

## **Zbadanie możliwości oznaczania początku czasu wiązania cementu na podstawie pomiaru szybkości wydzielania ciepła hydratacji metodą mikrokalorimetrii izotermicznej**

### **Study of cements initial setting time determination using curves of hydration rate evolution, measured by isometric calorimetry**

#### **1. Wprowadzenie**

Trudno wyobrazić sobie technologię betonu bez znajomości czasu, po którym zaczyn, zaprawa czy beton zaczynają tężeć i proces wbudowywania betonu powinien być zakończony. Tężenie zaczynu jest związane ze znacznym wzrostem lepkości plastycznej i jest wynikiem rozpoczęcia wiązania. Ten czas zależy między innymi od temperatury w jakiej przebiega proces hydratacji i jest krótszy w temperaturach wyższych, a znacznie dłuższy w obniżonych, zwłaszcza mniejszych od 10°C. Znajomość tej wielkości jest ważna ponieważ prace budowlane są realizowane w różnych okresach roku, w których temperatura otoczenia może zmieniać się w szerokim przedziale od -20°C do +30°C, a bywa, że do wyższych. Dla projektanta ważne znaczenie ma znalezienie metody, która pozwala na określenie czasu wiązania spoiwa w założonej temperaturze i to na podstawie minimalnej liczby badań.

Do pomiaru czasu wiązania cementów powszechnie stosuje się aparat Vicata, który jest opisany w normie PN-EN 196-3 (1). Początek wiązania betonu ma ważne znaczenie technologiczne, oznacza bowiem znaczny postęp procesu hydratacji, równoznaczny z takim stopniem formowania się mikrostruktury matrycy cementowej, że dalsze mieszanie w trakcie transportu czy układania mieszanki betonowej, będzie powodować jej zniszczenie, dając nieodwracalne, niekorzystne zmiany właściwości betonu.

Czas wiązania cementu, zarówno jego początek jak i koniec, zależy od temperatury, w jakiej zachodzi proces hydratacji spoiwa. Opublikowane prace wielu autorów wykazują możliwość wykorzystania empirycznego równania Arrheniusa (2 - 5) do obliczenia postępu procesu hydratacji cementu w funkcji temperatury, a więc między innymi również czasu jego wiązania. Jest to metoda pozwalająca na obliczenie czasu wiązania w wybranej temperaturze, w której prowadzone są prace budowlane, w odniesieniu do czasu wiązania w 20°C (6, 7).

Freisben-Hansen i Pedersen (8) stwierdzają, że metoda ta daje dobre wyniki w przedziale temperatur od -78°C do +100°C, natomiast Byfors (9) zmniejsza ten przedział do zakresu -10°C,

#### **1. Introduction**

In the concrete technology the time after which cement matrix begins to stiffen and the time at which placing process should be completed is very important. Stiffening of cement paste is linked with significant growth of plastic viscosity and results as the initiation of setting. This time is dependent, among others, on temperature at which cement hydration is occurring and is shorter at higher temperatures and significantly longer at low temperature, especially below 10°C. Knowledge of this property is essential, since construction works are performed at different periods of the year, in which the ambient temperatures in which temperature can change in broad range, from -20°C to +30°C, and sometimes even higher. For a designer, it is important to find a method that allows determining the binder properties at an assumed temperature, based on a minimal number of tests.

Commonly, for cement setting time determination, Vicat's method is used, presented in standard PN-EN 196-3. The initial setting time is of great technological significance, because it means the significant progress of hydration process which gives such microstructure formation of cement matrix that further mixing during transport or placing of concrete mixture would cause its destruction, introducing the irreparable, unfavourable changes of concrete properties.

Cement setting time, both initial and final, depends on the temperature at which the binder hydration takes place. Works of several authors are showing the possibility of applying the empirical Arrhenius equation (2 - 5) to assess the progress of cement hydration in function of temperature and, among others, also the setting time. It is the method giving the possibility to assess the setting time at selected temperature, at which the construction works will taking place, in relation to setting time at 20°C (6, 7).

Freisben-Hansen and Pedersen (8) are reported that this method gives good results at the temperature range from -78°C to +100°C, however Byfors (9) narrows this range to -10°C and +80°C, which seems justified in the light of other papers, summarised by Witakowski (10).

+80°C, co wydaje się słuszne w świetle innych publikacji, które podsumowuje P. Witakowski (10).

Także Pinto i in. (11) stwierdzili, że obliczanie wpływu temperatury na proces hydratacji cementu metodą zaproponowaną przez Freislben-Hansena i Pedersena (8) do określania wytrzymałości mieszanki betonowej dojrzewającej w temperaturze +5°C, daje wynik nierzeczywisty, wynoszący 1500 MPa, przy uzyskanej doświadczalnie na poziomie 58,6 MPa. W trakcie tych doświadczeń autorzy (11) doszli do wniosku, że w temperaturze wyższej od 20°C metoda ta pozwala przewidywać ekwiwalentną dojrzałość betonu. Przytoczone przez Pinto i in. (11) przykłady obliczonej i wyznaczonej doświadczalnie wytrzymałości na ściskanie betonu w temperaturze 35°C [49,0 MPa i 52,0 MPa] oraz w 60°C [44,6 MPa i 44,9 MPa] wykazuje dobrą zgodność wyników uzyskanych tymi dwoma metodami.

Jak wynika z powyższych rozważań, przy takich uogólnieniach należy zachować większą ostrożność, zwłaszcza że jak wiadomo aktywność hydrauliczna, a więc ciepło hydratacji różnych cementów, nie będzie nigdy stałą wartością, a większą pewność można uzyskać stosując analizę statystyczną wyników uzyskanych różnymi metodami.

