

Dr inż. Jerzy Zych

Katedra Technologii Form Odlewniczych; Wydział Odlewnictwa AGH, Kraków

## Zastosowanie metody ultradźwiękowej do badania procesu wiązania i twardnienia tworzyw ze spoiwem cementowym

## Application of ultrasonic technique in examination of the setting and hardening process of cement-bonded materials

### 1. Wprowadzenie

Technika ultradźwiękowa w tradycyjnym rozwiązaniu stosowana jest w wielu badaniach tworzyw ceramicznych. Najczęściej z jej użyciem prowadzona jest ocena jakości gotowych wyrobów, rozkładu gęstości (porozymetria), ocena anizotropii modułów sprężystości, ocena wytrzymałości itp. (1-5, 12). Stosunkowo nowym obszarem stosowania metody ultradźwiękowej jest badanie twardnienia tworzyw cementowych (6). Tworzywa cementowe wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu stosowane są również w odlewnictwie szczególnie do wykonywania dużych form. Masy formierskie wykonywane są w oparciu o różnego rodzaju spoiwa, w tym spoiwa cementowe. Wykonywane są masy ze spoiwami organicznymi (żywicami), nieorganicznymi (szkłem wodnym, cementem, z krzemianem etylu, itd.), lub złożone z samej masy gipsowej. Autor opracował metodę pomiaru szybkości wiązania tych mas, opartą na technice ultradźwiękowej (7-11). Istota metody polega na pomiarze prędkości fali w odpowiednio przygotowanej próbce. Pomiar prędkości fali prowadzony jest w krótkich odstępach czasu w całym, badanym okresie twardnienia masy. Miernik ultradźwiękowy jest połączony z komputerem, co pozwala prowadzić pomiary w sposób ciągły. Proces wiązania każdego z opisywanych spoiw prowadzi do nieprzerwanego zwiększania najpierw lepkości, a następnie do ciągłego zwiększania modułu sprężystości. Prędkość fali podłużnej zależy zarówno od zmian lepkości dynamicznej jak i od modułu dynamicznego sprężystości. Zależności te pozwalają badać proces twardnienia tworzyw ceramicznych, nie tylko tych, które stosowane są w przemyśle odlewniczym.

### 1. Introduction

The ultrasonic technique in its traditional form is applied in numerous investigations of ceramic materials. Most commonly it is used in evaluation of the quality of ready products, to measure the distribution of density (porosimetry), to determine the anisotropy of elastic modulus, to determine the strength of material, etc. (1-5, 12). A relatively new area where the ultrasonic method can be used is the examination of the hardening process of cement-bonded materials (6). Cement-bonded materials are used by various sectors of industry, also by foundry industry, specially when large moulds are to be made. Moulding mixtures are prepared with various types of binders, these including cement binders. The mixtures are prepared of organic binders (resins), inorganic binders (sodium silicate, cement, ethyl silicate, etc.), or they are composed of gypsum plaster only. The author developed a method for the measurement of the setting rate of these mixtures, based on the ultrasonic technique (7-11). The essence of the method consists in measuring the wave (pulse) velocity in a properly prepared sample. The wave velocity is measured at short time intervals during the whole examined period of the mixture setting. An ultrasonic measuring device is coupled with a computer, which enables the measurements to be carried out in a continuous mode. The setting process of each of the described binders results in a continuous increase of the viscosity at first, and of the elastic modulus next. The velocity of a longitudinal wave depends on changes in both the absolute viscosity and the dynamic elastic modulus. These relationships enable us to trace the setting process of ceramic materials, and not only of those which

W pracy prezentowane są przykłady, w których opracowana metoda może być wykorzystana do badania szybkości wiązania i twardnienia tworzyw ze spoiwem cementowym. Celem tych badań jest wyznaczenie przebiegów wzrostu modułu dynamicznego i wytrzymałości, a w dalszej kolejności wyznaczenie wpływu na proces twardnienia tych czynników, które w warunkach produkcyjnych mogą podlegać celowym zmianom lub zmieniają się niezależnie od procesu technologicznego. Chodzi o takie czynniki jak temperatura procesu i otoczenia, proporcje składników, wilgotność powietrza, porowatość tworzywa (zagęszczenie) itp. Praca stanowi prezentację możliwości badawczych opracowanej metody w tym właśnie zakresie.

## 2. Propagacja fal w ośrodkach lepkich i lepko-sprężystych

Prędkość fali podłużnej w ośrodkach dyspersyjnych (lepkich, lepko-sprężystych) ulega zmianie z lepkością i sprężystością ośrodka. Dla fal podłużnych rozchodzących się tylko w kierunku X w ośrodku lepkim i lepko-sprężystym można zapisać ogólne równanie ruchu w postaci (12):

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{1}{\beta_{ad}} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \eta \frac{\partial^3 \xi}{\partial x^2 \partial t} \quad [1]$$

gdzie:

$\beta_{ad}$  – współczynnik ściśliwości adiabatycznej,

$\eta$  – lepkość dynamiczna,  $\rho_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{1}{\beta_{ad}} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \eta \frac{\partial^3 \xi}{\partial x^2 \partial t}$

$x$  – przemieszczenie cząstki z położenia równowagi,

$t$  – czas,

$\rho_0$  – gęstość ośrodka.

Po wprowadzeniu zespolonego współczynnika sprężystości ( $K^* = \frac{1}{\beta_{ab}} + i \cdot \omega \cdot \eta$ )<sub>2</sub> równanie to można przekształcić w zależność pozwalającą na wyznaczenie prędkości falowej (12):

$$c_L = \left( \frac{K}{\rho_0} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot (1 + \omega^2 \cdot r) \cdot (\sqrt{1 + \omega^2 \cdot r^2} - 1)}{\omega^2 \cdot r}} \quad [2]$$

gdzie:

$K$  – zespolony współczynnik sprężystości,

$\omega$  – częstotliwość kołowa.

W przypadku bardzo dużej lepkości ośrodka ( $\omega \cdot r \gg 1$ ) równanie [2] przyjmuje prostszą postać:

$$c_L = \sqrt{\frac{2 \cdot \omega \cdot \eta}{\rho_0}} \quad [3]$$

W ośrodkach sprężystych spełniających prawo Hooke'a prędkość fali zależy od modułu dynamicznego i gęstości, co zwykle wyraża się równaniem [4].

are used by the foundry industry.

This study gives some examples of practical applications of the developed method in examination of the setting and hardening rate of mixtures with cement binders. The studies aimed at the determination of the course of changes in the dynamic modulus and strength, and in determining further the effect that may be exerted on the process of hardening by some factors which, under the production conditions, may be either changed deliberately, or may change by themselves independently of the technological process. These are mainly the factors, like ambient temperature and process temperature, percent content of individual components, air humidity, porosity of material (degree of compaction), etc. The study is a presentation of the research potentials offered by this method in the scope as mentioned above.

## 2. Propagation of waves in viscous and viscoelastic media

The velocity of a longitudinal wave in dispersive media (viscous and visco-elastic media) changes with the changing viscosity and elasticity of the medium. For the longitudinal waves propagating only in direction X in viscous and visco-elastic media, the general equation of motion can be written as (12):

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{1}{\beta_{ad}} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \eta \frac{\partial^3 \xi}{\partial x^2 \partial t} \quad [1]$$

where:

$\beta_{ad}$  – coefficient of adiabatic compressibility,

$\eta$  – absolute viscosity,  $\rho_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{1}{\beta_{ad}} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \eta \frac{\partial^3 \xi}{\partial x^2 \partial t}$

$x$  – particle displacement from the state of equilibrium,

$t$  – time,

$\rho_0$  – density of medium.

