

# PORTLANDCEMENTEK KÖTÉSI IDEJÉNEK MEGHATÁROZÁSA FÉLADIABATIKUS KALORIMETRIÁS MÓDSZERREL



<https://doi.org/10.32969/VB.2023.4.2>

Baranyi Attila - Dr. Kopecskó Katalin - Dr. Csetényi László

*A cement kötési ideje (kötés kezdete és kötés vége) meghatározásának legelterjedtebb vizsgálati módszerei a különböző penetrációs eljárások, ezek közül az egyik legfontosabb a Vicat-módszer, amelyet jelenleg is a cement szabványos (EN 196-3) kötési idejének a meghatározására alkalmaznak. Léteznek azonban alternatív módszerek, amelyek segítségével a cement kötési folyamata nyomon követhető, és kiküszöbölhető a Vicat-módszer jellegéből fakadó problémák, mint a szakaszos mérés, a szabványos folyósságú cementpéptől eltérő összetételű cementpépek, ill. a habarcsok és betonok vizsgálhatósága.*

*Az egyik ilyen módszer a féladiabatikus kalorimetria (semi adiabatic calorimetry, SAC), amely megfelelő körülmények között a penetráción alapuló vizsgálatok alternatívája lehet. Jelen tanulmányunkban a Duna-Dráva Cement Kft. által készített CEM I 42,5 N típusú, Vácon és Beremenden gyártott cementek kötési idejének féladiabatikus kalorimetriával történő meghatározását vizsgáltuk négy különböző (0,25 - 0,31) víz/cement tényező (v/c) mellett. A mérések során megállapítást nyert, hogy az adott típusú cementek kötési idejének és a hőfejlődés maximális sebességének eléréséig eltelt idő aránya, azonos v/c mellett közel állandó, amely lehetővé teszi a portlandcementek kötési idejének egyszerű és olcsó rutinméréseinek kivitelezését.*

**Kulcsszavak:** féladiabatikus kalorimetria, semi-adiabatic calorimetry, SAC, kötési idő, kötési idő kezdete, IST, kötési idő vége, FST

## 1. BEVEZETÉS

A különböző cement típusok szabványos folyósságának, kötési idejének és térfogat-állandóságának meghatározására jelenleg az EN 196-3 jelzetű európai szabvány van érvényben. A mérés során szabványos konzisztencia meghatározása után a cementpépet az ún. Vicat-gyűrűbe töltik, majd meghatározott időközönként (szekvenciával) a szabványban leírt tömeggel és geometriával rendelkező Vicat-tűt ejtenek a cementpépbe. A tű behatolási mélysége (penetrációja) fordítottan arányos a cement kötésének előrehaladtával. A szabvány szerint a kötési idő kezdetének (initial setting time, IST) azt az időpontot kell tekinteni, amelynél a tű és az alaplap közötti távolság eléri a  $6 \pm 3$  mm-t, azaz a penetráció  $34 \pm 3$  mm lesz. A kötési idő végének (final setting time, FST) meghatározásához a gyűrűben lévő próbatestet meg kell fordítani, és gyűrűs kiegészítéssel rendelkező Vicat-tűvel addig kell folytatni a vizsgálatot, ameddig a penetráció már nem haladja meg a 0,5 mm mélységet (MSZ EN 196-3: 2017). A mérés tehát szakaszos és a kötési folyamat megfigyelését korlátozza, hogy az egyes méréseknek legalább 5 mm-re kell lenniük egymástól, ill. legalább 8 mm-t kell hagyni a gyűrű falától. A mérési eredményeket 5 perc pontossággal kell megadni, amely tovább nehezíti a kötési idő meghatározását, különösen ismeretlen cement vizsgálatának esetében. Az ejtések száma tehát korlátozott, ezért „gazdálkodni” kell a mérésekkel, mivel a szekvencia téves megválasztásával a vizsgálat sikertelen lehet.

A kötési idő mérés alternatív módszerei lehetnek a kalorimetrikus módszerek, amely során a cementben lévő

klinkerásványok hidratációja során felszabaduló hőmennyiséget mérik, amely arányos a kötési folyamattal (Double et al., 1978; Bensted, 1987; Egan, 1988; Wang et al., 2007; Ballim és Graham, 2009; Bentz et al., 2009; Sanderson et al., 2017).

Az adiabatikus kalorimetrikus módszert elsősorban a betonok készítésekor fellépő hőfejlődés ellenőrzésére használják, amely nagy hatással lehet a tömegtömeg minőségére, ill. az egyik fő oka az átmenő repedések kialakulásának. A mérés során elméletileg a termodinamikai rendszer és környezete között nem jön létre hőátadás, így mérhető a mintában bekövetkező hőmérsékletváltozás, azonban az elkerülhetetlen hővesztéseget egy fűtőkörrel kompenzálni kell. Ennek hiányában különböző számítási modelleket alkalmaznak a maximális hőmérséklet meghatározására. A mérés eredményeképpen nem jelentkezik jól definiált csúcs, amelyből következtetni lehetne a kötési idők elérésére (Bentz et al., 1998; Wang et al., 2010; Chung et al., 2016).