## 2. Czas wiązania

W literaturze można spotkać wiele prac dotyczących pomiaru czasu wiązania innymi metodami niż aparat Vicata. Do ważnych doświadczeń można zaliczyć metody wykorzystujące ultradźwięki, a także pomiary zmian przewodności lub oporności zaczynu (12 - 17). Metody te nie znalazły jak dotąd szerszego zastosowania; część z nich jest interesująca, z powodu dużej zgodności wyników badań z uzyskiwanymi metodami normowymi oraz stosunkowo prostej aparatury pomiarowej. Szereg autorów podejmowało próby równoległego oznaczenia czasu wiązania metodą Vicata, a następnie nanoszenia uzyskanych wyników na krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji (18, 19). Jiong Hu i in. (20) oraz Gawlicki i Nocuń-Wczelik (21) prowadzili pomiary w kalorymetrach nieizotermiczno-nieadiabatywnych i trudno je ze sobą porównywać. Witakowski (10) i Kubica (22) stosowali do pomiarów mikrokalorymetr izotermiczny, utrzymując w zaczynie stosunek  $w/c = 0,5$ . Natomiast Wilsow i in. (23) zachowywali warunki izotermiczne w trakcie pomiarów także aparatem Vicata, jednak stosunek  $w/c$  wynosił zawsze 0,4. W związku z tym wyniki oznaczanego czasu wiązania metodą normową nie pokrywają się z zakończeniem okresu indukcji na krzywej szybkości wydzielania ciepła hydratacji cementu. Wykazane przez tych dwóch autorów (23) różnice wyników mogą wiązać się z nadmiarem wody w stosunku do zaleceń normowych, dotyczących aparatu Vicata.

## 3. Cementy do badań

Badania przeprowadzono na 10 cementach przemysłowych, których skład i właściwości przedstawiono w tablicy 1. Obejmowały

In turn, Pinto et al. (11) are reported that the calculation method of temperature influence on cement hydration proposed by Freislben-Hansen and Pedersen [8] in order to determine the strength of concrete mix cured at temperature of 5°C yielded unreal values at the level of 1500 MPa, while the experimentally determined strength was 58.6 MPa. The results of these experiments authorised the authors (11) to conclude that at temperature higher than 20°C this method enabled prediction of the equivalent concrete maturity. Reported by Pinto et al. (11) examples of calculated and experimentally determined compressive strength of concrete at the temperature of 35°C [49.0 MPa and 52.0 MPa] and 60°C [44.6 MPa and 44.9 MPa], exhibit good consistency of results obtained by means of both methods.

As follows from the aforementioned considerations, greater caution needs to be exercised with generalisations of this type, in particular because the hydraulic activity and heat of hydration for different cements will not be a single, constant value, and greater certainty can be obtained by applying statistical analysis of results, obtained by different testing methods.

## 2. Setting time

In the literature numerous works, related to the determination of setting time, by other than Vicat's method can be found. Such important experiments include methods based on ultrasound measurements, electrical measurements related to the change of conductivity or resistivity of cement paste (12 - 17). As of now, these methods have not found wide applications; some of them are interesting due to a high correlation of test results with obtained by standard methods as well as relatively simple measurement stands. Some authors attempted to determine in parallel setting time by Vicat's method and to plot the obtained values on the rate of heat of hydration evolution curves (18, 19). The works of Jiong Hu et al. (20) as well as Gawlicki and Nocuń-Wczelik (21) were conducted in non-isothermal and non-adiabatic calorimeters, and it is difficult to compare them. Witakowski (10) and Kubica (22) used in their experiments isothermal microcalorimeters and  $w/c = 0.5$ . Wilsow et al. (23) tested cements applying Vicat's method in isothermal conditions, however, a constant ratio of  $w/c = 0.4$  was maintained. Then the setting time results, determined by the standard method, do not coincide with the end of the induction period on the curve of heat of hydration evolution rate. The differences in the determined quantities shown by these authors (23) may arise from an excess of water as compared to the standard requirements for tests with Vicat needle.

## 3. Cements used in tests

Tests were performed on 10 industrial cements, whose composition and properties are presented in Table 1. They included seven CEM I cements with high and low alite content, of which four were of class 42.5 and three of class 32.5. Two cements were CEM I 42.5 SR with low tricalcium aluminate content. Class 32.5 cements (in

Tablica 1a / Table 1a

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE ORAZ SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW

PHYSICAL PROPERTIES AND CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS

Oznaczenie / Designation		Cement				
		CEM I 42.5R	CEM I 42.5 SR 3	CEM I 32.5 R	CEM II/B-S 32.5R	CEM III/A 32.5
1		2	3	4	5	6
Początek wiązania / Initial setting time [minutes]		180	140	190	190	180
Koniec wiązania / Final setting time [minutes]		280	240	440	500	490
Powierzchnia właściwa / Specific surface area [cm <sup>2</sup> /g]		3330	3040	3500	3540	4370
Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength [MPa]	Po 2 dniach / After 2 days	27.5	18.0	23.1	19.3	30.5*
	Po 28 dniach / After 28 days	51.2	47.0	47.8	47.5	48.6
Ilość wody do osiągnięcia konsystencji normowej / Amount of water until achievement of standard consistency [%]		26.6	25.2	28.1	30.8	31.7
CaO	[%]	65.51	64.73	63.1	57.1	50.5
SiO <sub>2</sub>	[%]	20.68	21.50	20.8	22.0	23.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	5.80	4.60	5.1	6.0	6.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	2.09	5.60	3.6	3.6	5.2
MgO	[%]	0.73	0.98	2.3	2.6	3.7
SO <sub>3</sub>	[%]	3.01	2.10	2.1	1.72	2.06
Części nierozpuszczalne / Insoluble residue [%]		1.31	0.30	0.20	1.16	0.9
Straty prażenia / Loss on ignition [%]		1.0	0.9	1.10	1.75	2.15
Chlorki / Chlorides [%]		0.03	0.03	0.01	0.06	0.09
Na <sub>2</sub> O eq.	[%]	0.72	0.52	0.70	1.15	0.97
C <sub>3</sub> S***	[%]	68.9	57.4	54.9	54.9**	54.9**
C <sub>2</sub> S	[%]	3.9	17.8	18.0	18.0**	18.0**
C <sub>3</sub> A	[%]	11.8	2.7	7.4	7.4**	7.4**
C <sub>4</sub> AF	[%]	6.4	17.0	10.9	10.9**	10.9**

\* – Strength after 7 days

\*\* – Phase composition of clinker used for cement production

\*\*\* – Bogue

Tablica 1b / Table 1b

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE ORAZ SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW

PHYSICAL PROPERTIES AND CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS

Oznaczenie / Designation		Cement				
		CEM I 42.5 SR 5 - 2	CEM I 42.5 - 2	CEM I 32.5 R - 2	CEM I 32.5 R - 3	CEM III 32.5 - 2
1		7	8	9	10	11
Początek wiązania / Initial setting time [minutes]		140	205	120	165	230
Koniec wiązania / Final setting time [minutes]		240	360	185	270	385
Powierzchnia właściwa / Specific surface area [cm <sup>2</sup> /g]		3000	3230	3260	3200	3960
Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength [MPa]	Po 2 dniach / After 2 days	19.3	24.5	21.6	22.2	24.2*
	Po 28 dniach / After 28 days	45.0	46.7	43.5	44.0	38.0
Ilość wody do osiągnięcia konsystencji normowej / Amount of water until achievement of standard consistency [%]		26.7	26.4	28.0	26.4	25.4
CaO	[%]	64.73	63.51	64.2	63.2	48.8
SiO <sub>2</sub>	[%]	21.50	20.68	19.9	20.3	24.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	4.50	5.80	4.5	6.3	6.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	4.78	2.09	3.2	2.6	5.4
MgO	[%]	0.98	0.73	3.7	1.4	3.9
SO <sub>3</sub>	[%]	2.70	3.01	2.6	2.6	2.1
Części nierozpuszczalne / Insoluble residue [%]		0.80	0.94	0.5	0.6	1.0
Straty prażenia / Loss on ignition [%]		0.90	0.83	0.9	0.8	2.3
Chlorki / Chlorides [%]		0.01	0.02	0.03	0.02	0.09
Na <sub>2</sub> O eq.	[%]	0.42	0.71	0.53	0.58	0.98
C <sub>3</sub> S***	[%]	63.0	59.4	56.9	74.9	-
C <sub>2</sub> S	[%]	14.1	14.5	15.3	0.6	-
C <sub>3</sub> A	[%]	3.9	11.8	12.3	6.6	-
C <sub>4</sub> AF	[%]	14.5	6.3	7.9	9.7	-

\* – Strength after 7 days

\*\*\* – Bogue

one siedem cementów CEM I, o dużej i małej zawartości alitu, przy czym cztery należały do klasy 42,5, a trzy do 32,5. Dwa cementy CEM I 42,5 SR miały małą zawartość glinianu trójwapiowego. Cementy klasy 32,5 [w tablicy 1 kolumny 4 do 6] pochodziły z jednej cementowni i do ich produkcji stosowano klinkier o zbliżonym składzie fazowym. Były to cementy CEM I 32,5 R [kolumna 4], CEM II/B-S 32,5R [kolumna 5] oraz CEM III/A 32,5 R [kolumna 6]. Właściwości cementów zajmujących kolumny 7 do 11 badano tylko w temperaturze 20°C.

#### 4. Metody badań

Badania czasu wiązania cementów wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-3 oraz na podstawie krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji; w oparciu o te ostatnie wyznaczono początek wiązania. Wyniki oznaczeń czasu wiązania tymi dwoma metodami podano w tablicy 2.

Wiązanie cementu spowodowane jest wzrostem zawartości fazy C-S-H, co prowadzi początkowo do wzrostu lepkości plastycznej zaczynu, a następnie do stopniowego narastania wytrzymałości i twardnienia. Proces ten następuje po zakończeniu okresu indukcji, który zaznacza się wyraźnie na krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji spoiw cementowych. Stwierdzenie, że koniec okresu indukcji jest związany z rozpoczęciem procesu wiązania zawarli w swoich pracach Kurdowski (24) i Taylor (25).

Dotychczas nie opisano metody wyznaczania czasu wiązania na podstawie pomiarów ciepła hydratacji za pomocą kalorymetrii izotermicznej. Jak wiadomo pomiar w kalorymetrze normowym przebiega w warunkach nieizotermiczno-nieadiabaticznych (26), a rozpoczyna się po umieszczeniu zaczynu cementowego w kalorymetrze, natomiast zmieszanie cementu z wodą następuje wcześniej, poza kalorymetrem. To przygotowanie próbki do badań nie pozwala na pomiar ciepła hydratacji cementu bezpośrednio po jego zmieszaniu z wodą i wprowadza zaburzenia w trakcie początkowego okresu pomiaru.

Pomiary wykonywane w kalorymetrze izotermicznym (27) pozwalają na rejestrację całego procesu hydratacji, od chwili kontaktu spoiwa z wodą. Początek reakcji cementu z wodą, czyli okres przedindukcyjny, jest rejestrowany bez zakłóceń, które występują w kalorymetrze, w badaniu normowym. W badaniach kalorymetrycznych stosowano współczynnik  $w/c = 0,5$ , który, pomimo braku mieszania cementu z wodą, pozwala na dobre zwilżenie cząstek spoiwa. Badania kalorymetryczne poprzedzało 24 godzinne termostowanie suchego cementu. Badania kalorymetryczne i oznaczanie czasu wiązania w aparacie Vicata wykonano w trzech temperaturach: 20°C, 10°C, 3°C. Ograniczenie temperatury do 3°C wynika z możliwości technicznych aparatu Vicata.

Metoda wyznaczania początku wiązania na podstawie krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji opiera się na założeniu, że po zakończeniu okresu indukcji, a na początku okresu intensywnego wydzielania ciepła, tętnienie zaczynu wzrasta do tego stopnia, że następuje okres rejestrowany za pomocą aparatu Vicata, jako

Table 1 – Columns 4–6) were produced in one cement plant and were made from clinker with similar phase composition. These cements were designated as CEM I 32.5R (Column 4), CEM II/B-S 32.5R (Column 5) and CEM III/A 32.5R (Column 6). Cements, whose properties are given in Columns 7–11, were tested only at the temperature of 20°C.

#### 4. Methods

Cement setting time was tested in accordance with the standard PN-EN 196-3 and on the basis of the rate of heat of hydration evolution curves; the last one was used for the initial setting time determination. The results of initial setting time tests determined by both methods are presented in Table 2.

Cement set is caused by the increase of C-S-H content, which is causing successively the rise of plastic viscosity and then to strength increase and hardening of the paste. This process is occurring after the end of induction period, which is well marked on the rate of hydration heat evolution curves of cements. The statement that the end of induction period is linked with the beginning of set can be found in the works of Kurdowski (24) and Taylor (25).

Till now works presenting the method of setting time determination based on the curves of cement hydration heat evolution measured by the isothermal calorimetry method have not been described. As it is known the conditions of standard calorimetric test of cement are non-isothermal and non-adiabatic (26) and calorimeter is filled with cement paste, which is prepared earlier. This method of paste preparation does not give the possibility of hydration heat measurement directly after mixing of cement with water and is disturbing the results of this determination.