Having introduced the complex coefficient of elasticity ( $K^* = \frac{1}{\beta_{ab}} + i \cdot \omega \cdot \eta$ )<sub>2</sub>, the equation can be transformed into a relationship which will enable the wave velocity to be determined (12).

$$c_L = \left( \frac{K}{\rho_0} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot (1 + \omega^2 \cdot r) \cdot (\sqrt{1 + \omega^2 \cdot r^2} - 1)}{\omega^2 \cdot r}} \quad [2]$$

where:

$K$  – complex coefficient of elasticity,

$\omega$  – circular frequency.

When the viscosity of a medium is very high ( $\omega \cdot r \gg 1$ ), equation [2] assumes its simplest form:

$$c_L = \sqrt{\frac{2 \cdot \omega \cdot \eta}{\rho_0}} \quad [3]$$

$$c_L = \sqrt{\frac{E_d}{\rho_0}} \quad [4]$$

Ośrodki zbudowane z ziaren osnowy połączonych spoiwem, a takimi są zarówno masy formierskie jak i tworzywa ceramiczne, nie spełniają warunków ciała sprężystego, dlatego obliczany na podstawie pomiarów ultradźwiękowych moduł dynamiczny ma wartość przybliżoną.

Analiza równań propagacji fal w ośrodkach lepko-sprężystych, które tworzą zarówno masy ze spoiwami chemicznymi jak i tworzywa ceramiczne podlegające procesowi wiązania, wykazuje, że prędkość fali zwiększa się w miarę twardnienia spoiwa. Proces twardnienia prowadzi najpierw do przyrostu lepkości, a w dalszej kolejności do zwiększania sprężystości ośrodka. Możliwość ciągłego śledzenia twardnienia żywic na podstawie pomiaru prędkości fali prowadzono ostatnio również w innych ośrodkach (13).

### 3. Badania własne

#### 3.1. Koncepcja metody badań

Tworzywa ceramiczne w chwili sporządzenia mają najczęściej postać zawiesin koloidalnych. Przeprowadzenie pomiarów ultradźwiękowych wymaga rozwiązania problemu właściwego doboru mocy i częstotliwości fali oraz opracowania konstrukcji próbnika. Opracowano kilka wariantowych rozwiązań metod pomiarowych. W badaniach szybkości twardnienia samych spoiw (zaczynów, gęstych zawiesin, upłynnionych mas itp.) stosowane jest rozwiązanie pokazane na rysunku 1, natomiast w badaniach szybkości twardnienia mas formierskich, betonów, lub innych kompozytów zawierających kruszywo stosowane jest rozwiązanie pokazane na rysunku 2.

Zawiesiny i zaczyny cementowe (podobnie jak masy formierskie) są ośrodkami silnie tłumiącymi fale ultradźwiękowe, dlatego w badaniach stosowana jest metoda przepuszczania. Dla ograniczenia nadmiernych strat energii fali w badanym ośrodku, pomiary prowadzone są przy niskiej częstotliwości (najczęściej 0,1 MHz).

W metodzie przepuszczania fali głowica odbiorcza „rejestruje” czoło fali opuszczającej ośrodek, do którego fala została „wprowadzona” przez głowicę nadawczą. Ultradźwiękowy próbnik materiałów rejestruje czas opóźnienia sygnału (czas przejścia). Przy znanej i stałej w okresie pomiarów grubości (długości) próbki można wyznaczać prędkość fali, która zmienia się podczas twardnienia tworzywa ceramicznego.

W próbniku pomiarowym pokazanym na rysunku 1 wypełnionym tworzywem ceramicznym fala przemieszcza się równocześnie w obu ośrodkach: w samej tulei (rys. 1a) lub rdzeniu (rys. 1b) pomiarowym i w badanym ośrodku ceramicznym. Aby możliwa była rejestracja czasu przejścia sygnału przez tworzywo ceramiczne (a nie przez tuleję lub rdzeń), materiał, z którego wykonana jest tuleja (lub rdzeń) musi być tak dobrany, aby prędkość fali była w nim mniejsza niż prędkość w badanym ośrodku ceramicznym.

In elastic media satisfying Hooke's law, the wave velocity depends on the dynamic modulus and density, which is usually expressed by equation [4].

$$c_L = \sqrt{\frac{E_d}{\rho_0}} \quad [4]$$

Media composed of granular materials whose grains are bonded with a binder, and these are without any doubt both moulding mixtures as well as the ceramic materials, do not satisfy the condition of an elastic body, and therefore the dynamic modulus calculated from ultrasonic measurements has an approximate value only.

The analysis of an equation of the wave propagation in visco-elastic media, which are both moulding mixtures with chemical binders as well as the ceramic compositions undergoing the process of binding, indicates an increase in the wave velocity with progressing hardening of binder. The process of hardening results in an increase of the viscosity first, and next in an increase of the elasticity of the medium. Studies on the possibility of tracing continuously the process of resin hardening, basing on the results of the measured wave velocity, have been carried out recently also by other research centres (13).

### 3. Author's own investigations

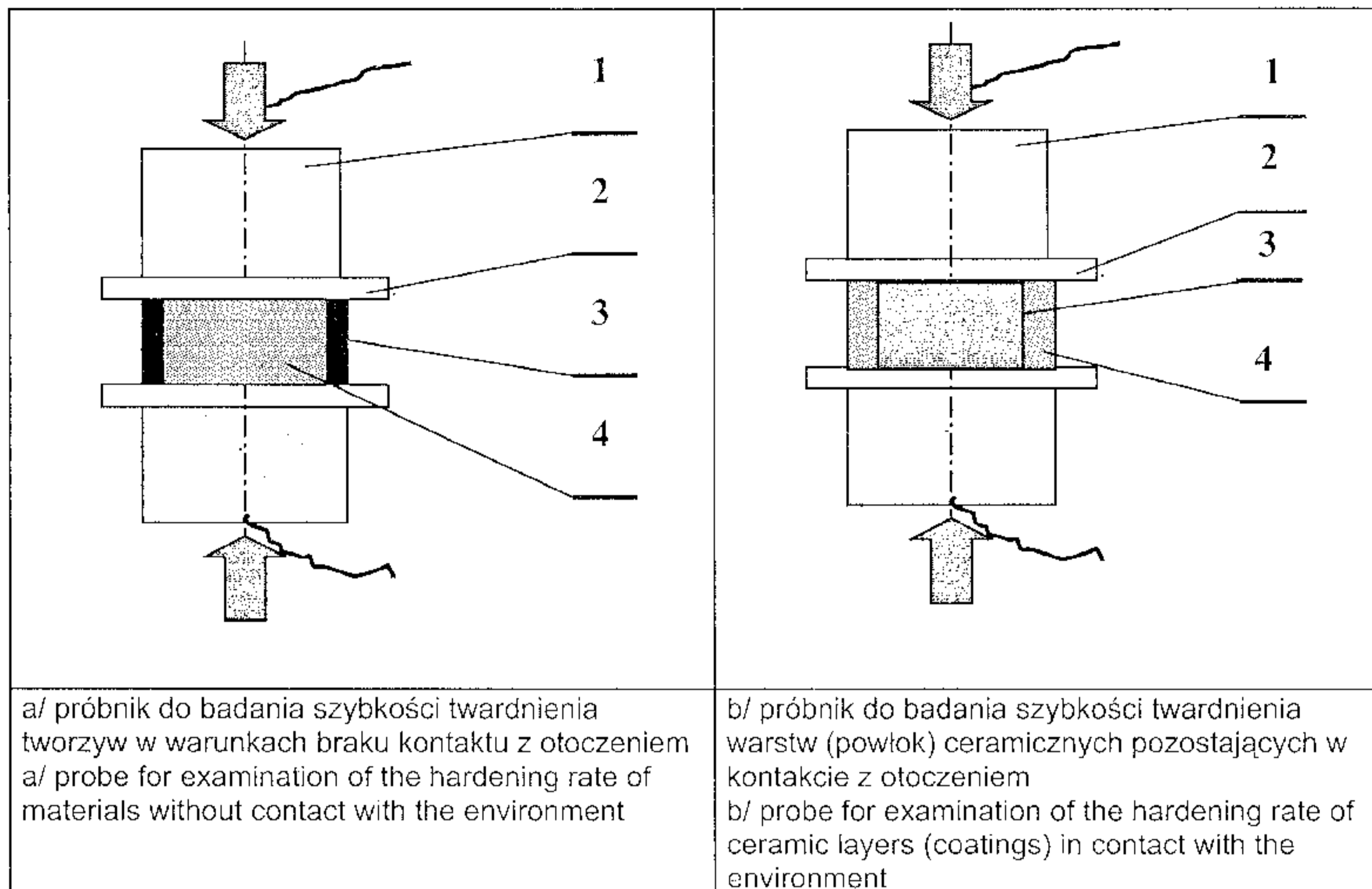
#### 3.1. General concept of the method applied in investigations

