

A CEM I 42,5 N PORTLAND CEMENT EN 196-3 SZABVÁNY SZERINTI KÖTÉSI IDEJÉNEK ÉS HIDRATÁCIÓS HŐFEJLŐDÉSÉNEK ÖSSZEHASONLÍTÓ VIZSGÁLATA



Dr. Kopecskó Katalin - Baranyi Attila

<https://doi.org/10.32969/VB.2022.1.3>

A cementkötésű anyagok egyik legfontosabb jellemzője a kötési idő kezdete (IST) és vége (FST), amely segítséget nyújt a beton szállíthatóságának, bedolgozhatóságának, valamint a kiszaluzhatóságának időbeli tervezéséhez. A kötési idő meghatározására jelenleg használatos szabványok a behatolási ellenállás mérésén alapulnak, amely során egy meghatározott alakú és tömegű test (általában Vicat-tű) cementpépbe való behatolási mélységét mérik az idő függvényében. Az európai szabványok közül két szabvány foglalkozik kötési idő meghatározásával: az EN 196-3 és az EN 480-2. Az EN 196-3 szabványos folyósságú cementpépek kötési idejének meghatározására szolgál, az EN 480-2 a cement vizsgálati szabvány adalékszerekkel vagy azok nélkül készített, habarcsokra alkalmazott változata. A betonok vonatkozásában nem áll rendelkezésre európai szabvány. Ilyen mérések kivitelezéséhez az ASTM C403/C403M-16 szabvány segítségével kaphatunk közelítő eredményt.

A nem szabványos folyósságú cementkötésű anyagok és betonok kötési idejének meghatározására alkalmas módszer lehet a féladiabatikus kalorimetria (SAC). Ezzel az eljárással a cement hidratációs reakciója során bekövetkező hőfejlődést vizsgáljuk, amely arányos a kötési folyamat során bekövetkező viszkozitásváltozással, így a Vicat-tű behatolási mélységével is. A célunk e tanulmánnyal az volt, hogy egyszerűbb, pontosabb és olcsóbb alternatív mérési módszert találjunk a cementkötésű anyagok kötési idejének meghatározására, amely betonok esetében is alkalmazható lehet.

Kulcsszavak: Portlandcement, kötési idő, IST, FST, féladiabatikus kalorimetria, SAC, EN 196-3

1. BEVEZETÉS

A cementkötésű anyagok egyik legfontosabb paramétere a kötési idő kezdete (initial setting time, IST) és vége (final setting time, FST). Ezeknek az adatoknak az ismeretében lehet tervezni a vizsgált keverék bedolgozhatóságának maximális idejét (IST), ill. megbecsülhető a szilárdulás kezdeti időpontja (FST).

A cementet alkotó klinker ásványok (alit, belit, celit, felit) hidratációja során keletkező hidrát vegyületek hatására a viszkózus szuszpenzióból szilárd mátrix alakul ki. A jelenleg érvényben lévő szabványok ezt az átalakulási folyamatot különféle penetrációs eljárásokkal vizsgálják (ASTM C191-19, ASTM C266-20, ASTM C403/C403M-16, ASTM C807-20, ASTM C953-17, AASHTO T131-20, AASHTO T154-18, ISO 9597:2008). Ilyen technika lehet például a Vicat-tűpróba, Gillmore-tűpróba vagy a Hilti szögbelövési teszt (Lootens et al., 2007)

A kötési idő mérésére legelterjedtebb módszer a Vicat-féle vizsgálat, amelyet többek között az EN 196-3 szabvány is alkalmaz. Az eljárás során szabványos folyósságú cementpépbe meghatározott tömegű és átmérőjű tűt merítenek. A tű behatolási mélysége fordítottan arányos vizsgált anyag aktuális viszkozitásával, így a kötési folyamat előrehaladtával.

A módszer egyszerűsége és elterjedtsége ellenére számos kísérlet történt a penetrációs módszer kiváltására, mivel ez a technika csak cementpép vizsgálatára alkalmas és nem teszi lehetővé a kötési folyamat nyomon követését (monitoring). Ilyen módszer többek között az ultrahang impulzus sebesség mérési módszer (Reinhardt et al., 2000; Lee et al., 2004; Sant et al., 2009; Gabrijel et al., 2011; Taylor et al., 2015) és az elektromos ellenállás mérési módszer (McCarter et al., 2003; Wei et al., 2005; Li et al., 2007). Ezek a módszerek bonyolult felépítésűek és magas szintű szakértelmet igényelnek, amely megnehezíti a mindennapi használatukat.

Az utóbbi időben a féladiabatikus kalorimetrián (SAC) alapuló mérési módszer vált népszerűvé a cementkötésű anyagok kötési idejének meghatározására (Wang et al., 2007; Cost et al., 2009; Ge et al., 2009; Bentz, 2010; Rolo, 2013; Hu et al., 2014; Chung et al., 2016; Sanderson et al., 2017; Kang et al., 2020). Az eljárás során a cement hidratációs hőfejlődésének változását követik nyomon, mivel a klinker ásványok kémiai reakcióba lépnek a vízzel (hidratáció), amely hőfejlődéssel jár (exoterm reakció). A bekövetkező hőmérsékleti változások általában nagyon jól követik a mechanikai tulajdonságok változásait. A termikus analízis előnye a mérő rendszer egyszerű kialakítása, amely mindössze egy hőszigetelt edényből, egy termoelemből és adatgyűjtőből áll. Ezen kívül az

ASTM C1679 és ASTM C1753 szabvány segíthet megtervezni és fejleszteni a SAC vizsgálatok eredményes végrehajtását.

Vizsgálataink során a Magyarországon érvényben lévő EN 196-3 szabvány által előírt Vicat-módszer számos hátrányát tapasztaltuk: szakaszos, pontatlan mérés, korlátozott az ejtések száma, a nem szabványos konzisztenciájú (kissé képlékeny) keverékek vizsgálata nehézkes, automata készülékkel a kötési idő végének szabványos mérése csak körülményesen valósítható meg, különösen a hosszú kötési idejű cementpépek esetében (Egan, 1988; Csetényi et al., 1995; Han et al, 2010), ezen kívül az automata készülékek költséges berendezések.

Ebben a tanulmányban a CEM I 42,5 N tiszta portland cement EN 196-3 szerinti kötési idejét vetettük össze kalorimetrikus vizsgálatok során felvett hőfejlődési profiljával, három különböző v/c tényező mellett. A keverékekhez ioncserélt vízen kívül más adalék- és kiegészítő anyagot nem alkalmaztunk.

A hipotézisünk szerint a Vicat módszer kiváltható a cementpép hidratációs hőfejlődésének vizsgálatával a két eljárás összehangolásából kapott eredmények alapján.

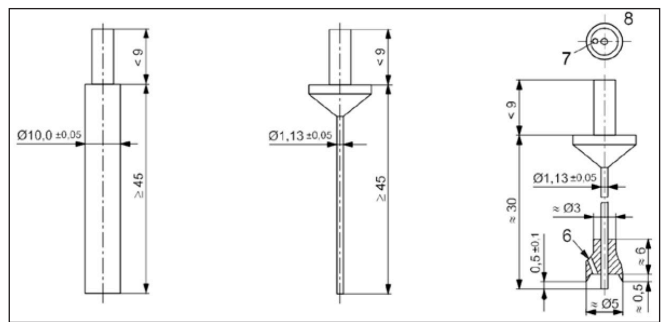
2. AZ EN 196-3 SZABVÁNY RÖVID ISMERTETÉSE

Jelenleg két európai szabvány van hatályban, amely a cement kötési anyagok kötési idejének meghatározására vonatkozik. Az EN 196-3 cement vizsgálati módszer, és az EN 480-2, amely a betonadalékszerek vizsgálatával foglalkozik, de ez a szabvány is a cement vizsgálati, vagyis a Vicat-módszert alkalmazza. Nincs ez másként az ASTM szabványok esetében sem. Ezek a módszerek is a cementkötésű anyagok kötése során fellépő behatolási ellenállást mérik Vicat-, ill. Gillmore-módszerrel. Azonban ezen szabványok között már található habarcs és betonvizsgálati szabvány is (ASTM C403/C403M-16, ASTM C807-20, ASTM C953-17).

