

# Određivanje vremena početka i kraja vezivanja cemnta CEM I (Ultimo) prema HRN EN 196-3:2016 i konduktometrijskom metodom

---

Karamatić, Karmela

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:921550>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-31**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**Određivanje vremena početka i kraja vezivanja cementa CEM I (Ultimo) prema  
HRN EN 196-3:2016 i konduktometrijskom metodom**

**ZAVRŠNI RAD**

**Karmela Karamatić**

**Matični broj: 1117**

**Split, srpanj 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**Određivanje vremena početka i kraja vezivanja cementa CEM I (Ultimo) prema  
HRN EN 196-3:2016 i konduktometrijskom metodom**

**ZAVRŠNI RAD**

**Karmela Karamatić**

**Matični broj: 1117**

**Split, srpanj 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING**

**Determination of initial and final setting time of cement CEM I (Ultimo) according  
to HRN EN 196-3:2016 and with conductometric method**

**BACHELOR THESIS**

**Karmela Karamatić**

**Parent number: 1117**

**Split, July 2020.**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko- tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019. godine.

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

Pomoć pri izradi:

**Određivanje vremena početka i kraja vezivanja cementa CEM I (Ultimo) prema HRN EN 196-3:2016 i  
konduktometrijskom metodom**

Karmela Karamatić, 1117

**Sažetak:** U ovom radu određivano je vrijeme početka i kraja vezivanja cementa CEM I (Ultimo) pomoću Vicatova aparata i konduktometrijskom metodom. Korišteni cement komercijalni je proizvod tvornice „Cemex“ iz Kaštel Sućurca i to je portlandski cement s udjelom 95 – 100 % klinkera. Najprije je određena normalna konzistencija cementne paste Vicatovim aparatom prema HRN EN 196-3:2016. Određeni vodocementni omjer koji zadovoljava normalnu konzistenciju cementne paste je  $V/C_{NK} = 0,275$ . Za cementne paste pripremljene uz  $V/C = 0,275, 0,285$  i  $0,50$  određeno je vrijeme početka i kraja vezivanja Vicatovim aparatom te početak vezivanja elektrokemijskom metodom određivanjem specifične električne provodnosti. Maksimalna vrijednost specifične električne provodnosti odgovara početku vezivanja. Podatci su obrađeni i prikazani tabelarno i grafički te su uspoređeni s obzirom na vodocementni omjer i metode određivanja.

**Ključne riječi:** cement, početak i kraj vezivanja, specifična električna provodnost, Vicatov aparat

**Rad sadrži: 33 stranica, 10 slika, 7 tablica, 20 literaturnih referenci**

**Jezik izvornika: hrvatski**

**Sastav povjerenstva za obranu:**

**1. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - predsjednik**

**2. Doc. dr. sc. Damir Barbir - član**

**3. Prof. dr. sc. Pero Dabić - mentor**

**Datum obrane: 16. srpnja 2020.**

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Undergraduate Study of Chemical Technology, Chemical Engineering**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28 from 25<sup>th</sup> September 2019.**

**Mentor:** Pero Dabić, full professor, Ph. D.

**Technical assistance:**

### **Determination of initial and final setting time of cement CEM I (Ultimo) according to HRN EN 196-3:2016 and conductometric method**

Karmela Karamatić, 1117

**Abstract:** In this work, the start and the end of CEM I (Ultimo) cement setting time was determined using a Vicat apparatus and the conductometric method. The used cement is a commercial product of the cement plant "Cemex" from Kaštel Sućurac and it is a Portland cement with a share of 95 – 100 % clinker. First, the normal consistency of the cement paste was determined with a Vicat apparatus according to HRN EN 196-3:2016. The specific water-cement ratio that satisfies the normal consistency of the cement paste is  $V/C_{NK} = 0.275$ . For cement pastes prepared with  $V/C = 0.275, 0.285$  and  $0.50$ , the start and the end of setting time was determined with a Vicat apparatus and the start of setting time with the electrochemical method by determining the specific electrical conductivity. The maximum value of specific electrical conductivity corresponds to the beginning of setting time. The data were processed and presented in tables and graphs and compared with respect to water-cement ratio and determination methods.

**Keywords:** cement, initial and final setting time, specific electrical conductivity, Vicat apparatus

**Thesis contains:** 33 pages, 10 figures, 7 tables, 20 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

- 1. Miroslav Labor, associate professor, Ph. D. - chair person**
- 2. Damir Barbir, assistant professor, Ph. D. - member**
- 3. Pero Dabić, full professor, Ph. D. - supervisor**

**Defence date:** 16. July 2020.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Rudera Boškovića 35.**





*Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića, u razdoblju od veljače do srpnja 2020. godine.*

## **Zahvala**

Zahvaljujem se svojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje i bili mi podrška u najtežim trenucima.

Zahvaljujem se svim profesorima na prenesenom znanju kroz trajanje preddiplomskog studija te svojim prijateljima za grupna učenja i motivaciju.

Veliko hvala mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću na brojnim savjetima, stručnoj pomoći, prenesenom znanju te strpljenju i dostupnosti za moja pitanja.



## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

Odrediti normalnu konzistenciju cementne paste pripravljenu od CEM I (Ultimo) prema HRN EN 196-3:2016.

Na osnovi HRN EN 196-3:2016 odrediti početak i kraj vezivanja cementne paste CEM I (Ultimo) pri vodocementnom omjeru za normalnu konzistenciju,  $V/C = NK$  i pri  $V/C = 0,5$ .

Konduktometrijskom metodom odrediti početak i kraj vezivanja cementne paste CEM I (Ultimo) pri vodocementnom omjeru za normalnu konzistenciju,  $V/C = NK$  i pri  $V/C = 0,5$ .

Dobivene rezultate vremena vezivanja usporediti s obzirom na vodocementni omjer i za različite metode određivanja.

## SAŽETAK

U ovom radu određivano je vrijeme početka i kraja vezivanja cementa CEM I (Ultimo) pomoću Vicatova aparata i konduktometrijskom metodom. Korišteni cement komercijalni je proizvod tvornice „Cemex“ iz Kaštel Sućurca i to je portlandski cement s udjelom 95 – 100 % klinkera. Najprije je određena normalna konzistencija cementne paste Vicatovim aparatom prema HRN EN 196-3:2016. Određeni vodocementni omjer koji zadovoljava normalnu konzistenciju cementne paste je  $V/C_{NK} = 0,275$ . Za cementne paste pripremljene uz  $V/C = 0,275, 0,285$  i  $0,50$  određeno je vrijeme početka i kraja vezivanja Vicatovim aparatom te početak vezivanja elektrokemijskom metodom određivanjem specifične električne provodnosti. Maksimalna vrijednost specifične električne provodnosti odgovara početku vezivanja. Podatci su obrađeni i prikazani tabelarno i grafički te su uspoređeni s obzirom na vodocementni omjer i metode određivanja.

**Ključne riječi:** cement, početak i kraj vezivanja, specifična električna provodnost, Vicatov aparat

## SUMMARY

In this work, the start and the end of CEM I (Ultimo) cement setting time was determined using a Vicat apparatus and the conductometric method. The used cement is a commercial product of the cement plant „Cemex“ from Kaštel Sućurac and it is a Portland cement with a share of 95 – 100 % clinker. First, the normal consistency of the cement paste was determined with a Vicat apparatus according to HRN EN 196-3:2016. The specific water-cement ratio that satisfies the normal consistency of the cement paste is  $V/C_{NK} = 0.275$ . For cement pastes prepared with  $V/C = 0.275, 0.285$  and  $0.50$ , the start and the end of setting time was determined with a Vicat apparatus and the start of setting time with the electrochemical method by determining the specific electrical conductivity. The maximum value of specific electrical conductivity corresponds to the beginning of setting time. The data were processed and presented in tables and graphs and compared with respect to water-cement ratio and determination methods.

**Key words:** cement, initial and final setting time, specific electrical conductivity, Vicat apparatus

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. CEMENT .....	3
1.1.1. Podjela cementa.....	4
1.1.2. Osnove i proizvodnja portland cementa.....	5
1.1.3. Sirovine za proizvodnju portland cementa.....	6
1.1.4. Cementni moduli .....	6
1.1.4.1. Stupanj zasićenja (SZ).....	6
1.1.4.2. Silikatni modul (SM).....	7
1.1.4.3. Aluminatni modul (AM).....	7
1.1.5. PC klinker.....	8
1.2. HIDRATACIJA.....	9
1.2.1. Hidratacija alita ( $C_3S$ ).....	9
1.2.2. Hidratacija belita ( $C_2S$ ).....	9
1.2.3. Hidratacija aluminatne faze ( $C_3A$ ).....	10
1.2.4. Hidratacija alumoferitne faze ( $C_4AF$ ).....	10
1.3. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA.....	11
1.3.1. Mehanizam hidratacije portland cementa .....	12
1.3.2. Vezivanje portland cementa .....	13
1.4. KONDUKTOMETRIJA .....	14
1.4.1. Električna provodnost .....	14
1.4.2. Električna provodnost cementnih pasti.....	16
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
2.1. CILJ RADA.....	17
2.2. MATERIJALI.....	17
2.3. METODE ISPITIVANJA .....	17
2.3.1. Vicatov aparat.....	18
2.3.1.1. Određivanje normalne konzistencije cementnih pasti Vicatovom metodom.....	18
2.3.1.2. Priprava uzorka .....	19
2.3.1.3. Određivanje početka i kraja vezivanja cementnih pasti Vicatovom metodom.....	19
2.3.1.4. Vrijeme početka vezivanja cementnih pasti .....	19
2.3.1.5. Vrijeme kraja vezivanja cementnih pasti .....	20