Ceramic materials when made ready have usually the form of colloidal suspensions. In measurements taken by ultrasounds it is necessary to determine what power and frequency of the wave will be most adequate and what design will give the best configuration of a probe. Several variants of solutions to take the measurements have been developed. In investigations of the hardening rate of binders alone (mortars, thick suspensions, fluidised slurries, etc.), the method shown in Figure 1 is commonly applied, while the method shown in Figure 2 is applicable in measurement of the hardening rate of moulding mixtures, concrete, or other composite materials containing aggregates.

Like moulding mixtures, cement pastes and mortars are the media characterized by strong capacity of damping the ultrasonic waves, and for this reason the investigations are carried out using the method of transmittance. To keep the losses of wave energy in the examined medium as low as possible, the measurements are taken at a low frequency (usually 0,1 MHz).

In the method of wave transmittance, the receiving head is "recording" the wave front leaving the medium to which this wave has been "introduced" previously by the emitting head. An ultrasonic probe is recording the time of the signal propagation delay (transition time). With the specimen thickness (length) known and kept constant it is possible to measure the wave velocity which changes as hardening of the ceramic material is progressing.

In the measuring probe shown in Figure 1, filled with the ceramic material, the wave is simultaneously travelling through the two



Rys. 1. Schematy układów pomiarowych stosowanych w badaniach ultradźwiękowych tworzyw ceramicznych: 1 - głowice ultradźwiękowe, 2 - płytki zamykające próbnik, 3 - tuleja (lub rdzeń) pomiarowa, 4 - próbka badanego tworzywa ceramicznego

Fig. 1. Schematic representation of measuring systems used in ultrasonic measurements of ceramic materials: 1 -ultrasonic heads, 2 - probe locking plates, 3 - sleeve (or core) for measurements, 4 - sample of the examined ceramic material

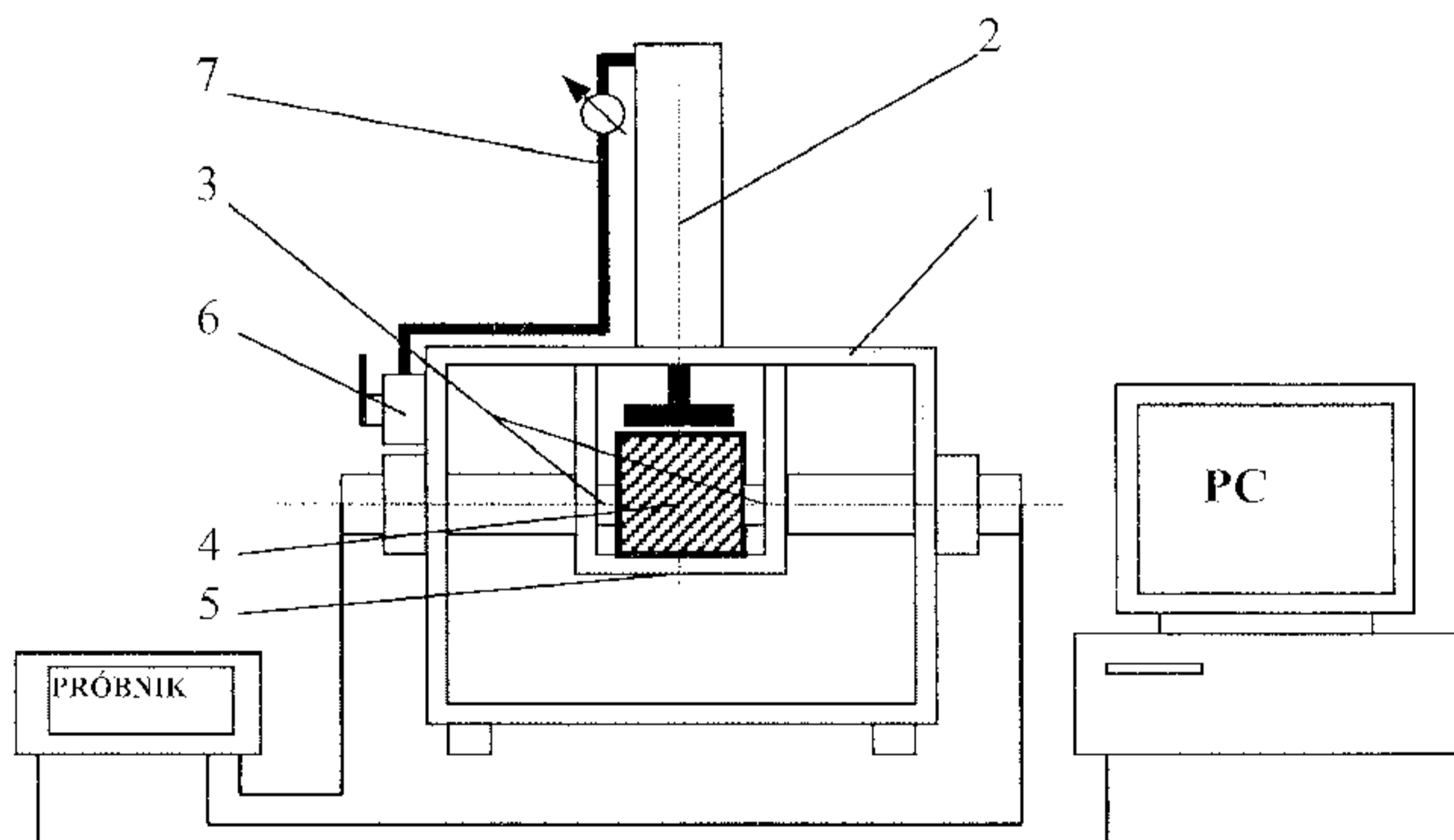
W innej sytuacji mogą występować trudności pomiarowe szczególnie w pierwszej fazie procesu twardnienia, kiedy prędkość fali w masie ceramicznej może wynosić około 200–300 m/s.

Jednym z ważniejszych czynników decydujących o szybkości twardnienia tworzyw ceramicznych jest temperatura, która decy-

different two media, i.e. through the measuring sleeve or core (Figs. 1a and 1b, respectively) and through the examined ceramic medium. To record the time of signal propagation through the ceramic material (and not through the sleeve or core), the material selected for the sleeve (or core) should provide the wave velocity lower than the wave velocity in the examined ceramic medium. If not, there may be some problems with measurements, especially at the first stage of the hardening process, when the wave velocity in a ceramic composition may reach the value of about 200–300 m/s.

