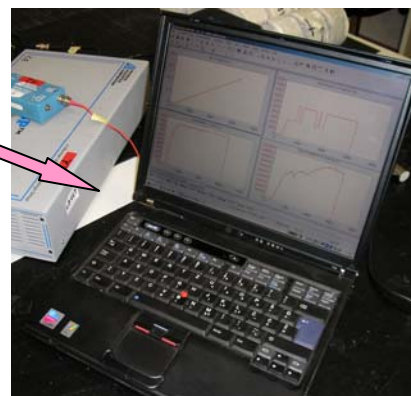
uzorak sa sensorima



predpojačalo



glavna mjerna jedinica



računalo za obradu podataka

Slika 3-16. Shematski prikaz mjerne opreme

4. HIPOTEZA

Pretpostavlja se da će se porastom vodocementnog omjera vrijeme vezivanja cementne paste produžavati, a brzina prolaska ultrazvuka smanjivati (1).

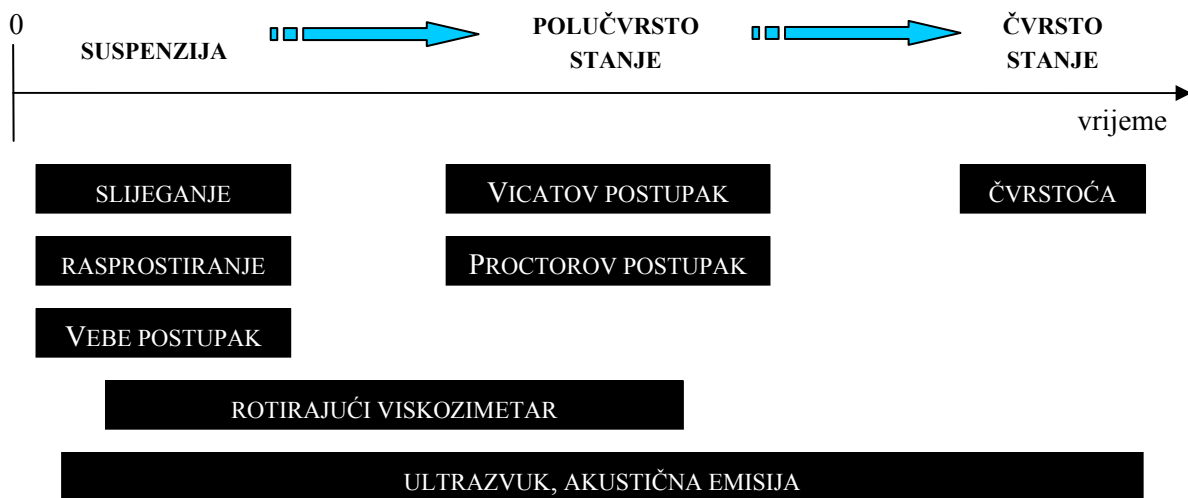
Povećanjem starosti uzorka očekuje se porast brzine prolaska ultrazvuka kroz kompozit (2).

Napredovanjem procesa hidratacije očekuje se povećanje amplitude i energije ultrazvučnog vala (3).

5. PROJEKTIRANJE EKSPERIMENTA

Miješanjem cementa i vode nastaje cementna pasta i započinje egzoterman proces hidratacije cementa (formiranje hidrata). Tijekom hidratacije plastična, pseudo-viskozna cementna pasta postepeno prelazi u očvrslu, hidratiziranu cementnu pastu, odnosno cementni kamen, što se na odgovarajući način odražava na razvoj kemijskih, fizikalnih, mehaničkih i električnih svojstava cementne paste. Iz toga slijedi da se napredovanje procesa hidratacije cementa može pratiti mjerenjem odgovarajućih promjena svojstava tokom vremena uz adekvatnu interpretaciju.

Normirane eksperimentalne metode za procjenu promjene svojstava cementnih kompozita tokom vremena nakon trenutka miješanja cementa i vode su: slijeganje (slump test), rasprostiranje (flow test), rotirajući viskozimetar, Vebe postupak, Vicatov postupak, Proctorov postupak, te ispitivanje čvrstoće. [33] Navedene metode imaju različito područje primjene s aspekta svojstava materijala, te samim time i različit vremenski interval u tijeku stvrdnjavanja i očvršćavanja cementnog kompozita u kojem se primjenjuju (slika 5-1). Nadalje, tim postupcima ispitivanja dobivaju se pokazatelji u diskretnim vremenskim trenucima. Iz rečenoga proizlazi nužnost nadopunjavanja postojećih metoda ispitivanja novima, u svrhu dobivanja potpunije i objektivnije slike prelaza cementnog kompozita iz suspenzije u krutinu.

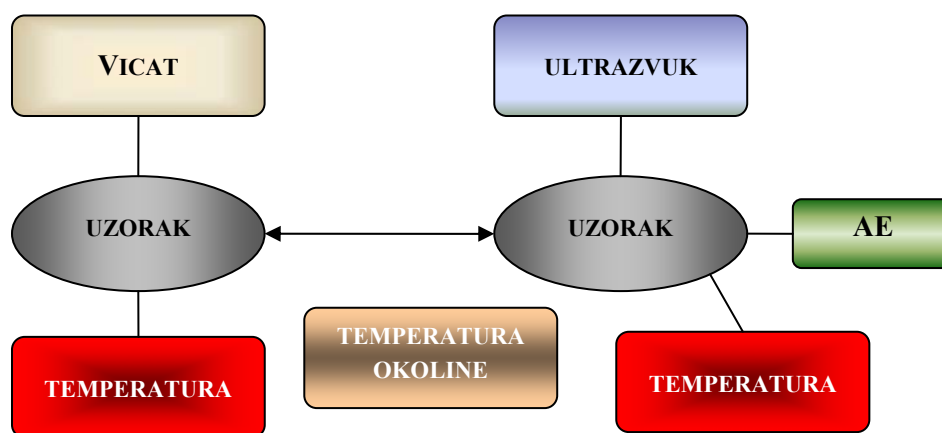


Slika 5-1. Metode ispitivanja promjene svojstava cementnih kompozita

Primjena nerazorne ultrazvučne metode, te aktivne akustične emisije (AE) omogućava kontinuirano praćenje vezivanja i očvršćavanja, odnosno hidratacije cementnih kompozita u vremenu, neovisno o starosti uzorka (slika 5-1).

Promjena parametara zabilježenih ultrazvučnih valova (brzina ultrazvuka, amplituda, snaga signala, energija signala, trajanje signala, frekvencija) dovodi se u vezu s promjenom elastičnih svojstava ispitivanog materijala u vremenu.

Provedeno je kontinuirano praćenje hidratacije cementne paste za različite vodocementne omjere (v/c) u toku 48 sati od trenutka mješanja cementa i vode, pri čemu su usporedno vršene dvije grupe mjerenja (slika 5-2).



Slika 5-2. Shematski prikaz eksperimenta

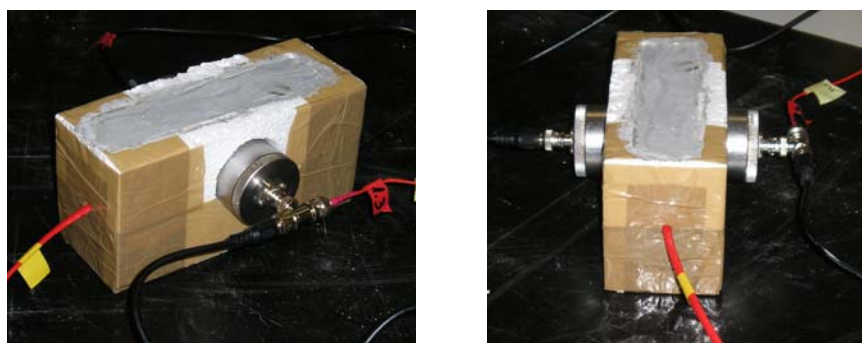
5.1 MJERNI SUSTAV

5.1.1 Razvoj pouzdanog mjernog uređaja

Vodilja pri oblikovanju bila je sama priroda razmatranog problema (prelazak cementne paste iz suspenzije u krutinu), ono što se želi izmjeriti, te uvjeti i ograničenja koji proizlaze iz metode mjerenja i mjerne aparature. Jedan od osnovnih problema pri provedbi eksperimenta bio je oblikovanje kalupa koji bi omogućio provedbu kontinuiranog praćenja hidratacije cementne paste pomoću ultrazvuka, aktivne akustične emisije i mjerenja temperature.

Budući se ispituje cementna pasta, uslijed malog promjera čestica cementa (za CEM I 42,5 R prolaz kroz sito otvora $45\mu\text{m}$ iznosi 92,20%), volumen kalupa ne treba biti prevelik, čime se veličina uzorka i samim time otpadni materijal svodi na minimum.

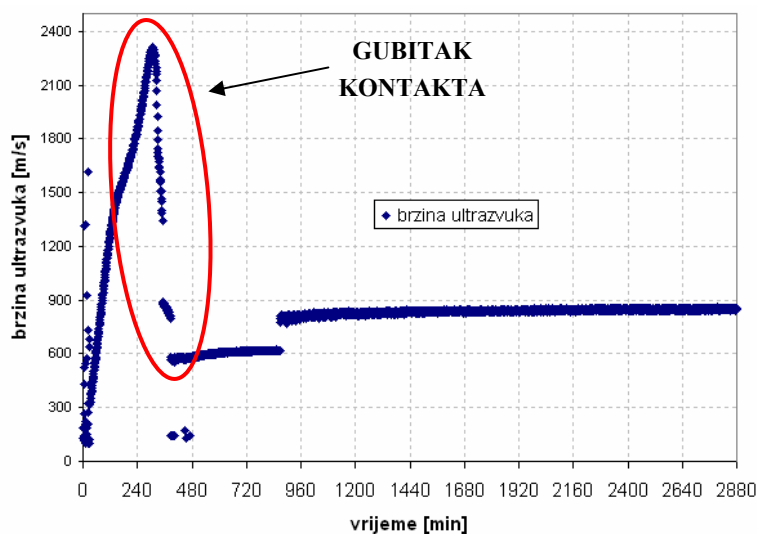
Prvi kalup bio je izrađen od ekspaniranog polistirena. Korištenjem ekspaniranog polistirena, uslijed velikog prigušenja, otklonjena je mogućnost da se ultrazvučni signal od odašiljača do prijarnika prenese kroz kalup, te tako negativno utječe na pouzdanost podataka. U bočnim stranicama su ostavljeni otvori za postavljanje piezoelektričnih senzora. Kontakt između senzora i uzorka ostvaren je preko lipleks masti, a termočlanak je umetnut kroz zabatnu stranicu (slika 5-3).



Slika 5-3. Kalup od ekspaniranog polistirena

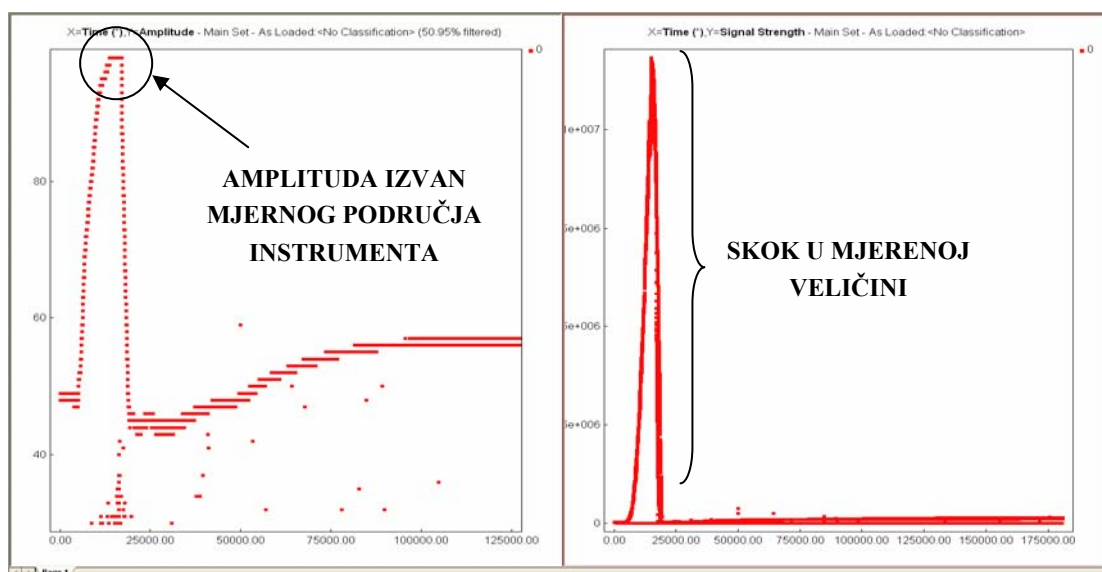
Analizom rezultata mjerenja provedenih s opisanim kalupom uočeni su određeni problemi. Otprilike pet sati nakon trenutka miješanja cementa i vode došlo je do

naglog (skok) smanjenja brzine prolaska ultrazvuka kroz uzorak, te smanjenja amplitude i energije signala (slika 5-4 i slika 5-5). Navedeno se objašnjava



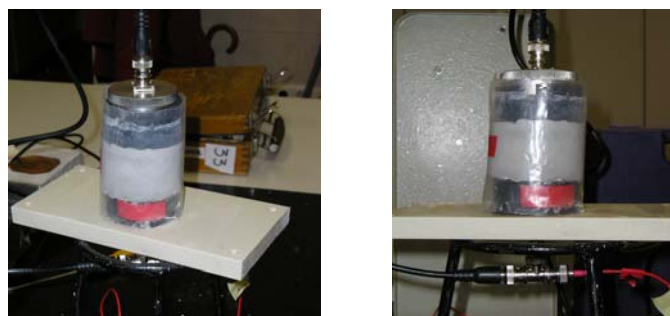
Slika 5-4. Odvajanje sonde od uzorka

djelomičnim gubitkom kontakta (odvajanje i prodiranje zraka) između uzorka i ultrazvučnih sondi uslijed autogenog skupljanja (posljedica manjeg volumena produkata hidratacije od volumena spojeva i vode koji ulaze u kemijsku reakciju [10]), koje je osnovno svojstvo cementa. Također je uočeno da je amplituda ultrazvučnog signala, nešto prije nego je došlo do odvajanja, 'ispala' iz mjernog područja glavne mjerne jedinice akustične emisije ('odrezana' amplituda, slika 5-5).



Slika 5-5. Problemi pri mjerenju amplitude i energije signala

Drugi kalup bio je cilindričnog oblika. Osnovice cilindra činile su ultrazvučne sonde, a plašt kruta plastična folija (slika 5-6). Kalup je bio okrenut vertikalno kako bi uslijed vlastite težine sonde bio ostvaren kontakt s uzorkom. Kako bi se amplituda signala zadržala unutar mjernog područja, kontakt između sonde i uzorka ostvaren je preko pjenaste gume debljine 2 mm.



Slika 5-6. Cilindrični kalup

Mjerenjem provedenim s opisanim cilindričnim kalupom dobivena je kompletna krivulja amplitude i nije došlo do odvajanja sonde od uzorka. Nedostatak je bio u kompliciranoj pripremi mjerenja, te u prevelikoj atenuaciji signala uslijed pjenaste gume i uzorka tako da mjerenje brzine prolaska ultrazvuka nije bilo moguće.

Konačnim kalupom s kojim je provedeno istraživanje, riješeni su svi navedeni problemi. Kalup je konceptualno sličan prvome kalupu, uz odgovarajuće modifikacije, što je detaljnije opisano u nastavku.

5.2 ISPITIVANI MATERIJAL

Cement je jedan od osnovnih konstituenata betona i kao takav znatno utječe na svojstva betona, a samim time i na pouzdanost konstrukcija od betona. Miješanjem cementnog praha i vode nastaje cementna pasta koja igra ključnu ulogu u betonu – u fazi obrade (svježi beton), betonu daje plastičnost i kohezivnost, a u očvrslom betonu vezuje zrna agregata, ispunjava prostor među česticama agregata i daje čvrstoću. Cementni kamen je također zaslužan i za reološka svojstva betona.

Dugoročno ponašanje cementne paste usko je povezano s njenim stanjem u ranoj fazi (mala starost), posebice s aspekta hidratacije. Svojstva pod navedenim utjecajem su: oslobađanje topline, otpornost na razvoj pukotina, obradivost, konzistencija, te razvoj čvrstoće. Slijedi da je poznavanje svojstava cementne paste u ranoj fazi ključno za predviđanje ponašanja cementnih kompozita u eksploataciji, odnosno za procjenu trajnosti i sigurnosti betonskih konstrukcija.

Provedena ispitivanja vršena su na cementnoj pasti izrađenoj od portland cementa Dalmacijacement CEM I 42,5 R. Karakteristike cementa prikazane su u tablici 5-1. Mineraloški sastav cementa izračunat je iz kemijskog sastava prema Bogueu [8].

Tablica 5-1. Karakteristike cementa Dalmacijacement CEM I 42,5 R

Prolaz kroz sito otvora 45 µm [%]	Blaine [m ² /kg]	Mineraloški sastav [%]			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
92,20	353	59,86	11,94	8,36	8,82

Tablica 5-2. Svojstva i sastav cementa Dalmacijacement CEM I 42,5 R

TIPIČNA SVOJSTVA CEMENTA ZA DALMACIJACEMENT CEM I 42,5 R		ZAHTJEV NORME HRN EN 197-1
Gubitak žarenjem	2,0 ± 0,5%	≤ 5,0
Netopivi ostatak	0,25 ± 0,05%	≤ 5,0
% SO ₃	3,2 ± 0,30%	≤ 4,0
Kloridi	0,02 ± 0,01%	≤ 0,1
Vrijeme vezivanja (početak)	125 ± 35 min	≥ 60
Rana čvrstoća (2 dana)	28 ± 2 MPa	≥ 20
Normirana čvrstoća (28 dana)	53 ± 2 MPa	≥ 42,5; ≤ 62,5
TIPIČAN SASTAV		ZAHTJEV NORME HRN EN 197-1
Klinker (K) + gips (G)	97%	95 - 100%
Ostalo	3%	0 - 5%

Vodocementni omjer je, uz karakteristike i sastav cementa, osnovni parametar kojim se utječe na svojstva cementne paste ili morta. Ispitivane su cementne paste različitih vodocementnih omjera. Sastavi ispitivanih mješavina prikazani su tablično (tablica 5-3).