Az EN 196-3 szabvány alapelve, hogy „a szabványos folyósságú cementpép meghatározott ellenállást tanúsít a szabványos merülőrúd süllyedésével szemben”. A szabványos folyósságú cementpép víztartalmát több, különböző keverésből kell meghatározni. A kötési idő alatt azt az időtartamot definiálja, „amely alatt a Vicat-tű a szabványos folyósságú cementpépbe meghatározott mélységig süllyed be”.

A szabvány a következő paramétereket rögzíti:

- laboratórium hőmérséklete 20 ± 2 °C, relatív páratartalma min. 50%,
- keverőgép: az EN 196-1 szerint,
- a cementpép elkészítése: cement mennyisége (500 ± 1 g), a keverés módja:
 - a cement, ill. a víz adagolását 10 s-on belül kell elvégezni (nullaidőpont),
 - lassú sebesség fokozaton (140 ± 5 rpm) 90 s-on keresztül kell kevertetni,
 - 30 s-ra le kell állítani a keverést – ez alatt le kell kaparni az edény faláról a cementpépet és a tál közepébe juttatni, újabb 90 s-os keverés következik – a teljes keverési idő 3 perc
- a próbatestekhez használt cement, víz és a készülékek hőmérséklete 20 ± 2 °C,
- vízalatti vizsgálat esetén a vízfürdőt termosztálni kell $20,0 \pm 1,0$ °C hőmérsékleten
- Vicat-készülék:
 - Merülőrúd a szabványos folyósság meghatározásához: henger alakú, min. 45 mm hosszúságú, $10,00 \pm 0,05$ mm átmérőjű,
 - Vicat tű a kötési idő kezdetének meghatározásához:



1. ábra: Merülő rúd szabványos folyósság meghatározásához (balra), Vicat-tű a kötési idő kezdetének vizsgálatához (középen), tű gyűrűs kiegészítéssel a kötési idő végének méréséhez (jobbra) (EN 196-3)

henger alakú, min. 45 mm hosszúságú, $1,13 \pm 0,05$ mm átmérőjű,

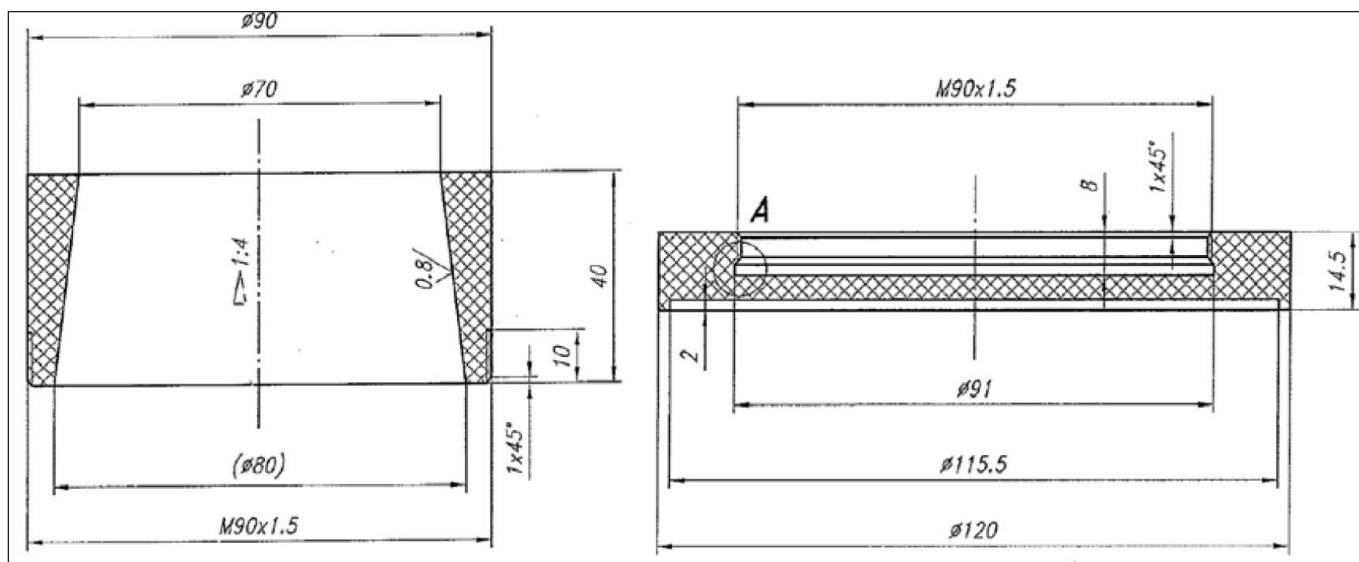
- a mozgó alkatrészek össz. tömege 300 ± 1 g,
- gyűrűs (kör alakú) kiegészítéssel ellátott tű a kötési idő végének meghatározásához (1. ábra)
- Vicat-gyűrű: kemény gumból, műanyagból vagy sárgarézből készült hengeres, vagy csónka kúp kiképzésű gyűrű. A magassága $40 \pm 0,2$ mm, a belső átmérője 75 ± 10 mm. A gyűrű alá olyan alaplapot kell helyezni, amely „gyűrűnél nagyobb és legalább 2,5 mm vastag, vízhatlan és a cementpép hatásának ellenáll”.

A cementpépet a szabványban leírt módon, a szabványos keverővel kell elkészíteni. Ezt követően a formaleválasztó anyaggal vékonyan bekent Vicat-gyűrűt üveglapra helyezik, majd megtöltik a cementpéppel, tömörítés és rázás nélkül. Megméri a lesímitott cementpép szabványos folyósságát, majd a merülőrudat kicserélik a min. 45 mm hosszúságú, $1,13 \pm 0,05$ mm átmérőjű tűre és meghatározzák az ehhez a víztartalomhoz tartozó cementpép kötési idejének kezdetét. A szabvány a kötési idő kezdetén azt az időtartamot érti, amely a cementpép keverésétől (nullaidőpont) addig az időpontig telik el, amíg a tű és az alaplap közötti távolság 6 ± 3 mm (penetráció 34 ± 3 mm) nem lesz. A kötési idő végének meghatározásához a Vicat-gyűrűt meg kell fordítani és a gyűrűs kiegészítéssel rendelkező tűvel kell folytatni a vizsgálatot. Azt az időtartamot tekintik a kötési idő végének, amikor a tű már kevesebb, mint 0,5 mm-re merül a cementpépbe, tehát csak a tű és nem a gyűrűs kiegészítés hagy nyomot a próbatest felületén.