2.3.2. Konduktometrijska metoda .....	20
2.3.2.1. Priprava uzorka i obrada rezultata.....	22
3. REZULTATI I RASPRAVA .....	23
3.1. REZULTATI ODREĐIVANJA NORMALNE KONZISTENCIJE VICATOVIM APARATOM.....	23
3.2. REZULTATI ODREĐIVANJA POČETKA I KRAJA VEZIVANJA CEMENTNIH PASTI VICATOVIM APARATOM .....	23
3.3. REZULTATI ODREĐIVANJA POČETKA I KRAJA VEZIVANJA CEMENTNIH PASTI KONDUKTOMETRIJSKOM METODOM.....	24
3.4. GRAFIČKI PRIKAZ KRIVULJA SPECIFIČNIH ELEKTRIČNIH PROVODNOSTI ZA PASTE V/C = 0,285, 0,275, 0,5 PRI TEMPERATURI 20 °C .....	27
3.5. USPOREDNI PRIKAZ REZULTATA VICATOVE I KONDUKTOMETRIJSKE METODE.....	29
4. ZAKLJUČAK .....	31
5. LITERATURA.....	32



## UVOD

Pojmom cement označava se vezivna komponenta u nekom kompozitnom materijalu, pri čemu se najčešće misli na beton ili mort.<sup>1</sup> Norma HRN EN 196-3:2016, kojom se vrši ispitivanje portlandskog cementa, primjenjiva je za sve vrste cementa opisane europskom normom ENV 197-1. Prema normi ENV 197-1 „cement je hidrauličko vezivo ili fino mljeveni anorganski materijal koji kad je pomiješan s vodom daje cementno vezivo koje procesom hidratacije otvrdnjava i ostaje postojanog volumena i ispod vode.“

Cementi i materijali koji sadrže cement nalaze se u nekim od prvih građevinskih materijala koje je čovječanstvo koristilo. Proizvodnja cementa započinje u 19. stoljeću zbog dostupnosti komponenti cementa: pijeska, vapna i vode.<sup>2</sup> Portlandski cement proizvodio se u tri procesna dijela, prvi dio bio je zaslužan za dobivanje sirovine, u drugom se dijelu proizvodio klinker pečenjem vapnenca, a u trećem dijelu vršilo se drobljenje i mljevenje klinkera uz dodatak gipsa te dobivanje cementne paste dodatkom vode.<sup>1</sup>

Danas je cement jedan od popularnijih materijala te je ujedno i neizbježan u graditeljstvu. Naime, ukupna proizvodnja portlandskog cementa u Hrvatskoj iznosi 2,154 – 2,198 milijuna tona godišnje (za period od 2012. – 2016. god. ).<sup>3</sup>

Kvaliteta cementa ispituje se fizikalno-kemijskim svojstvima koja podrazumijevaju: tlačnu i savojnu čvrstoću, statički i dinamički modul elastičnosti. Praćenjem kinetike i mehanizma reakcija hidratacije cementa omogućena je priprema cementa zadovoljavajućih fizikalno-kemijskih svojstava. Portland cement je složeni kompozit i proces njegove hidratacije nije jednostavan, zbog toga se pojedinačno promatra hidratacija glavnih mineralnih faza portland cementnog klinkera. Osim portlandskog cementa, široku upotrebu imaju različite vrste cementa kao što su aluminatni, bijeli, metalurški, bušotinski, magnezij-oksikloridni te drugi cementi.

Metoda koja se u radu koristi oznake je HRN EN 196-3:2016, naziva: “Određivanje vremena vezivanja i postojanosti volumena“. Ova metoda se koristi za cemente koji nemaju kratko početno vrijeme vezivanja. Njome se također služi pri ispitivanju različitih konzistencija cementnih pasti pripremljenih u zadanim vodocementnim

omjerima. Završnim usporedbama utvrdit će se jesu li rezultati usklađeni sa specifikacijama.

Konduktometrijskom metodom, odnosno praćenjem specifične električne provodnosti cementne paste, usporedit će se rezultati dobiveni tom metodom i rezultati dobiveni laboratorijskim istraživanjem korištenjem Vicatovog aparata.

## 1. OPĆI DIO

### 1.1. CEMENT

Cement dolazi od latinskih riječi opus caementum: zidarski kamen, izvedeno iz „caedere“: obrađivati dljetom. Pripada u grupu mineralnih veziva koji se ističu po svojim hidrauličkim svojstvima, kako na zraku tako i pod vodom stvaraju stabilne, odnosno netopljive produkte u reakciji s vodom.<sup>4</sup>

Cement posjeduje hidraulička svojstva zbog reakcija hidratacije njegovih konstituenata pri čemu nastaju stabilni hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi. To su spojevi kalcij-silikata hidrata, kalcij-aluminata hidrata ili kalcij-aluminat-ferit hidrata te spojevi sa sulfatima. Voda je u hidratima vezana u obliku  $\text{OH}^-$  skupine iz čega proizlazi stabilnost tako nastalih spojeva. Proces hidratacije uključuje reakciju između fino mljevenog hidrauličnog veziva od portland cementnog klinkera, gipsa, (ponekad aditiva) i vode, pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima.<sup>5</sup>

Ovakva hidraulička svojstva uočena su za sve vrste cementa i hidraulično vapno, dok su kod gline, gipsa i vapna uočena nehidraulička svojstva. Cementi kao hidraulična veziva dijele se na portland cement ili silikatni, cimente koji se dobivaju iz čistog portland cementa te ostale vrste cementa.<sup>5</sup>

Kod nehidrauličnih veziva se uočava da s vodom stvaraju nestabilne, odnosno topljive produkte u reakciji s vodom. Zbog ovakvih svojstava njihovo stvrđnjavanje onemogućeno je pod vodom, ali na zraku stvrđnjavaju.<sup>6</sup>

Cementi se razlikuju prema mogućim namjenama, ovisno o njihovim specifičnim svojstvima, na cimente opće i posebne namjene. Cement CEM I (Ultimo) korišten u radu, prema normi HRN EN 197-1, pripada u skupinu cementa opće namjene.

### 1.1.1. Podjela cementa

Cementi se dijele prema potrebi da udovolje različitim zahtjevima zbog primjene kao građevinski materijal. Bitne karakteristike cementa su: nosivost konstrukcije, otpornost te trajnost u zadanim uvjetima. S obzirom na standarde cementi se različito dijele, odnosno na cimente posebne i opće namjene, vidljivo u tablici 1.

**Tablica 1.** Vrste i tipovi cementa opće namjene podijeljeni prema normi HRN EN 197-1.<sup>7</sup>

<b>TIPOVI CEMENTA</b>	<b>VRSTE CEMENTATA OPĆE NAMJENE</b>
<b>CEM I</b>	portland cement
<b>CEM II</b>	portland cement s dodatkom zgure
	portland cement s dodatkom SiO <sub>2</sub> prašine
	portland cement s dodatkom pucolana
	portland cement s dodatkom letećeg pepela
	portland cement s dodatkom pečenog škriljevca
	portland cement s dodatkom vapnenca
	portland miješani cement
<b>CEM III</b>	metalurški cement
<b>CEM IV</b>	pucolanski cement
<b>CEM V</b>	miješani cement

Cementi posebne namjene dijele se prema normi HRN B. C1. 011 na :

1. Pucolanski cement
2. Metalurški cement
3. Cement niske topline hidratacije
4. Sulfatno otporni cement
5. Bijeli cement
6. Aluminatni cement.

### 1.1.2. Osnove i proizvodnja portland cementa

Portland cement se dijeli prema kemijskom i mineralnom sastavu. Kemijski sastav portland cementa sačinjavaju oksidi iz vapnenca i gline kao što su: kalcijev oksid ( $\text{CaO}$ ), silicijev oksid ( $\text{SiO}_2$ ), aluminijev oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), željezov oksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnezijev oksid ( $\text{MgO}$ ), sumporov(VI) oksid ( $\text{SO}_3$ ), voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ) i drugi. Mineralni sastav cementa proučava se kroz minerale portland cementnog klinkera gdje se razlikuju minerali trikalcij-silikata (alit), dikalcij-silikata (belit), trikalcij-aluminata, tetra-kalcij-aluminat-ferita (celit).

Proizvodnja portland cementa u Splitu je započela 1880. godine gdje se cement proizvodio od dalmatinskog lapora koji se još naziva tupina zbog tupog zvuka koji se čuje prilikom udara.<sup>8</sup>

Prema američkoj normnoj specifikaciji ASTM C 150-94 definira se portlandski cement „Portlandski cement je hidraulični cement proizveden mljevenjem u prah klinkera koji se sastoji uglavnom od hidrauličnih kalcijevih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika kalcijevog sulfata koji je dodan u tijeku meljave.“

Zagrijavanjem smjese vapnenca i gline ili drugih materijala sličnog sastava i dovoljne reaktivnosti na temperaturi oko  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  stvara se klinker koji se miješa i melje s nekoliko posto kalcijevog sulfata da se dobije portlandski cement.<sup>9</sup>

### 1.1.3. Sirovine za proizvodnju portland cementa

Sirovine za proizvodnju portland cementa, odnosno za dobivanje PC klinkera sadrže kalcijev oksid, silicijev dioksid, aluminijski oksid te željezov oksid. Ako u nekoj sirovini nije željeni omjer sastojaka, tada se smjesa za sirovinu priređuje od jedne komponente koja je bogata vapnom i druge komponente siromašne vapnom, ali bogate  $\text{SiO}_2$ , glinom ili željezovim oksidom.