Temperature is one of the most important factors determining the rate of hardening of ceramic materials. It determines the rate of chemical reaction and the evaporation rate. To take measurements with this parameter kept under control, a chamber has been designed and made; its role is to keep the temperature constant within the range of 0–50°C (Figure 2). Air humidity in the chamber is also kept under control, as it should be constant, too.

The chamber serves for the examination of materials with chemical binders generally used in foundry practice to make moulds, including the examination of moulding mixtures with cement binders. The method also applies to cement mortars, lime mortars,



Rys. 2. Schemat stanowiska z komorą do ultradźwiękowych badań szybkości twardnienia tworzyw ze spoiwami chemicznymi (np. cementowym): 1 - klimatyzowana komora pomiarowa, 2 - silownik pneumatyczny, 3 - głowice ultradźwiękowe, 4 - próbka badanej masy, 5 - stolik podwieszony, 6 - zawór sterujący, 7 - zespół filtrująco-redukcyjny

Fig. 2. Schematic representation of post with chamber for ultrasonic measurements of the hardening rate of materials with chemical binders (e.g. with cement binder) 1 - air-conditioned measurement chamber, 2 - pneumatic servo-motor, 3 - ultrasonic heads, 4 - sample of the examined mixture, 5 - underslung stage, 6 - control valve, 7 - filtering-reducing set

duje o szybkości reakcji chemicznych i szybkości parowania. Dla prowadzenia pomiarów przy kontrolowaniu tego parametru została zbudowana komora utrzymująca stałą temperaturę w zakresie 0–50°C, rysunek 2. Kontrolowana jest także wilgotność powietrza w komorze, ona również może być zmieniana.

Komora służy do badań tworzyw ze spoiwami chemicznymi stosowanymi w odlewnictwie do wykonywania form, w tym badania mas ze spoiwem cementowym. Również mogą być badane zaprawy cementowe, wapienne i inne. Propagacja fal w takich wielofazowych ośrodkach zależy od ich budowy, a więc od zawartości składników (np. piasku w zaprawie) ich rodzaju, stopnia przybliżenia ziarn itp. oraz od rodzaju samego spoiwa. Proces wiązania i twardnienia spoiwa w opisanym ośrodku najczęściej przebiega inaczej niż w warunkach, w których spoiwo twardnieje bez piasku lub kruszywa.

Do prowadzenia takich badań zbudowano stanowisko przedstawione na rysunku 2. Pomiar ultradźwiękowy w nieutwardzonym ośrodku wielofazowym z osnową ziarnową jest możliwy pod warunkiem utrzymania go w stanie zagęszczenia. Dlatego, jak pokazano to na rysunku 2, próbka tworzywa jest w próbniku pomiarowym zagęszczana przy użyciu siłownika. Przez próbkę może być przedmuchiwany gaz, co pozwala badać proces utwardzania gazami (11).

### 3.2. Kryteria oceny szybkości twardnienia tworzyw cementowych

W wyniku zmian właściwości lepko-sprężystych spowodowanych twardnieniem zaczynu zwiększa się prędkość propagacji fali. Zakres zmian prędkości zależy od rodzaju cementu. Najczęściej w zaczynie cementowym w okresie twardnienia prędkość zmienia się od około 250 do ponad 3000 m/s. Jest to ponad dwunastokrotny przyrost mierzonej wielkości fizycznej. Jednakże bezwzględne wartości zarówno początkowej jak końcowej prędkości fali są cechą charakterystyczną badanego tworzywa. Chwilowa wartość prędkości fali nie dostarcza więc wprost informacji o procesie twardnienia, bo zależy również od innych czynników. Dlatego do oceny szybkości procesu twardnienia kompozytów cementowych proponuje się wykorzystanie przyrostów prędkości fali, najlepiej przyrostów względnej prędkości (7). Przyrosty prędkości fali w okresie twardnienia odnoszone są do pełnego zakresu jej zmian: od chwili sporządzenia zaczynu do jego dostatecznego stwardnienia.

W pracach autora wykorzystuje się sposób określania stopnia stwardnienia ( $S_x$ ) tworzyw oparty o wyniki pomiarów prędkości fali ultradźwiękowej (7). Wskaźnik  $S_x$  wyznacza się ze wzoru [5]. Wartość tak zdefiniowanego wskaźnika  $S_x$  zawiera się w przedziale 0,0–1,0.

$$S_x = \frac{V_x - V_0}{V_{max} - V_0} \quad [5]$$

gdzie:

$S_x$  – stopień stwardnienia (związania) masy, tworzywa ceramicznego,

$V_x$  – prędkość fali w próbce w danej chwili ( $t_x$ ),

and other similar materials. The propagation of waves in such multiphase media depends on their structure, that is on the content of individual components (e.g. sand in mortar), on the type of these components, on the degree of grain packing etc., as well as on the type of binder. The process of setting and hardening of binders in this medium is often proceeded in a mode different from the conditions when the binder is hardening without the presence of sand or aggregate.

For these examinations a test post shown in Figure 2 has been designed. It is possible to make ultrasonic measurements in a non-hardened multiphase medium based on a granular material, providing this material is in a compact state. Therefore, as shown in Figure 2, the sample of the examined material in a measuring probe has been compacted by means of a servo-motor. The sample may also be blown through with gas to examine the process of hardening with gas (11).

### 3.2. Criteria used in assessment of the hardening rate of cement materials

Due to changes in visco-elastic properties caused by hardening, the velocity of wave propagation starts growing. The range of changes in this velocity depends on the type of cement. Usually, in cement mortars during the period of hardening, the velocity changes from about 250 up to over 3000 m/s. This is an almost twelve-time increase of the measured physical quantity. However, absolute values of both the initial and final wave velocity depend strictly on the examined material. Thus, an instantaneous value of the wave velocity cannot provide direct information about the hardening process, as it will depend on other factors, too. Therefore, it is proposed to use increments in wave velocity in evaluation of the hardening rate of cement composite materials, preferably increments in its relative velocity (7). The increments in wave velocity during hardening are referred to a full range of changes in this velocity, i.e. from the moment of mortar preparation until the moment of its sufficient hardening.

In his studies the author has been using the method of determination of the degree of material hardening ( $S_x$ ), based on the results of measurements of the ultrasonic wave velocity (7). The coefficient  $S_x$  is determined from equation [5]. The value of thus defined coefficient  $S_x$  is comprised in the range of 0.0–1.0.

$$S_x = \frac{V_x - V_0}{V_{max} - V_0} \quad [5]$$

where:

$S_x$  – hardening degree of moulding mixture or of ceramic material,

$V_x$  – wave velocity in sample at a given time instant ( $t_x$ ),

$V_0$  – wave velocity in sample at the initial time instant ( $t_0$ ),

$V_{max}$  – wave velocity in sample after full hardening.

Using the same idea of dimensionless assessment, a description of the degree of hardening based on a similar rule of determining the coefficient  $S_E$  has been proposed, but this time with the application of a dynamic modulus  $E_d$ . The dynamic modulus can be

$V_0$  – prędkość fali w próbce w chwili początkowej ( $t_0$ ),  
 $V_{max}$  – prędkość fali w próbce masy po całkowitym stwardnieniu.