Tablica 5-3. Sastav ispitivanih mješavina

	Mješavina 1	Mješavina 2	Mješavina 3	Mješavina 4
Cement CEM I 42,5 R [g]	700	700	800	800
Voda [g]	210	280	400	480
Vodocementni omjer (v/c)	0.3	0.4	0.5	0.6

6. METODE ISPITIVANJA

U eksperimentalnom radu vršeno je određivanje vremena početka i kraja vezivanja cementnih pasti različitih vodocementnih omjera Vicatovim postupkom. Istovremeno je vršeno i kontinuirano praćenje hidratacije uzoraka cementnih pasti pomoću ultrazvuka, te aktivnom akustičnom emisijom. Također je izvršeno i mjerenje temperature u uzorcima, te temperature okoline.

U svim eksperimentima je korišten sustav akustične emisije tipa μ DISP (proizvođač Physical Acoustic Corporation) sa osam DSP kanala za prikupljanje parametara AE signala. Za detekciju signala korišteni su rezonantni piezoelektrični senzori čija frekvencija iznosi 54 kHz. Kao odašiljač ultrazvučnog impulsa također je korišten rezonantni piezoelektrični senzor frekvencije 54 kHz-a. Za pojačavanje signala korištena su predpojačala tipa 1220A (proizvođač Physical Acoustic Corporation), uz pojačanje 40 dB. Za prikupljanje i obradu podataka na računalu korišteni su računalni programi AE Win 3.1, te Noesis 5.0.

Temperature okoline i uzoraka praćene su pomoću bakar/konstantan termočlanaka. Za bilježenje podataka korišten je sustav Guardian (proizvođač German Instruments).

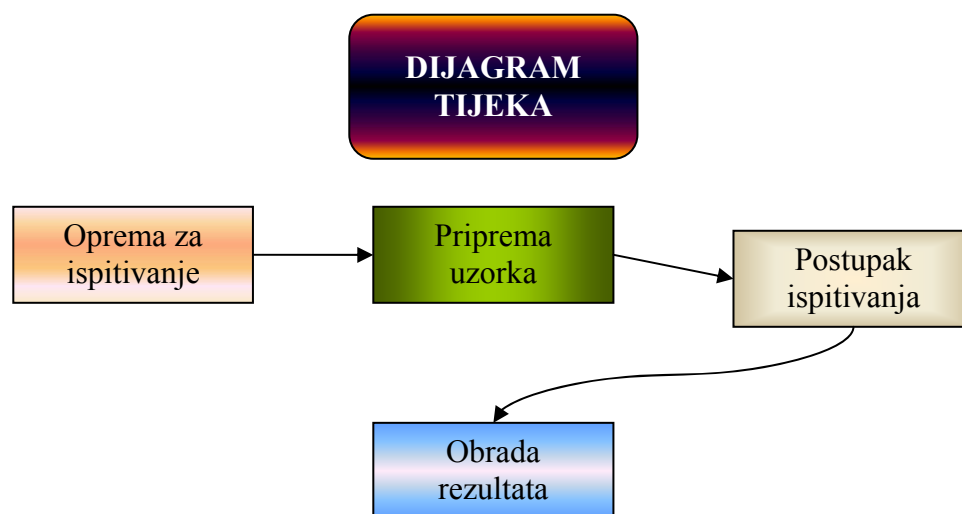
6.1 VICATOV POSTUPAK

Vicatov postupak koristi se za određivanje cementne paste standardne (normne) konzistencije, te za određivanje početka i kraja vezivanja cementne paste. Pritom se kao mjera koristi otpornost na prodiranje valjka/igle u cementnu pastu. Ispitivanje se provodi u skladu sa normom HRN EN 196-3.

6.1.1 Standardna konzistencija

Cementna pasta standardne konzistencije je u stanju minimuma pora, što je posljedica maksimalnih sila privlačenja među česticama cementa i vode. U tom stanju vrlo male promjene u količini dodane vode značajno mijenjaju konzistenciju cementne paste.

6.1.1.1 *Određivanje cementne paste standardne konzistencije Vicatovim aparatom*



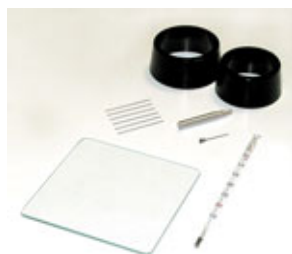
Slika 6-1. *Shematski prikaz određivanja cementne paste standardne konzistencije*

6.1.1.2 *Oprema za ispitivanje*

Ispitivanje se provodi pomoću Vicatovog aparata (slika 6-2) sa standardnim valjkom (promjer 10 mm, normirane težine). Masa cementa određuje se pomoću vage s točnošću vaganja od ± 1 g, a količina vode pomoću menzure s točnošću mjerenja volumena od 1%. Za miješanje cementne paste koristi se miješalica u skladu sa normom HRN EN 196-1 (slika 6-3).



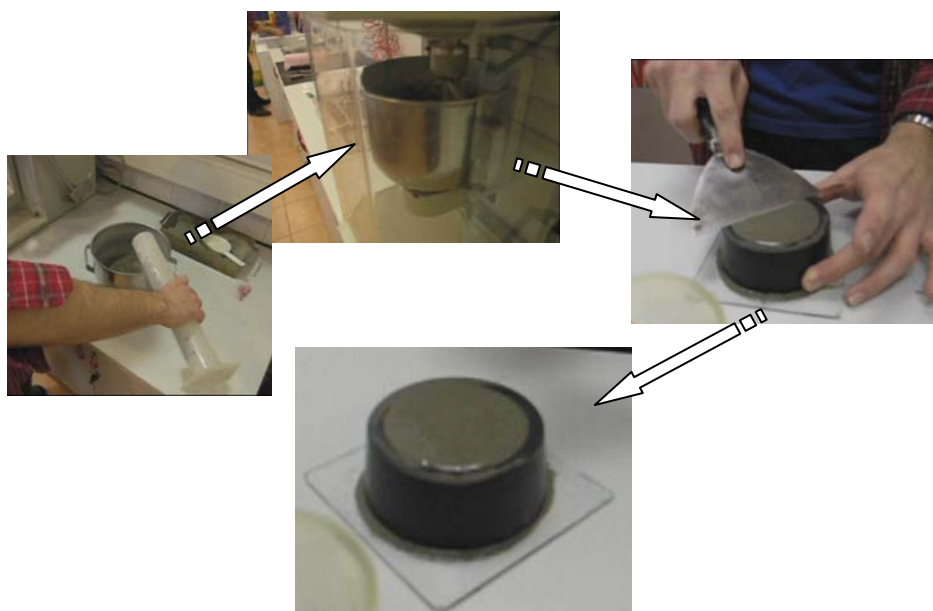
Slika 6-2. *Vicatov aparat i pribor*



Slika 6-3. *Miješalica*

6.1.1.3 Priprema uzorka

Treba izvagati 500 g cementa i oko 125 g vode. Voda se ulije u posudicu miješalice te joj se pažljivo dodaje odvagana količina cementa. Trenutak kada se cement dodao vodi bilježi se kao nulto vrijeme od kojeg će se mjeriti i zapisivati sve kasnije vrijednosti. Ukupno vrijeme miješanja je 3 minute – dva puta po 90 sekundi, s pauzom od 15 sekundi kako bi se pokupila pasta koja se nakupila na rubovima posude. Nakon miješanja cementna pasta se ugrađuje u konusni bakelitni prsten na Vicatovom aparatu, te se zagladi i poravna s rubom prstena.



Slika 6-4. Priprema uzorka za ispitivanje

6.1.1.4 Postupak ispitivanja

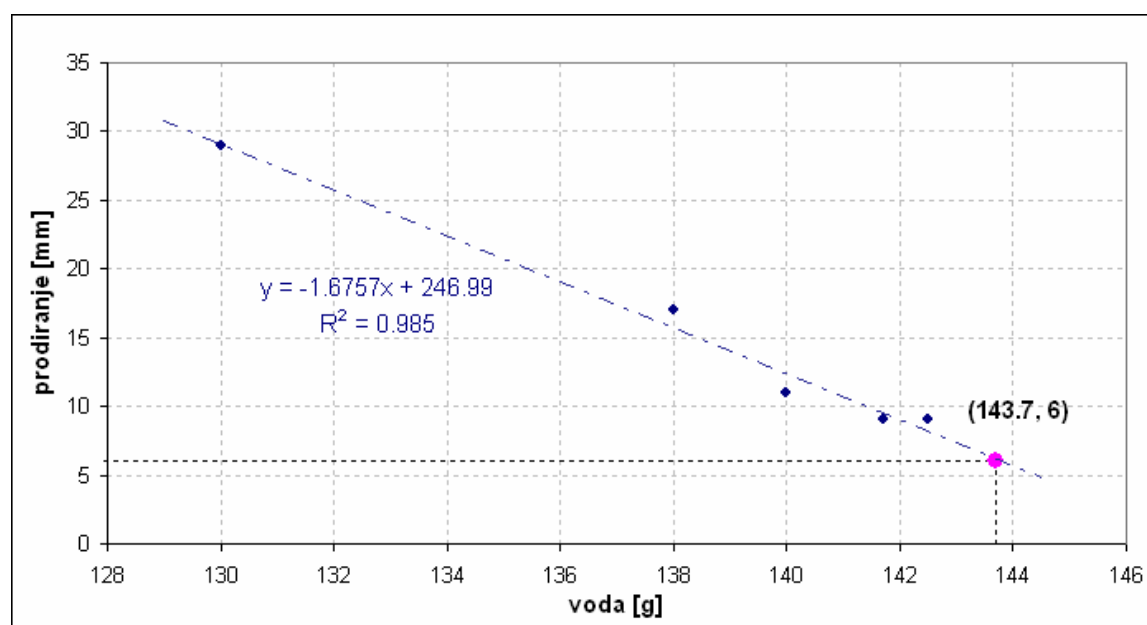
Sonda s valjkom postavi se u centar posude na površinu paste i zakoči se vijkom. Vijak se zatim, četiri minute nakon nultog vremena, otpusti tako da valjak slobodno, vlastitom težinom, prodre u pastu. Ako se valjak, nakon 30 sekundi, zaustavi na (6 ± 1) mm iznad staklene podloge, tada je cementna pasta standardne konzistencije. Ukoliko se valjak zaustavi na nekoj drugoj vrijednosti, tada se treba zamiješati nova pasta s većom ili manjom količinom vode (ovisno o rezultatu), te ponoviti postupak. Količina vode kod koje je

postignuta standardna konzistencija treba se zabilježiti u postocima (mora se kretati u granicama od 23 do 31 % mase cementa).

6.1.1.5 Obrada rezultata

Tablica 6-1. Određivanje cementne paste standardne konzistencije

voda [g]	130	138	140	141.7	142.5	143.7
cement [g]	500	500	500	500	500	500
prodiranje [mm]	29	17	11	9	9	6
v/c	0.260	0.276	0.280	0.283	0.285	0.287

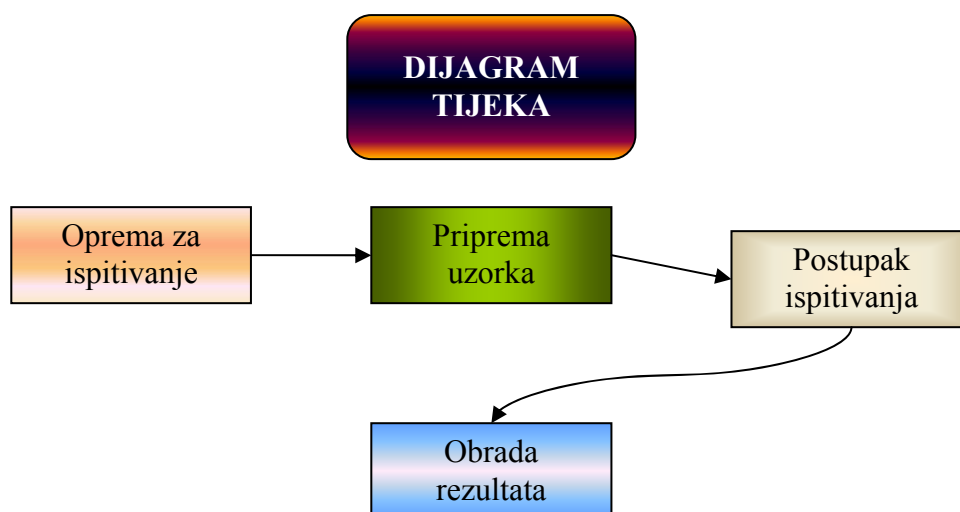


Slika 6-5. Određivanje cementne paste standardne konzistencije

6.1.2 Vrijeme vezivanja

Vrijeme vezivanja označava karakteristične trenutke u procesu hidratacije cementne paste, odnosno u prijelazu iz tekućeg u kruto stanje. Početak vezivanja je važan s aspekta predviđanja trenutka kada je došlo do takvog skrućivanja da cementna pasta (mort, beton) više ne može tvoriti monolitnu cjelinu s cementnom pastom koja se naknadno dodaje, odnosno vibriranje pri ugradnji više nije moguće bez oštećenja unutarnje strukture. Trenutak u kojem nastupa kraj vezivanja važan je radi procjene vremena u kojem započinje razvoj čvrstoće i krutosti. Oba pokazatelja su, s praktičnog aspekta, od iznimne važnosti.

6.1.2.1 Određivanje početka i kraja vezivanja Vicatovim aparatom



Slika 6-6. Shematski prikaz određivanja vremena vezivanja cementa

6.1.2.2 Oprema za ispitivanje

Ispitivanje se provodi s opremom opisanom u točki 6.1.1.2, uz razliku da se na Vicatovom aparatu ne koristi standardni valjak već standardna igla (slika 6-7).



Slika 6-7. Igla za određivanje vremena vezivanja

6.1.2.3 Priprema uzorka

Uzorci cementnih pasti pripremaju se na način opisan u točki 6.1.1.3, uz razliku vodocementnog faktora paste na kojoj se vrši ispitivanje. Pripremljeni su uzorci cementnih pasti CEM I 42,5 R vodocementnih omjera 0.3, 0.4, 0.5 i 0.6, te je na njima provedeno ispitivanje (sastav ispitivanih mješavina prikazan je u tablici 5-3).

6.1.2.4 Postupak ispitivanja

Na Vicatov aparat se, umjesto valjka, postavi igla koja s pokretnom sondom treba biti teška 300 ± 1 g. Igla se postavi na gornju površinu uzorka cementne paste i zaustavi. Nakon par sekundi igla se pušta da prodire u cementnu pastu i nakon 30 sekundi se bilježi dubina prodiranja. Postupak se ponavlja svakih deset minuta, sve dok se igla ne zaustavi na udaljenosti (4 ± 1) mm od staklene podloge. Vrijeme koje je proteklo od nultog vremena do trenutka kada se igla zaustavila na navedenoj vrijednosti zabilježava se kao početak vezivanja cementa, zaokruženo na pet minuta. Zatim se prsten s pastom pažljivo okrene, te se ispitivanje nastavlja svakih 30 minuta. Krajem vezivanja se smatra vrijeme koje je proteklo od nultog vremena do trenutka kada igla ne prodire u cementnu pastu više od 0.5 mm. Vrijeme se zaokružuje na 15 minuta. U provedenom ispitivanju, vremenski interval ispitivanja bio je manji od normom propisanoga kako bi se dobio potpuniji uvid u očvršćivanje cementne paste. Ujedno je vršeno i mjerenje temperature okoline i uzoraka.



Slika 6-8. Početak vezivanja



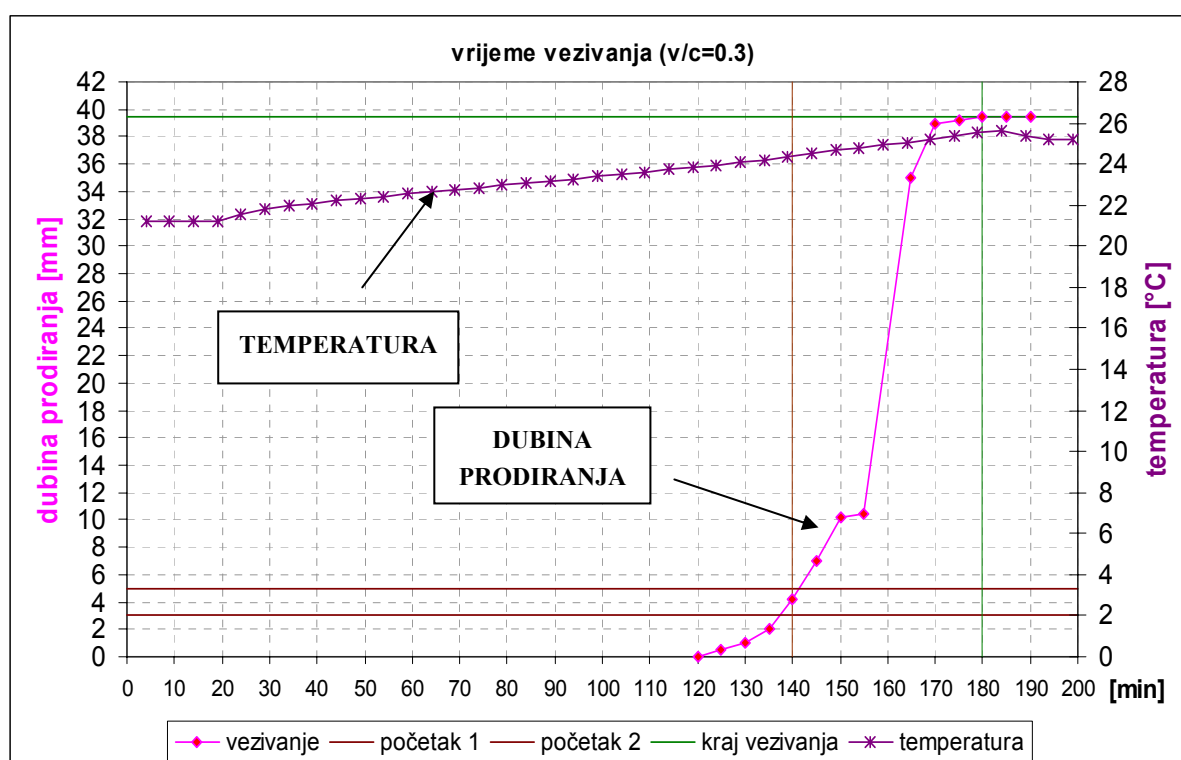
Slika 6-9. Kraj vezivanja

6.1.2.5 Obrada rezultata

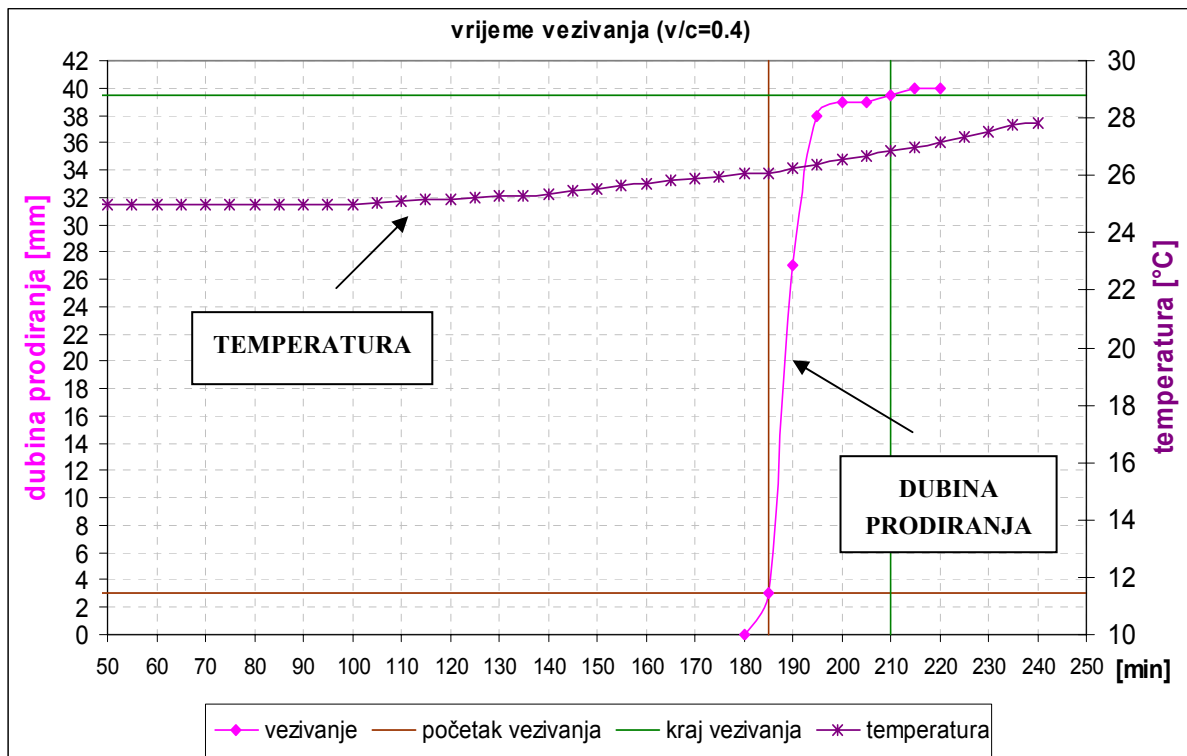
Rezultati obrade prikazani su na slici 6-10 do 6-14, te u tablici 6-2. Ekvivalentna starost određena je korištenjem Freiesleben – Hansen Pedersenove (FHP) funkcije zrelosti (točka 2.4.1 ovog rada), uz referentnu temperaturu $T_{ref} = 20^{\circ}\text{C}$.