Kao vapnenu komponentu uzima se vapnenac, kreda ili lapor. U sirovini se nalazi 76 - 89 mas. % vapnene komponente. Kao glinenu komponentu uzimaju se alkalijski aluminosilikati, tinjci te feldspati. Za pripremu sirovine za proizvodnju portland cementa dodaju se i korekcijski sastojci. Oni se koriste kada nekog sastojka nema u dovoljnoj količini i ovisno o tome dodaje se željezna ruda, kvarcni pijesak, glina s većim sadržajem  $\text{SiO}_2$  i drugi.<sup>1</sup>

### 1.1.4. Cementni moduli

Za ocjenu pogodnosti sirovine za proces računa se stupanj zasićenja, silikatni modul te željezni ili aluminatni modul.<sup>1</sup>

#### 1.1.4.1. Stupanj zasićenja (SZ)

Stupanj zasićenja je najvažniji modul koji ujedno daje uvid u kvalitetu cementa. Njegove se vrijednosti kreću u granicama od 90 – 95 i računaju se iz Kühlova obrasca. Kühlov obrazac pokazuje stvarni sadržaj CaO prilikom pečenja i hlađenja koji može biti vezan na okside  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tvoreći minerale klinkera. Ako vrijednost za sirovinu prelazi 102, tada je u klinkeru prisutan slobodni CaO koji utječe na stabilnost cementa. Kod vrijednosti nižih od 90 dolazi do stvaranja sirovinskih prstena u peći te naljepaka.<sup>1</sup> Pomoću jednadžbe 1 moguće je odrediti stupanj zasićenja:

$$SZ = \frac{\% \text{CaO}}{2,8 \cdot \% \text{SiO}_2 + 1,2 \cdot \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \cdot \% \text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 100 \quad (1)$$

#### 1.1.4.2. Silikatni modul (SM)

Ovaj modul prikazuje odnos masenog udjela silicijeva oksida i zbroja masenih udjela aluminijske te željezove oksida. Silikatni modul (jednadžba 2) kreće se u granicama od 1,9 do 3,2, ali za cement odgovaraju vrijednosti u granicama od 2,2 do 2,6. Kod nižih vrijednosti SM, dolazi do boljeg pečenja klinkera zbog povećanja sadržaja tekuće faze, ali se u peći formiraju prsteni. Pri višim vrijednostima SM klinker se slabije peče jer se smanjuje tekuća faza odnosno udio taline, ali nema formiranja prstena u peći.<sup>8</sup>

$$SM = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} \cdot 100 \quad (2)$$

#### 1.1.4.3. Aluminatni modul (AM)

Aluminatni modul definira omjer masenog udjela aluminijske oksida prema željezove oksida. Ovaj modul se kreće u granicama od 1,5 do 2,5 i on pokazuje sastav likvidne faze u klinkeru. Veće vrijednosti AM utjecat će na brzinu vezivanja pozitivno pa će biti potreban veći dodatak gipsa, dok će kod nižih vrijednosti AM brzina hidratacije biti manja, odnosno uzrokovat će sporije očvršćivanje cementa.<sup>8</sup> Računanje aluminatnog modula prikazano je jednadžbom 3.

$$AM = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \cdot 100 \quad (3)$$

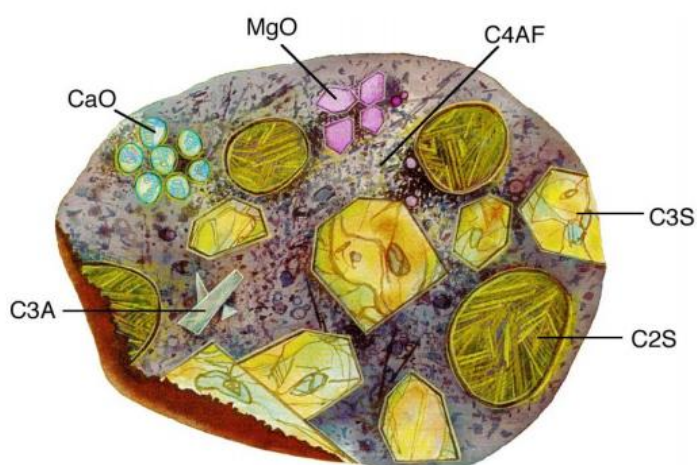
### 1.1.5. PC klinker

Sirovine za proizvodnju cementa pomiješaju se u potrebnim omjerima, melju i zagrijavaju na visoke temperature u rotacijskim pećima. Zagrijavanjem se oslobađa  $H_2O$  i  $CO_2$ , dolazi do reakcija između krutih tvari i djelomičnog otapanja te hlađenjem nastaje klinker koji se melje i koristi u proizvodnji cementa.<sup>10</sup> Izraz „klinker“ pojavljuje se industriji ugljena u 19. stoljeću za opisivanje kamenih, teško spaljenih materijala koji ostaju nakon izgaranja ugljena.<sup>11</sup>

U običnom portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze (tablica 2 i slika 1) također se u klinkeru nalaze i drugi oksidi u vidu onečišćenja kao što su  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ , dodatak gipsa te sumpor. Kloridi, fluoridi i fosfati, kao onečišćenja se nalaze u manjim količinama (do 2 mas. %).

**Tablica 2.** Mineralne faze portland cementog klinkera

NAZIV	KEMIJSKA FORMULA	KRATICA
alit	$3CaO \cdot SiO_2$	$C_3S$
belit	$2CaO \cdot SiO_2$	$C_2S$
aluminatna faza	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$C_3A$
feritna faza	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$C_4AF$



**Slika 1.** Minerali portland cementa<sup>12</sup>



## 1.2. HIDRATACIJA

Pojam hidratacija označava sveukupne promjene koje se odvijaju kad se cement dovede u kontakt s vodom ili neka od njegovih sastavnih faza. Voda i cement se miješaju najčešće u omjeru od 0,3 do 0,6 prilikom čega se dobivaju paste koje otvrdnjavaju. Početak ugušćivanja započinje nakon nekoliko sati prilikom čega se dobiva viskozno-elastična čvrsta struktura, ali s manjom tlačnom čvrstoćom. Pasta očvršćivanjem poprima veću tlačnu čvrstoću i proces hidratacije se odvija sporije.<sup>9</sup> U cilju obašnjenja kompleksnih reakcija cementa, reakcije hidratacije se pokazuju ili preko pojedinih mineralnih faza klinkera.

### 1.2.1. Hidratacija alita (C<sub>3</sub>S)

Alit je glavni sastojak svih vrsta portland cementa (maseni udio veći od 50%) te je zaslužan za većinu svojstva cementa. Korištenjem rendgenske difrakcije ustanovljeno je da 70 % alita otvrdne unutar 28 dana, a kroz period od godinu dana 100% otvrdne.<sup>9</sup> Kao produkt hidratacije nastaje velika količina gašenog vapna Ca(OH)<sub>2</sub> i amorfno hidrata kalcijevog silikata. Alit razvija čvrstoću tijekom prvih 7 dana i zaslužan je za konačnu čvrstoću cementa.<sup>6</sup> Hidratacija alita prikazana je jednadžbom 4.



### 1.2.2. Hidratacija belita (C<sub>2</sub>S)

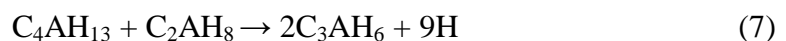
Za belit, kao drugi po redu zastupljen mineral, poznato je da hidratacijom nastaju isti produkte reakcije kao kod alita, ali je reakcija manje egzotermna, odnosno razvija se manje topline.<sup>1</sup> Hidratacije belita (jednadžba 6) je sporija od hidratacije alita, 30 % reagira u prvih 28 dana dok u periodu od godinu dana reagira 90 % belita. Prilikom naglog hlađenja nastaje β modifikacija belita koja jedina ima vezivna svojstva i zbog toga se samo ona promatra od ukupno 4 kristalične modifikacije belita.<sup>6</sup>



### 1.2.3. Hidratacija aluminatne faze (C<sub>3</sub>A)

Aluminatna faza, poznatija kao trikalcij aluminat, ima izrazito brzu reakciju hidratacije bez dodatka gipsa (jednadžbe 6 i 7). Aluminatna faza značajno utječe na vezanje cementa te njegovo rano očvršćivanje<sup>1</sup> zbog toga je potrebno dodavati gips (jednadžbe 8 i 9) ili druge sulfate kako bi se povećala obradivost betona. Pojavljuje se u kristalnom i amorfnom obliku. Kristalni oblik predstavlja problem jer hidratizira bez obzira na dodane sulfate. Korisni amorfni oblik dobiva se naglim hlađenjem klinkera. Vezanjem gipsa i aluminata u prisustvu vode nastaje etringit. On obavija cijelu česticu cementa i tako joj sprječava doticaj s vodom i time usporava reakciju hidratacije. Nakon 1 sat ovojnica puca i etringit dalje kristalizira u igličastom obliku, a poslije 16 sati veže vapno nastalo hidratacijom alita i belita. Nestabilni etringit prelazi u stabilni kalcij-aluminatni hidrat, oslobađa se velika količina vode i nastaje gips. Velika količina C<sub>3</sub>A nije poželjna u cementu jer reakcijom oslobođena voda isparava ostavljajući iza sebe pore u betonu, drugi nedostatak C<sub>3</sub>A je sulfatna korozija betona u doticaju s vodom koja sadrži sulfatne soli. U porama betona nastaje etringit koji ima nepovoljni učinak na očvršli beton jer uzrokuje pucanje betona. Aluminatna faza je u prvih 24 sata zaslužna za razvoj čvrstoće betona te za najveću količinu topline koja se oslobađa hidratacijom.<sup>6</sup>

a) hidratacija C<sub>3</sub>A bez prisutnosti gipsa:



b) hidratacija C<sub>3</sub>A uz dodatak gipsa:



### 1.2.4. Hidratacija aluminatne faze (C<sub>4</sub>AF)

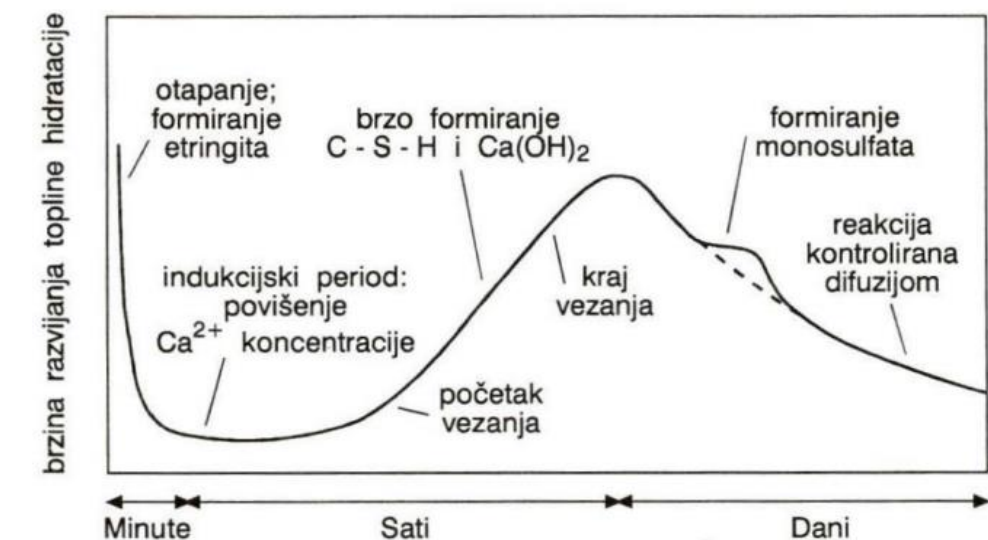
Hidratacija aluminatne faze je slična hidrataciji aluminatne faze. Pri reakciji hidratacije razvija se umjerena toplina i faza ima neznatan utjecaj na konačnu čvrstoću betona. Ako se želi smanjiti aluminatna faza i njezini mogući štetni utjecaji sirovini se dodaje željezna ruda zbog koje se stvara više feritne od aluminatne faze klinkera.<sup>6</sup>

Ispitujući rendgenskom difrakcijom cementne paste ustanovljeno je da se gips i ostale faze kalcijeva sulfata ne zapažaju u cementu nakon 24 sata. Alitna i aluminatna faza reagiraju brže od belitne i feritne faze tako da se i omjer između belita i alita vremenski neprestano povećava. Nakon otprilike 90 dana alitne i aluminatne faze se više ne može uočiti u cementu.<sup>9</sup>

### 1.3. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA

Hidratacija portland cementa je kompleksna jer se reakcije odvijaju istovremeno i utječu jedna na drugu. Hidratacija uključuje proces otapanja i precipitacije koloidnih i kristaličnih hidrata koji formiraju čvrstu cementnu pastu. To se događa jer se otapanjem portland cementa stvaraju spojevi koji su manje topljivi od ishodišnih mineralnih komponenata.<sup>13</sup> Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata, što uvjetuje zaustavljanje reakcija.<sup>1</sup> Na samu hidrataciju cementa utječu i okolišni faktori jer se zbog povišene temperature brže odvija hidratacija i brže se troši gips, ali dolazi do smanjenja stabilnosti AF<sub>t</sub> faza.<sup>14</sup>

Ispitivanjem složenih reakcija, koje se odvijaju prilikom hidratacije cementa, utvrđeno je da su reakcije većinom egzotermne prirode. Zbog toga se reakcije hidratacije cementa najčešće prikazuju krivuljama topline na kojima je prikazan ukupan odziv kalorimetra prema kemijskim reakcijama.



Slika 2. Shematski prikaz brzine razvijanja topline hidratacije<sup>1</sup>

Dodatkom vode cementu započinje hidratacija cementa (slika 2). Događa se izmjena iona između čvrste i tekuće faze gdje se zbog sastojaka visoke topljivosti povisuje koncentracije Ca-iona, aluminat-iona, sulfata, alkalija te se formiraju hidratacijski produkti. Reakcijom između gipsa i  $C_3A$  nastaje etringit koji usporava brzinu hidratacije  $C_3A$  te dolazi do razvijanja velike količine topline, ali brzina reakcije ubrzo se smanjuje. Početkom indukcijskog perioda koncentracija Ca-iona doseže zasićenje s obzirom na  $Ca(OH)_2$ .

U akceleracijskom periodu dolazi do nukleacije i rasta C-S-H produkata i  $Ca(OH)_2$ . Na hidratizirajućim česticama formiraju se tanke ljuske C-S-H produkata i nekoliko štapićastih  $AF_t$  produkata. Daljnjom hidratacijom cementa dolazi do sniženja koncentracije Ca-iona, obnavlja se otapanje alita, razvija se velika količina topline te se smanjuje poroznost paste depozitom C-S-H i drugih produkata.<sup>15</sup>

U periodu usporavanja izreagira najveća količina sulfata s  $C_3A$  tvoreći etringit. Ako nema dovoljno sulfata u odnosu na  $C_3A$ , etringit se otapa i reagira s  $Al(OH)_4^-$  dajući monosulfat aluminat hidrat ( $AF_m$  produkt). U tom periodu usporavanja razvija se mala količina topline i brzina hidratacije. Usporavanje hidratacije ovisi o difuziji ionskih vrsta i odlaganju hidratacijskih produkata u strukturni sustav. Hidratacijski se produkti formiraju u prostoru pora gdje heksagonski CH kristali inkorporiraju dio prethodno formiranih C-S-H produkata.<sup>1</sup>

### 1.3.1. Mehanizam hidratacije portland cementa

Prilikom miješanja cementa s vodom kristalni kalcijev silikat iz cementa reagira s dodanom vodom i nastaje amorfni hidratizirani kalcijev silikat gelaste strukture (Tobermorit gel) te kristalni kalcijev hidroksid (Portlandit). Nastali Tobermorit gel ponaša se kao vezivna komponenta, a nastali Portlandit stvara alkalno okruženje.<sup>16</sup> Razvija se polupropusna ovojnica silikatnih hidrata oko silikatnih čestica i započinje faza indukcije. Kationi kalcija difundiraju kroz ovojnicu u smjeru tekuće faze, a silikatni ioni zaostaju u ovojnici, dolazi do povišenja osmotskog tlaka i ovojnica silikatnih hidrata puca. Silikatni hidrati odlaze u otopinu gdje se rekombiniraju s kalcijevim ionima i nastaju hidrati strukture šupljih cjevčica. Time se obilježava kraj indukcijske faze, a daljnje se otapanje odvija u granicama originalne veličine čestica.<sup>17</sup>

### 1.3.2. Vezivanje portland cementa

Prilikom vezivanja cementa dolazi do transformacije obradive cementne paste do otvrdnulog materijala (cementni kamen) u određenom periodu. Takav proces vezivanja je posljedica formiranja isprepletenih produkata hidratacije. Ispitivanje se provodi pomoću Vicatova aparata, na cementnoj pasti prethodno ispitane normalne konzistencije, praćenjem položaja igle za početak vezivanja (3-5 mm od dna) i kraja vezivanja (do 1 mm u cementnoj pasti).

Proces vezivanja se prikazuje kroz sljedeće faze:

- a) plastična faza
- b) faza vezivanja
- c) osnovni skelet očvrstnute paste
- d) stabilni skelet očvrstle paste.

Početak vezivanja cementne paste događa se na kraju indukcijskog perioda, a kraj vezivanja cementne paste se događa na polovini ubrzavajućeg perioda.<sup>13,15</sup> Također početak vezivanja obuhvaća vrijeme proteklo od trenutka dodatka vode cementu do pojave vezivanja, a kraj vezivanja predstavlja vrijeme od dodatka vode cementu i trajanja vezivanja do početka stabilizacije sustava.<sup>5</sup>

Prema vremenu vezivanja cementi se dijele<sup>5</sup>:

- a) brzo vezujuće - koji počinju vezati prije 15 minuta,
- b) srednje vezujuće - koji vežu između 15 minuta i 1 sata,
- c) sporo vezujuće - koji vežu poslije 1 sat.

Vezivanje je kontrolirano oblikom i veličinom kristaličnih produkata hidratacije. Oblik produkata ovisi o dostupnosti aluminata, sulfata te Ca- iona u otopini. Dakle, do normalnog vezivanja dolazi kada količina dostupnih aluminata, sulfata i brzina formiranja etringita omogućuje prekrivanje površine hidratizirajućih čestica fino zrnatim etringitom. Zbog manjka sulfata formirat će se monosulfat aluminati i aluminat hidrati

koji uzrokuju brzo vezivanje zbog svoje heksagonske strukture, a višak sulfata uzrokuje lažno vezivanje.<sup>1</sup>

Normalno vezivanje ovisi o hidrataciji alita. Kad alit reagira sa sulfatima, dajući etringit, u otopini ostaje velika koncentracija kalcijevih i alkalnih hidroksida, a količina sulfata se smanjuje. Zbog male topljivosti kalcijeva hidroksida u prisustvu alkalnih hidroksida dolazi do njegove kristalizacije, odnosno cementna pasta prelazi u kruti materijal. U otopini zaostaju alkalni hidroksidi koji su bitni za vezanje i hidrataciju alita.<sup>18</sup> Dakle, vrijeme vezivanja se opisuje kao period od kontakta cementa s vodom do trenutka kada cementna pasta gubi svoja plastična svojstva i prelazi u cementni kamen.