Wykorzystując tą samą ideę oceny bezwymiarowej można zaproponować opis stopnia stwardnienia oparty na wyznaczaniu na podobnej zasadzie wskaźnika  $S_E$ , ale wykorzystującym moduł dynamiczny  $E_d$ . Moduł dynamiczny można wyliczyć w oparciu o zmierzona prędkość fali i gęstość pozorną badanego ośrodka ( $E_d = \rho_0 \cdot V^2$ ).

$$S_E = \frac{E_x - E_0}{E_{max} - E_0} \quad [6]$$

gdzie:

$S_E$  – stopień stwardnienia (związania) badanego tworzywa,  
 $E_x$  – moduł dynamiczny tworzywa w chwili ( $t_x$ ),  
 $E_0$  – moduł dynamiczny tworzywa w chwili początkowej ( $t_0$ ),  
 $E_{max}$  – moduł dynamiczny tworzywa po całkowitym stwardnieniu.

Tak zdefiniowany stopień stwardnienia  $S_E$  lepiej niż  $S_x$  opisuje wzrost wytrzymałości tworzywa w trakcie jego twardnienia. Podstawą tej zależności jest stosunkowo dobra korelacja wytrzymałości tworzyw ceramicznych z modulem  $E_d$ . Jeśli celem pomiarów jest jedynie określenie stopnia zaawansowania procesu wiązania i twardnienia, wtedy wystarczy wyznaczenie wskaźnika  $S_x$ , jeśli jednak dąży się określenia skali przyrostów właściwości wytrzymałościowych korzystniej jest posługiwać się wskaźnikiem  $S_E$ .

## 4. Przykłady badań

### 4.1. Twardnienie tworzyw ze spoiwem cementowym

We wcześniejszych pracach (7-11) autor wykazał, że opracowana metoda badania szybkości twardnienia może być stosowana w przypadku wielu tworzyw, w których spoiwami są żywice, szkło wodne, krzemian etylu itp. Badania dotyczyły głównie mas formierskich stosowanych w odlewnictwie.

Celem przykładowych pomiarów jest prezentacja szerokich możliwości badawczych opracowanej metody, natomiast nie jest ich celem dogłębna interpretacja uzyskanych wyników. Badaniem objęto szybkowiązające i szybkotwardniejące cementy, których przedstawicielem na rynku jest cement montażowy CX5, jak i wolniej twardniejące zaprawy podłogowe, których przykładem jest zaprawa podłogowa ATLAS. Starano się wykazać, że w oparciu o w pełni zautomatyzowane pomiary ultradźwiękowe można śledzić proces wiązania i twardnienia tworzywa ceramicznego i w oparciu o te badania określać wpływ na szybkość procesu różnych czynników na przykład: składu zaprawy, temperatury, a w przypadku badań cienkich warstw cementowych (lub powierzchni konstrukcji betonowych) dodatkowo wpływu wilgotności powietrza. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 3-11.

#### Badania cementu montażowego CX5

Cement montażowy CX5 stanowi mieszaninę cementów z wypełniaczami mineralnymi i modyfikatorami. W tabeli 1 zestawiono wytrzymałość na ściskanie i zginanie określone przez producenta wg PN-85/B-04500. Cement CX5, charakteryzuje się stosunkowo

obliczonej z pomiaru prędkości fali i gęstości pozorną badanego ośrodka ( $E_d = \rho_0 \cdot V^2$ ).

$$S_E = \frac{E_x - E_0}{E_{max} - E_0} \quad [6]$$

gdzie:

$S_E$  – stopień stwardnienia (związania) badanego tworzywa,  
 $E_x$  – dynamiczny moduł sprężystości badanego tworzywa w chwili ( $t_x$ ),  
 $E_0$  – dynamiczny moduł sprężystości badanego tworzywa w chwili początkowej ( $t_0$ ),  
 $E_{max}$  – dynamiczny moduł sprężystości badanego tworzywa po całkowitym stwardnieniu.

Tak zdefiniowany stopień stwardnienia  $S_E$  lepiej niż  $S_x$  opisuje wzrost wytrzymałości tworzywa w trakcie jego twardnienia. Podstawą tej zależności jest stosunkowo dobra korelacja wytrzymałości tworzyw ceramicznych z modulem  $E_d$ . Jeśli celem pomiarów jest jedynie określenie stopnia zaawansowania procesu wiązania i twardnienia, wtedy wystarczy wyznaczenie wskaźnika  $S_x$ , jeśli jednak dąży się określenia skali przyrostów właściwości wytrzymałościowych korzystniej jest posługiwać się wskaźnikiem  $S_E$ .

## 4. Examples of measurements

### 4.1. Hardening of materials with cement binder

In the previous research (7-11), the author has proved that the proposed method of determination of the hardening rate can be applied to numerous materials which use resin, sodium silicate, ethyl silicate, etc as binders. The investigation was mainly concerned with moulding mixtures used in foundry industry.

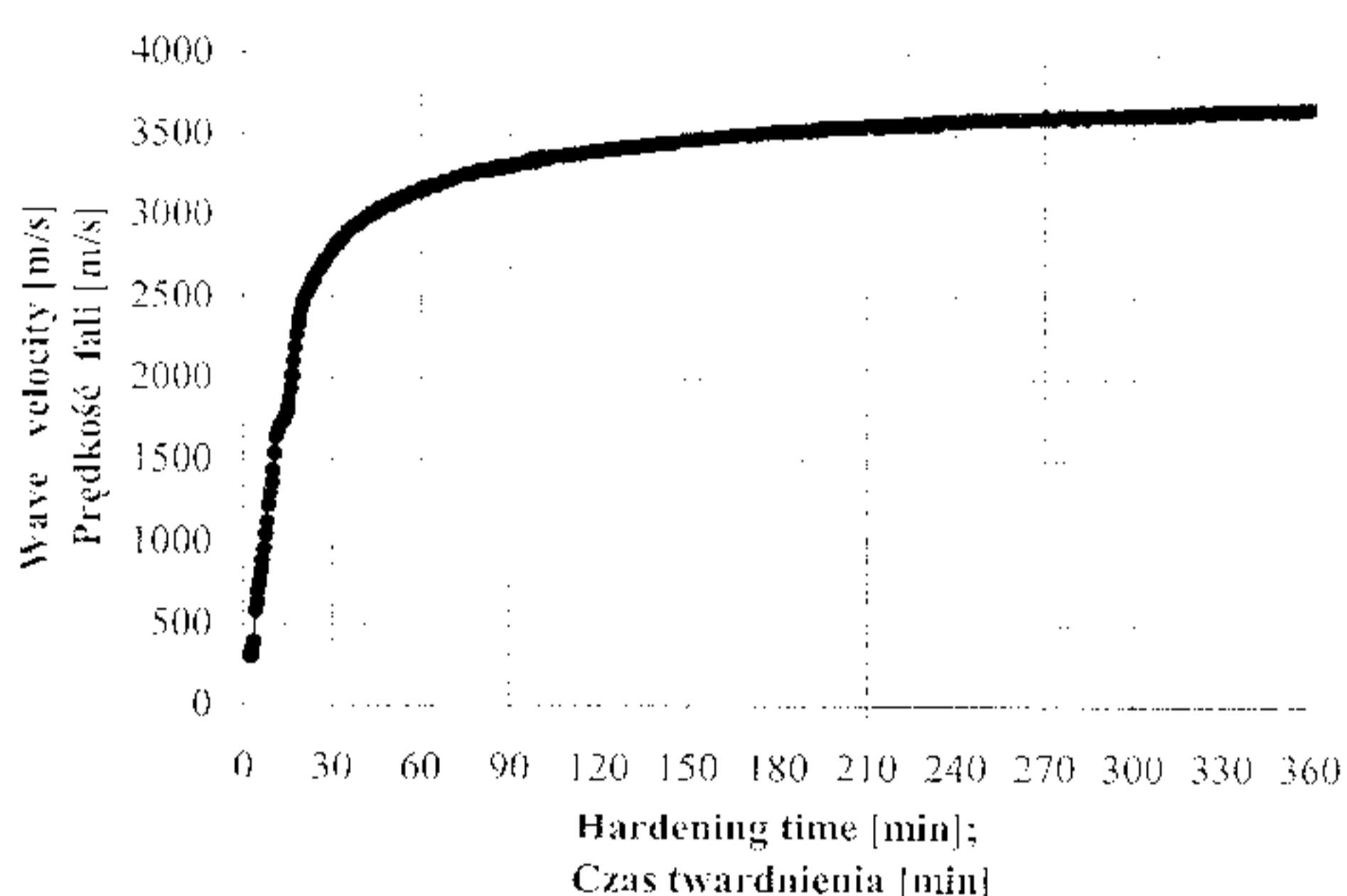
A few examples of the measurements have been given to better disclose a vast research potential that the proposed method offers, though without any attempt at an interpretation of the obtained results. The investigation covered fast-setting and rapid-hardening cements, represented in the market by a X5 masonry cement and a slow-hardening floor mortar, like ATLAS. An attempt has been made at proving that, basing on fully automatised ultrasonic measurements, one can trace the process of setting and hardening of a ceramic material and, using next the obtained results, determine the effect of various factors, such as for instance, composition of this material, temperature, and in the case of thin cement layers (or exposed surface layers in concrete structures) also air humidity, on changes in the process of setting and hardening. The results of these investigations are shown in Figures 3-11.