Tablica 6-2. Vrijeme vezivanja cementa CEM I 42,5 R

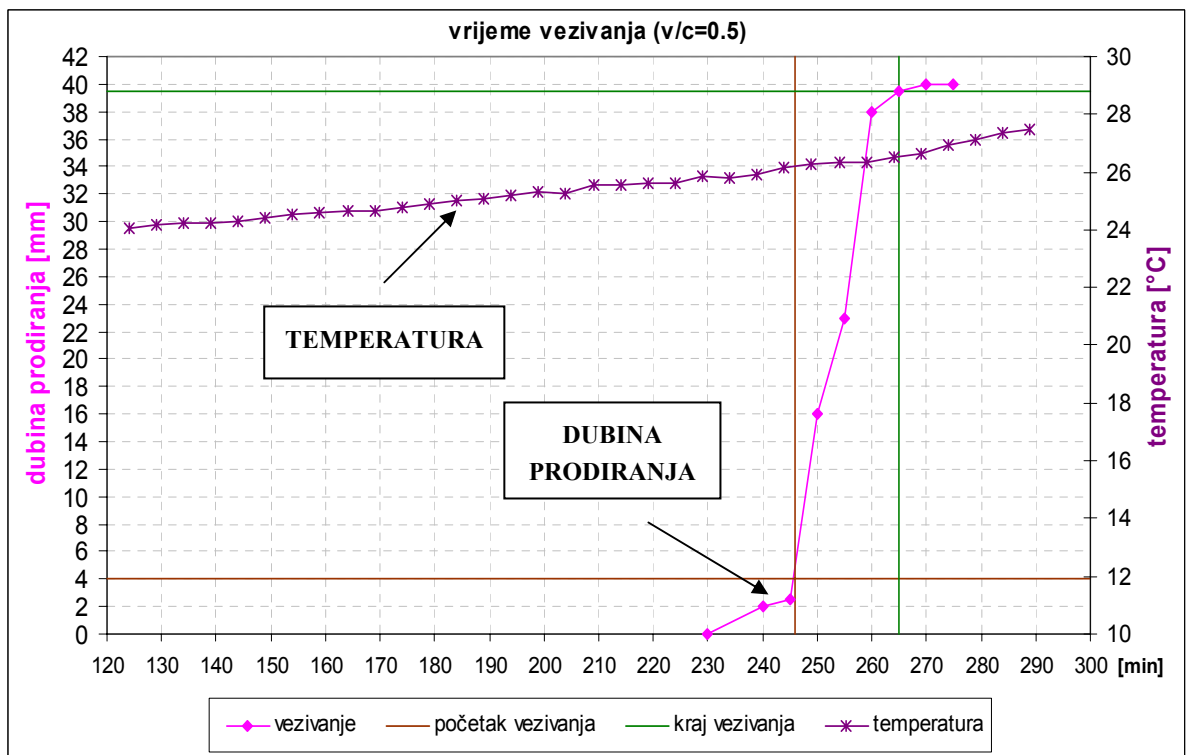
	Mješavina 1	Mješavina 2	Mješavina 3	Mješavina 4
v/c [%]	0.3	0.4	0.5	0.6
početak vezivanja [min]	140	185	245	300
kraj vezivanja [min]	180	210	265	335
početak vezivanja (ekvivalentno) [min]	166	254	316	390
kraj vezivanja (ekvivalentno) [min]	220	291	346	443



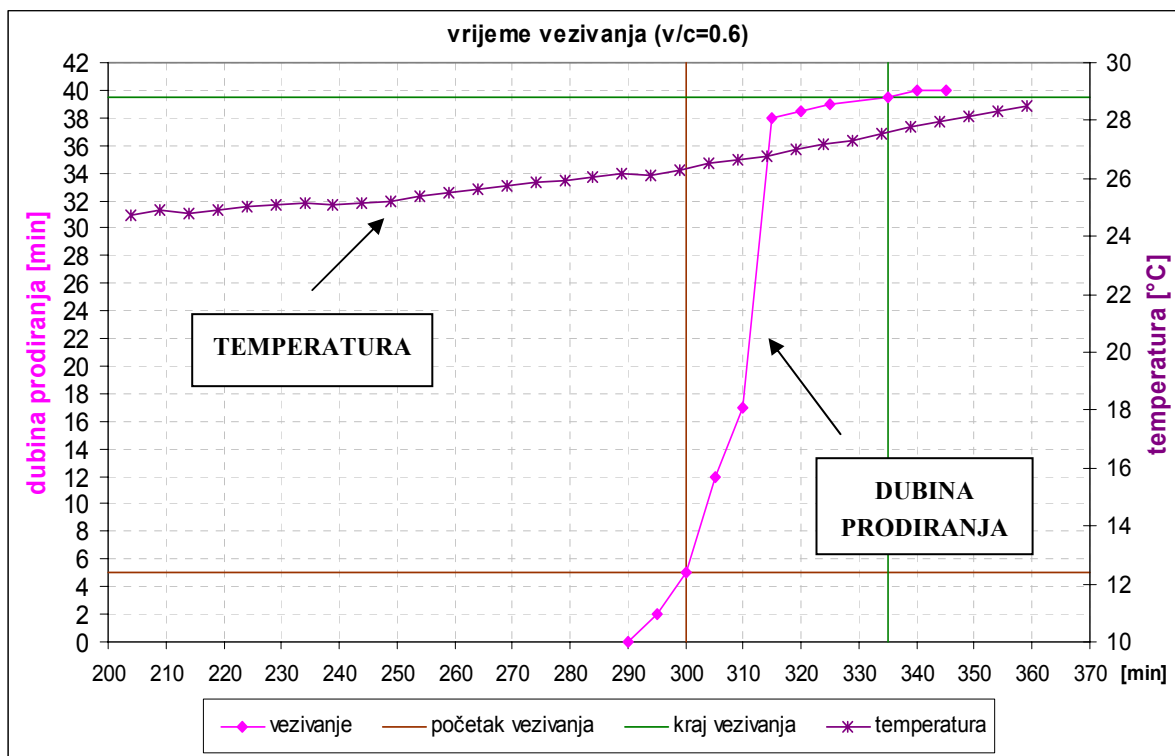
Slika 6-10. Vrijeme vezivanja i temperatura uzorka cementne paste vodocementnog omjera v/c=0.3 (mješavina 1)



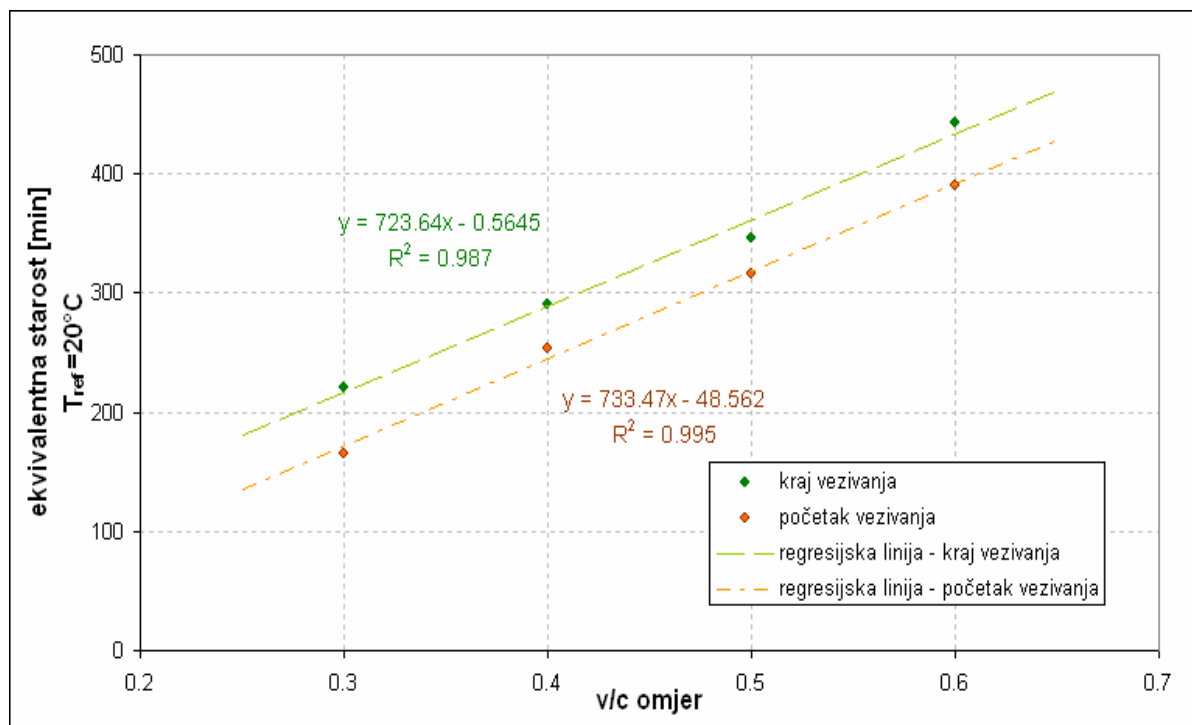
Slika 6-11. Vrijeme vezivanja i temperatura uzorka cementne paste vodocementnog omjera $v/c=0.4$ (mješavina 2)



Slika 6-12. Vrijeme vezivanja i temperatura uzorka cementne paste vodocementnog omjera $v/c=0.5$ (mješavina 3)



Slika 6-13. Vrijeme vezivanja i temperatura uzorka cementne paste vodocementnog omjera $v/c=0.6$ (mješavina 4)

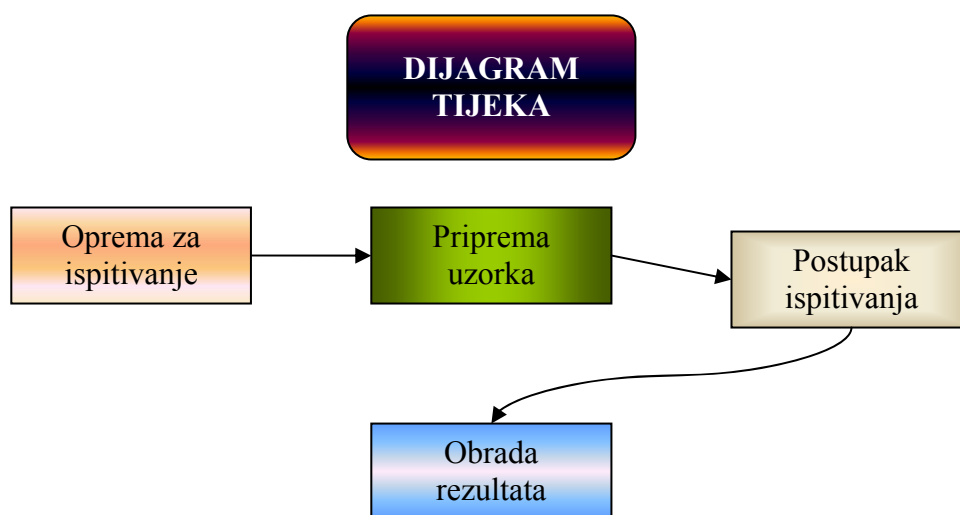


Slika 6-14. Usporedba vremena vezivanja cementnih pasti CEM I 42,5 R pri referentnoj temperaturi $T_{ref} = 20^{\circ}C$

6.2 ISPITIVANJE BRZINE ZVUKA

Napredovanjem procesa hidratacije cementa dolazi do značajnih promjena u mikrostrukturi cementne paste što se odgovarajuće manifestira na makrorazini. Ispitivanjem brzine prolaska ultrazvuka kroz uzorak izvršeno je kontinuirano praćenje promjena elastičnih svojstava cementne paste kao funkcija starosti uzorka. U kombinaciji sa drugim metodama (SEM, XRD), moguće je uspostaviti vezu s promjenama mikrostrukture.

6.2.1 Ispitivanje brzine zvuka u cementnoj pasti ultrazvučnom metodom



Slika 6-15. Shematski prikaz ispitivanja brzine prolaska zvuka

6.2.2 Oprema za ispitivanje

Za kontinuirano ispitivanje ultrazvučnom metodom korišten je sustav PUNDIT (proizvođač CNS Electronics) prikazan na slici 6-16. Karakteristike uređaja su:

- raspon mjerenja: 0.1 – 9999 μ s
- rezolucija: 0.1 μ s
- naponski impuls: 500 V
- omjer impulsa: 0.25/s ili 3/s
- radna temperatura: 0°C do 40°C
- sonde frekvencije 54 kHz

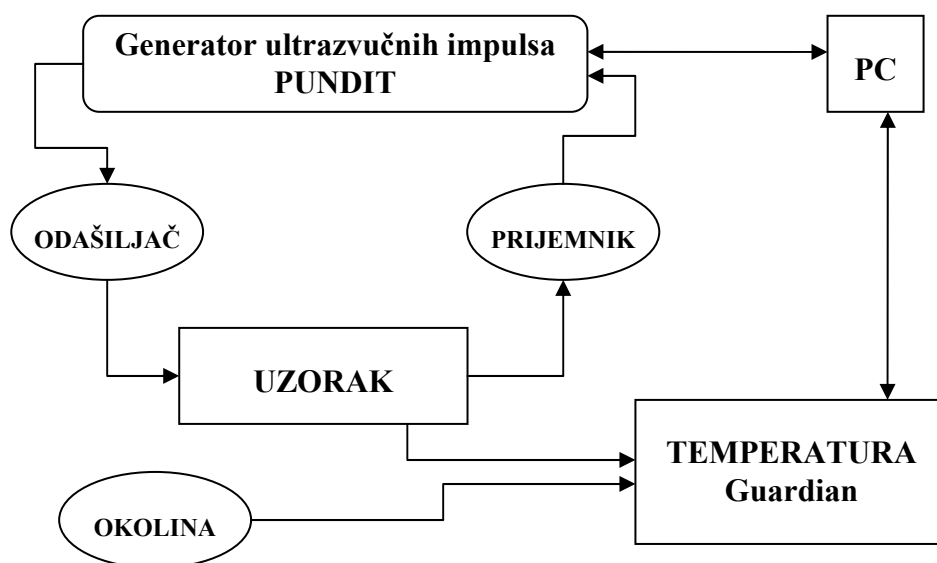


Slika 6-16. Uređaj za ispitivanje brzine prolaska zvuka



Slika 6-17. Piezoelektrični senzori

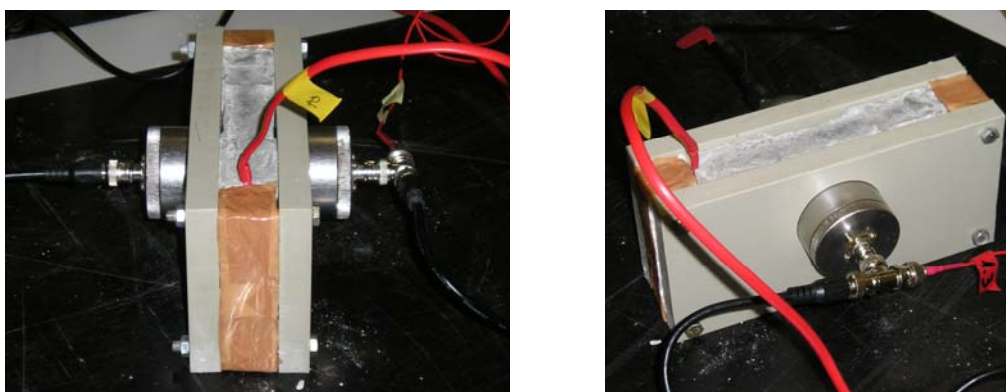
Za mjerenje temperature korišten je sustav Guardian (proizvođač German Instruments). Shema mjernog sustava za kontinuirano ispitivanje brzine prolaska ultrazvuka prikazana je na slici 6-18.