Az izoterm kalorimetria során a minta hőmérsékletét állandó értéken tartják (a hőmérséklet-vesztés kisebb, mint 0,02 K/h; RILEM TC 119-TCE, 1997), ezért a méréseket az alkalmazott műszer kapacitásának megfelelően viszonylag kis mennyiségű mintákkal szokás végezni. Ez a módszer bármely kémiai reakció karakterisztikájának meghatározására alkalmazható, de gyakran használják a cement hidratáció kinetikájának vizsgálatára is. A mérés során a felszabaduló hőáramot mérik, miközben mind a mintát, mind annak környezetét megközelítőleg állandó hőmérsékleten tartják (Sedaghat et al., 2013; Chaei et al., 2018; MSZ EN 196-11). A cement kötési idejének meghatározására a hőfejlődési görbét, ill. annak első deriváltját

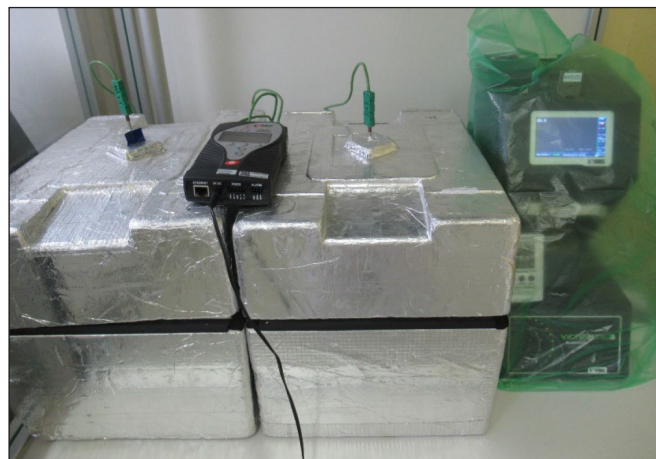
használgják. A mérés során a hidratáció következtében felszabaduló hőmennyiséget (Q) ábrázolják az idő (t) függvényében. A görbe első deriváltjának (dQ/dt) maximumához tartozó időt a termikus kötési idő kezdetének, a nulla értékhez tartozó időpontot a termikus kötési idő végének tekintik (Ge et al., 2009; Hu et al., 2014; Mokoena et al., 2021; Vishavkarma et al., 2022; ASTM C403).

A féladiabatikus kalorimetrikus (semi-adiabatic calorimetric, SAC) módszerek alkalmasak a leginkább a kötési idő meghatározására, mivel nagyobb mennyiségű minta mérésére, így habarcsok és betonok hidratációs hőfejlődésének meghatározására is lehetőséget nyújtanak. A készülékek olcsóbbak, mivel a hővesztéseget (max. 100 J/hK) nem korrigálják, egyszerű felépítésűek: egy szigetelt kaloriméterből, egy hőelemből és egy hőmérséklet-adatgyűjtőből állnak. A mérések során a minta hőmérsékletének időbeli változását mérik egy hasonló hővezetőképességű referencia mintához képest (MSZ EN 196-9). Az ASTM (American Society for Testing and Materials) a „frakciók” és „deriváltak” módszerét ajánlja a kötési idő termikus meghatározására. A kötési idő kezdetét és végét a minta hőmérséklet emelkedésének arányában határozza meg. Ezek alapján a kiindulási hőmérséklet és a legnagyobb hőmérséklete közötti különbség 21%-a az IST-ét a 42%-a az FST-ét jelöli ki. A deriváltak módszere szerint a hőfejlődési görbe második deriváltjának csúcsához tartozó idő a kötési idő kezdeteként, míg az első derivált csúcsához tartozó időpont a kötési idő végékként értelmezhető. A módszer alkalmas a különböző cementkiegészítő anyagok és adalékszerek kötési folyamatra gyakorolt hatásának, valamint kompatibilitásának vizsgálatára is (RILEM TC 119-TCE, 1997; Christensen, 2006; Sandberg és Liberman, 2007; Wang et al., 2007; Rolo, 2013; Chung et al., 2016; ASTM C1753-15; Kopecskó és Baranyi, 2022).

## 2. PORTLANDCEMENTEK KÖTÉSI IDEJÉNEK TERMIKUS VIZSGÁLATA

### 2.1 A VIZSGÁLATI KÖRÜLMÉNYEK

A mérések kivitelezése során különös figyelmet fordítottunk a felhasznált alapanyagok és eszközök temperálására. A laboratórium hőmérsékletét az EN 196-3 szabványnak megfelelően  $20 \pm 2$  °C-on tartottuk, a vizsgálandó cementet, a keveréshez használt ioncserélt vizet, valamint a mintatartó edényeket egy Memmert IPP110 típusú hűtött inkubátor segítségével 24 órán keresztül  $20,0 \pm 0,1$  °C-on temperáltuk. A laboratórium



1. ábra: A méréshez használt eszközök

páratartalma nem szabályozható, ezért a kötési idő meghatározásához alkalmazott Controls Vicamatic 2 készüléket benedvesített műanyag zsákkal takartuk le, amellyel 80-90% relatív páratartalmat tudtunk biztosítani a mérés teljes időtartama alatt. A keverésekhez használt ioncserélt vizet 0,2 g pontossággal előre kimértük egy Mettler Toledo ICS425s-6SM/f típusú mérleggel. A keverést  $2 \times 270$  s-en keresztül végeztük egy szabványos Controls 65-L0502 típusú keverőgéppel, amellyel  $v/c = 0,25-0,31$  tényezőt állítottunk be. A teljes mérési kör az 1. ábrán látható.