#### Examinations of CX5 masonry cement

The CX5 masonry cement is a mixture of various cements with mineral fillers and modifiers. Table 1 gives values of the compressive and bending strengths as stated by the producer according to the specification given in the Polish Standard PN-85/B-04500. The CX5 cement is characterised by a relatively high rate of strength

dużą szybkością wzrostu wytrzymałości. Wytrzymałość po 6 godzinach wiązania stanowi ponad 50% wytrzymałości po 24 godzinach. Na podstawie danych katalogowych nie można jednak ocenić szybkości wiązania w pierwszym okresie po zarobieniu.

Przeprowadzono badania ultradźwiękowe dla określenia szybkości wiązania cementu metodą inną niż podaną w normach. Na rysunku 3 pokazano zmiany prędkości propagacji fali podczas wiązania próbki zaczynu cementu CX5 w zamkniętej przestrzeni pomiarowej (wg schematu rys. 1a). Badania obejmują okres pierwszych 6 godzin wiązania. W temperaturze 20°C główne zmiany prędkości fali zachodzą w okresie pierwszych 30–40 minut procesu wiązania. W późniejszym okresie prędkość fali zwiększa się nadal jednak już zdecydowanie wolniej. W badanej próbce prędkość fali mierzona po 28 dniach osiągnęła wartość około 3850 m/s.



Rys. 3. Przebieg zmian prędkości fali podłużnej podczas wiązania zaczynu cementu CX 5. Badania metodą pokazaną na rysunku 1a. T = 20°C; stosunek w/c = 0,25

Fig. 3. Changes in longitudinal wave velocity during setting of CX5 cement paste. Examinations done by the method shown in Figure 1a. T = 20°C; ratio of w/c = 0.25

Rysunek 4 pokazuje zmiany modułu dynamicznego w okresie 6 godzin wyznaczone na podstawie pomiaru prędkości fali i gęstości pozornej zaczynu. Pochodna krzywej przyrostu modułu dynamicznego pozwala wyznaczać okresy, w których proces wiązania wody przebiega z maksymalną szybkością, a kiedy jego prędkość zaczyna asymptotycznie zbliżać się do zera. W zaczynie cementowym CX5 w okresie pomiędzy 15 i 20 minutą wiązania występuje krótkotrwałe zmniejszenie szybkości wiązania. Równoległy pomiar zmian temperatury próbki pokazuje, iż pierwsze zmniejszenie szybkości wiązania (po ~15 min) występuje w chwili, kiedy przyrost temperatury wiążącego zaczynu osiąga maksymalną wartość. Zmiany temperatury zaczynu związane są z procesem hydratacji cementu. Efekt spowolnienia przyrostów wartości modułu dynamicznego podczas wiązania stwierdzono również w pozostałych pomiarach szybkości twardnienia cementów (rysunki: 5, 6, 7, 8 i 9). Temperatura, która wywiera duży wpływ na szybkość reakcji chemicznych, wpływa również na szybkość wiązania i twardnienia kompozytów cementowych.

Tablica 1 / Table 1

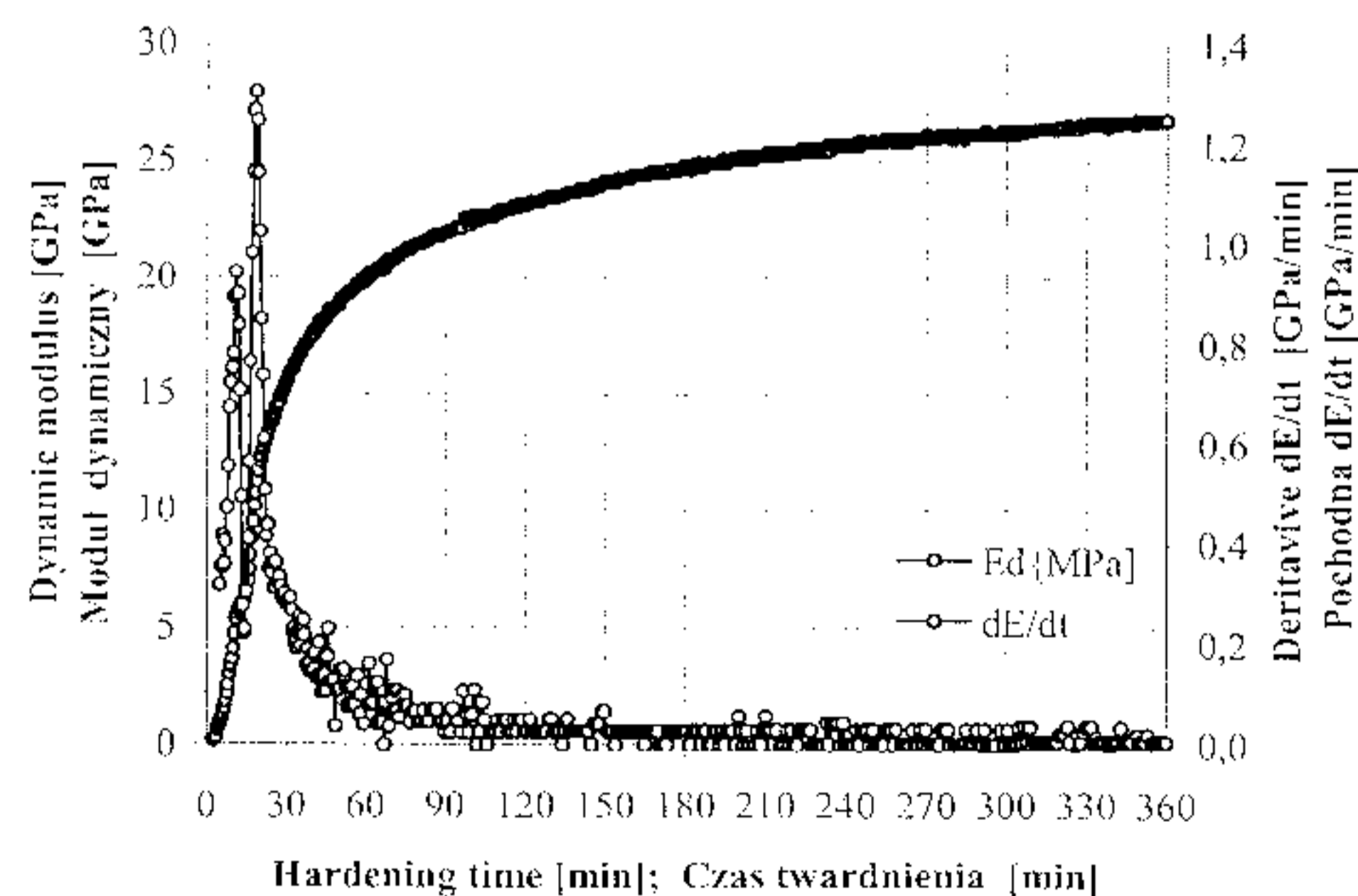
KATALOGOWE DANE TECHNICZNE (WYTRZYMAŁOŚĆ  $f_c$  I  $f_g$ ) CEMENTU CX5  
TECHNICAL SPECIFICATION FOR CX5 CEMENT STATED IN PRODUCER'S CATALOGUE (STRENGTH  $f_c$  AND  $f_g$ )