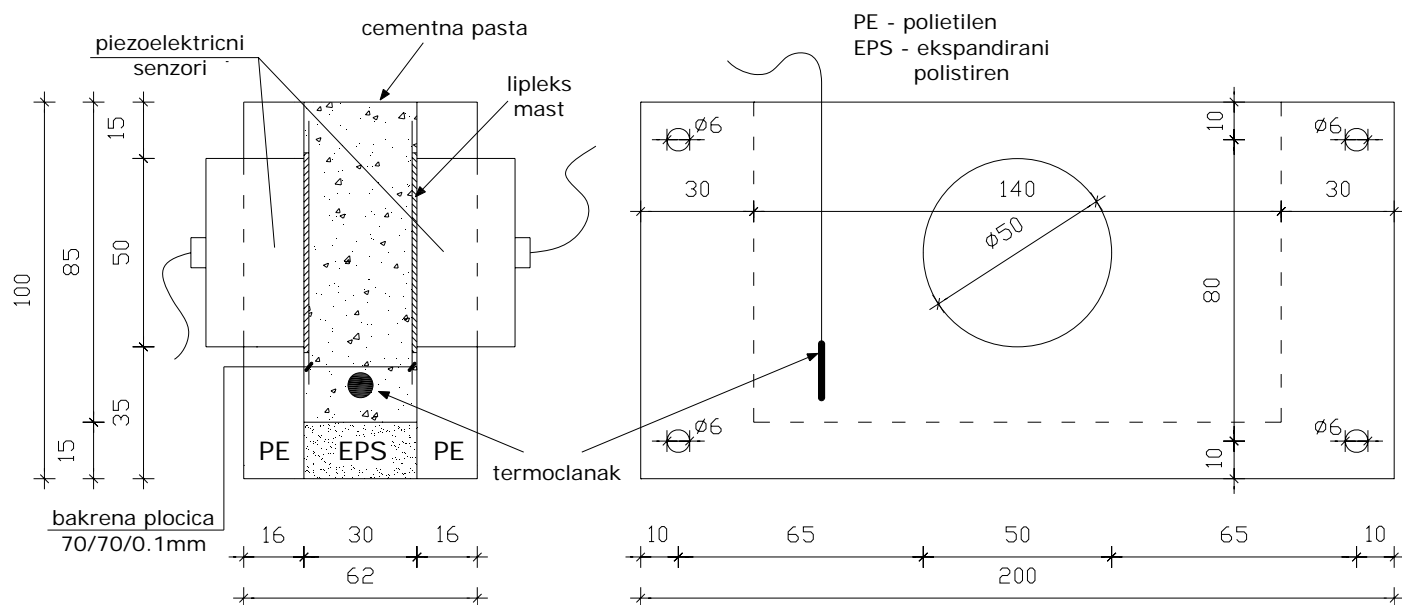
Slika 6-18. Shema mjernog sustava za ispitivanje brzine prolaza zvuka

6.2.3 Priprema uzorka

Uzorci cementnih pasti pripremaju se u skladu sa normom HRN EN 196-3 na način opisan u točki 6.1.1.3, uz razliku vodocementnog faktora paste na kojoj se vrši ispitivanje. Pripremljeni su uzorci cementnih pasti CEM I 42,5 R vodocementnih omjera 0.3, 0.4, 0.5 i 0.6, te je na njima provedeno ispitivanje (sastav ispitivanih mješavina prikazan je u tablici 5-3). Pripremljena cementna pasta se ugrađuje u kalup posebno oblikovan za provedbu ispitivanja prikazanog u ovome radu (slike 6-19 i 6-20).



Slika 6-19. Kalup za ispitivanje brzine prolaza ultrazvuka



Slika 6-20. Kalup za ispitivanje (dimenzije u milimetrima)

Bočne stranice kalupa izrađene su od polietilena. U njima su ostavljeni otvori za postavljanje piezoelektričnih senzora ($\Phi=50\text{mm}$), te vijaka ($\Phi=6\text{mm}$). Cementna pasta se ugrađuje u okvir od ekspaniranog polistirena koji se nalazi između bočnih stranica. Ekspanirani polistriren je korišten za okvir iz više razloga (jeftin materijal, laka manipulacija, mogućnost višestrukog korištenja, izolacijska svojstva), pri čemu je najvažniji sprečavanje prijenosa ultrazvučnih valova od odašiljača do prijemnika kroz kalup, što bi negativno utjecalo na pouzdanost podataka.

Kontakt između ultrazvučnih senzora i cementne paste ostvaren je preko pločica $70\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ izrađenih od bakrene folije debljine $0,1\text{ mm}$. Mala krutost pločica omogućava praćenje, odnosno prilagođavanje deformacijama cementne paste uslijed hidratacije. Na dodirnoj strani s cementnom pastom, pločice se, radi dodatnog povećanja prionjivosti s cementnom pastom, obrađuju brusnim papirom fine granulacije, te se potom čiste etilnim alkoholom. Kontakt između ultrazvučnih sonde i bakrenih pločica ostvaren je pomoću tankog sloja litijeve kompleksne mazive masti. Time je ostvaren trajni kontakt između uzorka cementne paste i senzora bez utjecaja na svojstva ispitivanog materijala u zoni kontakta, što omogućuje neprekidno praćenje, uz jednake uvjete (ne dolazi do odvajanja senzora od uzorka, mast nije u direktnom kontaktu s ispitivanim uzorkom), procesa prelaska cementne paste iz suspenzije u kruto stanje kroz hidrataciju cementa.



Slika 6-21. Bakrena folija



Slika 6-22. Termočlanak

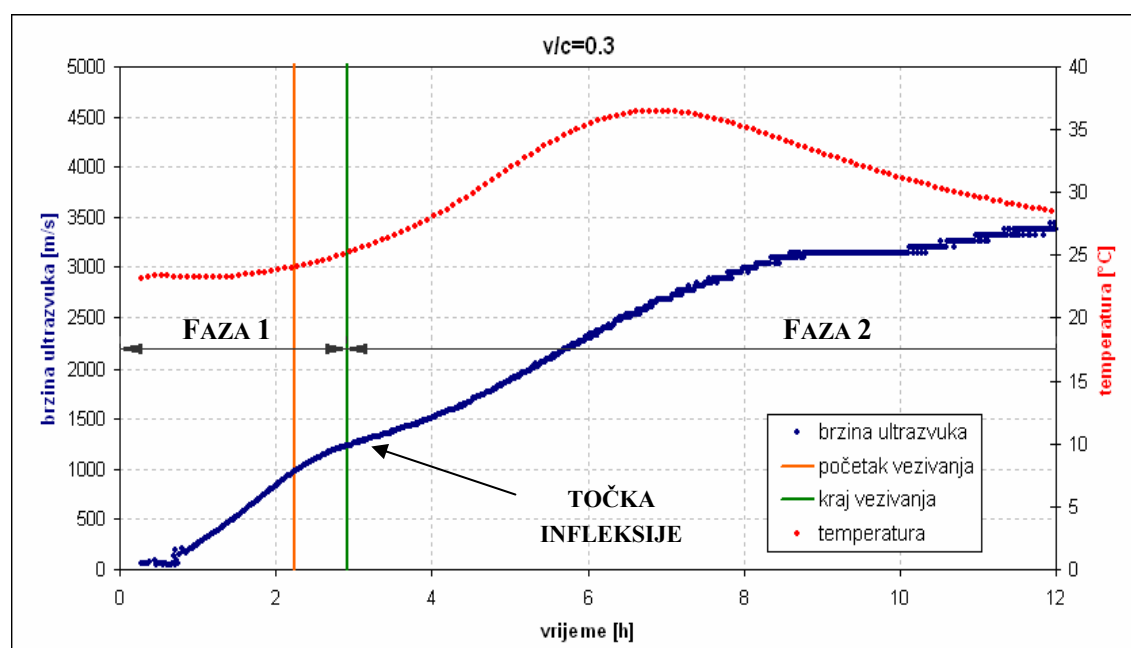
Temperatura hidratacije mjerena je pomoću bakar/konstantan termočlanka ugrađenog u uzorak, a temperatura okoline pomoću članka postavljenog neposredno uz uzorak.

6.2.4 Postupak ispitivanja

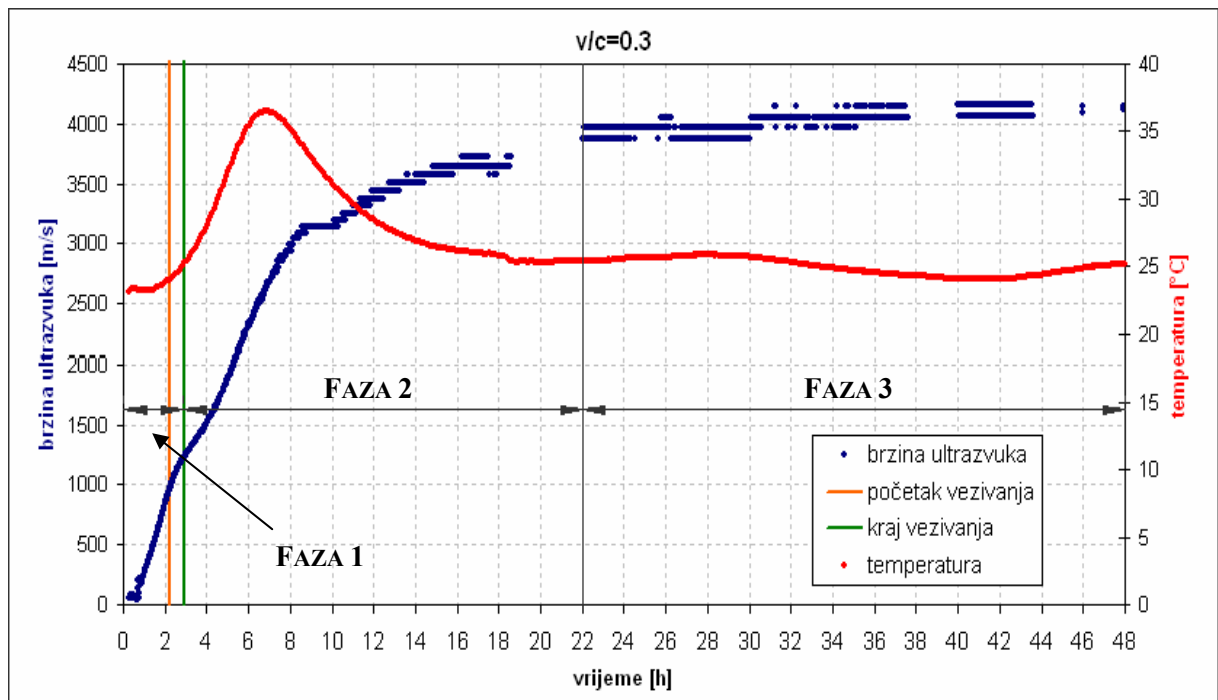
Ispitivanje je provedeno na uzorcima cementne paste dimenzija 3x8,5x14 cm. Nakon ugradnje cementne paste u kalup, uzorci su prekriveni plastičnom folijom kako bi se reduciralo isparavanje vode kroz površinu uzorka za vrijeme ispitivanja. Brzina prolaza zvuka ispitivana je ultrazvučnom metodom s prolazom ultravisokih valova, pri čemu su korišteni kompresijski valovi. Brzina širenja valova određuje se iz vremena prolaza vala kroz uzorak pomoću poznate relacije $v=s/t$, gdje je s debljina uzorka, a t vrijeme prolaska zvučnog vala kroz uzorak. Uređaj korišten za ispitivanje ultrazvučnom metodom priključen je na računalo na kojem se vrši prikupljanje i obrada podataka. Rezultati provedenog ispitivanja prikazani su u nastavku.

6.2.5 Obrada rezultata

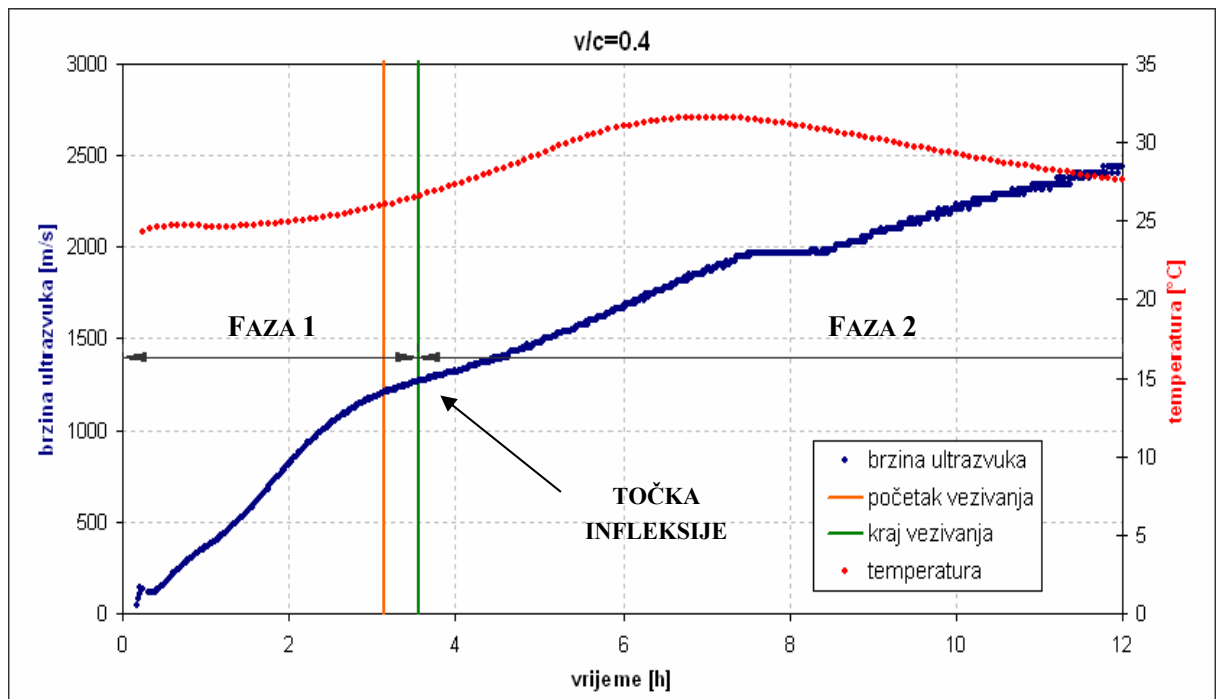
Rezultati obrade prikazani su na slici 6-23 do 6-32. Ekvivalentna vremena vezivanja određena se korištenjem Freiesleben – Hansen Pedersenove (FHP) funkcije zrelosti (točka 2.4.1 ovog rada), pri čemu je kao referentna temperatura korištena izmjerena temperatura hidratacije uzorka.



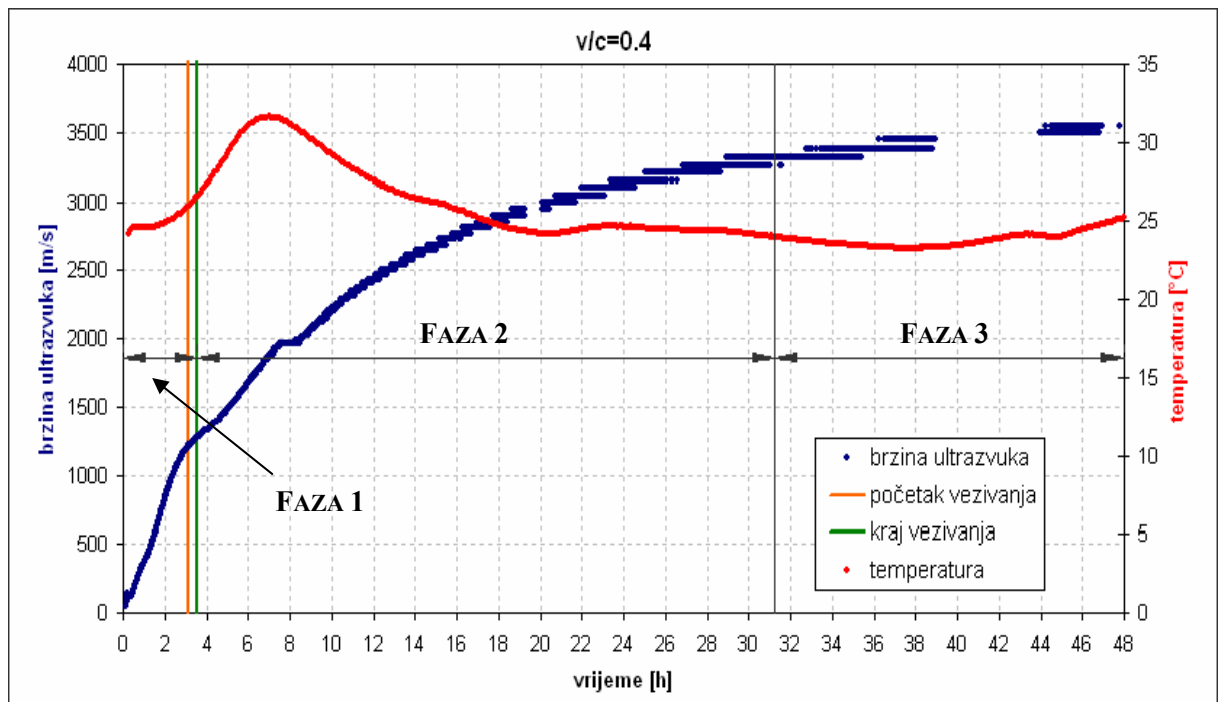
Slika 6-23. Brzina prolaza ultrazvuka i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste za prvih 12 sati, $v/c=0,3$



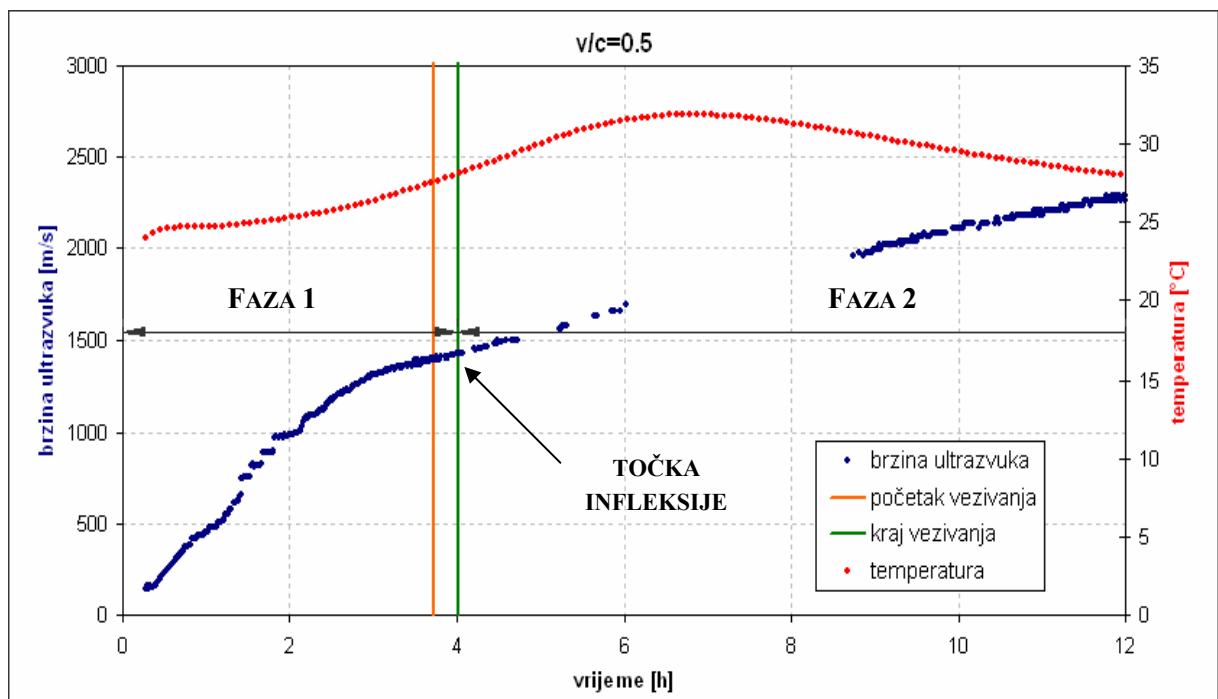
Slika 6-24. Brzina prolaza ultrazvuka i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,3$