## 1.4. KONDUKTOMETRIJA

Konduktometrija je elektroanalitička metoda koja se temelji na brzini prijenosa električnog naboja kroz materiju ili električnoj vodljivosti. Električnu vodljivost u otopini ili talinama soli čine ioni, odnosno slobodni nosioci električnog naboja. Zbog toga će električna vodljivost otopine biti izravno vezana za koncentraciju i pokretljivost iona u elektrolitnoj otopini pod utjecajem električnog polja. Nedostaci ove metode su nemogućnost određivanja jedne ionske vrste u smjesi zbog čega ima ograničenu primjenu, ali se njome prati vodljivost otopina mnogih kiselinsko-baznih, taložnih i kompleksnih reakcija.<sup>16</sup>

### 1.4.1. Električna provodnost

Ako se otopini elektrolita iz vanjskog izvora dovede električni napon, tada pozitivno nabijeni ioni iz otopine putuju prema negativnoj elektrodi, a negativno nabijeni ioni putuju prema pozitivnoj elektrodi. Takvo usmjereno gibanje iona kroz otopinu predstavlja električnu struju. Jakost električne struje ( $I$ ) prema Ohmovom zakonu (jednadžba 10) ovisi o dovedenom naponu ( $E$ ) i električnom otporu ( $R$ ) otopine.<sup>16</sup>

$$I = \frac{E}{R} \quad (10)$$

Recipročna vrijednost električnog otpora naziva se električna provodnost otopine (G), prikazana je jednadžbom 11. Električna se provodnost mjeri Siemensima (S).

$$G = \frac{1}{R} \quad (11)$$

Mjerenje električne provodnosti otopina elektrolita provodi se konduktometrijskim ćelijama. Električna provodnost otopine (jednadžba 12) ovisi o koncentraciji, pokretljivosti iona, presjeku stupca otopine između elektroda kroz koju prolazi električna struja te o razmaku između elektroda ćelije.

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (12)$$

gdje je:

$\kappa$  - specifična električna provodnost, S cm<sup>-1</sup>

A - površina presjeka otopine između elektroda, cm<sup>2</sup>

l - razmak između elektroda ćelije, cm

Ako se koristi konduktometrijska ćelija s poznatom konstantom ćelije specifična električna provodnost (jednadžba 13) ispitivane otopine računa se iz umnoška električne provodnosti otopine i konstante konduktometrijske ćelije (C).

$$\kappa = G \cdot C \quad (13)$$

Mjerna jedinica za električnu provodnost u SI sustavu je S m<sup>-1</sup>, ali se češće koristi S cm<sup>-1</sup>.<sup>16</sup>

#### 1.4.2. Električna provodnost cementnih pasti

Cement je heterogena smjesa s mrežom međusobno povezanih pora. Ovisno o stupnju zasićenja pora, odnosno o sadržaju vlage, cement pokazuje provodljive karakteristike. Zbog većeg sadržaja vlage cementna pasta ima veću električnu provodnost i manji električni otpor, ali će se prilikom sušenja iste električna provodnost smanjivati.

Provodnost cementnih pasti raste porastom prijenosa iona što se postiže povećanjem vodocementnog omjera. Da bi došlo do značajnijeg prijenosa iona time i provodnosti, cement mora biti porozne mikrostrukture s većim brojem međusobnih veza. Takav cement će biti propustan za učinkovitiji prijenos iona. Električna provodnost se koristi za utvrđivanje vremena vezivanja cementnih materijala.

Međusobna povezanost između pora u cementnoj pasti je poboljšana u prisustvu vode. Kada cementna pasta otvrdnjava voda isparava i dolazi do naglog povezivanja pora u njoj. Takav proces označen je padom električne provodnosti.<sup>19</sup>



## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **2.1. CILJ RADA**

Cilj rada je ispitati hidrataciju cementne paste, s prethodno određenom normalnom konzistencijom. Vremena početka i kraja vezivanja cementnih pasti određenih Vicatovim aparatom i konduktometrijskom metodom međusobno su uspoređena te se na temelju dobivenih rezultata i grafičkog prikaza zaključilo o točnosti rezultata za obje metode.

### **2.2. MATERIJALI**

U radu je korišten Portland cement CEM I 42,5R s udjelom 95 – 100 % klinkera. Cement se proizvodi u tvornici „Cemex“ u Kaštel Sućurcu u Splitu. Certificiran je prema zahtjevima HRN EN 197-1, HRN EN 197-2, BAS EN 197-1 i BAS EN 197-2. Koristi se za opću i specijalnu uporabu u proizvodnji betona, morta, žbuke i estriha. Opisuju ga karakteristike kao što su: visoka čvrstoća uz nisku potrebu za vodom, obradivost i održavanje ugradljivosti, visoka toplina hidratacije, brzi prirast čvrstoće i relativno kratak period vezivanja.

Za izradu cementne paste bitno je poznavati i odrediti valjan vodocementni omjer jer se njime uveliko utječe na svojstva cementa. Pripremljene su cementne paste različitih omjera kako bi se pronašla odgovarajuća normalna ili standardna konzistencija cemente paste.

### **2.3. METODE ISPITIVANJA**

U eksperimentalnom dijelu određivan je početak i kraj vezivanja cementnih pasti različitog vodocementnog omjera uz pomoć Vicatova aparata. Vicatovim aparatom je najprije određena normalna konzistencija cementne paste  $V/C = 0,275.$ , a drugim ispitivanjem određuje se početak i kraj vezivanja cementnih pasti  $V/C = 0,5$  i  $0,285.$  Istovremeno je praćena krivulja hidratacije, odnosno specifična električna provodnost

cementnih pasti istih vodocementnih omjera uz pomoć konduktometrijske metode. Prilikom mjerenja temperatura je održavana konstantnom,  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3.1. Vicatov aparat

Vicatov aparat, prikazan slikom 3, omogućava jednostavno određivanje standardne konzistencije te početak i kraj vezivanja cementne paste prema normi HRN EN 196-3:2016. Ova metoda koristi se za provjeru je li cement u skladu sa svojim specifikacijama koje cementi za opću upotrebu trebaju zadovoljiti. Vicatov aparat se sastoji od stalka s pokretnom sondom na koju se stavlja valjak ili čelična igla, utega, skale i kazaljke za očitavanje rezultata, koničnog prstena te staklene ploče na kojoj se vrši ispitivanje.



**Slika 3.** Vicatov aparat

#### *2.3.1.1. Određivanje normalne konzistencije cementnih pasti Vicatovom metodom*

U donji dio aparata, na pokretnu sondu, se stavlja valjak koji sa sondom ima masu  $300 \pm 2$  g. Valjak se spusti do staklene ploče na kojoj je konični prsten te se kalibrira kazaljka na skali na donju nulu. Sondu se podiže te je potrebno pripremiti uzorak koji se

u koničnom prstenu stavlja na staklenu ploču premazanu tankim slojem ulja. Potom se sonda s valjkom polako spusti do gornje površine cementne paste i nakon toga se slobodno pusti da prođe kroz pastu. Nakon 30 sekundi na skali se očita položaj kazaljke, da bi pasta zadovoljila normalnu konzistenciju bitno je da se valjak zaustavi na 5 – 7 mm od staklene podloge. Ako se očitanjem dobije vrijednost veća od 7 mm ili manja od 5mm potrebno je pripremiti uzorak s povećanom odnosno smanjenom količinom vode. Bitni faktori prilikom ispitivanja su: temperatura prostorije, cementa i vode koje trebaju iznositi  $20 \pm 2$  °C.

#### *2.3.1.2. Priprava uzorka*

Uzorci se pripremaju tako da se izvaže prethodno osušen i ohlađen cement mase 350 g na laboratorijskoj vagi. Automatskom se pipetom cementu dodaje redestilirana voda u različitim količinama. Ovako pripremljene cementne paste gnječe se žlicom 3 minute, s time da brzina gnječenja u minuti bude jednaka za sve uzorke. Nakon 1 minute dolazi do lažnog vezanja koje se daljnjim gnječenjem pasti gubi. Pripremljenim pastama pune se konični prsteni čija se gornja površina paste poravna uz pomoć stakalca pazeći pritom da se paste ne protresaju.

#### *2.3.1.3. Određivanje početka i kraja vezivanja cementnih pasti Vicatovom metodom*

Za određivanje početka i kraja vezivanja cementnih pasti koristi se Vicatov aparat na koji se umjesto valjka namjesti čelična igla presjeka  $1 \text{ mm}^2$ . Takva igla je prethodno premazana tankim slojem ulja kako bi lakše prolazila kroz cementne paste. Na aparat se dodaje dodatno opterećenje kako bi sonda i igla imale masu od  $300 \pm 2$  g. Početak i kraj vezivanja određuju se na cementnoj pasti normalne konzistencije  $V/C_{NK} = 0,275$  te na pastama  $V/C = 0,285$  i  $0,50$ .

#### *2.3.1.4. Vrijeme početka vezivanja cementnih pasti*

Početak vezivanja cementnih pasta određuje se Vicatovim aparatom za pripremljene cementne paste  $V/C = 0,285$  i  $0,5$  te  $V/C_{NK} = 0,275$ . Konični prsten se ispuni uzorkom i stavi na prethodno namašćenu staklenu ploču ispod sonde. Na pokretnu sondu aparata

stavlja se igla (ispolirana i brušena) kojom se ispituje dubina prodiranja kroz cementnu pastu. Igla se pažljivo spusti do površine cementne paste i nakon toga pusti da slobodno prođe kroz pastu, nakon 15 sekundi očita se kazaljka na skali zadovoljava li vrijednost od 3 - 5 mm iznad podloge. Provjera vezivanja se radi svakih 30 minuta, a kad se očekuje početak vezivanja rezultati se krenu uzimati svakih 10 minuta ili ranije. Ako ne dođe do vezivanja, igla se očisti i pripremi za novo mjerenje. Kada se tražena vrijednost od 3 do 5 mm postigne, provjerom na tri različita i proizvoljna mjesta u pasti, taj se trenutak naziva početak vezivanja cementne paste. Vrijeme proteklo od dodavanja vode cementu do početka vezivanja smatra se vremenom početka vezivanja.