3. A SZABVÁNYOS MÉRÉS SORÁN FELMERÜLŐ PROBLÉMÁK

Az EN 196-3 Vicat behatolási vizsgálat csak szabványos folyósságú cementpép vizsgálatára alkalmazható. Az ASTM C807 által javasolt módosított Vicat teszttel habarcs mérésére is lehetőség van, de ez a módszer sem használható a szabványostól eltérő konzisztenciájú habarcsra. Betonok vizsgálatára pedig az ASTM C403 segítségével mért behatolási ellenállás vizsgálattal kaphatunk közelítő eredményt. Az EN 196-3 által ajánlott módszerrel körülményes lehet a nem szabványos folyósságú (viszkózitású) keverékek meghatározása. A Vicat-gyűrű könnyen megbillenhet, ill. a kisebb viszkózitású anyagok kiszivároghatnak a gyűrű alján. Ezért egy olyan menetes Vicat-gyűrűt (2. ábra) terveztünk, amely magába foglalja az alaplapot is, és pontosan illeszkedik a vizsgálatainknál használt Controls Vicamatic2 készülék forgó tányérjára.

A menetes Vicat-gyűrű az IST meghatározása után szükség szerint szétszedhető, majd a benne elhelyezett cementpéppel együtt megfordítható az FST mérése céljából. Azonban a manapság használt automata Vicat készülékekkel történő



2. ábra: A menetes Vicat-gyűrű alaplappal

mérések esetén nem, vagy csak nagyon körülményesen valósítható meg a kötési idő végének szabvány szerinti meghatározása, így a legtöbbször a kötés kezdetére használt tűt használják a teljes vizsgálat során, ill. a mintát nem fordítják meg. Ebben az esetben figyelembe kell venni a próbatest zsugorodását, amely hatására az FST a legtöbb mérés esetén látszólag 0,5 mm-nél nagyobb penetrációs értéknél jelentkezik. A módszer egyik legnagyobb hátránya annak szakaszos jellegéből adódik, amely miatt a kötési folyamatot nem tudjuk pontosan nyomon követni. Csak eseti „mintavételekkel” közelíthetjük a cementpép behatolással szembeni ellenállását, amely arányos az anyag viszkozitásában bekövetkező változásokkal. Az általunk használt automata készülék 44 szabványos ejtést tud végezni, amely azt jelenti, hogy még ismeretlen kötési idejű keverékek mérése során ennyi „mintavétellel” kell gazdálkodni különösen a hosszú kötési idejű cementpépek vizsgálatokor. Előfordulhat, hogy a készüléket túl hamar indítjuk el, vagy túl hosszú késleltetést állítunk be, és lekésünk az IST-ről. Ezen kívül ügyelni kell a megfelelő ejtési szekvencia beállítására is, az elégséges mérési pontosság elérése céljából.

4. TERMIKUS KÖTÉSI IDŐ MEGHATÁROZÁS

A fent említett problémák, és a kötési folyamat nyomon követhetőségének érdekében, egyre inkább elterjedt módszer a féladiabatikus kalorimetria (semi-adiabatic calorimetry, SAC) a cementkötésű keverékek kötési idejének meghatározására (Wang et al., 2007; Cost et al., 2009; Ge et al., 2009; Bentz, 2010; Rolo, 2013; Hu et al., 2014; Chung et al., 2016; Sanderson et al., 2017; Kang et al., 2020). A SAC eljárás cementpép, habarcs és beton kötési idejének meghatározására is alkalmas módszer. A kötet folyamatában tudjuk nyomon követni (monitoring), pontosabb mérésre van lehetőség, nem zavarja a próbatest zsugorodása, egyszerűbb és olcsóbb mérőműszerrel végezhető el.

Az ASTM C403 két módszert javasol a kötési idő termikus meghatározására:

- A **deriváltak módszere** a kötési idő kezdetének (IST) azt az időpontot határozza meg, amely a hidratációs hőmérséklet-idő függvényének második deriváltjából adódik (3. ábra). A kötési idő végének (FST) pedig a hőmérséklet-idő függvény első derivált görbéjének csúcsához tartozó időt definiálja (4.

ábra). Ez a módszer jól működhet nagyon tiszta adatsoroknál, de érzékeny az adatokban előforduló nem oda tartozó csúcsokra, és a környezeti változásokra (Egan, 1988; Wang et al., 2007; Cost et al., 2009; Rolo, 2013; Hu et al., 2014).

- A **frakciók (törtek) módszere** a kötési idő kezdetét és végét a csúcs-alapvonal hőmérsékleti tartomány megfelelő tört értékéhez tartozó időpontként definiálja (5. ábra). A kezdeti és a végső kötési időket a minta teljes féladiabatikus hőmérséklet emelkedésének százalékában határozza meg. Szabványos laboratóriumi érlelési körülmények között a 21%, ill. a 42% az alapértelmezett kezdeti és végső kötési idő érték (Rolo, 2013).

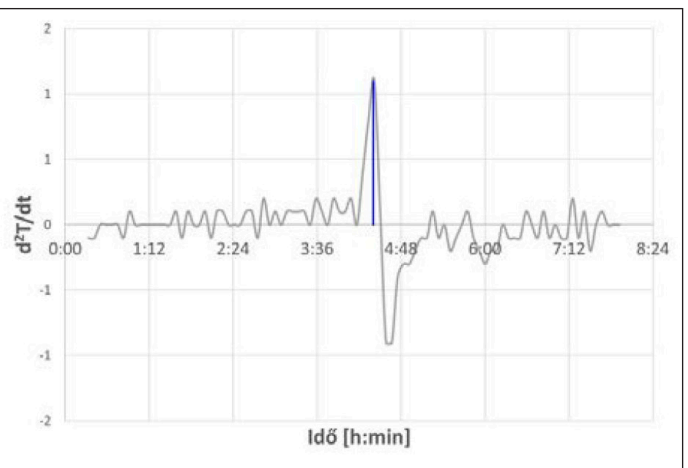
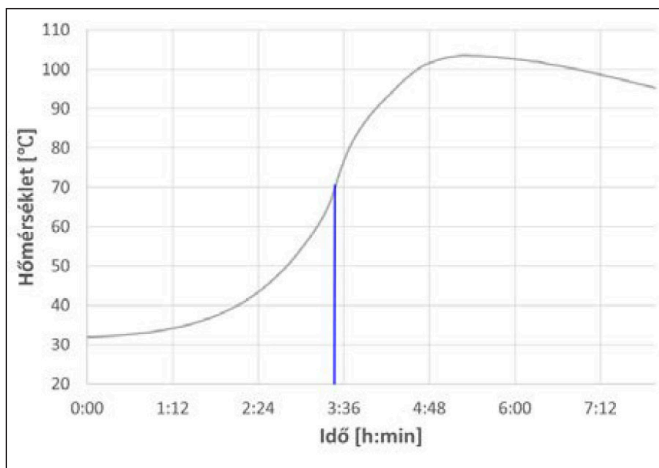
Ez a módszer kevésbé érzékeny a környezeti hatásokkal és a „zajjal” szemben, de érzékenyebb az alapvonal (kiindulási hőmérséklet) hőmérsékletének meghatározására (Wang et al., 2007).

5. AZ EN 196-3 SZERINTI KÖTÉSI IDŐ MÉRÉS ÉS A HŐFEJLŐDÉS MÉRÉS ÖSSZEHASONLÍTÓ VIZSGÁLATA

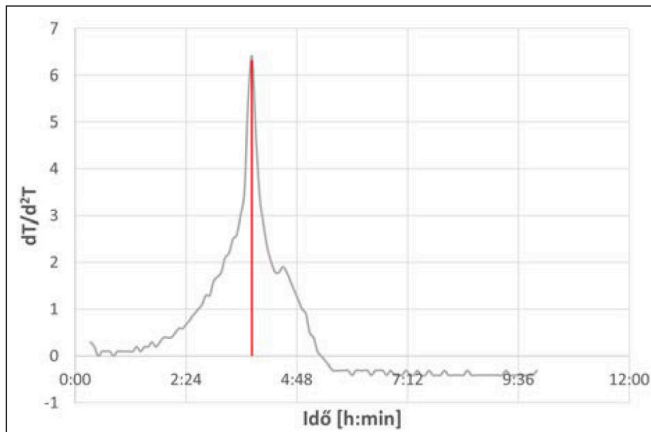
Munkánk során azt vizsgáltuk, hogy a szabványos Vicat-módszer és a hőfejlődés mérés eredményei között fenn áll-e az ASTM szabvány módszereihez hasonló egyszerű összefüggés, ami alapján kiváltható lenne a sok szempontból körülményes és pontatlan, behatolás mérésen alapuló eljárás.