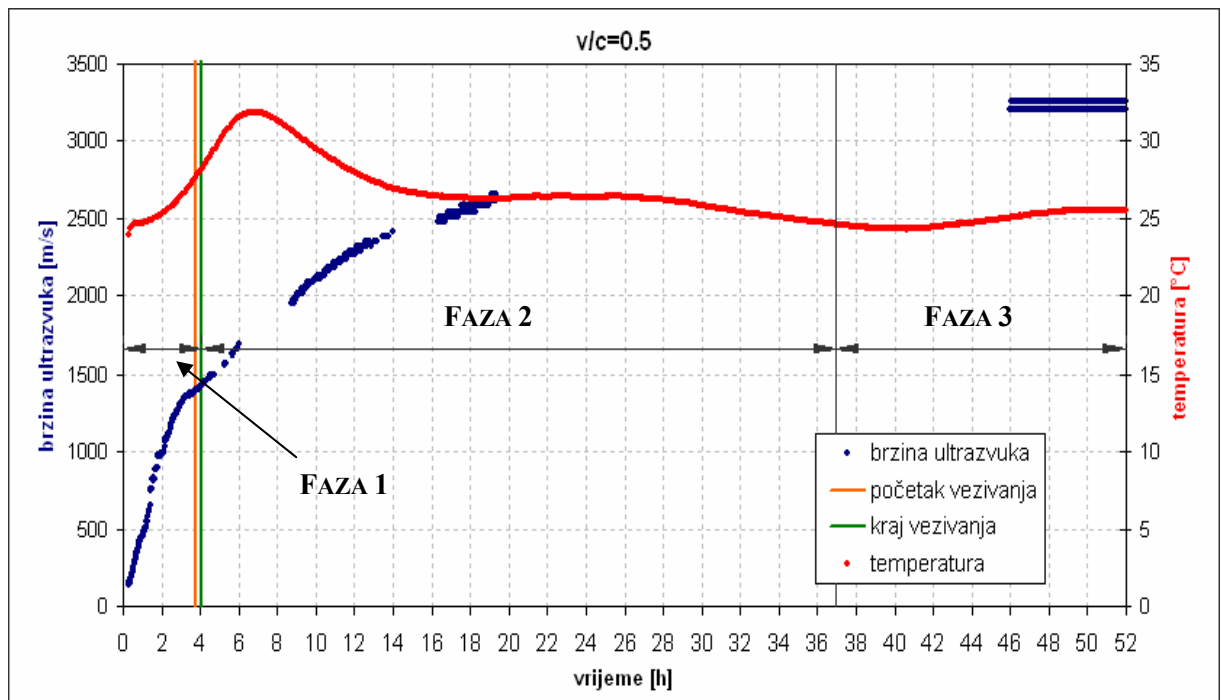
Slika 6-25. Brzina prolaza ultrazvuka i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste za prvih 12 sati, $v/c=0,4$



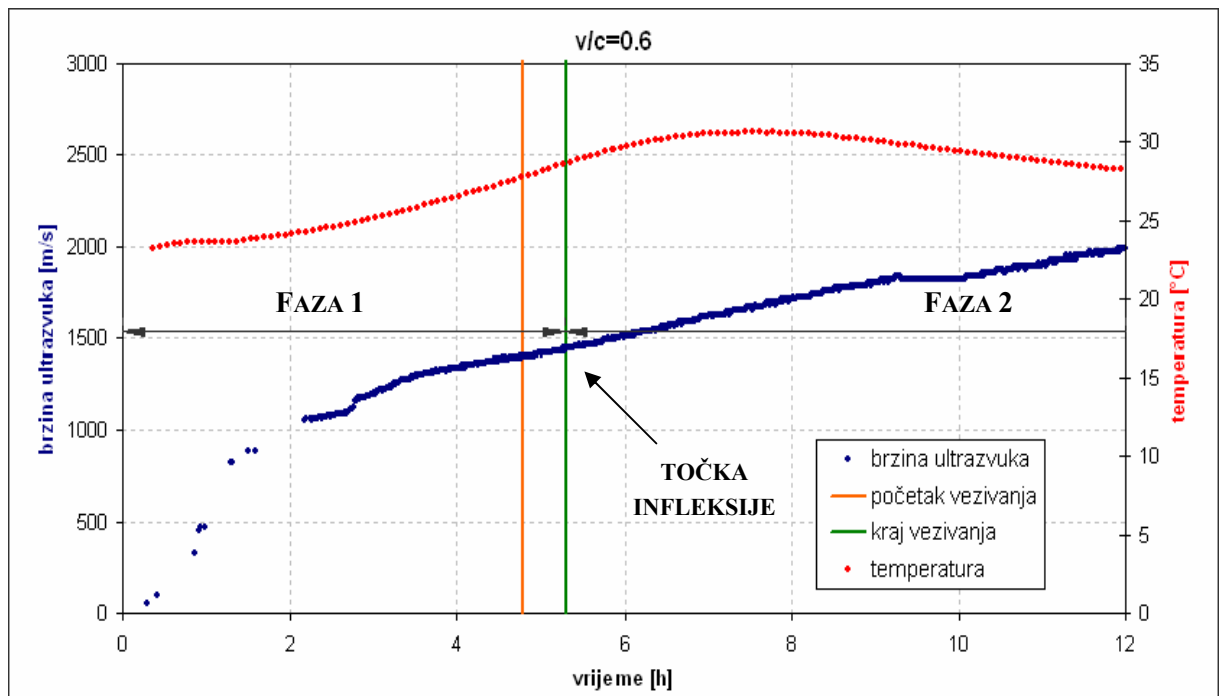
Slika 6-26. Brzina prolaza ultrazvuka i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,4$



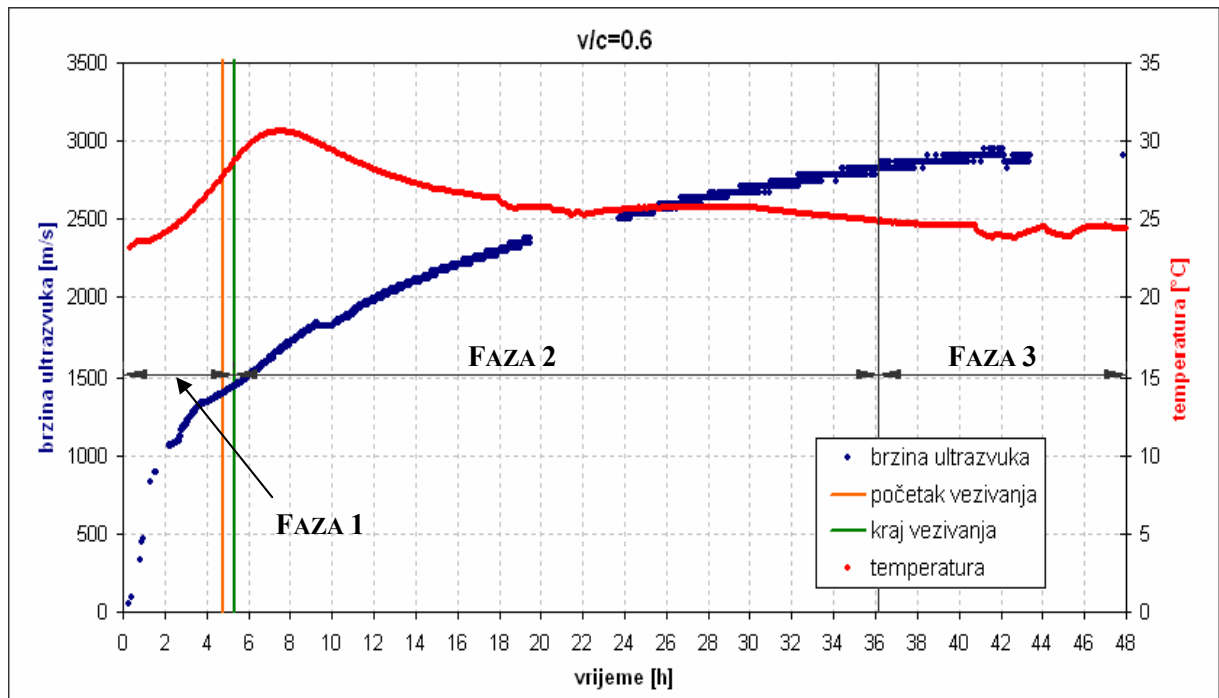
Slika 6-27. Brzina prolaza ultrazvuka i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste za prvih 12 sati, $v/c=0,5$



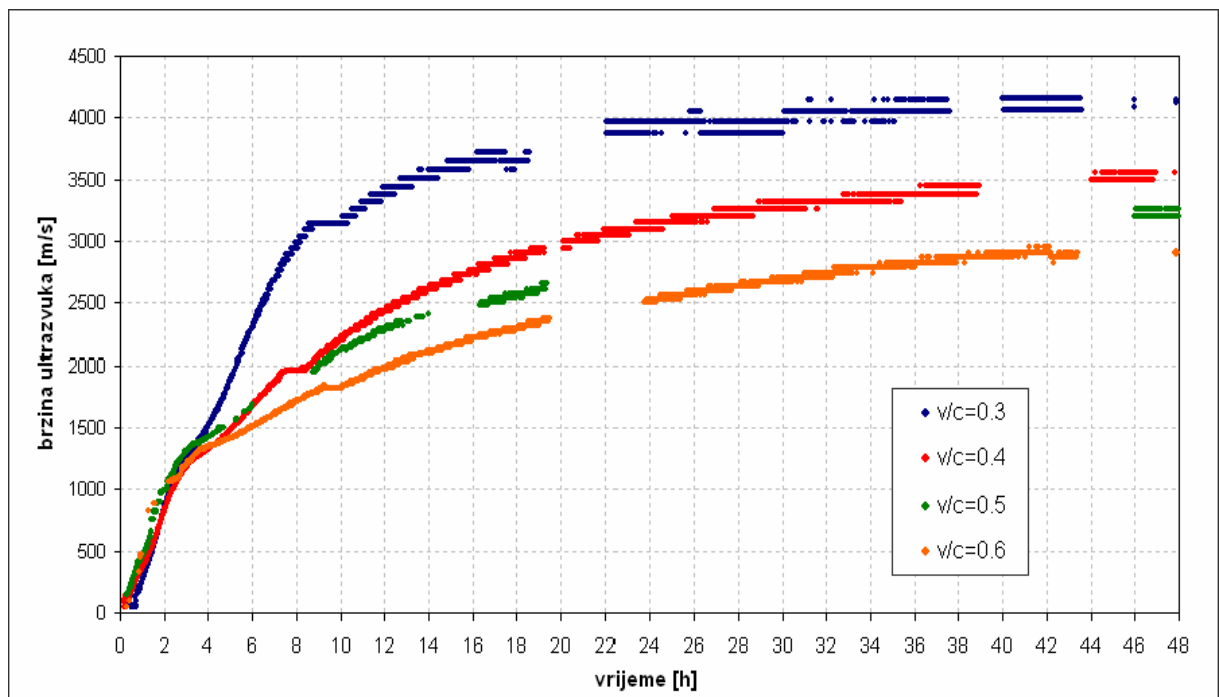
Slika 6-28. Brzina prolaza ultrazvuka i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,5$



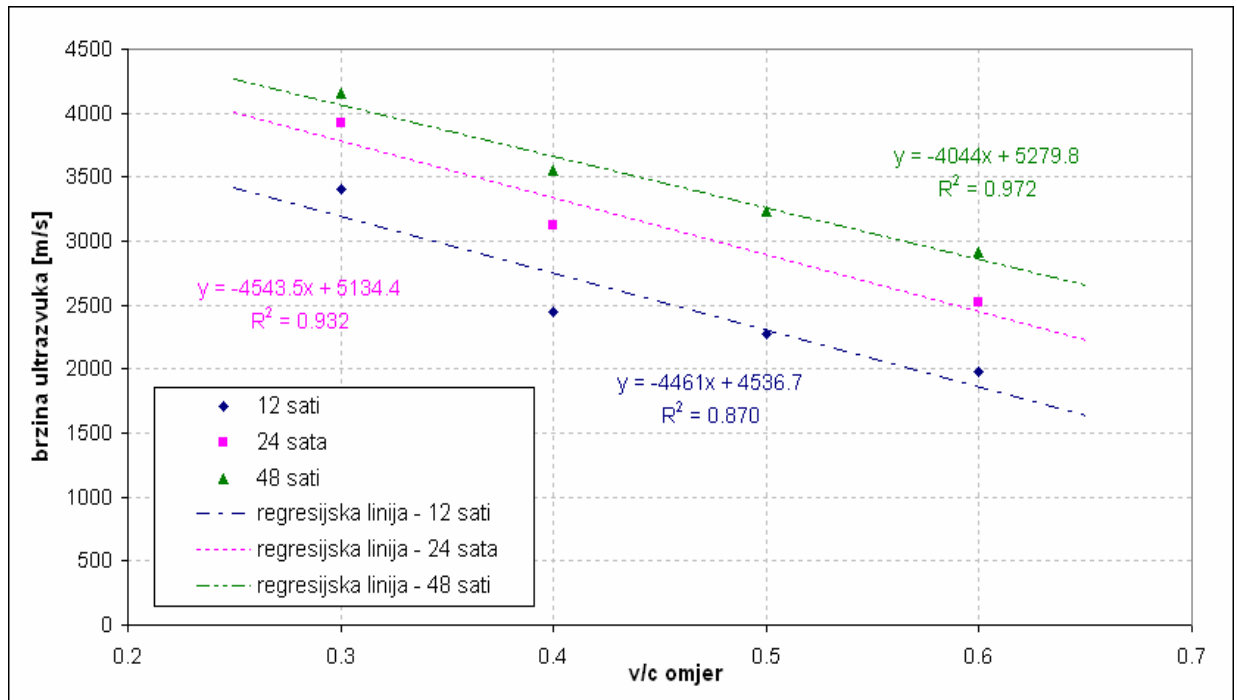
Slika 6-29. Brzina prolaza ultrazvuka i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste za prvih 12 sati, $v/c=0,6$



Slika 6-30. Brzina prolaza ultrazvuka i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,6$



Slika 6-31. Usporedba brzina prolaza ultrazvuka kao funkcija starosti cementne paste za različite vodocementne omjere

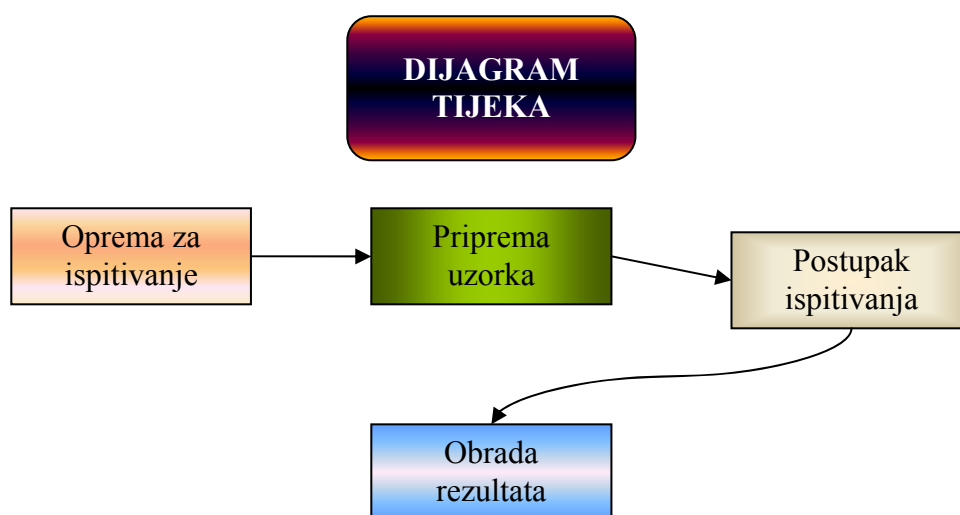


Slika 6-32. Brzina prolaza ultrazvuka u određenim vremenskim trenucima (12, 24 i 48 sati) kao funkcija vodocementnog omjera cementne paste

6.3 AKUSTIČNA EMISIJA

U eksperimentalnome radu je provedeno neprekidno praćenje hidratacije cementne paste do starosti od 48 sati. Pritom je korištena metoda aktivne akustične emisije. Izvor signala je generator ultrazvučnih valova koji se kontinuirano prikupljaju nakon prolaza kroz uzorak. Interpretacija promjena uslijed starenja uzorka vrši se analizom prikupljenih valova.

6.3.1 Ispitivanje cementne paste akustičnom emisijom



Slika 6-33. Shematski prikaz ispitivanja akustičnom emisijom

6.3.2 Oprema za ispitivanje

Pri ispitivanju je korišten sustav akustične emisije tipa μ DISP (proizvođač Physical Acoustic Corporation) sa osam DSP kanala. Za detekciju signala korišten je rezonantni piezoelektrični senzor frekvencije 54 kHz. Predpojačala tipa 1220A (proizvođač Physical Acoustic Corporation), korištena su za pojačavanje detektiranih signala. Pojačanje je iznosilo 40 dB. Kao izvor ultrazvučnih valova korišten je sustav PUNDIT (proizvođač CNS Electronics). Prikupljanje i obrada podataka izvršeni su osobnim računalom, te pomoću programskih paketa AE Win 3.1, te Noesis 5.0.