#### *2.3.1.5. Vrijeme kraja vezivanja cementnih pasti*

Kraj vezivanja cementne paste određuje Vicatovim aparatom na cementnim pastama istih vodocementnih omjera. Nakon ustanovljenog vremena početka vezivanja cementne paste, konični se prsten skida sa staklene podloge i preokreće. Prsten se s uzorkom postavlja ispod pokretne sonde te se nakon 15 sekundi provjeri ulazi li igla u pastu više od 1 mm. Rezultati se uzimaju svakih 30 minuta sve do predviđenog trajanja vezivanja kad se provjere obavljaju nakon 10 minuta ili ranije. Kada igla ne ulazi u pastu više od 1 mm obilježava se kao kraj vezivanja cementne paste. Vrijeme proteklo od dodavanja vode cementu do kraja vezivanja smatra se vremenom završetka vezivanja

#### 2.3.2. Konduktometrijska metoda

Konduktometrijskom metodom prati se specifična električna provodnost cementnih pasti pomoću mikroprocesorskog konduktometra Iskra MA 5964. Mjerno područje konduktometra je od  $10^{-3} \mu\text{S cm}^{-1}$  do  $1,3 \times 10^{-3} \mu\text{S cm}^{-1}$  te se proteže kroz temperaturno područje od -50 do 200 °C.<sup>20</sup> Za mjerenje je potrebna elektroda (ćelija) otporna na koroziju. Za izradu elektrode koristi se nehrđajući čelik od kojeg se izrezuju pločice. Pločice elektroda se povezuju koaksijalnim kabelom i na elektrode se spajaju dva vodiča. Za tijelo elektrode odabire se cijev od polimera (koja je ispunjena krutom smolom) kroz koju je provučen jedan kraj koaksijalnog kabla. Na drugi kraj koaksijalnog kabla spajaju se banana utikači koji služe za priključivanje na konduktometar. Kako bi se prikupili rezultati konduktometar se izravno povezuje s

računalom te se korištenjem programa pohranjuju vrijednosti. Potrebno je postaviti konstante vrijednosti trenutne i referentne temperature uzorka te konstantu elektrode. Mjerna elektroda je konstante  $C = 0,2834 \text{ cm}^{-1}$ .

Konduktometrijska ćelija predstavlja specifični električni otpor odnosno impedanciju ćelije kojoj kad se odredi iznos može se na posredan se način doći do vrijednosti električne provodnosti. Na slici 4. prikazana je aparatura za konduktometrijska mjerenja koja se sastoji od digitalnog konduktometra ISKRA MA 5964 (posebno prikazan na slici 5), računala za pohranu podataka i posude s dvostrukim stijenkama s uzorkom cementne paste u koju je uronjena mjerna elektroda (slika 6).



**Slika 4.** Aparatura za provedbu konduktometrijske metode



**Slika 5.** Konduktometar Iskra MA 5964



**Slika 6.** Mjerna posuda s uzorkom i uronjenom elektrodom

### 2.3.2.1. Priprava uzorka i obrada rezultata

Kako bi se pripravili uzorci cementnih pasti (tablica 3), 30 minuta prije mjerenja uključi se termostat, provjeri se količina vode između dvostukih stijenki i vode u koju je uronjem uzorak te se provjeri razina vode i cementa (trebaju biti podjednake). U programu Terminal odabere se datoteka PERO.TRM za konduktometar Iskra MA 5964. Pritiskom na Transfer receive upiše se ime uzorka (npr. KK050.txt za uzorak od 100 g i 50 ml vode ili V/C = 0,5). Za mjerenja su pripremljena tri uzorka od 100 g cementa i različitog dodatka redestilirane vode. Paste se gnječe 3 minute i stavljaju u mjernu posudu ispunjenu vodom. Konduktometar se upali i namjeste se referentna temperatura na 20 °C (tipka T<sub>R</sub>), provjera veličina po °C na 0 (tipka T<sub>C</sub>), konstanta elektrode na vrijednost 0,2832 cm<sup>-1</sup> (tipka CC), vremenski interval mjerenja uključi se na 2 minute (tipka Print i Time) i pritisne Enter. Pokreću se mjerenja i prate se rezultati specifične električne provodnosti uzorka. Kada se vrijednosti specifične električne provodnosti smanjuju 1 sat, mjerenja se završe pritiskom na naredbu Stop. Podaci se pronalaze u memoriji računala i prebacuju na Disketu A te se s diskete prebacuju na računalo s Windows operacijskim sustavom i obrađuju u Excel programu.

**Tablica 3.** Cementne paste za konduktometrijsko određivanje

	<b>CEMENT (g)</b>	<b>VODA (mL)</b>	<b>V/C OMJER</b>
<b>UZORAK 1</b>	100	50,0	0,500
<b>UZORAK 2</b>	100	27,5	0,275
<b>UZORAK 3</b>	100	28,5	0,285

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. REZULTATI ODREĐIVANJA NORMALNE KONZISTENCIJE VICATOVIM APARATOM

U tablici 4 prikazano je korištenje Vicatove metode za određivanje normalne konzistencije cementnih pasti pripremljenih s različitim dodatkom vode te 350 g cementa CEM I (Ultimo).

**Tablica 4.** Uzorci za određivanje normalne konzistencije cementnih pasti

	CEMENT (g)	VODA (mL)	VODOCEMENTNI OMJER	PRODIRANJE VALJKA (mm)
<b>UZORAK 1</b>	350	101,00	0,289	2,0
<b>UZORAK 2</b>	350	99,75	0,285	4,0
<b>UZORAK 3</b>	350	96,25	0,275	6,0

#### 3.2. REZULTATI ODREĐIVANJA POČETKA I KRAJA VEZIVANJA CEMENTNIH PASTI VICATOVIM APARATOM

U tablici 5 prikazani su rezultati početka i kraja vezivanja za cementne paste  $V/C = 0,5$ ,  $0,285$  te pastu normalne konzistencije  $V/C_{NK} = 0,275$  pripravljene od 350g cementa CEM I (Ultimo) uz dodatak 96,25 mL redestilirane vode.

**Tablica 5.** Početak i kraj vezivanja cementnih pasta različitog vodocementnog omjera

	V/C omjer	Početak vezivanja (min)	Kraj vezivanja (min)	Prodiranje igle početak-kraj vezivanja (mm)
<b>UZORAK 1</b>	0,500	240	330	3-1
<b>UZORAK 2</b>	0,285	202	257	3-1
<b>UZORAK 3</b>	0,275	193	243	4-1

### 3.3. REZULTATI ODREĐIVANJA POČETKA I KRAJA VEZIVANJA CEMENTNIH PASTI KONDUKTOMETRIJSKOM METODOM

U tablici 6 prikazani su rezultati konduktometrijske metode za cement CEM I (Ultimo) pri konstantnoj temperaturi,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  i V/C omjerima 0,5, 0,285, 0,275. Praćenjem specifične električne provodnosti određen je početak i kraj vezivanja cementnih pasti.

**Tablica 6.** Rezultati konduktometrijske metode za cement CEM I (Ultimo) pri konstantnoj temperaturi  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $V/C = 0,5, 0,285, 0,275$ .

VRIJEME (min)	SPECIFIČNA ELEKTRIČNA PROVODNOST ( $\text{mS cm}^{-1}$ )		
	V/C = 0,5	V/C = 0,285	V/C = 0,275
0	14,00	12,73	11,47
2	14,82	13,17	12,29
4	15,00	13,33	12,56
6	15,32	13,43	12,69
8	15,46	13,49	12,78
10	15,56	13,55	12,85
12	15,65	13,62	12,91
14	15,73	13,68	12,97
16	15,79	13,74	13,02
18	15,86	13,79	13,08
20	15,92	13,84	13,12
22	15,98	13,89	13,16
24	16,00	13,93	13,20
26	16,00	13,98	13,25
28	16,14	14,02	13,30
30	16,19	14,07	13,34
32	16,24	14,11	13,37
34	16,28	14,15	13,41
36	16,33	14,19	13,44
38	16,37	14,23	13,48
40	16,41	14,27	13,51
42	16,50	14,30	13,54
44	16,49	14,33	13,58
46	16,52	14,37	13,61
48	16,56	14,41	13,64
50	16,59	14,45	13,67
52	16,63	14,49	13,69
54	16,66	14,53	13,72
56	16,69	14,57	13,76
58	16,73	14,60	13,79
60	16,76	14,63	13,83
62	16,79	14,66	13,85
64	16,83	14,69	13,88
66	16,85	14,72	13,91
68	16,87	14,75	13,93
70	16,90	14,78	13,94
72	16,93	14,80	13,96
74	16,96	14,83	13,98