A vizsgálatokat CEM I 42,5 N cement és ioncserélt víz felhasználásával, 0,25, 0,28 és 0,31 v/c tényező mellett, $26 \pm 0,5$ °C-on végeztük. A méréshez Controls Vicamatic2 automata Vicat-készüléket, 300×400×300 mm polisztirol kalorimétert és Comet M1200 adatgyűjtőt használtunk. Minden vizsgálatból három párhuzamos mérést végeztünk, és átlagoltuk. Első lépésben összehangoltuk a Vicat-készülék és az adatgyűjtő óráját, majd a szabvány szerint elkészítettük az adott v/c tényezőjű cementpépet. A keveréshez szabványos Controls 65-L0502 habarcskeverő gépet használtunk, amellyel akkora mennyiségű mintát készítettünk, hogy elegendő legyen mind a Vicat, mind a hőfejlődési vizsgálatra.

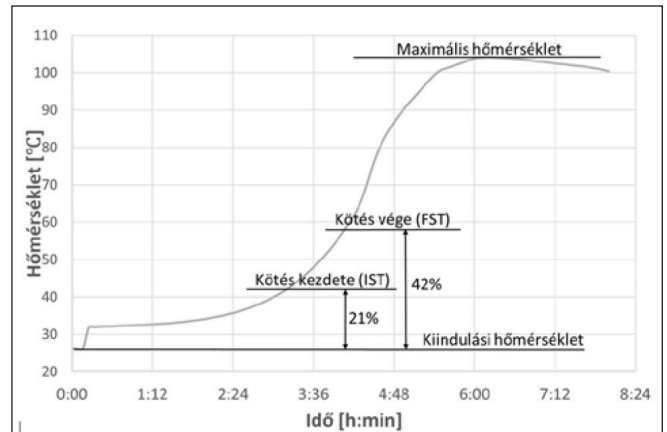
A szabványos kötési időmérés vizsgálatához megtöltöttük a menetes Vicat-gyűrűt (2. ábra) cementpéppel, rátettük az automata Vicat-készülék forgó tányérjára. Kis ütésekkal eltávolítottuk a légbuborékokat a mintából, majd lesimitottuk



3. ábra: Kötési idő kezdetének (IST) meghatározása a deriváltak módszerével, a hőmérséklet-idő függvény második deriváltjával



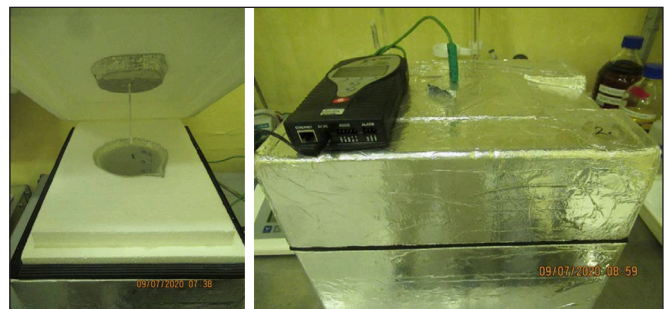
4. ábra: Kötési idő végének meghatározása a deriváltak módszerével, hőmérséklet-idő függvény első deriváltjával



5. ábra: A kötési idő kezdetének és végének meghatározása törtek módszerével

a felszínét. A kalorimetrikus (SAC) méréshez ugyanebből a cementpépből 1800 g-ot (kb. 1 dm³) egy előzetesen formaleválasztó anyaggal bekent 1 l-es főzőpohárba töltöttünk. A mintát a kaloriméterbe helyeztük, majd belemerítettük a teflonnal bevont termoelemet úgy, hogy az kb. a minta közepéig nyúljon be (6. ábra).

A kaloriméteres vizsgálat során a hőmérséklet adatgyűjtési gyakorisága 5 perc volt. A v/c növelésével a Vicat-mérést késleltetve kellett indítani, mert a nagyobb víztartalom miatt a kötés később indul meg.



6. ábra: Polisztirol kaloriméter adatgyűjtővel

6. A MÉRÉSI EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

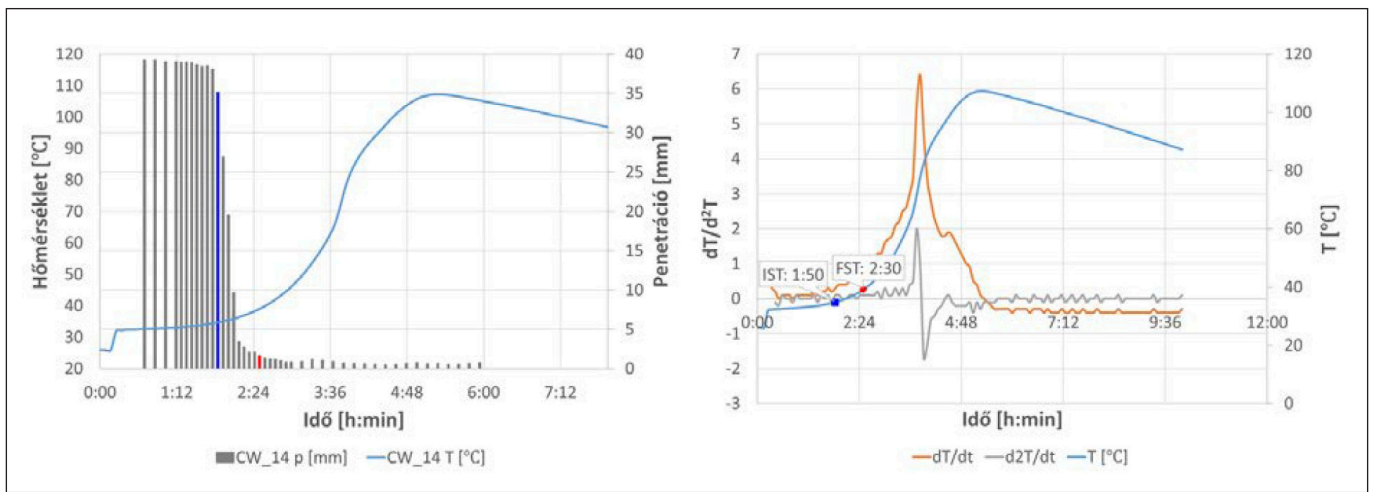
A szabványos Vicat-módszer és a hőfejlődés mérésekből nyert adatokat összehangoltuk és közös diagramban ábrázoltuk (7 - 9. ábra). A kötési idő – hőfejlődés diagramokon látható oszlopdiagramok a Vicat-mérés egyes behatolásainak mélységét, míg a folytonos kék görbe a cement hidratációs hőfejlődését mutatják. Kék oszloppal a kötési idő kezdetének (IST), pirossal a kötési idő végének (FST) szabvány szerinti értékét jelöltük.