A cementpép és a laboratórium hőmérsékletét egy COMET M1200 típusú adatgyűjtővel és K típusú (Ni-Cr/Ni-Al) termoelemek segítségével vizsgáltuk. A cementpépek tömörítését minden esetben azonos módon végeztük el, IKA Vortex 1 rázógéppel 2800 rpm-en, ill. manuálisan.

### 2.2 A MÉRÉSEK FOLYAMATA

A kötési idő vizsgálatokat a Duna-Dráva Cement Kft. által gyártott váci és beremendi CEM I 42,5 N típusú cementekkel végeztük (1. táblázat), négy különböző víz/cement tényező ( $v/c = 0,25, 0,27, 0,29$  és  $0,31$ ) mellett. Mindkét cement vizsgálataiban, minden  $v/c$  tényezővel három párhuzamos mérést készítettünk. Igyekeztünk az EN 196-3 szabvány minél pontosabb betartására, de a mérés természetéből fakadóan két tekintetben el kellett térnünk attól: nem szabványos folyósságú cementpépet vizsgáltunk, ill. a hőfejlődés-méréshez a szabványban leírtaknál nagyobb mennyiségű cementpépre volt szükség. Ebből adódóan a kalorimetrikus méréshez használt cementpép keverési idejét is meg kellett növelni.

A vizsgálatokat két léptékben, egy  $\varnothing 50 \times 50$  mm-es mintatartóban (1.) és egy 1 literes polipropilén főzőpohárban (2.) végeztük el, az alábbi módon:

- Mintakészítés kötési idő szabványos meghatározására, egyidejűleg hőfejlődés mérése mintatartóban
  - Az EN 196-3 szabvány szerint bemértünk egy keverőedénybe  $500,0 \pm 0,2$  g,  $20,0 \pm 0,1$  °C-on termosztált, adott típusú cementet, majd hozzáadtuk a megfelelő  $v/c$  tényezőhöz tartozó, előre kimért és termosztált ioncserélt vizet. A keverés a szabvány szerint lassú sebességfokozaton ( $140 \pm 5$  rpm) 90 s-on keresztül történt. Ezután leállítottuk a keverést 30 s-ra, amely alatt lekapartuk a keverőlapátról és az edény faláról a cementpépet. Ezután ismét 90 s-on keresztül kevertettük a cementpépet, amelyet két részre osztottunk:
    - A cementpép egyik részével megtöltöttünk egy  $\varnothing 50 \times 50$  mm-es mintatartót (2.a ábra), és behelyeztük egy  $300 \times 400 \times 300$  mm méretű polisztirol kaloriméterbe (2.b ábra). Ezt követően egy K típusú hőelemet vezetünk be a mintatartó fedelén lévő furaton keresztül a cementpép középig.
    - A cementpép másik részét Vicat-gyűrűbe töltöttük, majd benedvesített műanyag zsákkal takartuk le a készüléket. A mérések megkezdése előtt a Vicat-készüléket kalibráltuk, hogy kiküszöböljük a cementpép zsugorodásából adódó hibát. Ezen kívül a hőmérsékleti adatgyűjtő és a Vicat-készülék óráját összehangoltuk, a két vizsgálat szinkronban történő tanulmányozhatóságának érdekében.

A maximális hőmérsékleti érték megjelenéséig eltelt idő az  $\varnothing 50 \times 50$  mm-es mintatartóban végzett kísérletnél viszonylag jó definiált, amely lehetővé teszi a kötési idő méréséhez való alkalmazását (3.a ábra). Ugyanakkor a kismennyiségű mintából fakadó hővesztés következtében a jelhez képest jelentős hőfejlődési sebesség ingadozás tapasztalható. Emiatt a mintatartóban mért hőfejlődési sebesség maximális értéke csak nagy bizonytalansággal határozható meg (3.b ábra). Az

1. táblázat: A DDC váci és beremendi cementgyárban készült CEM I 42,5 N típusú cementek oxidos összetétele\*

Cement típus	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl
Váci	19,23	5,18	3,02	64,76	2,00	0,27	0,25	0,10	0,29	3,02	0,040
Beremendi	19,51	4,97	3,49	64,37	1,27	0,36	0,41	0,16	0,55	3,07	0,048