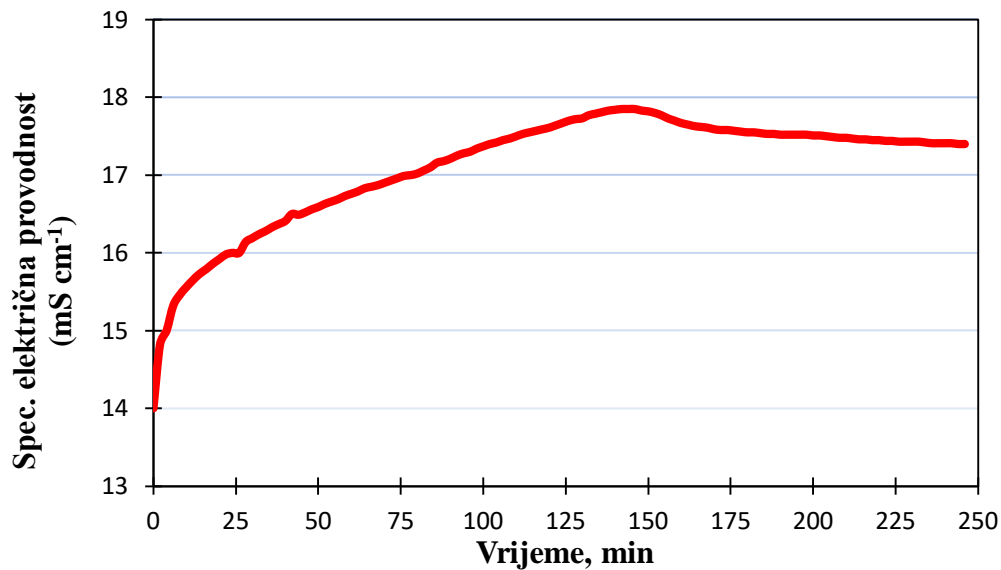


Nastavak tablice 6.			
76	16,99	14,85	13,99
78	17,00	14,86	14,01
80	17,02	14,88	14,03
82	17,06	14,90	14,05
84	17,10	14,92	14,07
86	17,16	14,94	14,09
88	17,18	14,96	14,11
90	17,21	14,98	14,13
92	17,25	14,99	14,15
94	17,28	15,01	14,16
96	17,30	15,02	14,17
98	17,34	15,03	14,18
100	17,37	15,03	14,18
102	17,40	15,03	14,18
104	17,42	15,02	14,16
106	17,45	15,00	14,13
108	17,47	14,98	14,10
110	17,50	14,95	14,07
112	17,53	14,92	14,04
114	17,55	14,90	14,02
116	17,57	14,87	14,01
118	17,59	14,85	13,99
120	17,61	14,83	13,98
122	17,64	14,81	13,97
124	17,67	14,79	13,96
126	17,70	14,79	13,95
128	17,72	14,79	13,94
130	17,73	14,78	13,92
132	17,77	14,77	13,91
134	17,79	14,76	13,90
136	17,81	14,76	13,89
138	17,83	14,76	13,88
140	17,84	14,75	13,88
142	17,85	14,74	13,87
144	17,85	14,73	13,86
146	17,85	14,72	13,86
148	17,83	14,71	13,85
150	17,82	14,71	13,85
152	17,80	14,70	13,84
154	17,77	14,69	13,83
156	17,73	14,68	13,83
158	17,70	14,67	13,83
160	17,67	14,66	13,83
162	17,65	14,65	
164	17,63	14,64	
166	17,62	14,63	
168	17,61	14,63	
170	17,59	14,62	
172	17,58	14,61	
174	17,58	14,60	
176	17,57	14,60	
178	17,56	14,59	
180	17,55	14,59	

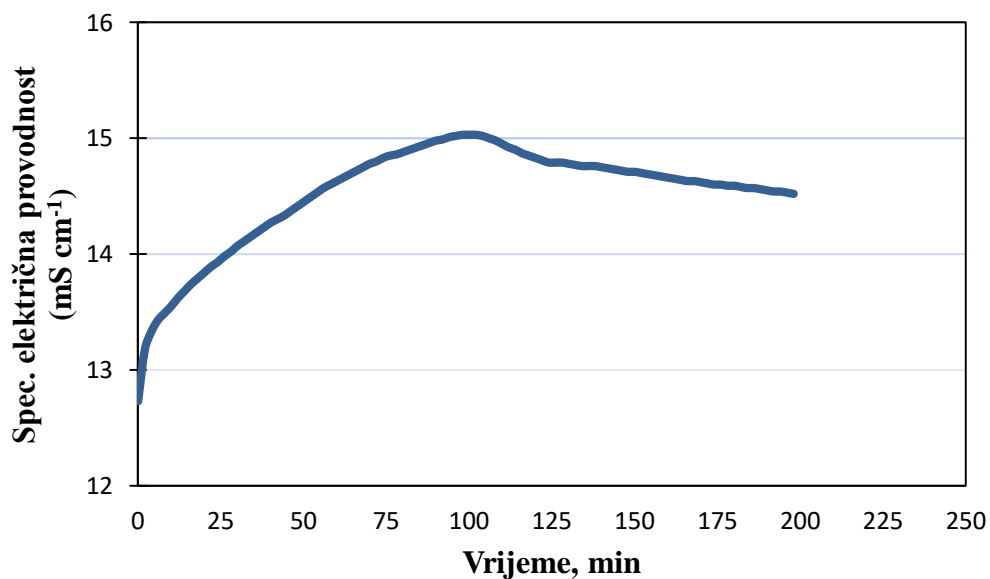
<b>Nastavak tablice 6.</b>			
182	17,55	14,58	
184	17,54	14,57	
186	17,53	14,57	
188	17,53	14,56	
190	17,52	14,55	
192	17,52	14,54	
194	17,52	14,54	
196	17,52	14,53	
198	17,52	14,52	
200	17,51		
202	17,51		
204	17,50		
206	17,49		
208	17,48		
210	17,48		
212	17,47		
214	17,46		
216	17,46		
218	17,45		
220	17,45		
222	17,44		
224	17,44		
226	17,43		
228	17,43		
230	17,43		
232	17,43		
234	17,42		
236	17,41		
238	17,41		

### 3.4. GRAFIČKI PRIKAZ KRIVULJA SPECIFIČNIH ELEKTRIČNIH PROVDONOSTI ZA PASTE V/C = 0,285, 0,275, 0,5 PRI TEMPERATURI 20 °C

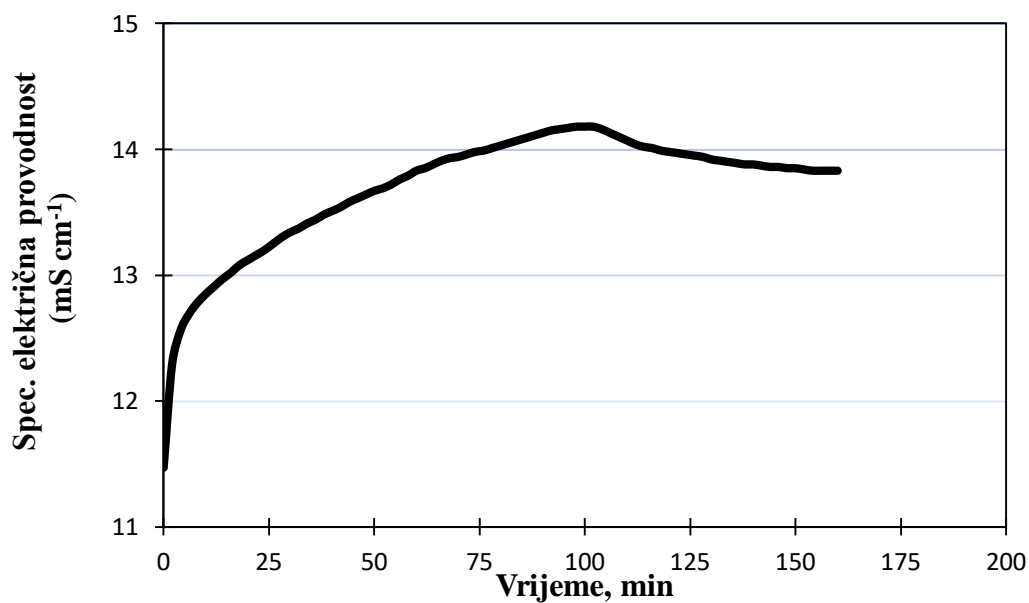
Grafički prikaz specifičnih električnih provodnosti, pri konstantnoj temperaturi  $T = 20\text{ °C}$ , za cementne paste V/C omjera 0,5, 0,285 i 0,275 nalaze se na slikama od 7 do 10.



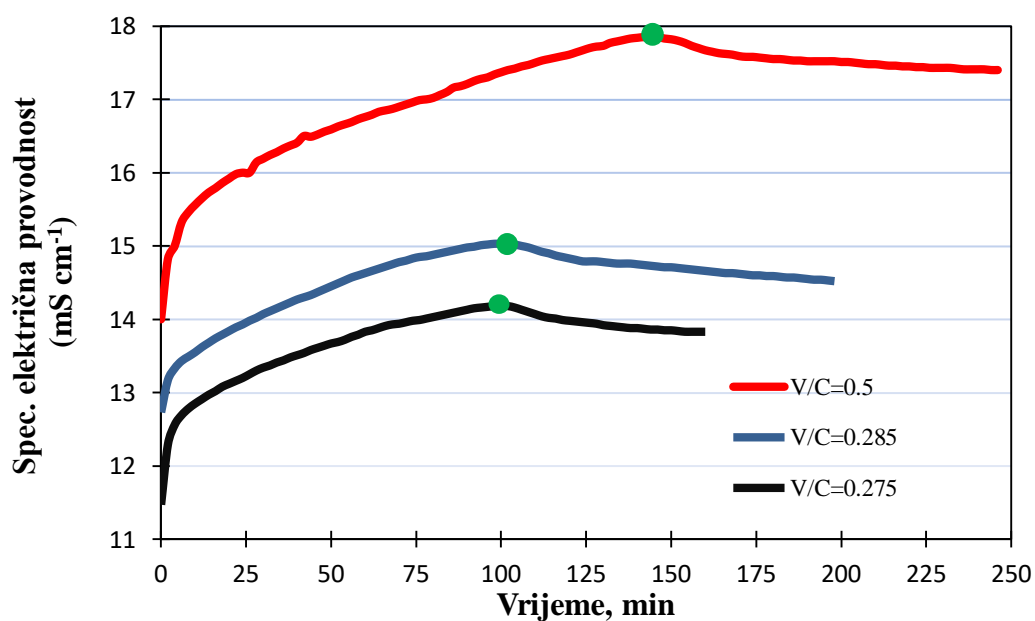
**Slika 7.** Specifična električna provodnost cementne paste u ovisnosti o vremenu hidratacije za vodocementni omjer 0,5 i  $T = 20\text{ °C}$ .