Wytrzymałość Strength	po 6 godzinach after 6 hours	po 24 godzinach after 24 hours	po 28 dniach after 28 days
$f_c$ [MPa]	>12,0	>22,0	>35,0
$f_g$ [MPa]	>2,50	>2,60	>7,00

gain. The strength after 6 hours of hardening makes over 50% of the strength after 24 hours. Yet, basing on the producer's data given in the catalogue, it is not possible to estimate the hardening rate during the first period of cement age after mixing with water.

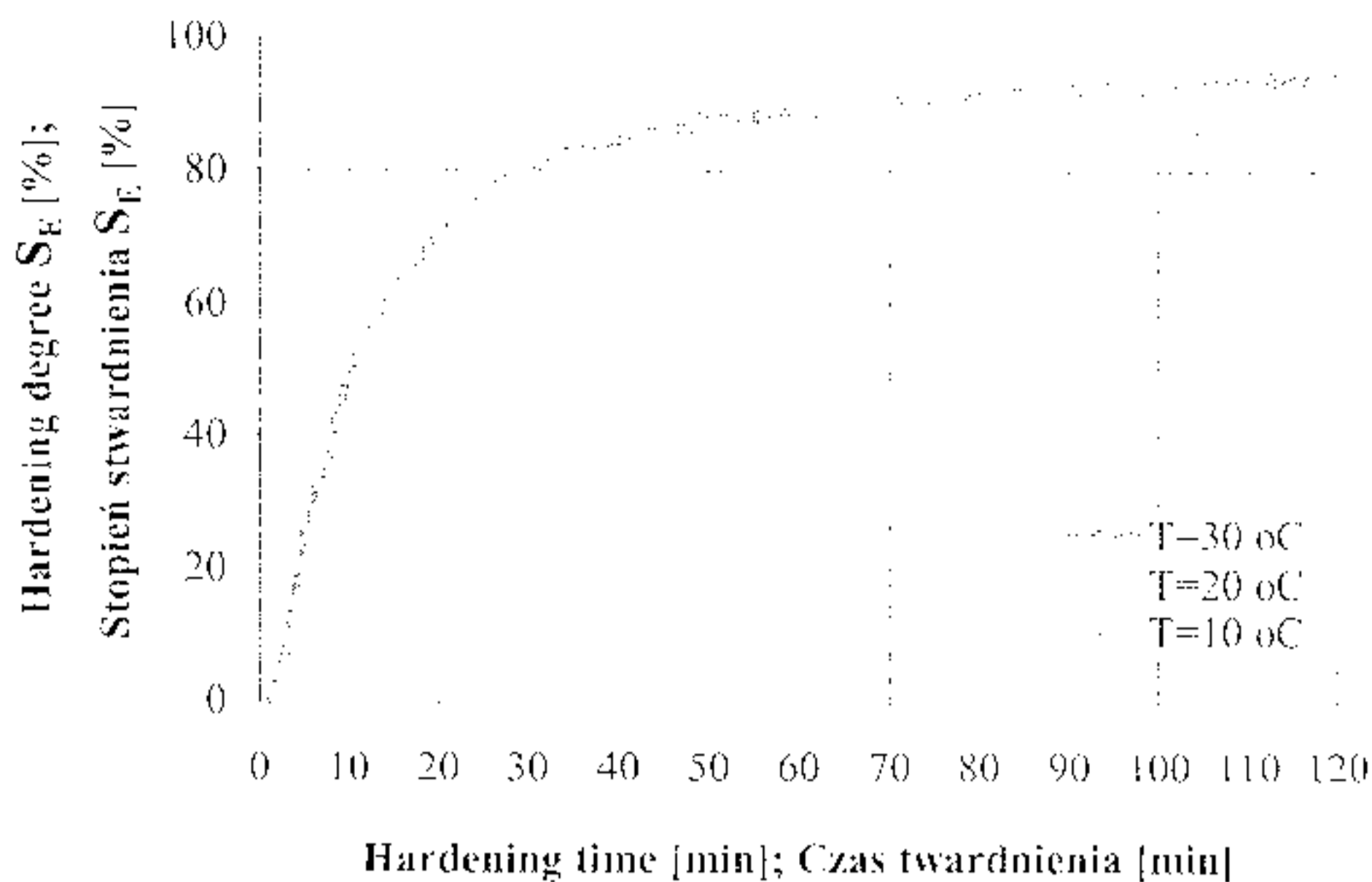
The rate of cement setting was examined by an ultrasonic method other than that stated in respective standards. Figure 3 shows changes in the rate of wave propagation during setting of the CX5 cement grout sample in an enclosed measuring space (according to a schematic representation shown in Fig. 1a). The examinations covered the period of the first 6 hours of hardening. At the temperature of 20°C, the main changes in the wave velocity take place during the first 30–40 minutes of the setting process. At later stages of the process, the wave velocity is still increasing but at a rate definitely much slower. In the examined sample, the wave velocity measured after 28 days reached the value of about 3850 m/s.

Figure 4 shows changes in the dynamic modulus during a 6-hour period, determined from the measured wave velocity and apparent density of the grout. A derivative of the curve of an increase in the dynamic modulus enables us to determine the periods when the process of hardening after adding water is proceeded at a maximum rate, and when this rate is asymptotically approaching zero. In the CX5 cement grout, a short-lasting drop in the setting rate between minute 15 and 20 of the setting process has been observed to take place. A parallel measurement of changes in the



Rys. 4. Przebiegi zmian modułu dynamicznego ( $E_d$ ) i jego pochodnej w trakcie wiązania i twardnienia zaczynu cementu CX 5. T = 20°C; stosunek w/c = 0,25

Fig. 4. Changes in dynamic modulus ( $E_d$ ) and its derivative during setting and hardening of CX 5 cement paste. T = 20°C; ratio of w/c = 0.25



Rys. 5. Wpływ temperatury na szybkość wiązania i twardnienia zaczynu cementu CX5 w okresie pierwszych 2 godzin. Badania metodą pokazaną na rysunku 1a; w/c = 0,25

Fig. 5. Effect of temperature on the setting and hardening rate of CX5 cement grout during the first 2 hours. Examinations performed with the method shown in Figure 1a; w/c = 0.25

Wpływ temperatury na proces wiązania zaczynu cementowego CX5 w okresie pierwszych 2 godzin pokazano na rysunku 5. W zakresie temperatury 10–30°C największe zróżnicowanie w stopniu zaawansowania procesu wiązania występuje w okresie pierwszych 20 do 30 minut. Przykładowo po 20 minutach wiązania w temperaturze 10°C wartość współczynnika SE osiąga wartość około 18%, a w temperaturze 30°C – ponad 70%.