Measurements performed in an isothermal calorimeter (27), enable registration of the entire hydration process, from the moment of binder contact with water. The initial period of cement reaction with water, thus the pre-induction period, is registered without disturbances which are occurring in the standard tests. In the calorimetric measurement, presented in this work, the used  $w/c$  ratio was equal to 0.5, which, without cement mixing with water, allows a satisfactory wetting of its particles. In the new method, before the calorimetric measurements, dry cement samples are thermostating during 24 hours.

Calorimetric tests and setting time determination with Vicat's method, were conducted at three temperatures: 20°C, 10°C, 3°C. The lowest temperature limit equal 3°C was caused by the technical conditions of Vicat's apparatus.

The procedure for determination of the initial setting time on the basis of the heat of hydration evolution curves is based on the assumption that after the end of induction period, and on the beginning of the high rate of heat evolution, cement paste stiffening is increasing to such degree that the period of the initial setting time can be registered by Vicat's method. The method consists in drawing the tangent to the heat evolution curve, in the period



początek wiązania. Metoda ta polega na wykreśleniu stycznej do krzywej wydzielania ciepła hydratacji, w okresie jego największego przyrostu, zarejestrowanej za pomocą kalorymetru izotermicznego oraz znalezieniu punktu przecięcia z prostą poprowadzoną równoległe do osi odciętych i przechodzącą przez najniższy punkt na krzywej w okresie indukcji [rysunek 1]. Rzut punktu przecięcia na oś czasu wyznacza początek czasu wiązania. Badania czasu wiązania, z wykorzystaniem tej metody, zaproponowanej przez autora niniejszej pracy, można prowadzić w różnych temperaturach – także niższych od 20°C.

## 5. Omówienie wyników badań

Wyznaczony początek czasów wiązania cementów na podstawie krzywej szybkości wydzielania ciepła hydratacji przedstawiono na rysunkach 1÷3. Czas wiązania zmierzony tą metodą dla różnych cementów oraz porównany z wynikami pomiarów normowym aparatem Vicata wykazuje dobrą zgodność [tablica 2, rysunki 4 i 5].

Należy stwierdzić, że nie można czasu początku wiązania cementu wyznaczać przypisując mu określoną ilość ciepła hydratacji

of its highest rate, registered by isothermal calorimetry and finding the intersection point with the straight line drawn parallel to the X-axis and running through the lowest point on the curve in induction period [Fig. 1].

The projection of this intersection point on time axis is determining the initial setting time. Setting time determination using the method proposed by the author of this paper can be performed at different temperatures, even lower than 20°C.

## 5. Results and discussion

Cements initial setting time determined on the basis of heat of hydration evolution curve are shown on Figs. 1-3. Initial setting time determined by this method for different cements and compared with results of measurements with standard Vicat's method is presenting good correlation [Table 2, Figs. 4 and 5].

It should be noted that the initial setting time of cement cannot be determined by assigning a particular heat of hydration value, determined by isothermal calorimetry. The values obtained in these

Tablica 2 /Table 2

PORÓWNANIE CZASÓW WIĄZANIA CEMENTÓW ZMIERZONYCH APARATEM VICATA [NORMA PN-EN 196-3] ORAZ WYZNACZONYCH NA PODSTAWIE BADAŃ KALORYMETRYCZNYCH

COMPARISON OF SETTING TIME OF CEMENTS DETERMINED ON SLURRIES IN ACCORDANCE WITH STANDARD PN-EN 196-3 AS WELL AS BASED ON CALORIMETRIC TESTS

Cement	T [K]	Metoda Vicata Vicat's Method	Wyznaczone metodą kalorymetrii Determined using the calorimetric method		
		Początek wiązania Start of setting [min] ( $t_{wpn}$ )	Początek wiązania Start of setting [min] ( $t_{wpk}$ )	Różnica początku wiązania oznaczonego w obu metodach Difference between setting times determined using both methods Z [%]	Ilość ciepła wydzielona do początku wiązania Amount of heat released until start of setting [J/g]
CEM I 42.5 R	293	167	150	+10.2	8.23
	283	268	255	+4.8	10.55
	276	420	440	-4.8	9.20
CEM I 42.5 SR 3	293	223	240	-7.6	13.69
	283	257	260	-1.2	6.03
	276	360	380	-5.6	10.50
CEM I 32.5 R	293	197	200	-1.5	5.24
	283	300	310	-3.3	6.81
	276	510	530	-3.9	6.66
CEM II/B-S 32.5 R	293	218	230	-5.5	6.02
	283	329	330	-0.3	6.27
	276	450	460	0.0	5.33
CEM III/A 32.5 NA	293	222	210	+5.4	6.30
	283	370	375	-1.4	8.00
	276	513	530	-3.3	4.49
CEM I 42.5 SR 5 - 2	293	140	150	-10.0	15.81
CEM I 32.5 - 2	293	205	190	10.0	14.48
CEM I 42.5 R - 2	293	120	135	-10.0	17.00
CEM I 32.5 R - 3	293	165	175	-6.0	10.48
CEM III 32.5 - 2	293	230	210	10.0	7.35

oznaczonego metodą kalorymetrii izotermicznej. Uzyskane w tych badaniach wyniki zawierają się w przedziale  $4\pm 17$  J/g [tablica 2]. Rozrzut tych wyników świadczy o braku możliwości bezpośredniego powiązania początku wiązania z sumaryczną ilością wydzielonego ciepła hydratacji.

Problem ten jest prawdopodobnie spowodowany wpływem ciepła zwilżania, wydzielonego w początkowym okresie kilku minut po dodaniu wody do cementu, na proces hydratacji glinianów i wolnego wapna. Sumaryczna ilość ciepła wydzielająca się w okresie przedindukcyjnym, jest słabo związana z powstawaniem uwodnionego krzemianu wapnia i ettringitu, które decydują o wzroście lepkości zaczynu i wiązaniu cementu. Podobnie to zjawisko wyjaśniają Wirquin i in. (28), analizując początkowy okres hydratacji (pierwsze 0,5 godziny) jako okres znacznie utrudniający wyznaczanie związku ciepła hydratacji z dojrzałością betonu. Podobny wniosek wysunął także Witakowski (10), który analizował sumaryczną ilość wydzielonego ciepła hydratacji i czas wiązania cementów, z domieszką kwasu borowego.