A szabvány előírása szerint IST-nek kell tekinteni azt a behatolási mélységet, amikor a tű már csak 34 ± 3 mm-re (az alaplaptól mért 6 ± 3 mm-re) süllyed be a vizsgálandó mintába. Tehát IST-nek tekinthetjük a 37 és a 31 mm-es behatolási mélységhez tartozó időpontot is, amely azt jelenti, hogy a mérést végző személyre van bízva annak a mérlegelése, hogy mely időpontot tekinti a kötési idő kezdetének. Ez a jelenség különösen hosszú kötési idejű keverékek mérésénél okoz problémát, amelyeknél ez az intervallum több órás eltérést

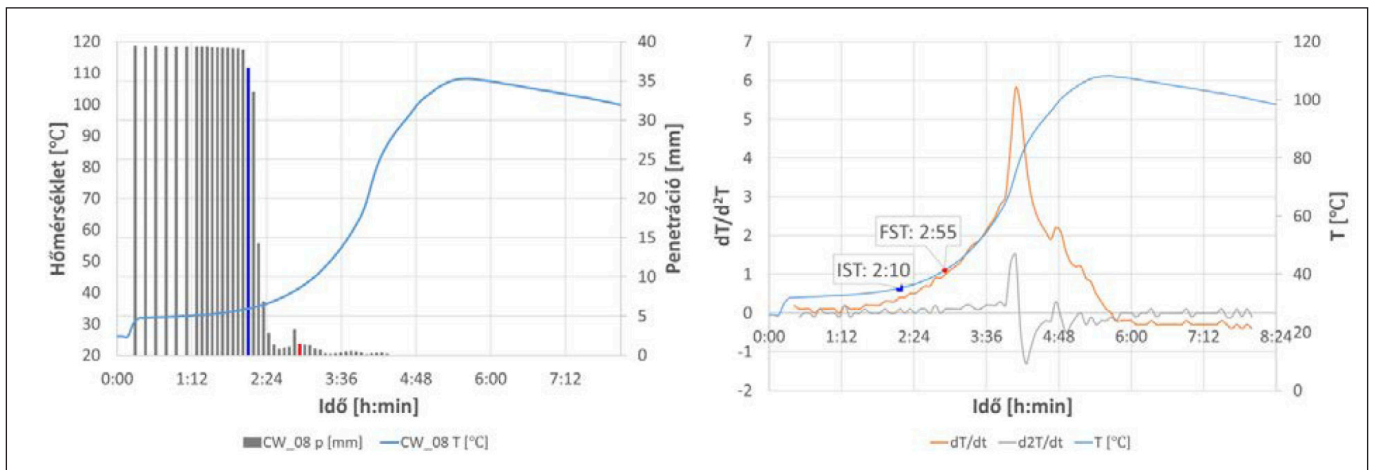
jelenthet (Egan, 1988; Csetényi et al., 1995; Han et al, 2010). A kötési idő végének megállapítása ennél még nagyobb gondot okoz, ugyanis a vizsgálat során a penetráció miatt a próbatest felülete sérül, valamint az esetleges zsugorodás miatt lejjebb kerül, amely megnehezíti az FST pontos meghatározását.

A méréseink során a kötési idő kezdetének tekintettük az első 37,00 mm-nél kisebb behatolási értékeket. Az FST meghatározásánál azonban úgy jártunk el, hogy a korábban szabvány szerint elvégzett vizsgálatot (tűcsere, próbatest megfordítása) összevetettük a kötési idő kezdetének meghatározására használt tűvel - próbatest megfordítása nélkül - végzett, vizsgálat eredményével. Ezek alapján az előzetesen 40 mm-re kalibrált szint alatt mért 2,00 mm-nél kisebb penetrációhoz tartozó időpontot tekintettük a kötési idő végének.

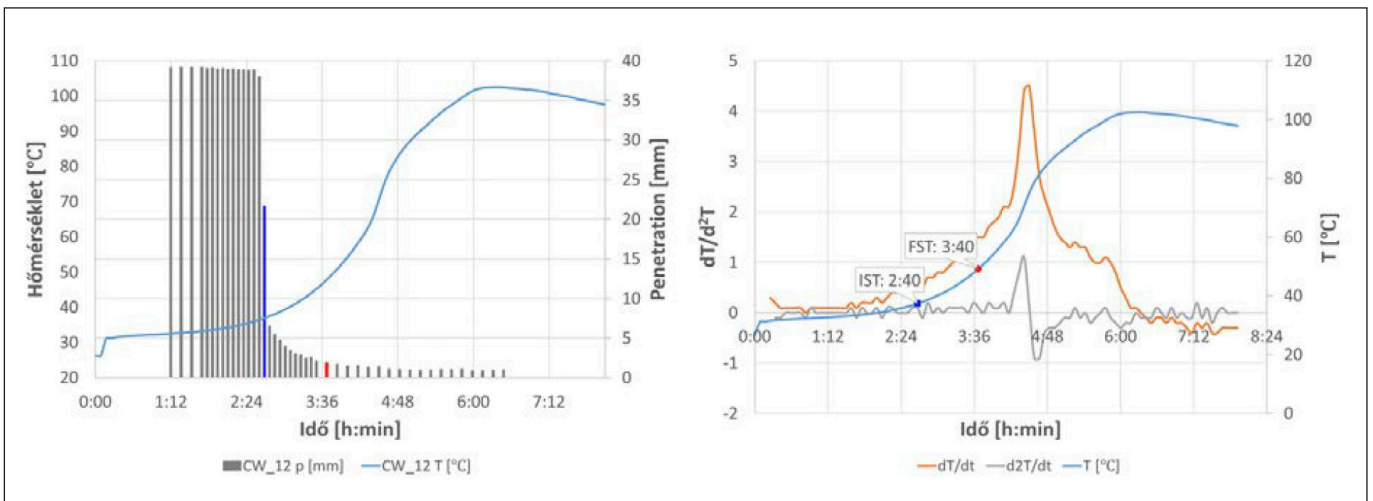
A cementpép készítés során a hőmérséklet hirtelen megemelkedik, majd egy „alvó” periódus után a hőmérséklet ismét emelkedésnek indul. A kaloriméterben vizsgált pépeknél a maximális hőmérséklet minden esetben meghaladta a 100 °C -ot. Azt tapasztaltuk, hogy a v/c tényező növelésével a kötési



7. ábra: Kötési idő – hőfejődés diagram (balra), hőmérséklet – derivatív módszer (jobbra), $v/c = 0,25$ CEM I 42,5 N cementpépen mérve



8. ábra: Kötési idő – hőfejődés diagram (balra), hőmérséklet – derivatív módszer (jobbra), $v/c = 0,28$ CEM I 42,5 N cementpépen mérve



9. ábra: Kötési idő – hőfejődés diagram (balra), hőmérséklet – derivatív módszer (jobbra), $v/c = 0,31$ CEM I 42,5 N cementpépen mérve

idő is kitolódik a kiindulási hőmérséklethez viszonyítva: $v/c = 0,25$ -nél $IST = 1:35 - 1:50$, $v/c = 0,28$ -nál $IST = 2:05 - 2:15$, $v/c = 0,31$ -nél $IST = 2:35 - 2:45$ (ld. 1. táblázat). A lassabb hidratációt, valószínűleg a részecskék közötti megnövekedett távolság okozza (Bentz et al., 2009). További tényező lehet, hogy a több víz több hőt vesz fel, mely hőmennyiség nem fordítódik a kötési reakció gyorsítására.