\*A DDC adatszolgáltatása alapján

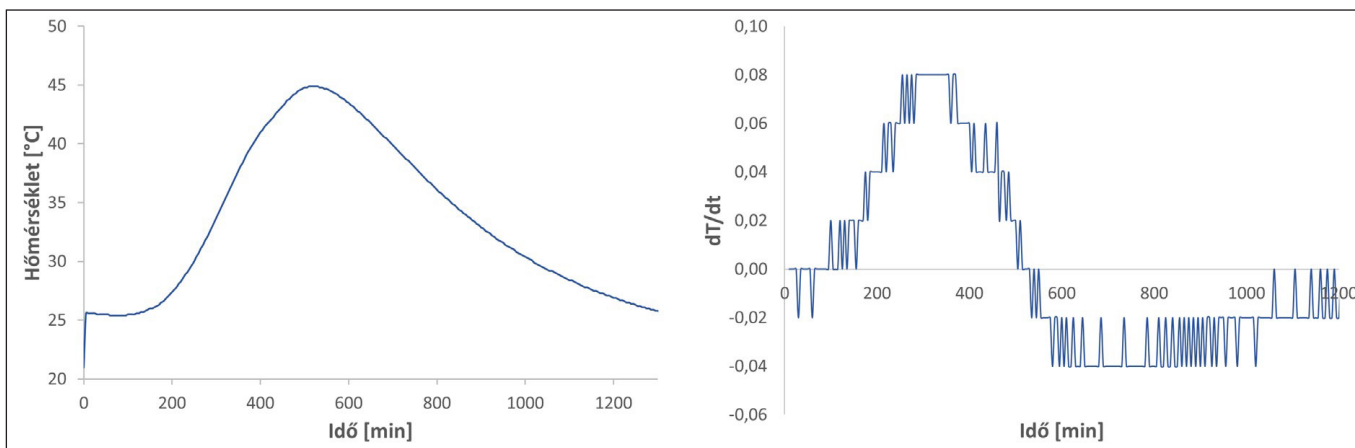


2. ábra: A cementpéppel megtöltött mintatartó (a) és a kaloriméterben történő elhelyezése (b)

eredmények alapján feltételeztük, hogy a hőfejlődési sebesség ingadozásának mértékét a cementpép mennyiségének növelésével csökkenthetjük. A kísérlet rávilágított arra, mekkora jelentősége van a cementpép mennyiségének, pl. az ASTM C1753 szabvány 300-1000 g cementpépet javasol.

2. A cementpép hőfejlődésének vizsgálata méretnöveléssel  
A vizsgálatokat igyekeztünk a lehető legpontosabban az EN 196-3 szabványhoz igazítani, de a cementpép mennyiségét növelnünk kellett, ezért háromszoros cementmennyiséggel (1500±0,2 g), és háromszoros keverési idővel (270 s) dolgoztunk. Az elkészített cementpépből 1800±0,2 g-ot bemértünk 1 literes polipropilén főzőpohárba, behelyeztük a polisztirol kaloriméterbe, és szintén K típusú hőelem segítségével mértük a pép hőfejlődését. Referencia mintát nem használtunk, mivel a levegő hőmérséklete 21±1 °C-on belül ingadozott. Várakozásainknak megfelelően a nagyobb mennyiségű cementpép maximális hőmérséklete (T<sub>max</sub>) jelentősen meghaladta a mintatartóban mért hőmérsékleti maximumot, valamint a hőmérsékletnövekedés sebessége is egyenletesebbé vált (4. és 5. ábra). Ezek a jól definiált maximummal rendelkező görbék már jó összehasonlítási lehetőséget nyújtanak a Vicat-módszerrel mért kötési időkkel.

### 3. A MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK



3. ábra: A mintatartóban mért cementpép hőfejlődési (a) és differenciális hőfejlődési (b) profilja

A vizsgálataink során az EN 196-3 jelzetű szabvány által előírt Vicat-módszerrel mért kötési időket (IST, FST) vettük alapul. A méréseink célja tehát ezeknek az értékeknek a lehető legpontosabb meghatározása volt SAC módszerrel. Feltételeztük, hogy azonos összetételű és őrlési finomságú cement, azonos v/c tényező és elkészítési mód mellett a cementpépek hidratációs hőfejlődési profilja hasonló karakterisztikát mutat.

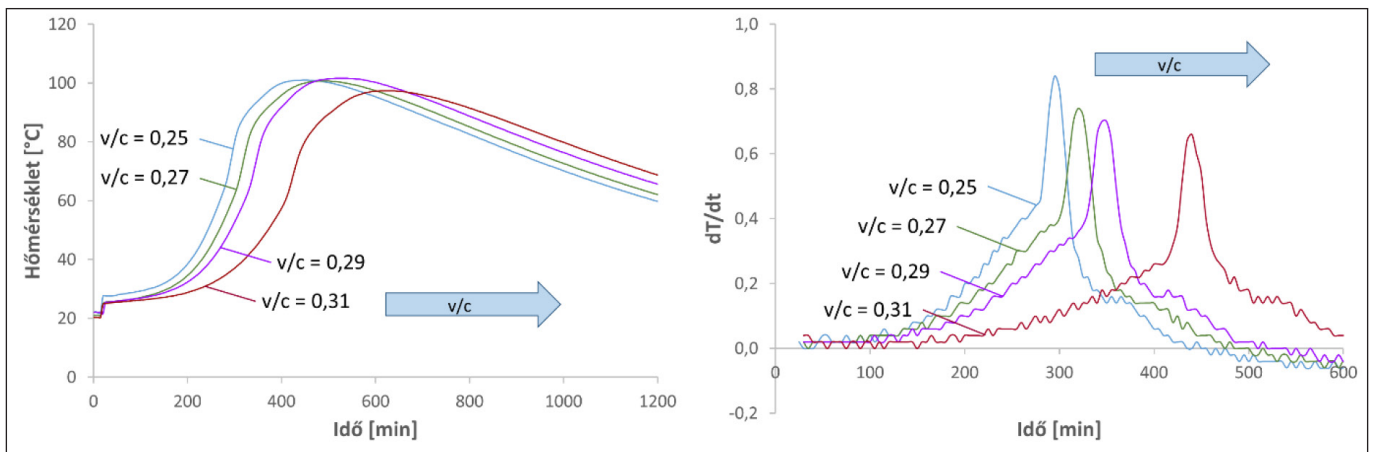
A Vicat és a SAC módszer összehasonlító eredményei azt mutatják, hogy mind a váci (2a., 2b. táblázat a cikk végén), mind a beremendi (3a., 3b. táblázat a cikk végén) CEM I 42,5 N típusú cement esetében az adott v/c tényezőhöz tartozó IST/ $\Delta t_{diff}$ , FST/ $\Delta t_{diff}$ , valamint az IST/ $\Delta t_{Tmax}$ , FST/ $\Delta t_{Tmax}$  arányok közel állandónak bizonyulnak. Ezen arányok segítségével az adott ásványi összetételű és őrlési finomságú cement kötési idejei a  $\Delta t_{diff}$ , valamint a  $\Delta t_{Tmax}$  (6. ábra) időpontok felhasználásával kiszámíthatók. A vizsgálati módszer alkalmazásához a vizsgálandó cement szabványos (EN 196-3) kötési idejének ismeretében fel kell venni az alkalmazni kívánt v/c tényezővel előállított cementpépek hőfejlődési profilját, amelynek deriváltjával megkapjuk a  $\Delta t_{diff}$  értéket. Ha a vizsgált cement hőfejlődési görbéje nem rendelkezik inflexiós ponttal, tehát a derivált görbe nem mutat jól definiált csúcsot, akkor a számítható felhasználhatjuk a  $\Delta t_{Tmax}$  értéket is.