Po zakończeniu okresu indukcji, następuje wzrost szybkości wydzielania ciepła hydratacji, a więc powstawania hydratów oraz szybkie formowanie mikrostruktury zaczynu cementowego, któremu towarzyszy zagęszczanie zaczynu, równoznaczne z początkiem wiązania. Zakończenie okresu indukcji i początek okresu wzrostu szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu hydratacji można precyzyjnie wyznaczyć na podstawie krzywej kalorymetrycznej. Nie można jednak przyjąć, że początek wiązania pokrywa się z minimum na krzywej kalorymetrycznej, jak to zakładają niektórzy autorzy (20) i wyznaczają na tej podstawie początek wiązania. Potwierdzają to różnice w uzyskanych przez tych autorów wynikach, w porównaniu z metodą normową. Początek wiązania badanych cementów, wyznaczany metodą normową w przedziale temperatur  $3^{\circ}\text{C}\pm 20^{\circ}\text{C}$  wykazuje zgodność z wynikami uzyskanymi metodą stosowaną w tej pracy, przy czym różnice nie przekraczają 10%.

Uzyskana zbieżność wyników pozwala na wnioskowanie, że metoda ta jest bardzo dobra do oszacowania zmiany czasu wiązania cementów, w obniżonych temperaturach. Należy pamiętać, że warunki pomiaru kalorymetrycznego wymagają, aby próbka była

tests are in the range  $4\text{--}17$  J/g [Table 2]. Dispersion of these results mean that such approach is impossible.

This problem is probably caused by wetting heat, evolved in the initial few minutes during mixing cement with water by hydration of tricalcium aluminate and free lime hydration. Heat of hydration evolved in pre-induction period is not directly linked with C-S-H phase and ettringite formation, which have the main influence on plastic viscosity and cement setting. Similarly this phenomenon is explained by Wirquin et al. (28), stating that the pre-induction period [first half hour] practically make difficult to find the correlation of hydration heat with concrete maturity. Similar conclusion is given by Witakowski (10), in his study of total evolved heat of hydration and cements setting time, with admixture of boric acid.

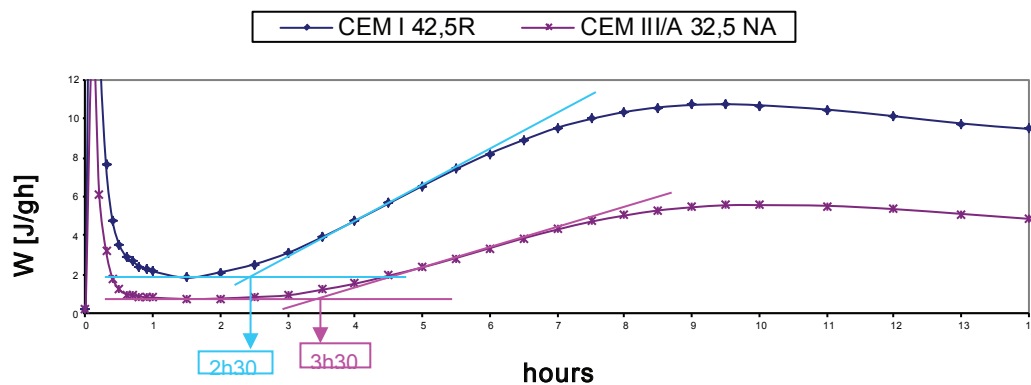
After the end of induction period, the hydration heat evolution rate is growing and thus hydrates precipitation as well as quick cement paste microstructure formation, which is accompanied by paste stiffening, are causing initial setting time.

The end of the induction period and the start of the period of increased rate of heat evolution can be precisely determined on the basis of calorimetric curves. However, it cannot be accepted that the initial setting time is equivalent to the minimum on the calorimetric curve, as certain authors are assuming (20), and are determining on this basis initial setting time.

This is confirmed by the differences of results obtained by these authors, in comparison to the standard method. Initial setting time as determined by the standard method for the tested cements within the temperature range of  $3^{\circ}\text{C}\text{--}20^{\circ}\text{C}$  exhibits correlation to the results obtained with the method used in this work, with an error not exceeding 10%.

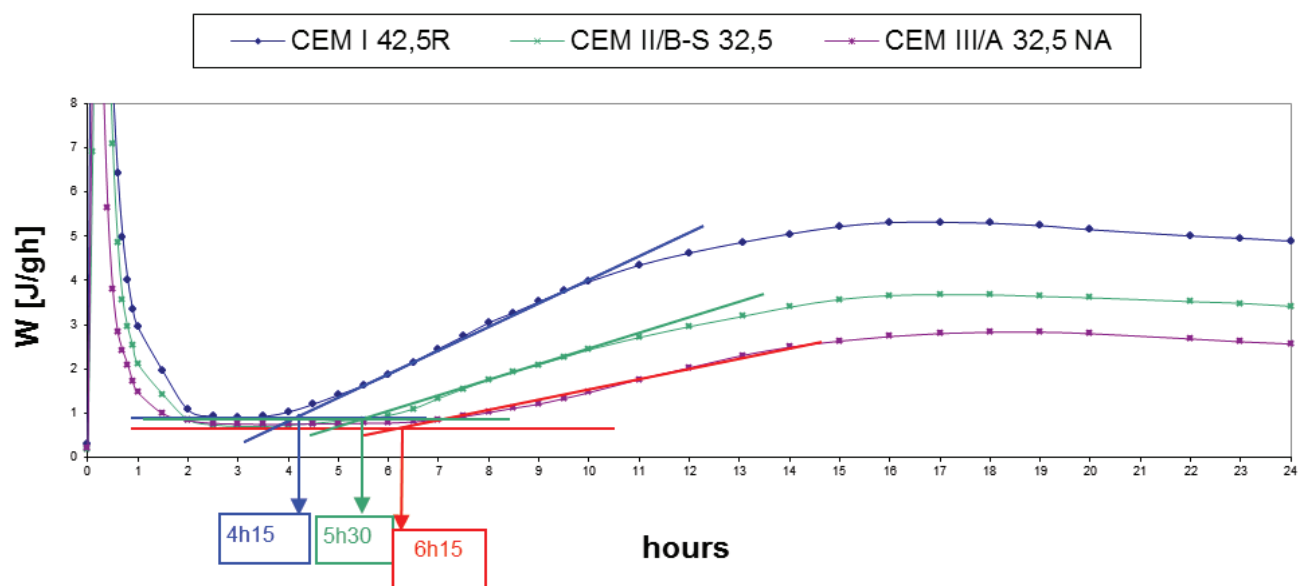
The differences in initial setting times determined by these two methods, calculated in percent as these differences in relation to the setting time measured by standard method is expressed in formula [1]:

$$Z = \left\{ \frac{(t_{w\text{pn}}) - (t_{w\text{pk}})}{(t_{w\text{pn}})} \right\} \cdot 100 \quad [1]$$