**Slika 8.** Specifična električna provodnost cementne paste u ovisnosti o vremenu hidratacije za vodocementni omjer 0,285 i  $T = 20\text{ °C}$ .



**Slika 9.** Specifična električna provodnost cementne paste u ovisnosti o vremenu hidratacije za vodocementni omjer 0,275 i  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Slika 10.** Grafički prikaz specifičnih električnih provodnosti cementnih pasti u ovisnosti o vremenu hidratacije za vodocementne omjere:  $V/C = 0,5, 0,285, 0,275$  pri  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.5. USPOREDNI PRIKAZ REZULTATA VICATOVE I KONDUKTOMETRIJSKE METODE

U tablici 7 dati su rezultati početka i kraja vezivanja cementnih pasti za Vicatovu metodu i konduktometrijsku metodu pri uvjetima  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $V/C = 0,5, 0,285, 0,275$ .

**Tablica 7.** Usporedba početka i kraja vezivanja Vicatovom i konduktometrijskom metodom za cementne paste vodocementnog omjera  $V/C = 0,5, 0,285, 0,275$ .

V/C OMJER	Početak vezivanja Vicatova metoda (min)	Početak vezivanja konduktometrijska metoda (min)	Kraj vezivanja Vicatova metoda (min)
0.500	240	142	330
0.285	202	98	257
0.275	193	98	243

Prema normi HRN EN 196-3:2016, dopušteno prodiranje valjka u cementnu pastu je 5 – 7 mm i tada se kaže da je to pasta normalne konzistencije. U tablici 4 vidi se da cementna pasta uz  $V/C = 0,275$  zadovoljava taj uvjet. Povećanjem vodocementnog omjera, odnosno uz veći dodatak vode prodiranje valjka se povećava jer je pasta rjeđa. Prilikom određivanja normalne konzistencije cementne paste bitno je održavati tlak i temperaturu konstantnim jer promijenjivi uvjeti utječu na rezultate određivanja

U tablici 5. dati su rezultati ispitivanja početka i kraja vezivanja cementne paste koristeći se Vicatovim aparatom prema normi 196-3:2016. Iz rezultata se može vidjeti da je početak vezivanja uzorka 1, uz  $V/C = 0,5$ , postignut u 240 minuti, a kraj vezivanja uzorka je nastupio nakon 330 minuta. Kod uzorka 2, uz  $V/C = 0,285$ , dolazi do početka vezivanja u kraćem vremenu (202 minuti), a kraj vezivanja nastupa nakon 257 minuta što odgovara predviđenom vremenu. Kod uzorka 3, uz  $V/C = 0,275$ , cementna pasta normalne konzistencije se veže u najkraćem periodu (193 minuti) radi manjeg dodatka redestilirane vode, odnosno dolazi do brže hidratacije cementne paste, a kraj vezivanja nastupa nakon 243 minute. Kada se uspoređi vrijeme proteklo od početka i kraja vezivanja cementnih pasti u ovisnosti o vodocementnom omjeru može se zaključiti da će veći  $V/C$  omjer produžiti vrijeme za postizanje početka i kraja vezivanja.

U tablici 6 date su vrijednosti specifične električne provodnosti dobivene konduktometrijskom metodom. Rezultati su praćeni i zabilježeni svakih 2 minute upotrebom konduktometra Iskra MA 5964. Do specifične provodnosti dolazi uslijed postojanja iona tako i maksimumi iste ovise o dostupnosti ili broju iona. Nakon

postignutog maksimuma, vrijednosti specifičnih električnih provodnosti cementnih pasti počinju opadati zbog smanjenja broja vodljivih iona i nastanka portlandita  $\text{Ca(OH)}_2$ . Dakle, dodatak vode povećava iznose maksimuma provodnosti, ali ih i odgađa te uzrokuje usporavanje hidratacije uzorka. Krivulje provodnosti su prikazane na slikama 7 – 10. Sve krivulje su sličnog oblika s jasno uočljivim maksimumom specifične električne provodnosti koji u naravi odgovaraju početku vezivanja cementnih pasti. Na slici 7 maksimum provodnosti za vodocementni omjer 0,5 je postignut u 142. minuti i ima vrijednost  $17,85 \text{ mS cm}^{-1}$ . Pri vodocementnom omjeru 0,285 (slika 8) početak vezivanja započinje u 102. minuti i ima vrijednosti  $15,03 \text{ mS cm}^{-1}$  nakon čega dolazi do kontinuiranog pada provodnosti i otvrdnjavanja sustava. Na slici 9 prikazana je krivulja za  $V/C_{\text{NK}} = 0,275$  gdje je maksimum provodnosti postignut u 98. minuti, a iznosi  $14,18 \text{ mS cm}^{-1}$ .

Kada se svi rezultati prikažu na zajedničkom grafu (slika 10) vidljivo je da vodocementni omjer ima značajnu ulogu na iznose maksimuma električnih provodnosti i vremena kad se postižu. Paste s većim vodocementnim omjerom imaju veće vrijednosti maksimuma električne provodnosti te se odgađa i vrijeme postizanja početka i kraja vezivanja. To se događa zbog veće količine vode te do zasićenja sustava i precipitacije dolazi kasnije. Kada voda isparava, pore se u cementnoj pasti povezuju i ona stvrdnjava. Iz tablice 7. usporedbom vrijednosti za sva tri uzorka zaključuje se da je pasta normalne konzistencije vodocementnog omjera 0,275 zbog dovoljno dugog vremena plastičnosti koje dozvoljava laku ugradljivost i obradljivost prilikom rukovanja tako pripremljenom pastom, ali i dovoljno brz porast viskoznosti do neplastičnog stanja.

Uspoređivanjem Vicatove i konduktometrijske metode (tablica 7) rezultati početka i kraja vezivanja se razlikuju za 100 minuta. Razlike se pripisuju uvjetima prilikom izvedbe eksperimenta. Na točnost rezultata prilikom ispitivanja utječu vanjski uvjeti, odnosno temperatura, tlak i vlažnost zraka

#### 4. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih i promatranih rezultata može se zaključiti:

- Vicatovom metodom određena je normalna konzistencija cementne paste CEM I (Ultimo) i iznosi  $V/C_{NK} = 0,275$ .
- Početak i kraj vezivanja cementnih pasti CEM I (Ultimo) određen je Vicatovom i konduktometrijskom metodom uz  $V/C = 0,5, 0,285, 0,275$  pri  $T = 20\text{ °C}$ .
- Uz veći vodocementni omjer cementnih pasti Vicatovom metodom određeno je da početak i kraj vezivanja nastupa u kasnijim vremenima.
- Na osnovi vremena pojave maksimalne specifične električne provodnosti za cementne paste određen je početak vezivanja. Uz veći  $V/C$  omjer početak vezivanja nastupa kasnije, a vrijednosti specifične električne provodnosti su veće.
- Usporedbom vremena početka i kraja vezivanja dobivenih Vicatom i konduktometrijskom metodom utvrđena je značajna razlika. Vicatovom metodom dobivena su dulja vremena za postizanje početka i kraja vezivanja.

## 5. LITERATURA

1. *A. Đureković*, Cement, cementni kompozit i dodaci za cement, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
2. *S. L. Sass*, The Substance of Civilization; Arcade: New York, 1998.
3. URL:<https://www.usgs.gov/media/files/mineral-industry-croatia-2016-pdf> (pristup 4.3.2020.)
4. *J. F. J. Ryan*, Chem. Educ. 1935, 6, 1855.
5. *P. Krolo*, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.
6. *D. Vrkljan, M. Klanfar*, Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, (2010.)
7. URL:<http://www.croatiacement.hr/hr/index.php> (pristup 13.6.2020.)
8. *M. Matijaca, S. Vujec*, Statistička interpretacija sirovina za cementnu industriju u splitu, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, Vol. 2 No. 1, (1990.)
9. *H.F.W. Taylor*, Cement chemistry, Published by Thomas Telford 2nd edition, London, 1997.
10. *C. Douglas, MacLaren and Mary Anne White*, Cement: Its Chemistry and Properties, Department of Chemistry and Institute for Research in Materials, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia B3H 4J3, Canada.
11. *A. R. West*, Solid State Chemistry and Its Applications; Wiley: Chichester, England, 1984.
12. URL:<https://archive.cnx.org/contents/d6150b4e-f8a1-434c-8402-ee1dfadf72c2@9/chemical-composition-of-portland-cement> (pristup 3.6.2020.)
13. *F. Massazza, M. Daimon*, Chemistry of hydration of cements and cementitious systems, Proc 9 th ICCC, New Delhi, Vol 1 (1992) str. 383-446.
14. *I. Odler, S. Abdul-Maula, L. Zhongya*, Effect of hydration temperature on cement paste structure, MRS Symp.Proc., Mat. Res.Soc.Inc., Pittsburgh, PA, Vol 85 (1987.) str. 139-144.
15. *J. Skalny, J.F. Young*, Mechanisms of portland cement hydration, Proc. 7th ICCC, Paris, Vol I (1980) II-1/3-1/45.
16. *I. Piljac*, Elektroanalitičke metode, RMC Zagreb, Zagreb, 1995.
17. *D. D. Double, A. Hellowell, S. J. Perry*, The hydration of portland cement, Proc. Roy.Soc. (London), Ser.A., Vol 359 (1978.) str. 435-451.



18. *H.F.W. Taylor*, Chemistry of cement hydration, Proc 8th ICCI, Rio de Janeiro, Vol I (1986) str. 82-110.
19. *T. Ch. Madhavi, S. Annamalai*, Electrical conductivity of concrete, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 11, No. 9 (2016).
20. Tehničko uputstvo za korištenje konduktomera MA-5964, ISKRA, 1985. s.l. : ISKRA.