A leírt módszerrel kiválthatók a költséges automata Vicat-készülékekkel végzett vizsgálatok, nem okoz zavart a Vicat-türe tapadó cementpép, valamint lehetővé válik nagyobb mennyiségű minták, habarcsok és betonok kötési idejének meghatározása is.

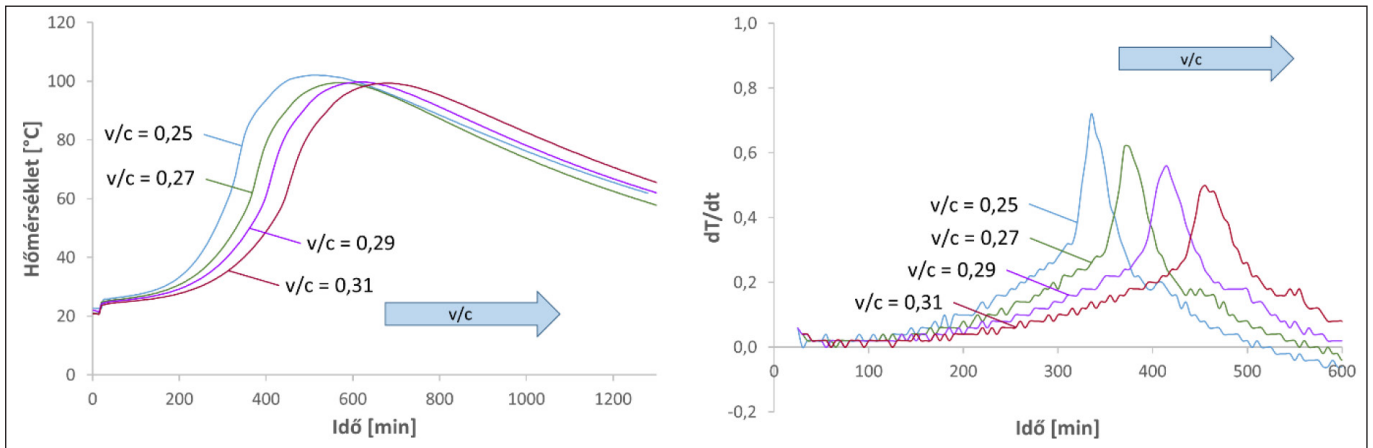
### 4. KÖVETKEZTETÉSEK

A vizsgálataink során megállapítást nyert, hogy a különböző gyárakból származó cementminták adott v/c tényezőhöz tartozó IST/ $\Delta t_{diff}$ , FST/ $\Delta t_{diff}$ , valamint az IST/ $\Delta t_{Tmax}$ , FST/ $\Delta t_{Tmax}$  arányai közel állandó értéket mutatnak, ezért felhasználhatók a cementek, esetleg habarcsok és betonok kötési idejének féladiabatikus módszerrel történő rutin vizsgálatára.

A mérés megkezdése előtt ki kell választani a vizsgálati hőmérsékletet, majd a felhasznált anyagokat és a vizsgálat során használt eszközöket is előzetesen termosztálni kell



4. ábra: A váci cement hőfejlődési profilja (balra) és differenciális görbéje (jobbra) különböző v/c értékeknél



5. ábra: A beremendi cement hőfejlődési profilja (balra) és differenciális görbéje (jobbra) különböző v/c értékeknél

ezen a hőmérsékleten. A vizsgálati hőmérsékletet a lehető legnagyobb pontossággal tartani kell, ez nem haladhatja meg a  $\pm 2$  °C-ot. A hőmérséklet ingadozás csökkentésével a mérési eredmények szórása tovább csökkenthető. A méréshez legalább 1500 g mintára van szükség, amelyet azonos módon kell elkészíteni, és legalább  $\pm 1$  g pontossággal kell bemérni. Kisebb mennyiségű minta esetén a hővesztés miatt csak a  $\Delta t_{T_{max}}$  értékkel lehet számolni, amely szintén megfelelő pontosságú eredményt adhat.