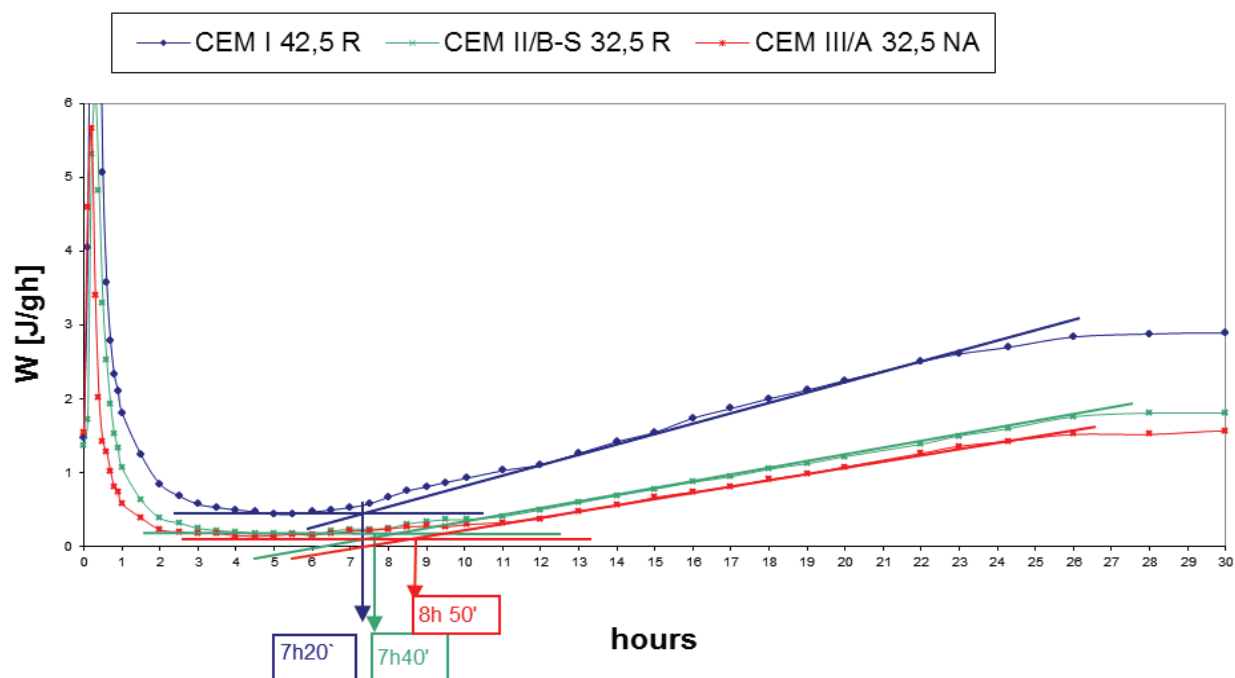
Rys. 1. Wyznaczanie czasu wiązania z krzywej szybkości wydzielania ciepła hydratacji cementów CEM I 42,5 R i CEM III/A 32,5 NA; temperatura  $20^{\circ}\text{C}$ .

Fig. 1. Determination of setting time from cement hydration heat evolution rate of cements CEM I 42.5 R and CEM III/A 32.5 NA at temperature of  $20^{\circ}\text{C}$



Rys. 2. Wyznaczenie czasu wiązania na podstawie krzywej szybkości wydzielania ciepła dla cementów CEM I 42.5 R, CEM II/B-S 32.5R i CEM III/A 32.5 NA w temperaturze 10°C.

Fig. 2 Determination of setting time from cement hydration heat evolution rate of cements CEM I 42.5 R, CEM II/B-S 32.5R and CEM III/A 32.5 NA at temperature 10°C.



Rys. 3. Wyznaczenie czasu wiązania na podstawie krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji dla cementów CEM I 42.5 R, CEM II/B-S 32.5R i CEM III/A 32.5 NA w temperaturze 3°C

Fig. 3. Determination of setting time from cement hydration heat evolution rate of cements CEM I 42.5 R, CEM II/B-S 32.5R and CEM III/A 32.5 NA at temperature 3°C

termostatowana przed badaniem minimum 24 godziny, a współczynnik w/c wynosił 0,5, przy czym dodatek wody do cementu powinien następować w kalorymetrze. Różnice czasów początku wiązania, oznaczonych tymi dwoma metodami, wyrażono w procentach jako te różnice odniesione do czasu wiązania zmierzonego metodą normową [wzór [1]]:

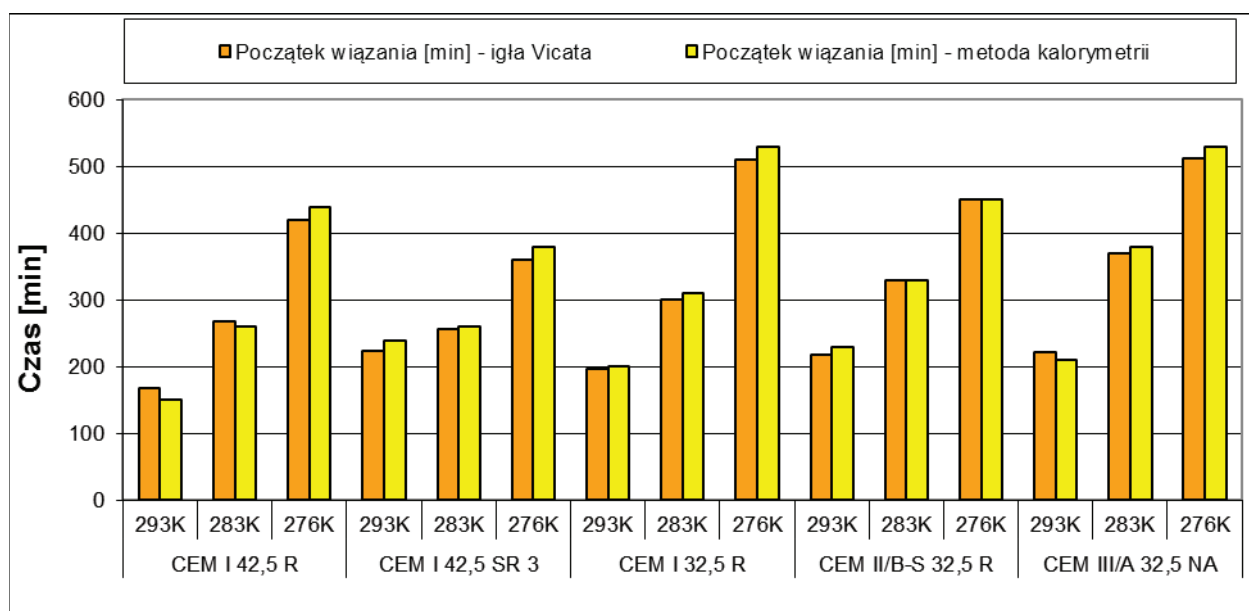
$$Z = \left\{ \frac{(t_{wpc}) - (t_{wpcn})}{(t_{wpcn})} \right\} \cdot 100 \quad [1]$$

where:

$t_{wpcn}$  – initial setting time measured with Vicat's method,

$t_{wpc}$  – initial setting time determined with isothermal microcalorimetry.