Glavna mjerna jedinica



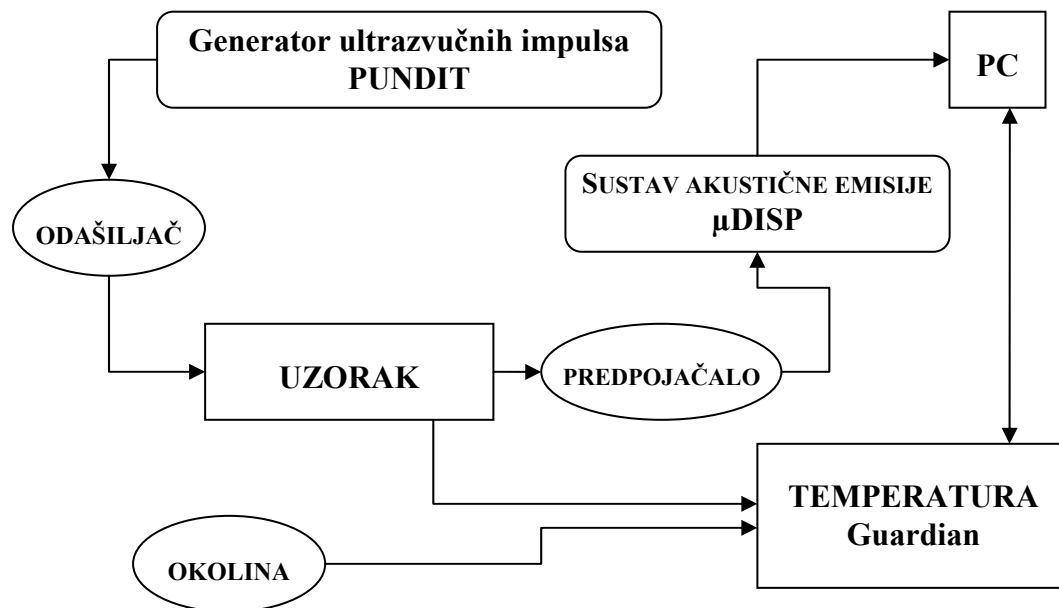
Predpojačalo



Računalo za primanje i obradu podataka

Slika 6-34. Mjerna oprema za ispitivanje akustičnom emisijom

Za mjerenje temperature korišten je sustav Guardian (proizvođač German Instruments). Shema mjernog sustava za kontinuirano ispitivanje cementne paste aktivnom akustičnom emisijom prikazana je na slici 6-35.



Slika 6-35. Shema mjernog sustava za ispitivanje aktivnom akustičnom emisijom

6.3.3 Priprema uzorka

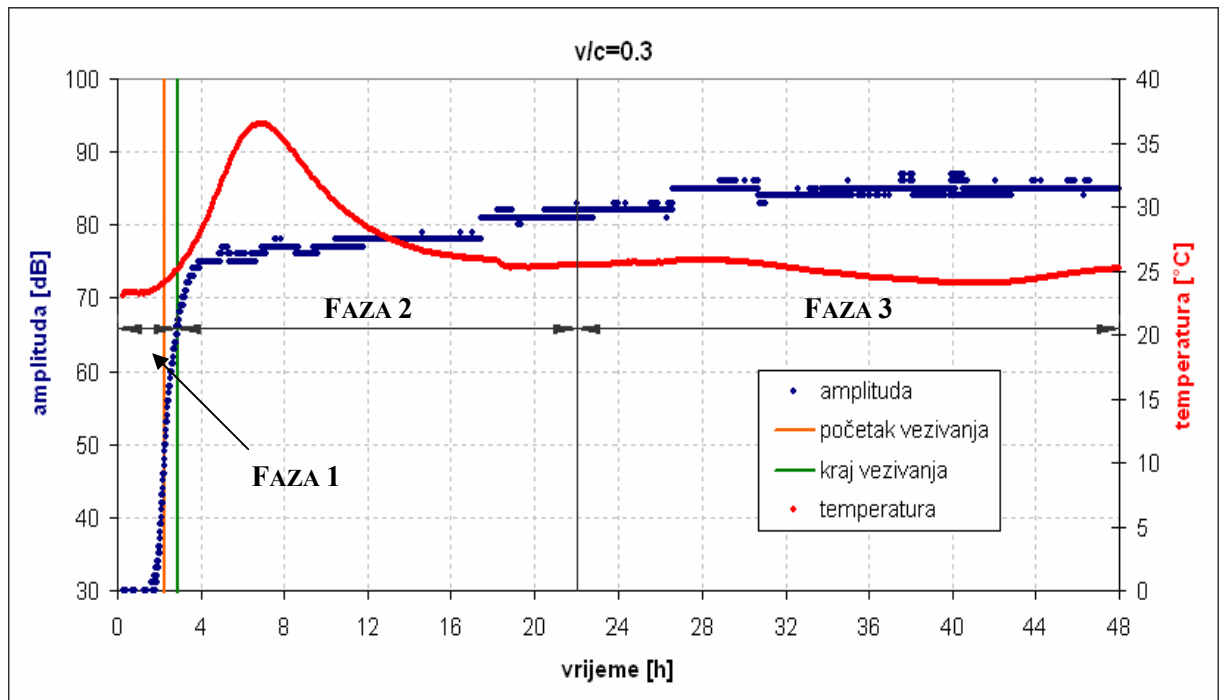
Uzorci cementnih pasti cementa CEM I 42,5 R pripremaju se na način opisan u točki 6.2.3. Sastav ispitivanih mješavina prikazan je u tablici 5-3.

6.3.4 Postupak ispitivanja

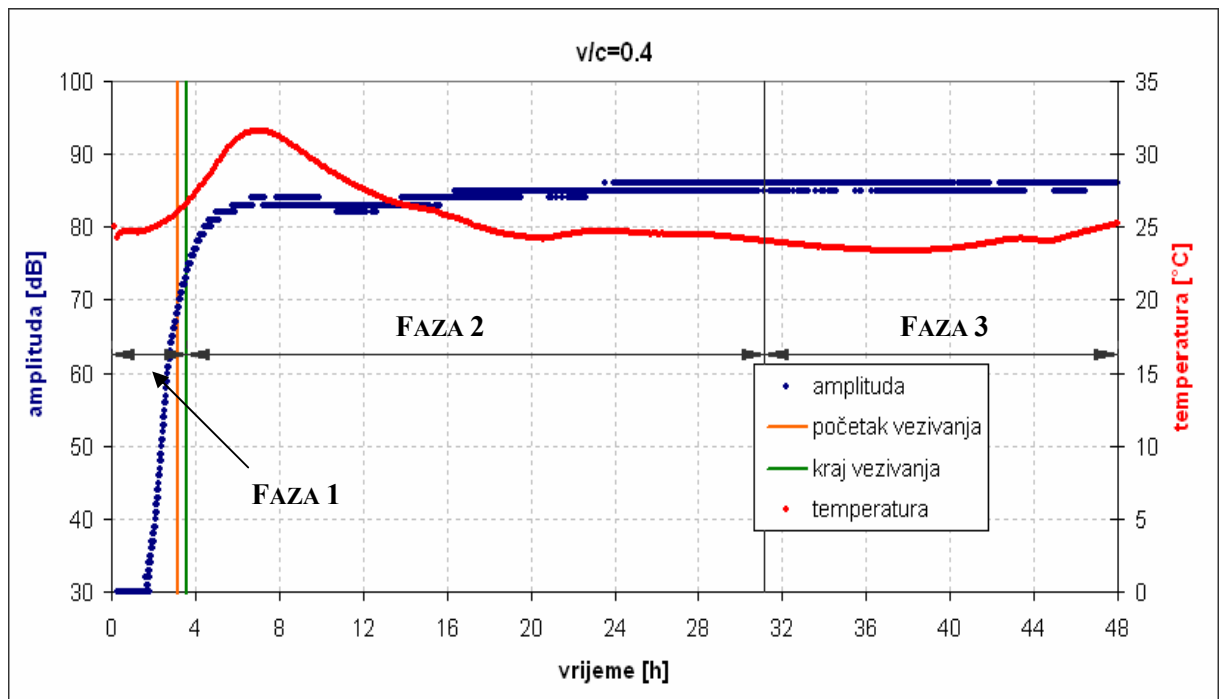
Ispitivanje je provedeno na uzorcima cementnih pasti dimenzija 3x8,5x14 cm. Nakon ugradnje cementne paste u kalup (slika 6-20), uzorci su prekriveni plastičnom folijom kako bi se reduciralo isparavanje vode kroz površinu uzorka za vrijeme ispitivanja.

Generator impulsa šalje signal koji se, pomoću 54 kHz-nog piezoelektričnog senzora transformira u ultrazvučni val. Val zatim prolazi kroz uzorak, te ga potom registrira prijemnik akustične emisije (rezonantni piezoelektrični senzor, 54 kHz). Kako bi signal bio dovoljno jak da bi ga glavna mjerna jedinica mogla procesuirati, koristi se predpojačalo uz pojačanje od 40 dB. Signal zatim stiže do računala gdje se pohranjuje u digitalnom obliku, te se vrši daljnja obrada i analiza signala. Prilikom mjerenja prag osjetljivosti je bio podešen na 30 dB kako bi se eliminirala pozadinska buka, te razlučili željeni od neželjenih signala. Procjena promjene svojstava ispitivanih uzoraka cementne paste uslijed starenja vrši se pomoću analize AE parametara prikupljenih valova. Pritom se koristi amplituda signala, distribucija frekvencije, te snaga signala valova prikupljenih akustičnom emisijom kako bi se okarakterizirale promjene u uzorku.

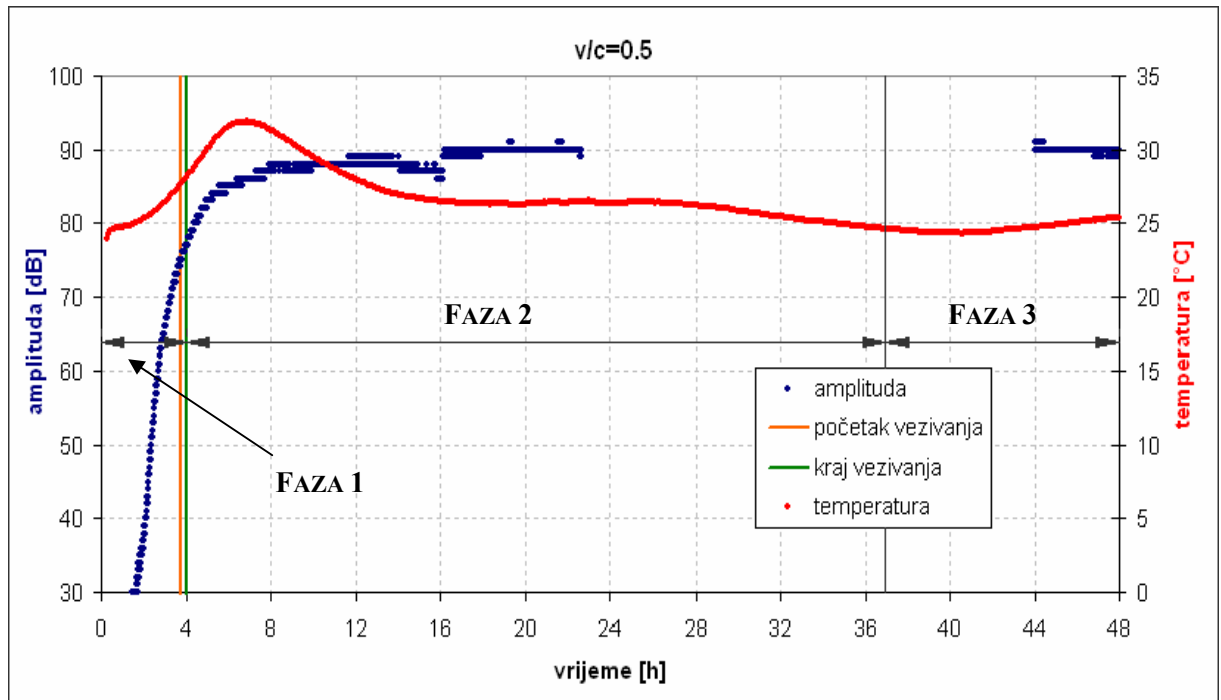
6.3.5 Obrada rezultata



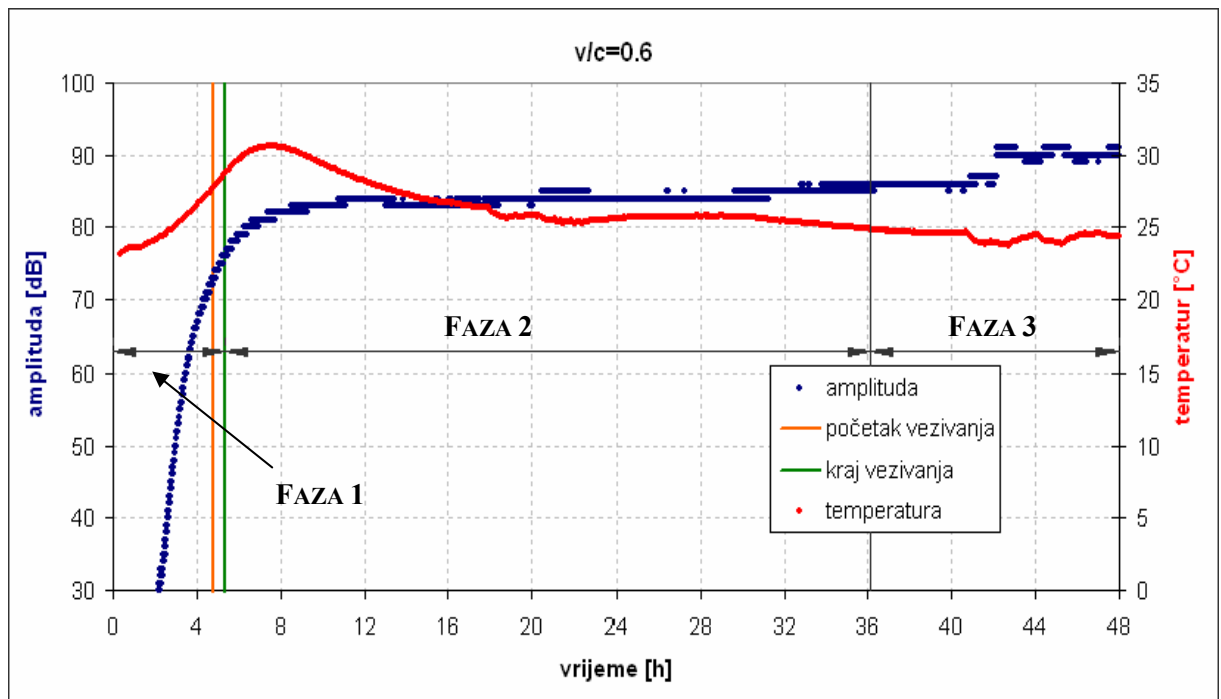
Slika 6-36. Amplituda ultrazvučnog vala i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,3$



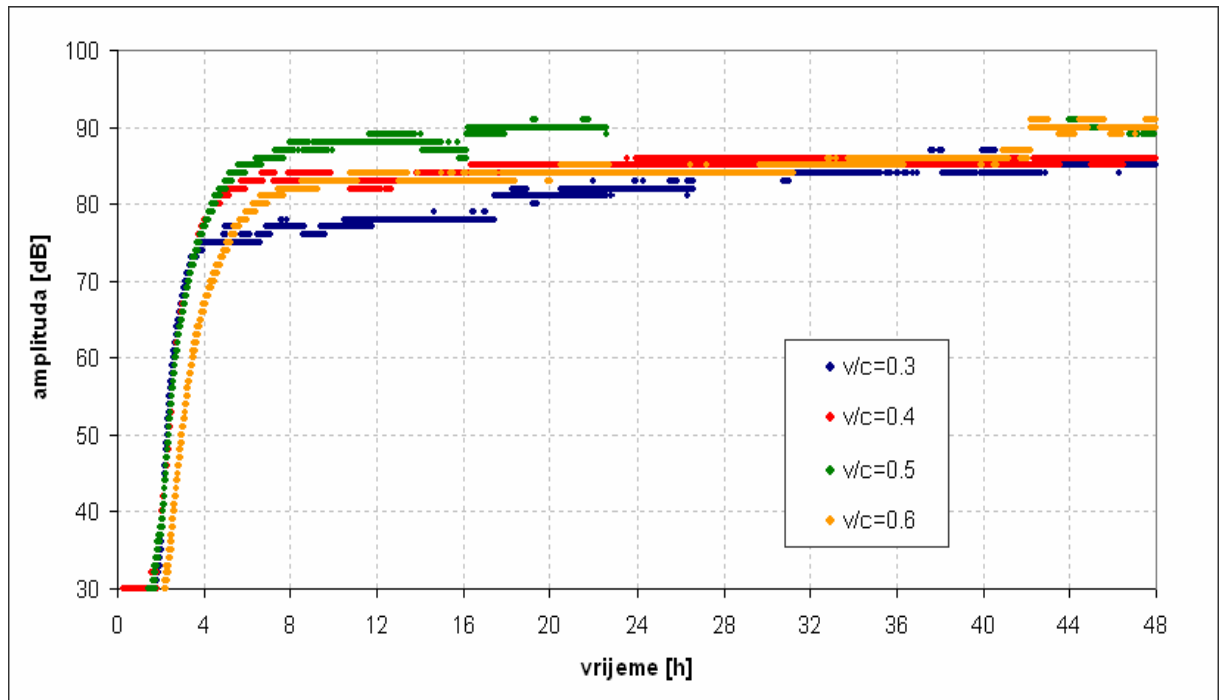
Slika 6-37. Amplituda ultrazvučnog vala i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,4$