A $0,25$ v/c tényezőnél a kötési idő kezdete $8,3 - 8,7$ °C hőmérsékletemelkedés mellett, míg a $0,31$ v/c tényezőnél akár $10,5$ °C-os kiindulási hőmérséklethez ($26 \pm 0,5$ °C) viszonyított különbséggel jelentkezett (1. táblázat). Azonban az azonos v/c tényezővel készített keverékek IST-nél mért hőmérsékleti ingadozása $0,3$ °C-on belül történt, tehát az IST és FST értékek

a frakciók módszeréhez hasonlóan a hőmérsékletkülönbség (ΔT_{IST} , ΔT_{FST}) mérése alapján is meghatározhatók azonos körülmények mellett. Méréseink során a kötési idő kezdete $v/c = 0,25$ esetén kb. $8,5$ °C, $v/c = 0,28$ -nál kb. $9,0$ °C, $v/c = 0,31$ esetén pedig kb. 10 °C hőmérsékletemelkedés mellett jelentkezett.

Megvizsgáltuk a deriváltak módszerének alkalmazhatóságát, de ahogy a 7 - 9. ábrákon látható jelentős különbségeket tapasztaltunk a mérési eredményekben. A deriváltak módszerével az IST v/c -tól függetlenül $1:40 - 2:00$ késéssel adódott a Vicat-módszerhez képest, míg az FST 5 - 10 perces lemaradással követte azt. Az FST tehát a szabványos módszerhez képest $0:35$ és $1:20$ késéssel a szabványos mérés

1. táblázat: A szabványos Vicat-módszer és a hőfejlődés mérések eredményei

Minta neve	v/c	Vicat	Vicat-SAC		Vicat	Vicat-SAC		SAC	
		IST [h:min]	T _{IST} [°C]	ΔT _{IST} [°C]	FST [h:min]	T _{FST} [°C]	ΔT _{FST} [°C]	T _{max} [°C]	Δt _{Tmax} [h:min]
CW_05	0,25	1:35	34,1	8,3	2:20	38,1	14,9	106,4	5:05
CW_06	0,25	1:40	33,9	8,3	2:40	42,0	16,4	107,7	5:00
CW_07	0,25	1:50	34,7	8,7	2:30	39,1	13,1	107,2	5:15
CW_08	0,28	2:05	35,2	9,1	3:20	49,4	23,3	109,0	5:25
CW_09	0,28	2:05	34,8	8,8	2:55	41,4	15,4	108,2	5:35
CW_10	0,28	2:15	35,4	9,4	3:05	43,3	17,3	107,0	5:35
CW_11	0,31	2:35	36,7	10,5	3:20	43,7	17,5	104,2	6:10
CW_12	0,31	2:40	36,8	10,5	3:40	47,7	21,4	102,5	6:20
CW_13	0,31	2:45	35,9	9,9	4:05	51,7	25,7	103,4	6:30

2. táblázat: A Vicat és a Frakciók módszerének összehasonlítása

Minta neve	v/c	T _{Fract. IST} [°C]	Fract. IST [h:min]	Δt _{Fract.-IST} [h:min]	T _{Fract. FST} [°C]	Fract. FST [h:min]	Δt _{Fract.-FST} [h:min]
CW_05	0,25	42,7	2:45	1:10	59,7	3:25	1:05
CW_06	0,25	42,8	2:45	1:05	60,1	3:25	0:45
CW_07	0,25	43,1	2:50	1:00	60,1	3:30	1:00
CW_08	0,28	43,5	3:00	0:55	60,9	3:45	0:25
CW_09	0,28	43,3	3:05	1:00	60,5	3:45	0:50
CW_10	0,28	42,0	3:05	0:50	60,0	3:50	0:45
CW_11	0,31	42,4	3:15	0:40	58,8	4:05	0:45
CW_12	0,31	42,1	3:15	0:35	58,1	4:10	0:30
CW_13	0,31	42,3	3:30	0:45	58,5	4:25	0:20

után jelentkezett. Jelölések: Vicat – a Vicat-módszerrel nyert kötési idő értékek, SAC – a féladiabatikus kalorimetria eredményei, Vicat-SAC – a Vicat-tűvel mért kötési időkhöz tartozó hőmérsékleti értékek.

Az 1. táblázatban összefoglaltuk a Vicat-módszer és a hőfejlődés mérési eredményeit. Az IST és FST a kötési idő kezdetét és végét, a T_{IST}, T_{FST} az ezen időpontban mért hőmérsékleti értéket, ΔT_{IST}, ΔT_{FST} pedig a kiindulási hőmérséklettől (26 ± 0,5 °C) mért hőmérsékletkülönbséget jelöli. A T_{max} és a ΔT_{max} a maximális hőmérsékletet, ill. az ehhez tartozó hőmérsékletkülönbséget, míg a Δt_{Tmax} a maximális hőmérsékleti érték eléréséig eltelt időt mutatja.

A frakciók módszerével is a deriváltak módszeréhez hasonló eltéréseket tapasztaltunk a kötési idők vonatkozásában. A 2. táblázatban az adott v/c tényezőkhöz tartozó, a frakciók módszerével kiszámított, kötési idő kezdetéhez és végéhez tartozó hőmérsékleti értékeket (T_{Fract. IST}, T_{Fract. FST}), az ehhez tartozó FST időpontokat (Fract. IST, Fract. FST), valamint a frakciók és a Vicat-módszer eredményeinek különbségét (Δt_{Fract.-IST}, Δt_{Fract.-FST}) tüntettük fel.

Láthatjuk, hogy a frakciók módszerével számolt IST értékekre átlagban 40 - 65 perccel, az FST időpontokra 31 - 56 perccel hosszabb kötési értékek adódnak. Az általunk számított arányossági tényezőket (k_{IST}, k_{FST}) a Vicat-módszerrel mért kötési időkhöz viszonyítva, a v/c tényező függvényében a 3. táblázatban foglaltuk össze. Azt tapasztaltuk, hogy a frakciók módszerénél megadott 21% és 42%-os állandó arányossági tényezők a v/c tényezővel együtt növekednek.

3. táblázat: A Vicat-módszerrel összehasonlított, valós kötési idő arányossági tényezők

v/c	k _{IST} [%]	k _{FST} [%]
0,25	10	18
0,28	11	23
0,31	13	28

$$k_{ST} [\%] = \frac{\Delta T_{ST}}{\Delta T_B} \cdot 100,$$

ahol ΔT_{ST} az IST-hez, vagy FST hez tartozó hőmérséklet emelkedés mértéke, a ΔT_B a maximális hőmérséklet és a szobahőmérséklet különbsége.

A kötési idők ezek alapján a következőképpen számolhatók:

$$\Delta T_{IST} (IST) = k_{IST} (v/c) \cdot \Delta T_B$$

$$\Delta T_{FST} (FST) = k_{FST} (v/c) \cdot \Delta T_B$$

Kísérleteink során feltételeztük, hogy adott cement típus esetén, egy adott v/c tényező mellett, meghatározott kiindulási hőmérséklet és elkészítési mód (ld. EN 196-3) esetén, féladiabatikus körülmények között a reakcióhő (hidratációs hő) azonos. Ez azt is jelenti, hogy a reakciósebesség állandó, így a maximális hőmérséklet jelentkezéséig eltelt idő (Δt_{Tmax}) és a kötési idők (IST, FST) aránya nem változik. Tehát kiszámítottuk ezeket a különbségeket:

$$\Delta t_{Tmax-IST} = \Delta t_{Tmax} - IST; \Delta t_{Tmax-FST} = \Delta t_{Tmax} - FST$$

amelyek a várakozásnak megfelelően közel állandónak

bizonyultak. Az eredményekben tapasztalt ingadozások nagyrészt a Vicat-módszer hibájából adódtak (4. táblázat).