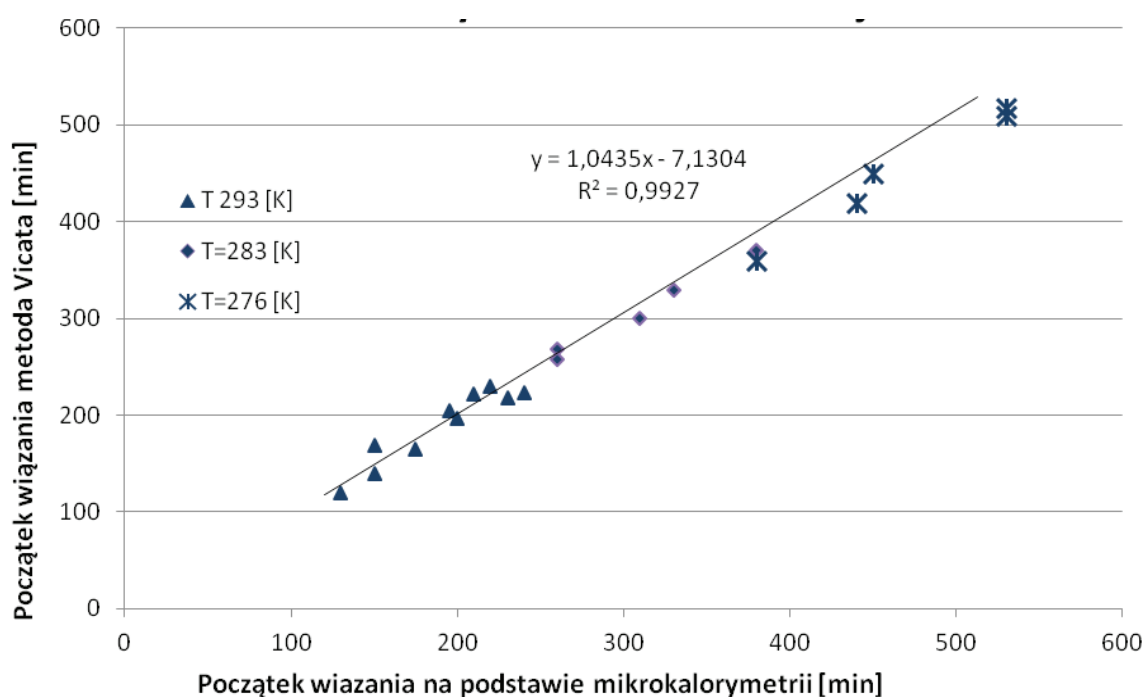
Compatibility of initial setting time results get with standard method and determined on the basis of calorimetric curves is presented in Fig. 5. The regression equation has the determination coefficient  $R^2$  of 0.99, which is a proof of good compatibility of both method.



Początek wiązania [min] – igła Vicata	Initial setting time [min] – Vicat needle
Początek wiązania [min] – metoda kalorymetrii	Initial setting time [min] – calorimetry method
Czas [min]	Time [min]

Rys. 4. Czasy wiązania cementów w temperaturach 20°C, 10°C and 3°C zmierzone aparatem Vicata zgodnie z normą PN-EN 196-3 i wyznaczone z szybkości wydzielania ciepła hydratacji zmierzonego kalorymetrem izotermicznym.

Fig. 4. Setting times of cements at temperatures of 20°C, 10°C and 3°C measured using Vicat's method in accordance with standard PN-EN 196-3 and determined based on the rate of hydration heat evolution curve.



Korelacja początku wiązania wyznaczanego w minutach metodą normową (Vicat) i z kalorymetrii izotermicznej	Correlation of the initial setting time determined using the standard (Vicat) method and isothermal calorimetry, in minutes
Początek wiązania metoda Vicata [min]	Initial setting time according to Vicat's method [min]
Początek wiązania na podstawie mikrokalorymetrii [min]	Initial setting time according to microcalorimetry [min]

Rys. 5. Korelacja wyników pomiaru czasów wiązania metodą normową oraz na podstawie krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji.

Fig. 5. Correlation of the results of setting times measured using the standard method with setting times determined based on the curves of the heat evolution rate – number of samples n = 20.



gdzie:

$t_{wpn}$  – początek wiązania zmierzony normową metodą Vicata,

$t_{wpk}$  – początek wiązania wyznaczony mikrokalorymetrią izotermiczną.

Zgodność wyników początku wiązania zmierzonych metodą normową oraz oznaczanych na podstawie krzywych mikrokalorymetrycznych przedstawiono na rysunku 5. Analizę statystyczną przeprowadzono wyznaczając równanie regresji oraz obliczając współczynnik determinacji  $R^2$ . Obliczony współczynnik  $R^2$ , świadczy o bardzo dobrej zgodności wyników uzyskanych tymi dwoma metodami.

## 6. Wnioski

Zaproponowana w tej pracy metoda wyznaczania początku wiązania na podstawie krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji cementów uzyskanych w kalorymetrze izotermicznym, przy stosunku woda/cement równym 0,5, daje dobrą zgodność z pomiarami metodą normową, aparatem Vicata. Metodę kalorymetryczną stosowaną w badaniach opisano szczegółowo w pracy.

Początek czasu wiązania zmierzony metodą normową [konsystencja normowa] i wyznaczony na podstawie krzywych uzyskanych za pomocą kalorymetrii izotermicznej przy  $w/c = 0,5$ , wykazują dobrą zgodność w zakresie temperatur od normowej [20°C] aż do temperatury 3°C. Obliczony współczynnik determinacji uzyskanego równania korelacji wynosi  $R^2 = 0,99$ .