A fent leírt módszer alkalmazása előtt el kell végezni a mérőkör kalibrációját:

- A kötési idő (IST, FST) meghatározása az MSZ EN 196-3 szabvány szerint.
- A hőfejlődés görbe első deriváltjából a  $\Delta t_{diff}$  meghatározható, ennek hiányában a  $\Delta t_{T_{max}}$  is használható.

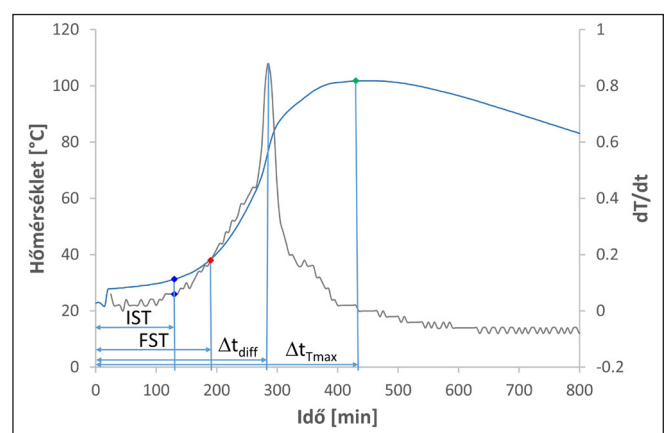
Az összehasonlító mérések elvégzése után az  $IST/\Delta t_{diff}$ ,  $FST/\Delta t_{diff}$ , valamint az  $IST/\Delta t_{T_{max}}$ ,  $FST/\Delta t_{T_{max}}$  arányok ismeretében az adott v/c tényezőjű cementpépek – esetleg habarcsok és betonok – kötési idejének rutin mérése elvégezhető a Vicat-módszer eredményével összemérhető pontossággal, de a költségesebb automata Vicat-készülékek használata nélkül.

## 5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnénk megköszönni Sas László kutatás és fejlesztési vezetőnek (DDC Kft.) a vizsgálatokkal kapcsolatos fontos észrevételeit, valamint a Duna-Dráva Cement Kft.-nek a mérésekhez nyújtott portlandcement mintákat és adatszolgáltatást.

## 6. HIVATKOZÁSOK

Ballim, Y; Graham, P. C. (2009), "The effects of supplementary cementing materials in modifying the heat of hydration of concrete", *Materials and Structures*, Vol. 42(6), 803-811, <https://doi.org/10.1617/s11527-008-9425-3>



6. ábra: A hőfejlődési és differenciális görbék értelmezése, ahol IST a kötési idő kezdete, FST a kötési idő vége,  $\Delta t_{diff}$  a differenciális görbe csúcsáig eltelt idő,  $\Delta t_{T_{max}}$  a hidratációs hőmérséklet maximumáig eltelt idő

Bensted, J. (1987), "Some applications of conduction calorimetry to cement hydration", *Advances in Cement Research*, Vol. 1(1), 35-44, <https://doi.org/10.1680/adcr.1987.1.1.35>

Bentz, D. P.; Waller, V.; Larrard (1998), "Prediction of Adiabatic Temperature Rise in Conventional and High-Performance Concretes Using a 3-D Microstructural Model", *Cement and Concrete Research*, Vol. 28(2), 285-297, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00264-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00264-0)

Bentz, D. P.; Peltz, M. A.; Winpiger, J. (2009), "Early-Age Properties of Cement-Based Materials. II: Influence of Water-to-Cement Ratio", *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 21(9), 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))

Chaei, M. G.; Akbarnezhad, A.; Castel, A.; Lloyd, R.; Keyte, L.; Foster, S. (2018), "Precision of cement hydration heat models in capturing the effects of SCMs and retarders", *Magazine of Concrete Research*, Vol. 70(23), 1217-1231, <https://doi.org/10.1680/jmacr.17.00228>

Christensen, B. J. (2006), "Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials", *ASTM STP 169D*, Philadelphia (USA), Chapter 11, Time of setting, 86-98, <https://doi.org/10.1520/STP169D-EB>

**2.a táblázat:** A váci CEM I 42,5 N típusú cement kötési idő kezdetének mérési adatai

v/c	Vicát			SAC					
	IST <sub>v</sub> [min]	σ <sub>IST, v</sub>	Δt <sub>diff</sub>	IST/Δt <sub>diff</sub>	IST <sub>Δt<sub>diff</sub></sub> [min]	σ <sub>IST, Δt<sub>diff</sub></sub>	IST/Δt <sub>Tmax</sub>	IST <sub>Tmax</sub> [min]	σ <sub>IST, Tmax</sub>
0,25	133,3	2,9	286,7	0,4651	133,4	3,6	0,309	133,5	3,9
0,27	148,3	2,9	325,0	0,4564	148,0	3,2	0,308	148,3	0,9
0,29	183,3	5,8	336,7	0,5446	183,5	4,2	0,365	183,5	4,6
0,31	263,3	23,1	451,7	0,5830	263,2	17,8	0,410	263,1	15,9