4. táblázat: Az egyes kötési idők (Vicat IST vagy Vicat FST) közötti és a kalorimetriával (SAC) meghatározott maximális hőmérsékleti értékek közötti időintervallumok

Minta neve	v/c	$\Delta t_{T_{max}-IST}$ [h:min]	$\Delta t_{T_{max}-FST}$ [h:min]
CW_05	0,25	3:30	2:45
CW_06	0,25	3:20	2:20
CW_07	0,25	3:25	2:45
CW_08	0,28	3:20	2:05
CW_09	0,28	3:30	2:40
CW_10	0,28	3:20	2:30
CW_11	0,31	3:35	2:50
CW_12	0,31	3:40	2:40
CW_13	0,31	3:45	2:25

7. KÖVETKEZTETÉSEK

Az EN-196-3 szabvány által előírt Vicat-módszer egy széles körben elterjedt eljárás, amely elsősorban egyszerű kivitelezhetősége miatt ma is használatban van. A mérés szabványos folyósságú cementpécek kötési idejének meghatározására szolgál, azonban nem alkalmas nem szabványos folyósságú cementpécek, ill. habarcsok és betonok vizsgálatára. A kötési folyamatról nem ad átfogó képet, pontatlan, amely különösen hosszabb kötési idejű cementpécek esetében jelent problémát. A mérési eredmény nagymértékben függ a mérést végző jártasságától, valamint automata Vicat-készülékek használata esetében a kötési idő vége a szabvány szerint nem, vagy csak nagyon körülményesen határozható meg.

A féladiabatikus (SAC) módszer a cement kötési anyag hidratációs reakciója során felszabaduló hőmennyiséget (reakcióhő) méri, amely arányos a klinker ásványok (és kiegészítő anyagok) reakciósebességével, tehát a kötési folyamattal. A hidratációs hőfejlődés függ a cement őrlési finomságától, a v/c tényezőtől, a készítés módjától, a környezet hőmérsékletétől, a kiegészítő anyagok minőségétől és mennyiségétől. Ez azt jelenti, hogy adott cement típus és v/c tényező esetében, állandó külső hőmérsékleten, azonos keverési mód mellett a hidratációs hőfejlődési folyamat azonos módon megy végbe. Tehát adott keverék esetén a kötési idő kezdetéig és végéig, valamint a hőfejlődési maximumig eltelt idő közel állandó.

A méréseink során a CEM I 42,5 N cement kötési tulajdonságait vizsgáltuk 0,25, 0,28, és 0,31 v/c tényező mellett, ioncserélt vízzel, adalék- és kiegészítőanyagok nélkül. Egy olyan paramétert kerestünk a hőfejlődési görbe és a Vicat penetrációs vizsgálat eredményeinek összehasonlításával, amellyel megbecsülhető a kötési idő kezdete (IST) és vége (FST). A v/c növelésével a kötési idő értékek (setting time, ST) kitolódnak és a hozzájuk tartozó hőmérsékletváltozások is emelkednek, ezért ezek a jellemzők csak azonos összetételű keverékek esetén használhatók az ST megállapítására.

$$\begin{aligned} v/c = 0,25 & \quad IST \approx T_0 + 8,5 \text{ } ^\circ\text{C} \\ v/c = 0,28 & \quad IST \approx T_0 + 9,0 \text{ } ^\circ\text{C} \\ v/c = 0,31 & \quad IST \approx T_0 + 10,0 \text{ } ^\circ\text{C}, \end{aligned}$$

ahol T_0 a kiindulási hőmérséklet.

A nagyobb v/c tényezővel rendelkező keverékek IST,

FST és hőfejlődési maximumhoz tartozó időpontok ($\Delta t_{T_{max}}$) arányosan később jelentkeznek, de a köztük lévő időtartam ($\Delta t_{T_{max}-IST}$, $\Delta t_{T_{max}-FST}$) közel állandó (3. táblázat).

A vizsgálataink során használt keverékek esetében az IST 3,5, az FST pedig 2,5 órával a $\Delta t_{T_{max}}$ előtt jelentkezett. Kisebb ingadozást csak az FST értékek meghatározásánál tapasztaltuk, amelyet a Vicat-módszerből eredő bizonytalanság okoz. Ebből az következik, hogy kiegészítő anyag és adalékszer nélkül készített portlandcement felhasználásával készített cementpép kötési ideje (ST) Vicat-készülék nélkül, a SAC eljárással pontosan meghatározható a maximális hőmérsékleti értékhez (T_{max}) tartozó időpont ($\Delta t_{T_{max}}$) ismeretében:

$$IST \approx \Delta t_{T_{max}} - 3:30$$

$$FST \approx \Delta t_{T_{max}} - 2:30$$

A SAC módszer tehát jól alkalmazható a 0,25 - 0,31 v/c tartományban egyszerű cement-víz keverékeknel. Túl nagy keverővíz (v/c > 0,44) használat a cementpép kivérzését (vízfeladás) okozza. A vízfelesleg a kémiai kötésben nem vesz részt, ugyanakkor akadályozza a kötési folyamatot, valamint nagy hőkapacitásának köszönhetően hőt von el a rendszerből.

Az SAC módszer alkalmazhatóságát CEM I 42,5 N cement kötési tulajdonságainak vizsgálatára 0,25, 0,28, és 0,31 v/c tényező mellett igazoltuk. Valószínűsíthető, hogy más cementpécek, ill. adalékszer és kiegészítő anyag nélkül készített habarcsok és betonok is hasonlóképpen viselkednek, azonban ezt további vizsgálatok elvégzésével igazolni szükséges.

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A cikk szerzői ezúton fejezik ki köszönetüket Dr. Csetényi László úrnak a hasznos észrevételeiért és támogató munkájáért, valamint Dr. Kói Tamás úrnak a felmerült matematikai problémákban nyújtott segítségéért. A cikk szerzői köszönetet mondanak az NVKP 16-1-2016-0019 „Fokozott ellenállóképességű (kémiai korrózióknak ellenálló, tűzálló és fagyálló) beton termékek anyagtudományi, kísérleti fejlesztése” című pályázaton keresztül kapott kutatási támogatásért.

9. HIVATKOZÁSOK

- Bentz, D. P.; Peltz, M. A.; Winpigler, J. (2009), "Early-age properties of cement-based materials. II: Influence of water-to-cement ratio", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2009;21:512-517, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2009\)21:9\(512\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:9(512))
- Bentz, D. P. (2010) "Critical observations for the evaluation of cement hydration models", *International Journal of Advances in Engineering Sciences and Applied Mathematics*, 2010;2:75-82. <https://doi.org/10.1007/s12572-010-0017-4>
- Chung, C.; Kim, J. H.; Lee, S. (2016) "The Use of semi-adiabatic calorimetry for hydration studies of cement paste", *Journal of the Korea Institute of Building Construction* 2016;16(2):185-192, <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2016.16.2.185>
- Cost, V. T.; Gardiner, A. (2009), "Practical Concrete Mixture Evaluation via Semiadiabatic Calorimetry", *National Ready Mixed Concrete Association, Concrete Technology Forum*
- Csetényi, L. J.; Glasser, F. P. (1995), "Borate retardation of cement set and phase relations in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ", *Advances in Cement Research* 1995;7(25):13-19, <https://doi.org/10.1680/adcr.1995.7.25.13>
- Egan, P. J. (1988) "A comparison between semi-isothermal and semi-adiabatic calorimetry of retarded cement mixes", *Advances in Cement Research* 1988;1(2):112-118. <https://doi.org/10.1680/adcr.1988.1.2.112>
- Gabrijel, I.; Mikulić, D.; Milovanović, B. (2011), "Application of ultrasonic measurements for determination of setting and hardening in cement paste" *Journal of Civil Engineering and Architecture*, 2011;5,No. 3 (Serial No. 40):278-283. <https://doi.org/10.17265/1934-7359/2011.03.010>