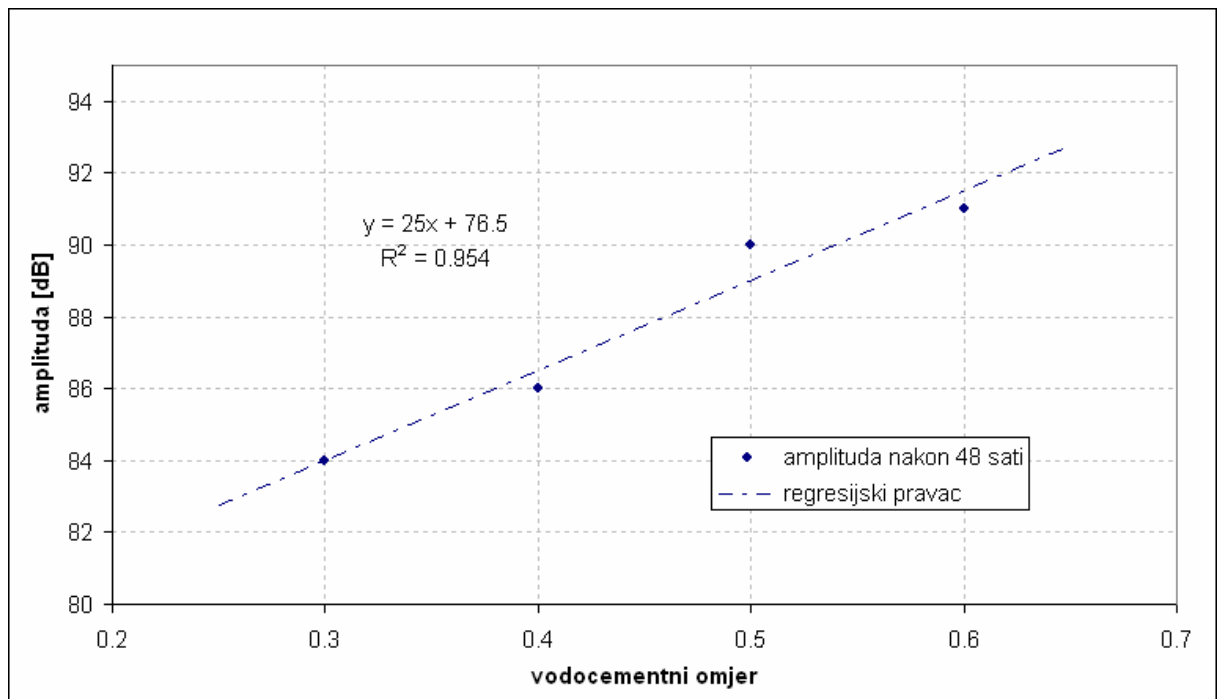
Slika 6-38. Amplituda ultrazvučnog vala i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,5$



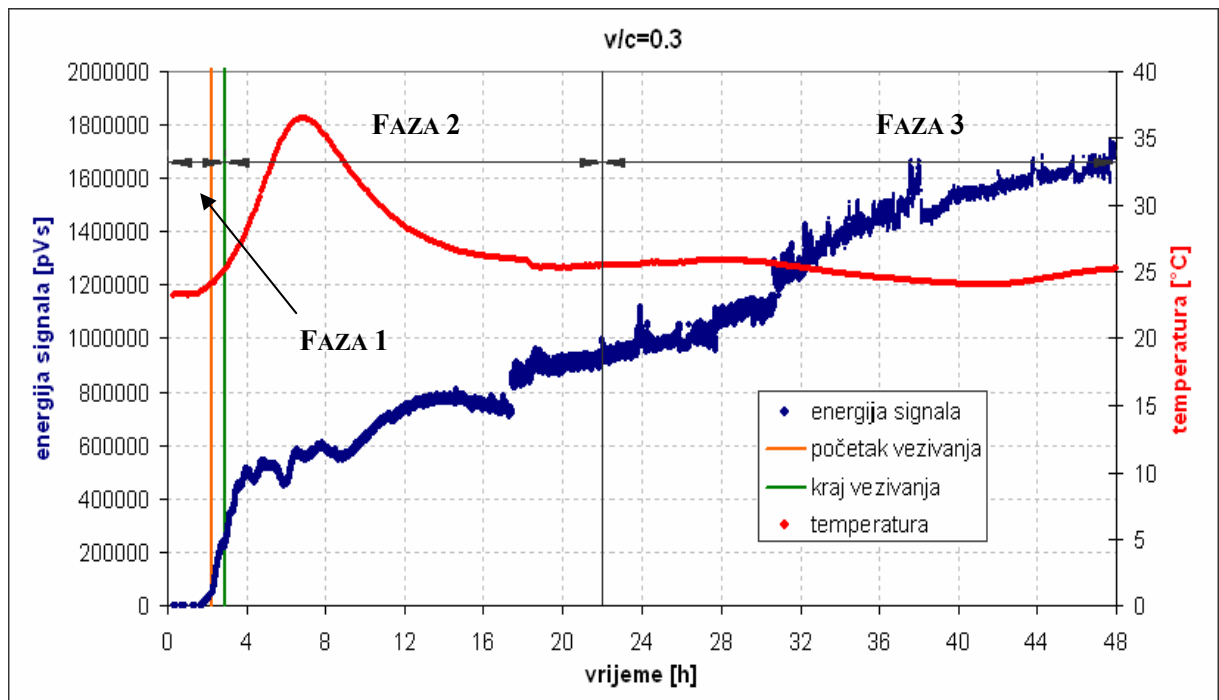
Slika 6-39. Amplituda ultrazvučnog vala i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,6$



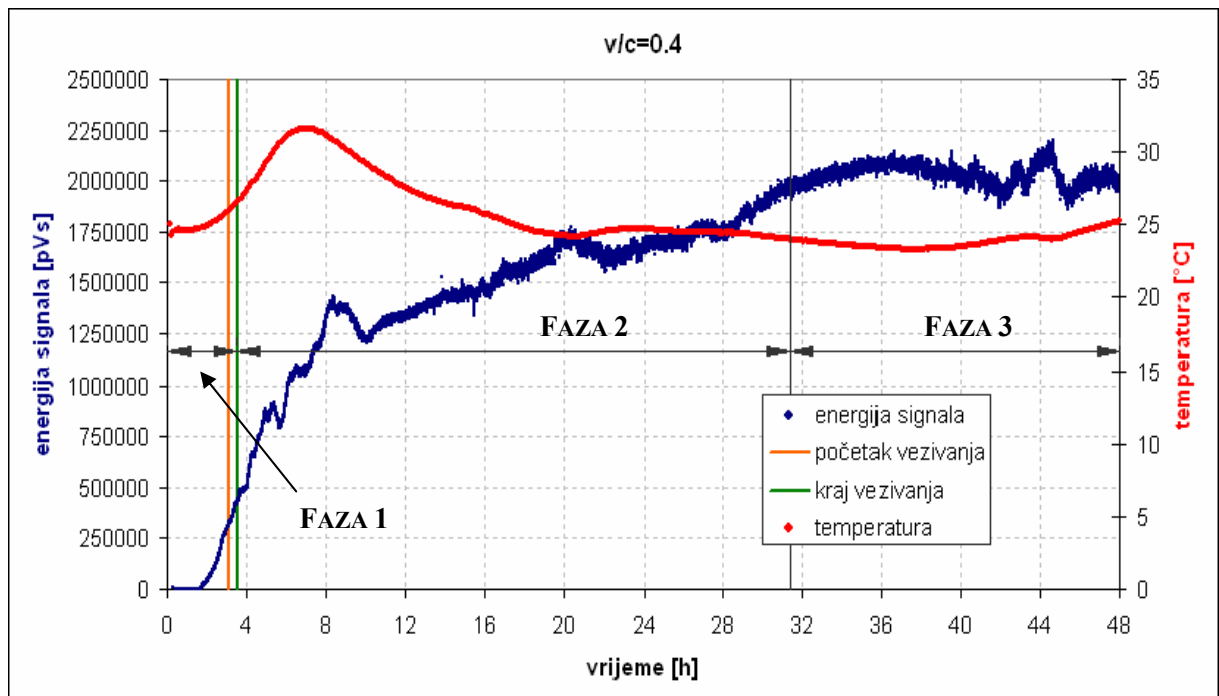
Slika 6-40. Amplituda ultrazvučnog vala kao funkcija starosti cementne paste za različite vodocementne omjere



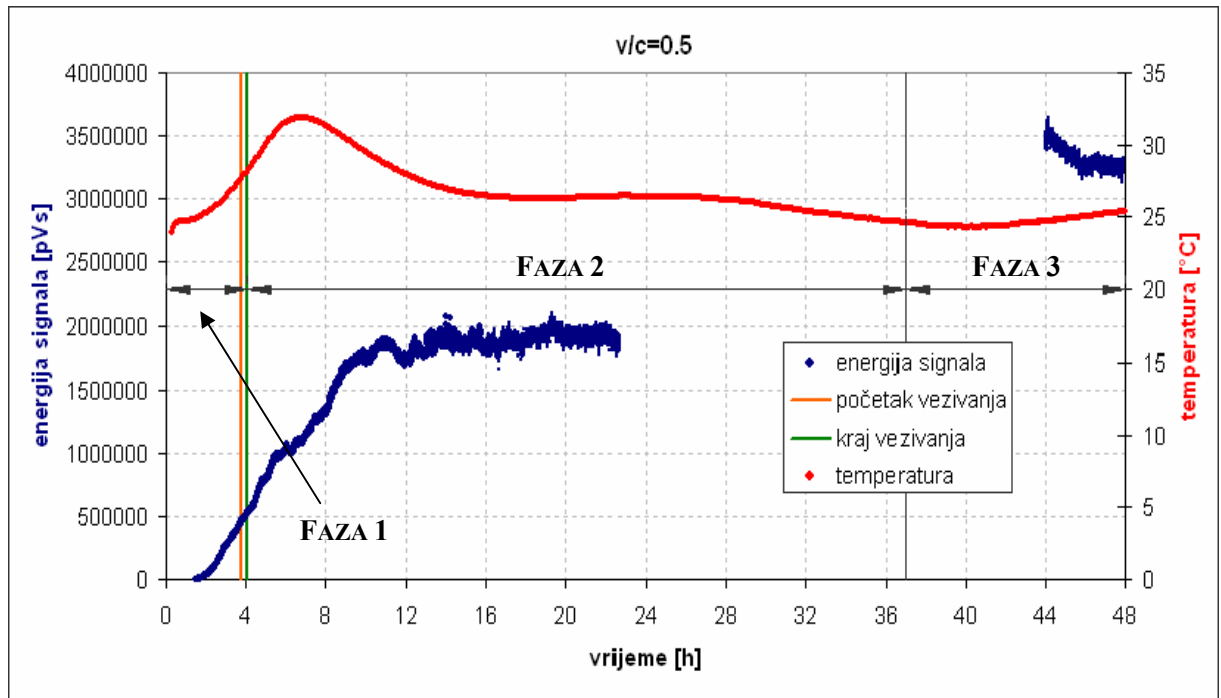
Slika 6-41. Amplitude ultrazvučnih valova nakon 48 sati kao funkcija ispitivanih vodocementnih omjera



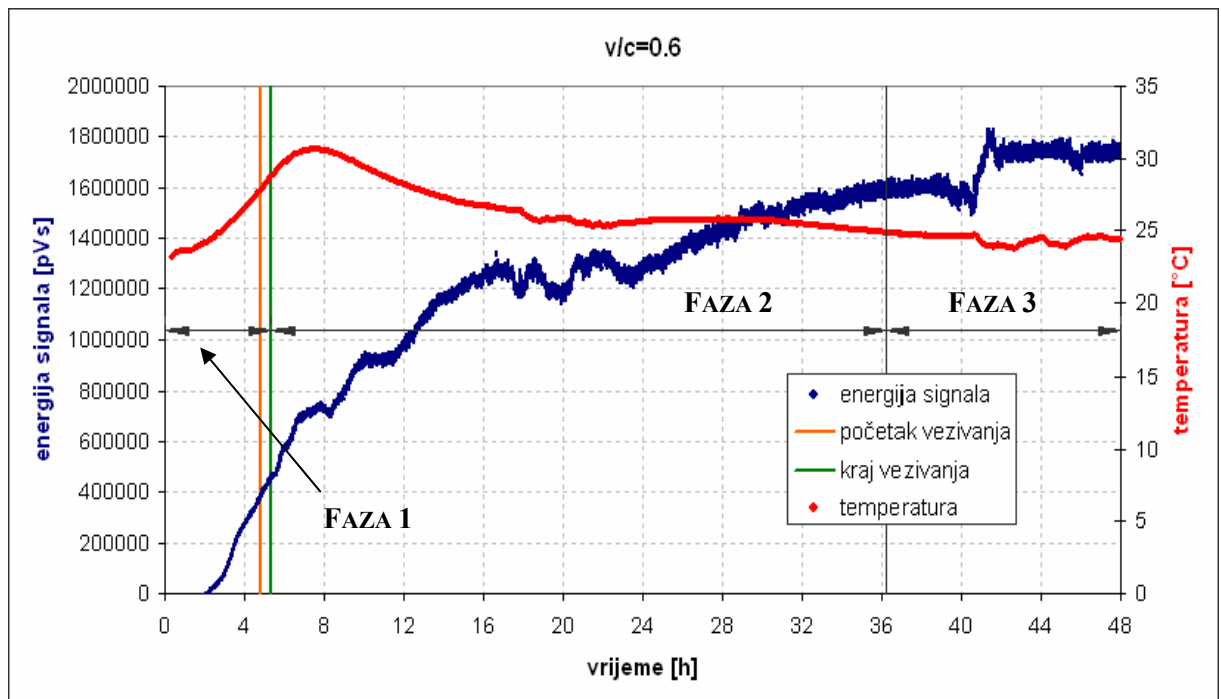
Slika 6-42. Energija signala ultrazvučnog vala i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,3$



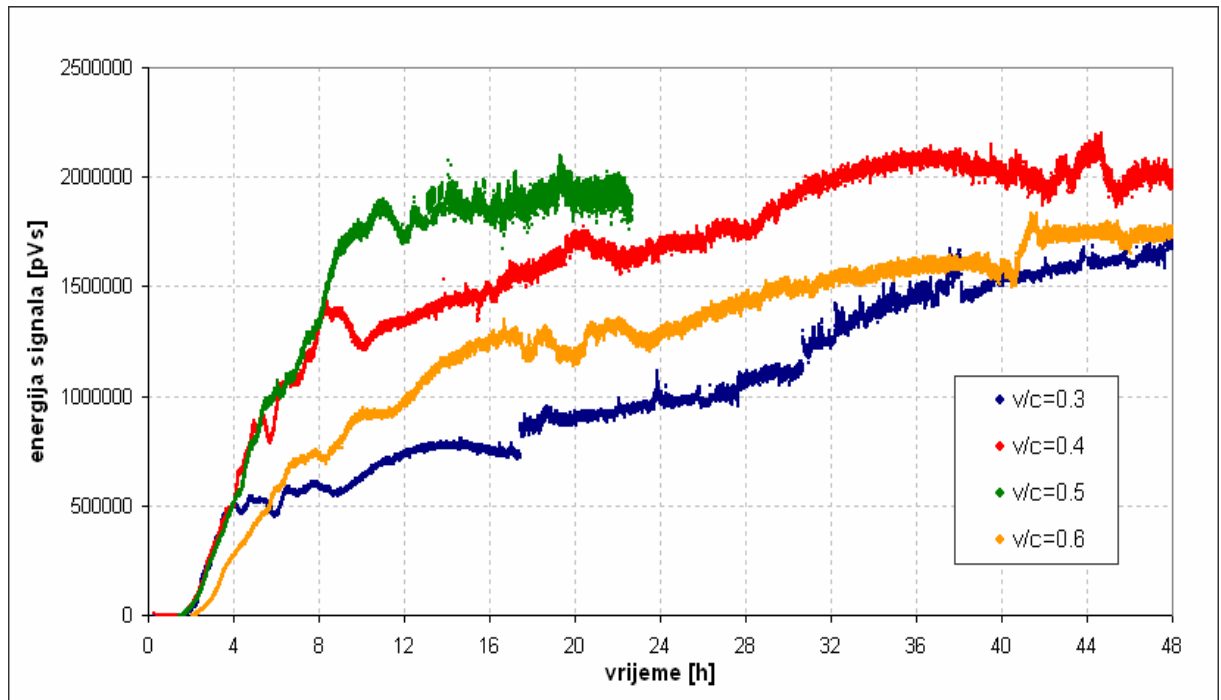
Slika 6-43. Energija signala ultrazvučnog vala i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,4$



Slika 6-44. Energija signala ultrazvučnog vala i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,5$



Slika 6-45. Energija signala ultrazvučnog vala i promjena temperature uslijed hidratacije kao funkcija starosti cementne paste, $v/c=0,6$



Slika 6-46. Energija signala ultrazvučnog vala kao funkcija starosti cementne paste za različite vodocementne omjere

7. RASPRAVA REZULTATA

U tablici 6-1. dani su rezultati ispitivanja konzistencije cementne paste za cement Dalmacijacement CEM I 42,5 R. Cementna pasta je standardne konzistencije pri vodocementnom omjeru 0,287. Rezultati ispitivanja grafički su prikazani na slici 6-5. Na istoj slici je prikazan i regresijski pravac. Vidljiva je dobra korelacija ($R^2=0.985$) konzistencije i vodocementnog omjera.

Na slikama 6-10. do 6-13. prikazani su rezultati ispitivanja vremena vezivanja cementa u skladu s normom HRN EN 196-3, pri čemu je vremenski interval ispitivanja bio manji od normiranoga kako bi se dobila potpunija slika očvršćivanja cementne paste. Prikazani su razvoj temperature uslijed hidratacije za vrijeme ispitivanja, te dubina prodiranja igle kojom se određuje vrijeme vezivanja. Rezultati su tablično prikazani u tablici 6-2. Slika 6-14. prikazuje ekvivalentno vrijeme vezivanja (FHP [23], $T_{ref}=20^{\circ}\text{C}$) za ispitane mješavine.

Iz tablice 6-2 je vidljivo da vrijeme vezivanja cementne paste ovisi o vodocementnom omjeru, te da se vrijeme proteklo između početka i kraja vezivanja također razlikuje ovisno o vodocementnom omjeru. *Tablica 6-2 prikazuje da se vrijeme početka i kraja vezivanja cementne paste produžava s porastom vodocementnog omjera što je u skladu s postavljenom hipotezom (1) u 4. poglavlju ovog rada. Ta veza je linearna što sugeriraju regresijski koeficijenti (početak vezivanja, $R^2=0.995$; kraj vezivanja, $R^2=0.987$). Također je vidljivo da su regresijski pravci za početak i kraj vezivanja gotovo paralelni (slika 6-14). Moguća primjena navedenog saznanja je pri organizaciji i planiranju radnih procesa kod izvođenja betonskih radova; pritom je dodatno potrebno ispitati utjecaj temperature na vrijeme vezivanja.*

Veza brzine prolaska ultrazvučnih valova i starosti uzorka (od trenutka mješanja cementa i vode) za ispitane mješavine prikazana je na slikama 6-23. do 6-30. Na istim slikama je prikazan i razvoj temperature uslijed hidratacije, te vrijeme vezivanja. Slika 6-31 prikazuje usporedbu brzina prolaska ultrazvuka u funkciji starosti cementne paste za ispitane vodocementne omjere. Na slici 6-32 prikazane su brzine prolaska ultrazvuka kroz uzorak

nakon 12, 24 i 48 sati u ovisnosti o vodocementnom omjeru, te pripadne regresijske krivulje.