**2.b táblázat:** A váci CEM I 42,5 N típusú cement kötési idő végének mérési adatai

v/c	Vicát			SAC					
	FST <sub>v</sub> [min]	σ <sub>FST, v</sub>	Δt <sub>diff</sub>	FST/Δt <sub>diff</sub>	FST <sub>Δt<sub>diff</sub></sub> [min]	σ <sub>FST, Δt<sub>diff</sub></sub>	FST/Δt <sub>Tmax</sub>	FST <sub>Tmax</sub> [min]	σ <sub>FST, Tmax</sub>
0,25	191,7	7,6	286,7	0,6694	191,9	2,9	0,4446	191,9	5,6
0,27	188,3	12,6	325,0	0,5794	188,3	2,4	0,3909	188,3	1,1
0,29	255,0	13,2	336,7	0,7581	255,2	5,8	0,5072	255,3	6,4
0,31	336,7	15,3	451,7	0,7469	337,4	22,8	0,5254	337,1	20,4

**3.a táblázat:** A beremendi CEM I 42,5 N típusú cement kötési idő kezdetének mérési adatai

v/c	Vicát			SAC					
	IST <sub>v</sub> [min]	σ <sub>IST, v</sub>	Δt <sub>diff</sub>	IST/Δt <sub>diff</sub>	IST <sub>Δt<sub>diff</sub></sub> [min]	σ <sub>IST, Δt<sub>diff</sub></sub>	IST/Δt <sub>Tmax</sub>	IST <sub>Tmax</sub> [min]	σ <sub>IST, Tmax</sub>
0,25	188,3	16,1	338,3	0,5566	188,3	3,2	0,3611	188,4	5,8
0,27	225,0	8,7	376,7	0,5972	225,0	4,6	0,3958	225,0	5,7
0,29	236,7	10,4	401,7	0,5892	236,7	6,8	0,3967	236,7	6,4
0,31	280,0	0,0	461,7	0,6067	280,1	7,0	0,4139	280,1	6,7

**3.b táblázat:** A beremendi CEM I 42,5 N típusú cement kötési idő végének mérési adatai

v/c	Vicát			SAC					
	FST <sub>v</sub> [min]	σ <sub>FST, v</sub>	Δt <sub>diff</sub>	FST/Δt <sub>diff</sub>	FST <sub>Δt<sub>diff</sub></sub> [min]	σ <sub>FST, Δt<sub>diff</sub></sub>	FST/Δt <sub>Tmax</sub>	FST <sub>Tmax</sub> [min]	σ <sub>FST, Tmax</sub>
0,25	270,0	5,8	338,3	0,7982	270,1	4,6	0,7982	270,2	8,3
0,27	293,3	5,7	376,7	0,7787	293,3	5,9	0,7787	293,4	7,5
0,29	330,0	6,4	401,7	0,8216	330,0	9,5	0,8216	330,0	8,9
0,31	376,7	6,7	461,7	0,8157	376,6	9,4	0,8157	376,5	8,9

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*, Vol. 16(2), 185-192, <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2016.16.2.185>

Egan, P. J. (1988), "A comparison between semi-isothermal and semi-adiabatic calorimetry of retarded cement mixes", *Advances in Cement Research*, Vol. 1(2), 112-118, <https://doi.org/10.1680/adcr.1988.1.2.112>

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*, Vol. 7(3), 1-12, <https://doi.org/10.3151/jact.7.355>

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*, Vol. 50, 657-663, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.011>

Kopecskó K.; Baranyi A. (2022), „A CEM I 42,5 N portlandcement EN 196-3 szabvány szerinti kötési idejének és hidratációs hőfejlődésének összehasonlító vizsgálata”, *Vasbetonépítés*, 2022/2, 14-21, <https://doi.org/10.32969/VB.2022.1.3>

Mokoena, R.; Motau, T.; Mturi, G. (2021), "Investigating the use of isothermal calorimetry for predicting physical properties of cements", *YCRETS TECHNICAL PAPER 1*, Vol. 166(9), ISBN: 1682-6116

RILEM TC 119-TCE (1997), "Recommendations of TC 119-TCE: Avoidance of thermal cracking in concrete at early ages", *Materials and Structures*, Vol. 30(10), 451-464, [https://www.rilem.net/publication/publication/308?id\\_papier=6409](https://www.rilem.net/publication/publication/308?id_papier=6409)

Rolo, L. (2013), "Monitoring of the cement hydration behavior and determination of non-standard laboratory indicators of setting time", *Thesis*, Civil Engineering, University of Alicante, <https://doi.org/10.13140/2.1.1963.6480>

Sandberg, J. P.; Liberman S. (2007), "Monitoring and Evaluation of Cement Hydration by Semi-Adiabatic Field Calorimetry", *ACI Symposium Publication*, Vol. 241, 13-24, <https://doi.org/10.14359/18648>

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*, Vol. 116(4), 186-192, <https://doi.org/10.1080/17436753.2017.1288371>