- Ge, Z.; Wang, K.; Sandberg, P. J.; Ruiz, J. M. (2009) Characterization and performance prediction of cement-based materials using a simple isothermal calorimeter, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2009;7, No. 3:355-366. <https://doi.org/10.3151/jact.7.355>
- Han, M. C.; Han, C. G. (2010), "Use of maturity methods to estimate the setting time of concrete containing super retarding agents", *Cement & Concrete Composites*, 2010;32:164-172, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.008>
- Hu, J.; Ge, Z.; Wang, K. (2014) "Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times" *Construction and Building Materials*, 2014;50:657-663. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.011>
- Kang, X.; Lei, H.; Xia, Z. (2020) "A comparative study of modified fall cone method and semi-adiabatic calorimetry for measurement of setting time of cement based materials", *Construction and Building Materials*, 2020;248, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118634>
- Lee, H. K.; Lee, K. M.; Kim, Y. H.; Yim, H.; Bae, D. B. (2004), "Ultrasonic in-situ monitoring of setting process of high-performance concrete", *Cement and Concrete Research* 2004;34:631-640. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.012>
- Li, Z.; Xiao, L.; Wei, X. (2007), "Determination of concrete setting time using electrical resistivity measurement" *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2007;19:423-427. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2007\)19:5\(423\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:5(423))
- Lootens, D.; Roussel, N. (2007) "Rheology of penetrations tests II: penetrometers, Vicat and Hilti needles", *12th Int. Congr. Chem. Cem.*
- McCarter, W. J.; Chrisp, T. M.; Starrs, G.; Blewett, J. (2003), "Characterization and monitoring of cement-based systems using intrinsic electrical property measurements", *Cement and Concrete Research*, 2003;33:197-206, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00824-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00824-4)
- Reinhardt, H. W.; Grosse, C. U. (2000), "Ultrasonic monitoring of setting and hardening of cement mortar - a new device", *Materials and Structures*, 2000;33 580-583, <https://doi.org/10.1007/BF02480539>
- Rolo, L. (2013) "Monitoring of the cement hydration behavior and determination of non-standard laboratory indicators of setting time" [thesis]. *Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos*, <https://doi.org/10.13140/2.1.1963.6480>
- Sanderson, R. A.; Cann, G. M.; Provis, J. L. (2017) "Comparison of calorimetric methods for the assessment of slag cement hydration", *Advances in Applied Ceramics* 2017;116:186-192, <https://doi.org/10.1080/017436753.2017.1288371>
- Sant, G.; Dehadrai, M.; Bentz, D.; Lura, P.; Ferraris, C. F.; Bullard, J. W.; Weiss, J. (2009), "Detecting the fluid-to-solid transition in cement pastes: Comparison of experimental and numerical techniques", *Concrete International*, 2009;236:53-58
- Taylor, P.; Wang, K.; Wang, X.; Wang, Xin (2015), "Comparison of setting time measured using ultrasonic wave propagation with saw-cutting times on pavements" *InTrans Project Reports*, 2015;142, <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3907.4329>
- Wang, K.; Ge, Z.; Grove, J.; Ruiz, J. M.; Rasmussen, R.; Ferragut, T. (2007), "Developing a simple and rapid test for monitoring the heat evolution of concrete mixtures for both laboratory and field applications" *InTrans Project Reports*, 2007;153, https://doi.org/lib.dr.iastate.edu/intrans_reports/153
- Wei, X.; Li, Z. (2005), "Study on hydration of Portland cement with fly ash using electrical measurement", *Materials and Structures*, 2005 (April);38:411-417, <https://doi.org/10.1007/BF02479309>
- ASTM C266-20, Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement Paste by Gillmore Needles, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, www.astm.org, <https://doi.org/10.1520/C0266-20>
- ASTM C403 / C403M-16, Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org, https://doi.org/10.1520/C0403_C0403M-16
- ASTM C807-20, Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement Mortar by Modified Vicat Needle, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, www.astm.org, <https://doi.org/10.1520/C0807-20>
- ASTM C953-17, Standard Test Method for Time of Setting of Grouts for Preplaced-Aggregate Concrete in the Laboratory, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org, <https://doi.org/10.1520/C0953-17>
- ASTM C1679-17, Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org, <https://doi.org/10.1520/C1679-17>
- ASTM C1753 / C1753M-15, Standard Practice for Evaluating Early Hydration of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Thermal Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org, https://doi.org/10.1520/C1753_C1753M-15E01
- AASHTO T131-20 Standard Method of Test for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, American Association of State and Highway Transportation Officials, 2020, www.transportation.org

Dr. Kopecskó Katalin (1961) okl. vegyész-mérnök (BME, Vegyész-mérnöki Kar, 1990), okl. betontechnológus szakmérnök (2004), PhD (2006), egyetemi docens a BME Geotechnika és Mérnökgeológia Tanszéken. Fő érdeklődési területei: építőanyagok tartóssága, anyagvizsgálat és fázisátalakulások elemzése röntgendiffrakcióval és termoanalitikával. A *fib* Nemzetközi Betonszövetség és a *fib* Magyar Tagozatának, a RILEM, valamint az MSZT/MB 102 „Cement és mész” Nemzeti szabványosító műszaki bizottság tagja.

Baranyi Attila (1978) okl. vegyész, okl. kémia szakos tanár, betontechnológus szakmérnök. Korábban radioanalitikával (radioaktív gyógyszerek minőségellenőrzése), majd folyékony radioaktív hulladékok kezelési technológiájának fejlesztésével foglalkozott: ultraszűrő-membránok, szorbensek tesztelése, nedves oxidációs eljárások (AOPs, WETOX) kidolgozása. Jelenleg a Paksi Atomerőműben létesítés alatt álló radioaktív hulladékcementező technológiához kapcsolódó laboratórium kialakításával, az alkalmazott eszközök fejlesztésével, tesztelésével és a vizsgálati módszerek kidolgozásával foglalkozik.

COMPARISON OF SETTING TIME AND HEAT OF HYDRATION DEVELOPMENT OF CEM I 42,5 N PORTLAND CEMENT ACCORDING TO EN 196-3

Katalin Kopecskó - Attila Baranyi

One of the most critical properties of cementitious materials is the initial (IST) and final (FST) setting time, which helps to plan the transportability, workability, and demoulding of concrete over time. The standards currently used to determine the setting time are based on measurement of penetration resistance; these are measured of the depth of penetration with a well-defined body (usually a Vicat needle) into a cement paste as a function of time. Two European standards deal with setting time: EN-196-3 and EN 480-2; the latter, is a standard method of testing cement applied to the mortar with or without admixtures. EN 196-3 is used to determine the setting time of cement paste of standard consistency, but there is no European standard available for concrete examination. An approximate result can be obtained using the ASTM C403/C403M-16 standard to perform the measurement.

Semi-adiabatic calorimetry (SAC) can be a suitable method for determining the setting time of cementitious materials and concretes of non-standard consistency. This method examines the heat evolution of the hydration reaction of cement. The heat evolution is proportional to the change in viscosity during the setting process and to the Vicat needle penetration depth.

This study aimed to find a simple, more accurate, and cheaper alternative measurement method for determining the setting time of cementitious materials, which can also be applied to concretes.

10. HIVATKOZOTT SZABVÁNYOK LISTÁJA

- MSZ EN 196-3: 2017 Methods of testing cement. Part 3: Determination of setting time and soundness
- MSZ EN 480-2:2007 Admixtures for concrete, mortar and grout. Test methods. Part 2: Determination of setting time
- ASTM C191-19, Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org, <https://doi.org/10.1520/C0191-19>