Na slikama 6-24, 6-26, 6-28 i 6-30 vidljiv je karakterističan oblik krivulja brzine prolaska ultrazvuka na kojima su uočljive tri karakteristične faze. Brzina ultrazvuka se, u *prvoj fazi*, postepeno povećava do iznosa brzine ultrazvuka u vodi (približno 1500 m/s), pri čemu je na tom mjestu u dijagramu uočljiva točka infleksije (slike 6-23, 6-25, 6-27 i 6-29). Zatim brzina nastavlja rasti (*druga faza*) prema određenoj vrijednosti nakon koje je prirast brzine zanemariv (*treća faza*). Uočeno je da temperatura razvijena u uzorku uslijed hidratacije maksimum dostiže početkom druge faze (slika 6-24). Na prikazanim dijagramima vidljiva je dobra korelacija između kraja vezivanja i spomenute točke infleksije na krivulji brzine prolaska ultrazvuka (slika 6-23). Iz usporedbe brzina prolaza ultrazvuka u funkciji starosti uzorka za različite vodocementne omjere (slika 6-31) vidljivo je da je brzina prolaska ultrazvuka proporcionalna starosti uzorka, a obrnuto proporcionalna vodocementnom omjeru. Također je vidljiva dobra linearna korelacija brzine prolaska ultrazvuka s vodocementnim omjerom (slika 6-32), posebno za vrijednosti nakon 48 sati ($R^2=0,972$).

Rezultati ultrazvučnog ispitivanja pokazuju da brzina prolaska ultrazvuka raste s porastom starosti uzorka, a pada s povećanjem vodocementnog omjera (slika 6-31), što je u skladu s postavljenim hipotezama (1, 2). Napredovanjem procesa hidratacije struktura cementne paste postaje gušća i kompaktnija, udio vode u ukupnom volumenu hidratizirajuće paste se smanjuje, a povećanjem vodocementnog omjera povećava se porozitet i nehomogenost cementnog kompozita, čime se objašnjava opisano ponašanje.

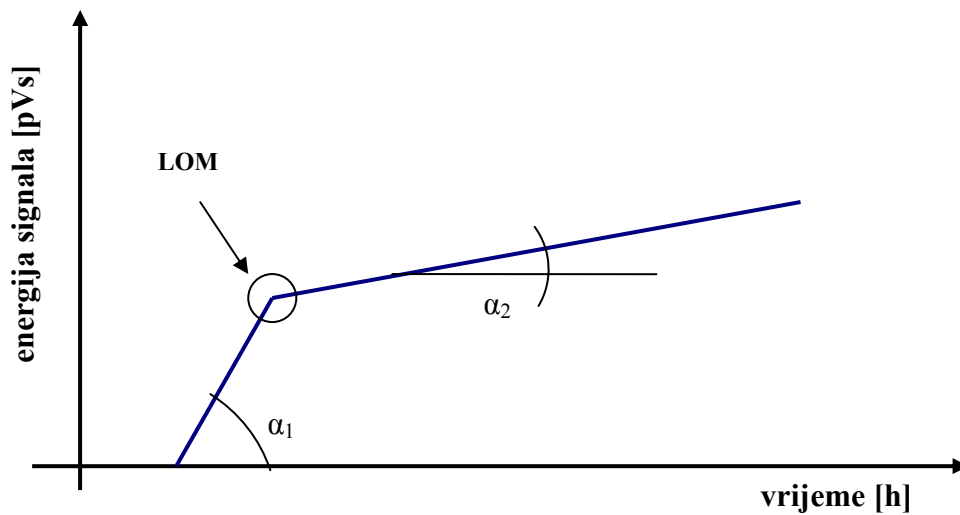
Amplitude AE signala u funkciji starosti uzorka za ispitane vodocementne omjere prikazane su na slikama 6-36 do 6-39. Na istim slikama prikazana je temperatura uslijed hidratacije, vrijeme vezivanja, te karakteristične faze definirane ultrazvučnim ispitivanjem. Slika 6-40 prikazuje amplitude ultrazvučnog vala u funkciji starosti cementne paste za različite vodocementne omjere. Amplitude ultrazvučnih valova nakon 48 sati u ovisnosti o vodocementnom omjeru prikazane su na slici 6-41, gdje je prikazana i regresijska krivulja. Razvoj energije signala u funkciji starosti

ispitanih uzoraka prikazan je na slikama 6-42 do 6-45. Na istim slikama prikazana je temperatura uslijed hidratacije, vrijeme vezivanja, te karakteristične faze definirane ultrazvučnim ispitivanjem. Usporedba energije signala kao funkcija starosti uzoraka različitih vodocementnih omjera prikazana je na slici 6-46.

Karakterističan oblik krivulja amplitude signala vidljiv je na slikama 6-36 do 6-39. Pojava amplitude signala bilježi se na polovici prve faze. Zatim amplituda naglo raste i svoj maksimum dostiže početkom druge faze, nakon čega se ne bilježi značajan porast amplitude signala, te je ona približno konstantna (slika 6-37). Sa slike 6-40 je vidljivo da pojava i nagli porast amplitude signala ne ovisi o vodocementnom omjeru cementne paste, odnosno počinje približno u istom trenutku za sve ispitivane uzorke. Također je vidljiv porast amplitude signala s porastom vodocementnog omjera (slika 6-41) uz dobru linearnu korelaciju ($R^2=0,954$).

Na dijagramima (slike 6-36 do 6-40) je uočljiv porast amplitude signala sa starenjem uzorka što je u skladu s postavljenom hipotezom (3). To se objašnjava razvojem elastičnih svojstava cementnog kompozita, uslijed napredovanja hidratacije, na račun viskoznosti, te posljedično smanjenjem atenuacije.

Energija signala u ovisnosti o starosti uzorka vidljiva je na slikama 6-42 do 6-45. Pojava energije signala također se bilježi na polovici prve faze (zajedno s pojavom amplitude) nakon čega energija određeno vrijeme naglo raste (slika 6-42). Potom energija nastavlja rasti, ali manjim intenzitetom. Također je vidljiv karakterističan oblik krivulje energije signala u funkciji starosti uzorka (slika 6-46), koji bi se mogao aproksimirati bilinearnim dijagramom (slika 7-1). Na slici 6-46 je vidljivo da trenutak početka bilježenja energije signala i intenzitet porasta energije signala praktično ne ovisi o vodocementnom omjeru. Međutim, trenutak pojave "loma" (singularitet) u dijagramu energije (slika 7-1) ovisi o vodocementnom omjeru. Za veće vodocementne omjere, taj trenutak nastupa kasnije. Sa slike 6-46 je vidljivo da su nagibi pravaca približno jednaki za ispitivane uzorke, osim parametra α_1 koji se za cementnu pastu vodocementnog omjera 0,6 ponešto razlikuje.



Slika 7-1. Predložena aproksimacija krivulje energije signala

Na slici 6-46 uočljiv je porast energije signala sa starenjem uzorka što je u skladu s postavljenom hipotezom (3), uz analogno objašnjenje kao za amplitudu signala (smanjenje atenuacije uslijed razvoja elastičnosti na račun viskoznosti).

8. ZAKLJUČAK

Primjena ultrazvučnih metoda i akustične emisije omogućava kontinuirano praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje. Dijagrami dobiveni ispitivanjem opisuju promjenu svojstava materijala napredovanjem procesa hidratacije. Registrirana promjena svojstava je makroskopska manifestacija, s aspekta elastičnosti, mikrostrukturnih promjena cementnog kompozita u funkciji vremena. Analizom više parametara elastičnih valova (brzina propagacije, amplituda signala, energija signala) dobiva se jasniji i detaljniji uvid u proces očvršćavanja cementnih kompozita koji nije moguće dobiti diskretno mjereći pojedini parametar u određenim fazama hidratacije, kao što je uobičajeno pri primjeni normiranih metoda ispitivanja. Moguća primjena metode je pri osiguranju i kontroli kvalitete (laboratorij, in-situ), te pri planiranju i provedbi betonskih radova.

LITERATURA

- [1] Sekulić, D.; Mikulić, D.; Kuzminski, D.: *Utjecaj mikrostrukture cementne paste na tlačnu čvrstoću betona*, Građevinar 50 (1998) 3, 145-152
- [2] Sekulić, D.; Mikulić, D.; Gabrijel, I.: *Prediction of concrete strength from development of cement paste microstructure*, Bagnaux, Francuska: RILEM Publications S.A.R.L., 2007., 149-156
- [3] Van Breugel, K.: *Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-Based Materials*, Delft Univ.Press, Delft, 1991.
- [4] Mikulić, D.; Sekulić, D.; Štirmer, N.; Bjegović, D.: *Application of ultrasonic methods for early age concrete characterization*, International Journal of Microstructure and Materials Properties 1 (2006) 3, 297-309
- [5] Šajna, A.; Kovač, J.; Stipanović, I.; Mikulić, D.: *Determination of bond and flexural strength of reinforced concrete by acoustic emission*, Proceedings, 2006 NDE Conference on Civil Engineering, St. Louis, Missouri, SAD, 2006.
- [6] Mikulić, D.; Milovanović, B.; Gabrijel, I.: *Primjena akustične emisije pri ispitivanju tlačne čvrstoće betona*, Dosežki betonske stroke, Zduženje za beton Slovenije, Lipica, 2009, 185-194
- [7] Grosse, C. U.; Ohtsu, M.: *Acoustic Emission Testing, Basics for Research – Applications in Civil Engineering*, 1st edition, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 2008.
- [8] Đureković, A.: *Cement, cementni kompozit i dodaci za beton*, IGH : Školska Knjiga, Zagreb, 1996.
- [9] DIN V ENV 197-1, *Zement: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien – Teil 1: Allgemein gebräuchlicher Zement*, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 1992.
- [10] Ukrainczyk, V.: *Beton – Struktura, Svojstva, Tehnologija*, Alcor, Zagreb, 1994.
- [11] Radić, J. i suradnici: *Betonske konstrukcije - Priručnik*, Hrvatska sveučilišna naklada, Sveučilište u Zagrebu – Građevinski fakultet, SECON HDGK, Andris, Zagreb, 2006.
- [12] Taylor, H.F.W.: *Cement chemistry*, Academic Press, London, 1990.

- [13] Ramachandran, V. S.; Paroli, R. M.; Beaudoin, J. J.; Delgado, A. A.: *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, William Andrew Publishing, New York, USA, 2002.
- [14] Byfors, J.: *Plain concrete at early ages*, Research 3:80, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Sweden, 1980.
- [15] Schindler, A. K.; Dossey, T.; McCullough, B. F.: *Temperature control during construction to improve the long term performance of portland cement concrete pavements*, Technical report No: FHWA/TX-05/0-1700-2, 2002.
- [16] Van Breugel, K.: *Hydration of cement based systems – Aspects of hydration of cement based systems and possibilities to quantify the evolution of hydration process*, Brite EuRam project - IPACS report No: 2001: 17-6, 2001.
- [17] Bentz, D. P.; Garboczi, E. J.; Haecker, C. J.; Jensen, O. M.: *Effects of cement particle size distribution on performance properties of portland cement-based materials*, Cement and concrete research, 1999.
- [18] Mills, R. H.: *Factors influencing cessation of hydration in water-cured cement pastes*, Special report No. 90, Proceedings of the Symposium on the structure of portland cement paste and concrete, Highway research board, Washington, D.C., 1966., 406-424
- [19] Hansen, T. C.: *Physical structure of hardened cement paste. A classical approach.*, Materials and structures 19 (1986) 114, 423-436
- [20] ACI 233R *Ground granulated blast furnace slag as a cementitious constituent in concrete*, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, 1995.
- [21] Neville, A. M.: *Properties of concrete*, Fourth Edition, John Wiley and Sons, Incorporated, New York, 1996.
- [22] Garcia, A.; Castro-Fresno, D.; Polanco, J. A.: *Maturity Approach Applied to Concrete by Means of Vicat Tests*, ACI Materials Journal 105 (2008) 5, 445-450
- [23] Freiesleben-Hansen, P.; Pedersen, E. J.: *Maturity Computer for Controlled Curing and Hardening of Concrete*, Nordisk Betong 1 (1977) 19, 21-25

- [24] Carino, N. J.; Tank, R. C.: *Maturity Functions for Concretes Made with Various Cements and Admixtures*, ACI Materials Journal 89 (1992) 2, 188-196
- [25] Jonasson, J. E.; Groth, P.; Hedlund, H.: *Modelling of Temperature and Moisture Field in Concrete to Study Early Age Movements as a Basis for Stress Analysis*, Proceedings of the International RILEM Symposium on Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, E&FN Spon, London, UK, 1995., 45-52
- [26] Schindler, A. K.: *Effect of Temperature on Hydration of Cementitious Materials*, ACI Materials Journal 101 (2004) 1, 72-81
- [27] Grosse, C. U.; Weiler, B.; Herb, A. T.; Schmidt, G.; Höfler, K.: *Advances in ultrasonic testing of cementitious materials*, Werkstoffe und Werkstoffprüfung, Festschrift 60 (1999), 106-116
- [28] Garboczi, E. J.; Bentz, D. P.: *Computer-Based Models of Microstructure and Properties of Cement-Based Materials*, 9th International Cement Chemistry Congress, New Delhi, India, Vol. VI, 1992., 3-15
- [29] Bentz, D. P.: *A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Program*. I. Hydration Rate, Heat of Hydration, and Chemical Shrinkage, NISTIR 5756, U.S. Department of Commerce, November 1995.
- [30] Maekawa, K.; Chaube, R.; Kishi, T.: *Modelling of concrete performance – Hydration, microstructure formation and mass transport*, E&FN SPON, London, 1999.
- [31] Raj, B.; Jayakumar, T.; Thavasimuthu, M.: *Practical Non-Destructive Testing*, 2nd edn, Alpha Science International Ltd., Pangbourne, England, 2002.
- [32] Grosse, C. U.; Reinhardt, H.-W; Krüger, M.; Beutel, R.: *Ultrasound through-transmission techniques for quality control of concrete during setting and hardening*, Workshop: Advanced testing of fresh cementitious materials, Stuttgart, 2006.
- [33] Kamada, T.; Uchida, S.; Rokugo, K.: *Nondestructive Evaluation of Setting and Hardening of Cement Paste Based on Ultrasonic Propagation Characteristics*, Journal of Advanced Concrete Technology 3 (2005) 3, 343-353

- [34] Chotard, T. J.; Smith, A.; Rotureau, D.; Fargeot, D.; Gault, C.: *Acoustic emission characterization of calcium aluminate cement hydration at an early stage*, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003), 387-398
- [35] *Tehnička enciklopedija, svezak 13*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1997., 337-344
- [36] Krstelj, V.: *Ultrazvučna kontrola: odabrana poglavlja*, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2003.
- [37] Krauss, M.; Hariri, K.; Rostásy, F. S.: *Non-destructive assesment of mechanical properties of concrete at very early age by US techniques – Method, results and modelling*, Brite EuRam project - IPACS report No: 2001:12-5, 2001.
- [38] Reinhardt, H. W.; Grosse, C. U.: *Continous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete*, Construction and building materials 18 (2004) 3, 145-154
- [39] Öztürk, T.; Kroggel, O.; Grübl, P.; Popovics, J. S.: *Improved ultrasonic wave reflection technique to monitor setting of cement-based materials*, NDT&E International 39 (2006) 4, 258-263
- [40] Valič, M. I.: *Hydration of cementitious materials by pulse echo USWR – Method, apparatus and application examples*, Cement and concrete research 30 (2000) 10, 1633-1640
- [41] Pollock, A.: *Acoustic Emission Inspection, Metals handbook*, 9th edition, Volume 17, ASM International (1989), 278-279
- [42] Malhotra, V. M.; Carino, N. J.: *Handbook of nondestructive testing of concrete, Second edition*, CRC press, 2004.
- [43] Skazlić, M.: *Mikroarmirani predgotovljeni elementi sekundarne tunelske obloge, Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, 2005. (DISERTACIJA)*
- [44] ASTM E 1316-02a: *Standard Terminology for Nondestructive Examinations, Section B, Acoustic Emission*, Annual Book of ASTM Standards, ASTM, West Conshocken, PA, 2003.
- [45] Muravin, B.; Muravin, G.; Lezvinsky, L.: *A Systematic Academic Program for Preparation of Acoustic Emission Specialists*, Progress in Acoustic

Emission XIV, Proceedings of 19th Acoustic Emission Symposium, Kyoto, Japan, 2008., 507-513

- [46] Bremec, T.: *Uporaba akustične tehnike na betonskih vzorcih*, Ljubljana, 2007. (diplomski rad)
- [47] Muravin, G.; Muravin, B.; Lezvinskaya, L.: *Revealing, Identifying and Assessing Flaws in Operating Equipment by the Acoustic Emission Image Recognition Method under Strong Background Noise Condition*, Proceedings of SPIE - Noise and Information in Nanoelectronics, Sensors, and Standards II, Gran Canaria, Spain, 2004., 317-332.
- [48] Vallen, H.: *Vallen-Systeme GmbH, AE Testing, Fundamentals-Equipment-Data Analysis*, <http://www.vallen.de/ae/index.html>, pristupljeno: 23. travnja 2009.

SAŽETAK

Nenad Bijelić

Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima

Predmet rada je primjena nerazornih metoda na ispitivanje cementnih kompozita u ranoj fazi hidratacije. Izvršeno je kontinuirano praćenje transformacije cementne paste iz pseudo-viskoznog u kruto stanje, od trenutka miješanja cementa i vode do starosti uzorka od 48 sati, primjenom ultrazvučnih metoda i akustične emisije. Analizom parametara elastičnih valova dobiven je detaljan uvid u razvoj svojstava cementnih kompozita napredovanjem procesa hidratacije. Izvršena je usporedba s normiranim metodama ispitivanja.

Ključne riječi: cementni kompozit, metoda zrelosti, akustična emisija, ultrazvuk, vrijeme vezivanja

SUMMARY

Nenad Bijelić

Continuous Monitoring of Setting and Hardening Process of Cement-Based Materials by Means of Elastic Waves

This paper deals with the application of non-destructive methods for a testing of cement-based materials at early age. A continuous monitoring of the setting and hardening process of cement paste by the ultrasonic technique and acoustic emission was performed up to the age of 48 hours after mixing. By evaluation of the propagation characteristics of elastic waves a comprehensive picture of the stiffening process is obtained. A comparison with standard procedures is made.

Key words: cement-based materials, maturity method, acoustic emission, ultrasound, setting time

ZAHVALE

Prof. dr. sc. Dunji Mikulić, na pruženoj prilici i stručnom vodstvu,
Dipl. ing. građ. Ivanu Gabrijelu, na intelektualnom dijalogu i ingenioznosti,
Bojanu, Marijani, Zvezdani i Ani, na ugodnoj radnoj atmosferi,
Ing. građ. Željku Tavasuu, na poznavanju rijetkima poznatog.