Wyniki uzyskane w pracy wskazują na pełną możliwość określania początku wiązania w obniżonych temperaturach, na podstawie krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji metodą mikrokalorymetrii izotermicznej.

## Literatura / References

1. PN-EN 196-3 „Metody badania cementu – Oznaczania czasu wiązania i stałości objętości”.
2. K. van Breugel „Numerical simulation of the effect of temperature on the maximum strength of cement-based materials”, “Thermal cracking in concrete at early ages”, RILEM Proceedings 25, s. 79-86, Munich 1994.
3. J. Wawrzeńczyk, A. Kotwa „Możliwość oszacowania wytrzymałości betonu na ściskanie za pomocą funkcji dojrzałości. Cement Wapno Beton, **82**, 145-149 (2013).
4. Q. Xu, J. Hu, J. M. Ruiz, K. Wang, Z. Ge “Isothermal calorimetry tests and modeling of cement hydration parameters.” *Thermochimica Acta*, 499, 91–99 (2010).
5. P. Turcry, A. Loukili, L. Barcelo, J. M. Casabonne, „Can the maturity concept be used to separate the autogenous shrinkage and thermal deformation of a cement paste at early age?” *Cem. Concr. Res.*, **32**, 1443-1450 (2002).
6. J. Zach, M. Sedlmajer, J. Hroudova, A. Nevaril, „Technology of Concrete with Low Generation of Hydration Heat.” *Procedia Engineering*, **65**, 296-301 (2013).

## 5. Conclusions

Proposed in this work method of initial setting time determination on the basis of the heat of hydration evolution curves obtained in isothermal calorimeter, with the water/cement ratio equal 0.5 gives very good compatibility with Vicat's standard method measurements. The new method is described in details in the paper.

The initial setting time measured with standard method [standard consistency] and determined on the basis of heat evolution curves obtained using isothermal calorimetry at  $w/c = 0.5$ , exhibits good consistency at temperature from standard, i.e. 20°C, to 3°C. Calculated determination coefficient for correlation line is  $R^2 = 0.99$ .

The results of this research confirm full possibility of initial setting time determination at reduced temperatures on the basis of hydration heat evolution curves obtained using isothermal microcalorimetry method.

7. S. M. Bushnell-Watson, J. H. Sharp, „Further studies of the effect of temperature upon the setting behavior of refractory calcium aluminate cements”, *Cem. Concr. Res.*, **20**, 623-635 (1990).
8. P. Freiesleben-Hansen, E. J. Pedersen, „Maleinstrument til kontrol af betons haerdning”, *Nordisk betong*, 1, s. 21-25 (1977).
9. J. Byfors, „Plain concrete at early ages”, Swedish Cement and Concrete Research Institute at the Institute of Technology, Fo 3:80, Stockholm 1980.
10. P. Witakowski, „Termodynamiczna teoria dojrzewania. Zastosowanie do konstrukcji masywnych z betonu”, *Inżynieria lądowa*, z. 70, Politechnika Krakowska 1998.
11. R. C. A. Pinto, S. V. Hobbs, K. C. Hover, „The Maturity Approach in Concrete Technology – Going Beyond Compressive Strength” Fifth Canmet/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology” *aci SP-200*, s. 749-768, 2001.
12. Z. Jamroży, „Beton i jego technologie”, PWN Warszawa – Kraków 2000.
13. C. H. Bland, J. H. Sharp, „A conduction calorimetric study of gasifier slag-portland cement blends”, *Cem. Concr. Res.*, **21**, 359-367 (1991).
14. Z. Kurnik, „Metoda penetrometru do oznaczania początku wiązania betonu i jej przydatność w budownictwie”, *Archiwum Inżynierii Lądowej*, 1-2 (1969).
15. A. Nonat, J.-C. Mutin, S. P. Jiang, „Physico-Chemical Parameters Determining Hydration and Particle Interactions Setting of Silicate Cements”, *10th ICCG*, Vol. 2, 2ii053, p. 8, Göteborg 1997.
16. G. Levita, A. Marchetti, G. Gallone, A. Princigallo, G. L. Guerrini, „Electrical properties of fluidified Portland cement mixes in early stage of hydration”, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 923-930 (1990).
17. L. Wiegman-Ho, „The kinetics of the hydration of cement, investigated by an electrical resistance method”, *Adv. Cem. Res.*, **13**, 3, 91-100 (2001).
18. S. M. Bushnell-Watson, J. H. Sharp, „On the cause of the anomalous setting behavior with respect to temperature of calcium aluminate cements”, *Cem. Concr. Res.*, **20**, 677-686 (1990).
19. D. P. Bentz, „Blending different fineness cements to engineer the properties of cement-based materials”, *Mag. of Concr. Res.*, **62**, 327–338 (2010).
20. J. Hua, Z. Ge, K. Wang, „Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times”, *Constr. Build. Mat.*, **50**, 657–663 (2014).
21. M. Gawlicki, W. Nocuń-Wczelick, „Kalorimetry in the studies of cement hydration. Setting and hardening of Portland cement–calcium aluminate cement mixtures”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **100**, 571-576 (2010).
22. S. Kubica, „Wpływ domieszek fosforanowych na wybrane właściwości zapraw i betonów”, *Praca doktorska*, ITB, Warszawa 1995.
23. D. N. Winslow, J. M. Bukowski, J. F. Young, „The early evolution of the hydrating cement”, *Cem. Concr. Res.*, **24**, 1025-1032 (1994).
24. W. Kurdowski, „Chemia cementu i betonu”, *Polski Cement*, Kraków 2010, PWN, Warszawa 2010.
25. H. F. W. Taylor, „Cement Chemistry”, 2-nd edition, Thomas Telford, London 1997.
26. A. Borowski, M. Gawlicki, A. Jagosz, red. W. Nocuń-Wczelick, „Cement. Metody badań. Wybrane kierunki stosowania”, AHG, Kraków 2010.
27. P. Witakowski, D. Czamarska, J. Bobrowicz, „Skomputeryzowany układ pomiarowy do pomiarów kalorymetrycznych”, *Cement Wapno Gips*, **61**, 182 (1991).
28. E. Wirquin, M. Broda, B. Duthoit, „Determination of the apparent activation energy of one concrete by calorimetric and mechanical means: influence of a superplasticizer”, *Cem. Concr. Res.*, **72**, 1207-1212 (2002).