Sedaghat, A.; Zayed, A.; Sandberg, P. (2013), "Measurement and Prediction of Heat of Hydration of Portland Cement Using Isothermal Conduction Calorimetry", *Journal of Testing and Evaluation*, Vol. 41, <https://doi.org/10.1520/JTE20120272>

Vishavkarma, A., Harish, K.V. (2022), "Using Isothermal Calorimetry to Predict Setting Time of Cement-Based Materials (CBMs)", Laishram, B., Tawalare, A. (eds.) *Recent Advancements in Civil Engineering*, Springer, Singapore, Vol. 172, 341-349, [https://doi.org/10.1007/978-981-16-4396-5\\_31](https://doi.org/10.1007/978-981-16-4396-5_31)

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", *Institute for Transportation Project Reports*, Vol. 153, [http://lib.dr.iastate.edu/intrans\\_reports/153](http://lib.dr.iastate.edu/intrans_reports/153)

Wang, J.; Ma, B. G.; Wu, X.; Yang, W.; Zhao, R. X. (2010), "Testing Methods of Adiabatic Temperature Rise in Concrete", *Advanced Materials Research*, Vol. 177, 574-577, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.177.574>

#### Hivatkozott szabványok

ASTM C403/C403M-23 "Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance", *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2023, [www.astm.org](http://www.astm.org), [https://doi.org/10.1520/C0403\\_C0403M-23](https://doi.org/10.1520/C0403_C0403M-23)

ASTM C1753-15 "Standard Practice for Evaluating Early Hydration of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Thermal Measurements", *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2015, [www.astm.org](http://www.astm.org), [https://doi.org/10.1520/C1753\\_C1753M-15E01](https://doi.org/10.1520/C1753_C1753M-15E01)

MSZ EN 196-3: 2017 Cementvizsgáló módszerek. 3. rész: A kötési idő és a térfogat-állandóság meghatározása, *Magyar Szabványügyi Testület*, Budapest

MSZ EN 196-9: 2010 Cementvizsgáló módszerek. 9. rész: Hidratációs hő. Féladibatikus módszer, *Magyar Szabványügyi Testület*, Budapest

MSZ EN 196-11: 2019 Cementvizsgáló módszerek. 11. rész: Hidratációs hő. Izotermikus hővezetési kalorimetriás módszer, *Magyar Szabványügyi Testület*, Budapest

**Baranyi Attila** (1978) okl. vegyész (2003), okl. kémia szakos tanár (2005), betontechnológus szakmérnök (2021). Korábban radioanalitikával, majd folyékony radioaktív hulladékok kezelési technológiájának fejlesztésével foglalkozott. Kidolgozta a Paksi Atomerőműben működő Cementezett Hulladékvizsgáló Laboratórium mérési módszereit és dokumentációs rendszerét. Jelenleg a folyékony radioaktív hulladékok szilárdításával kapcsolatos kutatásokkal foglalkozik.

**Dr. Kopecskó Katalin** (1961) okl. vegyészmérnök (BME, Vegyészmérnöki Kar, 1990), okl. betontechnológus szakmérnök (2004), PhD (2006), egyetemi docens a BME Geotechnika és Mérnökgeológia Tanszékén. Fő érdeklődési területei: építőanyagok és beton tartóssága, anyagvizsgálat és fázisátalakulások. A *fib* TG7.8, a RILEM TC 302-CNC, a *fib* Magyar Tagozatának, valamint az MSZT/MB 102 „Cement és mész” Nemzeti szabványosító műszaki bizottság tagja.

**Dr. Csetényi László** (1965) okl. vegyészmérnök (VVE, 1990), PhD (University of Aberdeen, UK, 1993), a kémiai tudomány kandidátusa, a University of Dundee (UK) tudományos főmunkatársa, a Scottish Marine and Renewables Test Centre anyagvizsgáló laboratórium vezetője. Cementkémiai és beton-technológiával foglalkozik, különösen ipari hulladékok és másodnyersanyagok cementmátrixban történő megszilárdításával és hasznosításával. Kutatásai során a kötőanyagok tartósságának növelése és környezeti terhelésük csökkentése kiemelt szempont.

#### ASSESSING SETTING TIMES OF PORTLAND CEMENTS BY SEMI-ADIABATIC CALORIMETRY

Attila Baranyi – Katalin Kopecskó – László Csetényi

The most common methods for the determination of setting time of cements are the various penetration tests. One of the most important is the Vicat method, which is the current standard measurement (EN 196-3) to determine the setting time of cement. However, there are alternative methods that can be used to monitor the setting process of the cement and eliminate several issues that arise from the Vicat method, such as intermittent measurement, measurability of cement pastes of non-standard consistency, testing mortars and concretes. One such method is by semi-adiabatic calorimetry (SAC), which can be an alternative to penetration tests in appropriate circumstances. In this study determination of setting time of two sources of CEM I 42.5 N cement was observed, using semi-adiabatic calorimetry at different (0.25 - 0.31) water to cement ratios (w/c). During our measurements, we observed that the ratio between the setting time of a given source of cement and the time it takes to reach the maximum rate of heat development is almost constant at the same cement w/c ratio, which enables a simple and inexpensive routine measurement for the setting time of Portland cements.



Mi épült 50 éve, 1973-ban: Előregyártott, utófesztített, vasbeton hídgerenda beemelése Pécsen