Drugim obok temperatury czynnikiem decydującym o szybkości wiązania i twardnienia w pierwszym okresie po zarobieniu zaczynów i zapraw cementowych jest stosunek woda/cement (w/c). W przypadku cementu CX5 przeprowadzono badania jego wpływu przy w/c mniejszym od 0,33. Przy tej proporcji składników zaczyn ma postać plastycznej masy. Wyniki pomiarów szybkości pokazano na rysunku 6. Zwiększanie udziału wody w zaczynie spowalnia proces narastania sprężystości układu cement-woda, szczególnie w początkowej fazie wiązania (<60 minut). I tak na przykład: po upływie 30 minut zaczyn cementowy o stosunku w/c = 0,275 wykazuje stopień wiązania SE ≈ 40%, a zaczyn o stosunku w/c = 0,175 dwukrotnie większy (SE ≈ 80%). Opracowana metoda ultradźwiękowa pozwala określić zmiany szybkości wiązania wywołane zmianą proporcji składników zaczynu cementowego.

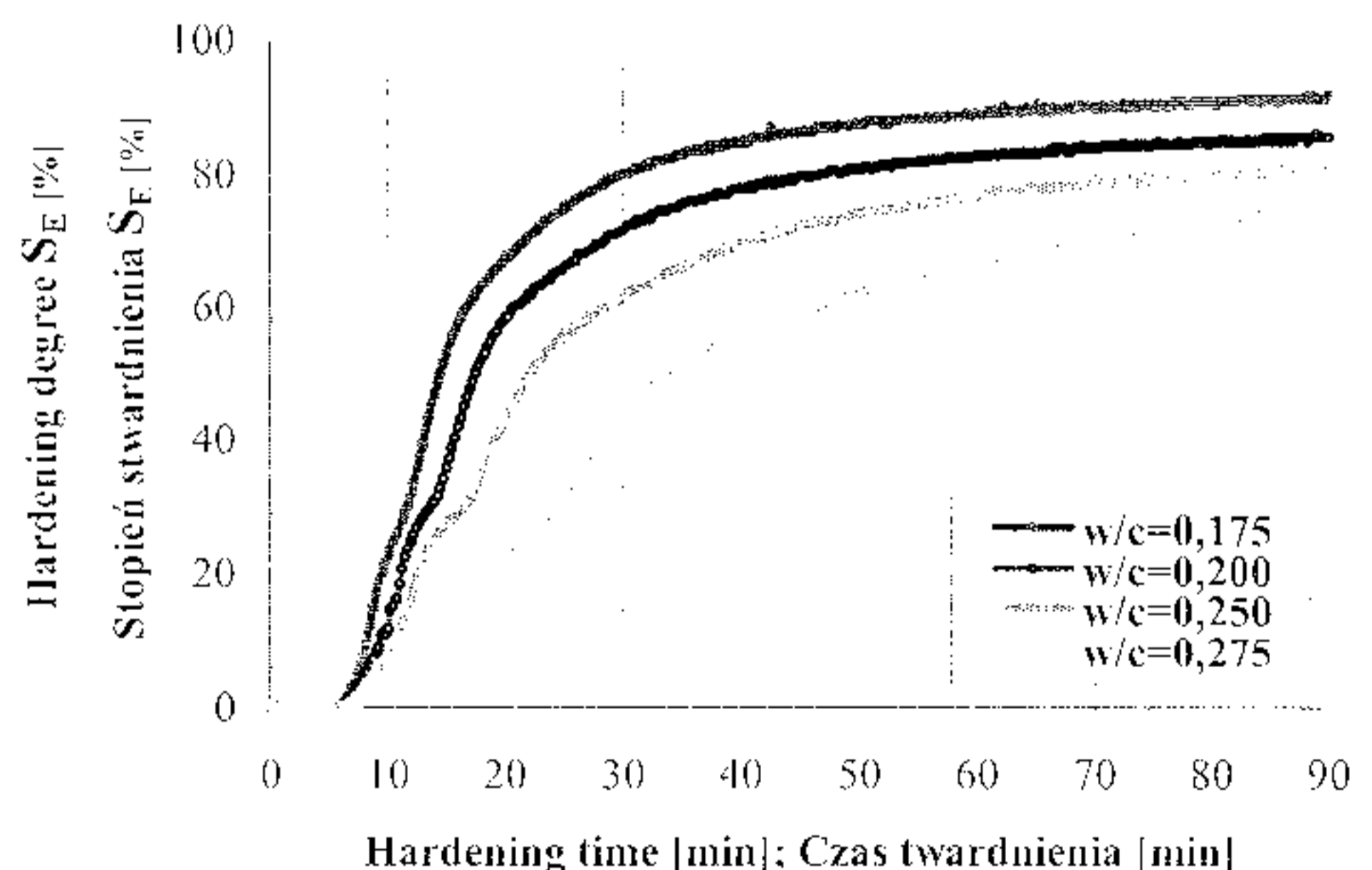
#### Twardnienie cementowej zaprawy podłogowej (ATLAS PLUS)

Jednym z tworzyw cementowych o zupełnie innej szybkości twardnienia jest stosowana w budownictwie zaprawa podłogowa. Wykonywanie prac budowlanych wymaga stosowania takiej zaprawy, aby początek wiązania występował po długim czasie. Potwierdzają to badania ultradźwiękowe szybkości twardnienia tej zaprawy pokazane na rysunku 7. Ciągły pomiar twardnienia prowadzono przez około 50 godzin. Dalsze twardnienie cementu w próbce przebiegało bardzo wolno, dlatego zrezygnowano z jego ciągłego śledzenia w komorze pomiarowej. Przy przetrzymywaniu zaprawy w zamkniętej przestrzeni (próbniku) nawet przy stosunkowo wysokiej temperaturze 30°C proces wiązania rozpoczyna się dopiero po około 600 min. Badania dotyczą zalecanego przez pro-

sample temperature shows that the first drop in the setting rate (after ~15 min) occurs at the moment when an increase in the temperature of the hardening paste has achieved its maximum value. The changes in grout temperature are due to the process of cement hydration. The effect of the slowed down increase in the value of the dynamic modulus during setting was also recorded in other measurements of the cement hardening rate (Figures 5, 6, 7, 8 and 9). The temperature, which exerts an important influence on the rate of chemical reactions, is also affecting the rate of setting and hardening of cement composites.

The effect of temperature on the setting process of the CX5 cement grout during the first 2 hours is shown in Figure 5. Within the temperature range of 10–30°C, the largest differences in the degree to which the setting process had been advanced were observed during the first 20 to 30 minutes. For example, after 20 minutes of the setting process at the temperature of 10°C, the value of the coefficient SE has reached about 18% of its final value, while at the temperature of 30°C – over 70%.

The second, besides temperature, factor determining the rate of setting and hardening during the first period of the cement paste and mortar age after mixing with water is a water/cement ratio. In the case of a CX5 cement, the effect of this factor was examined with the value of w/c smaller than 0,33. With this proportion of the constituents, the paste assumes the consistency of a plastic body. The results of the measurements of the setting rate are shown in Figure 6. The increasing water content in the paste slows down the process of the elasticity increase in a cement-water ratio, especially at the initial stage of the setting process (<60 minutes). For example, after 30 minutes, the cement paste of a w/c = 0.275 has the setting degree of SE ≈ 40%, while the paste of a w/c = 0.175 has the setting degree of twice that value (SE ≈ 80%). The developed ultrasonic method enables us to determine changes in the setting rate caused by changes in the ratio of the cement paste components.

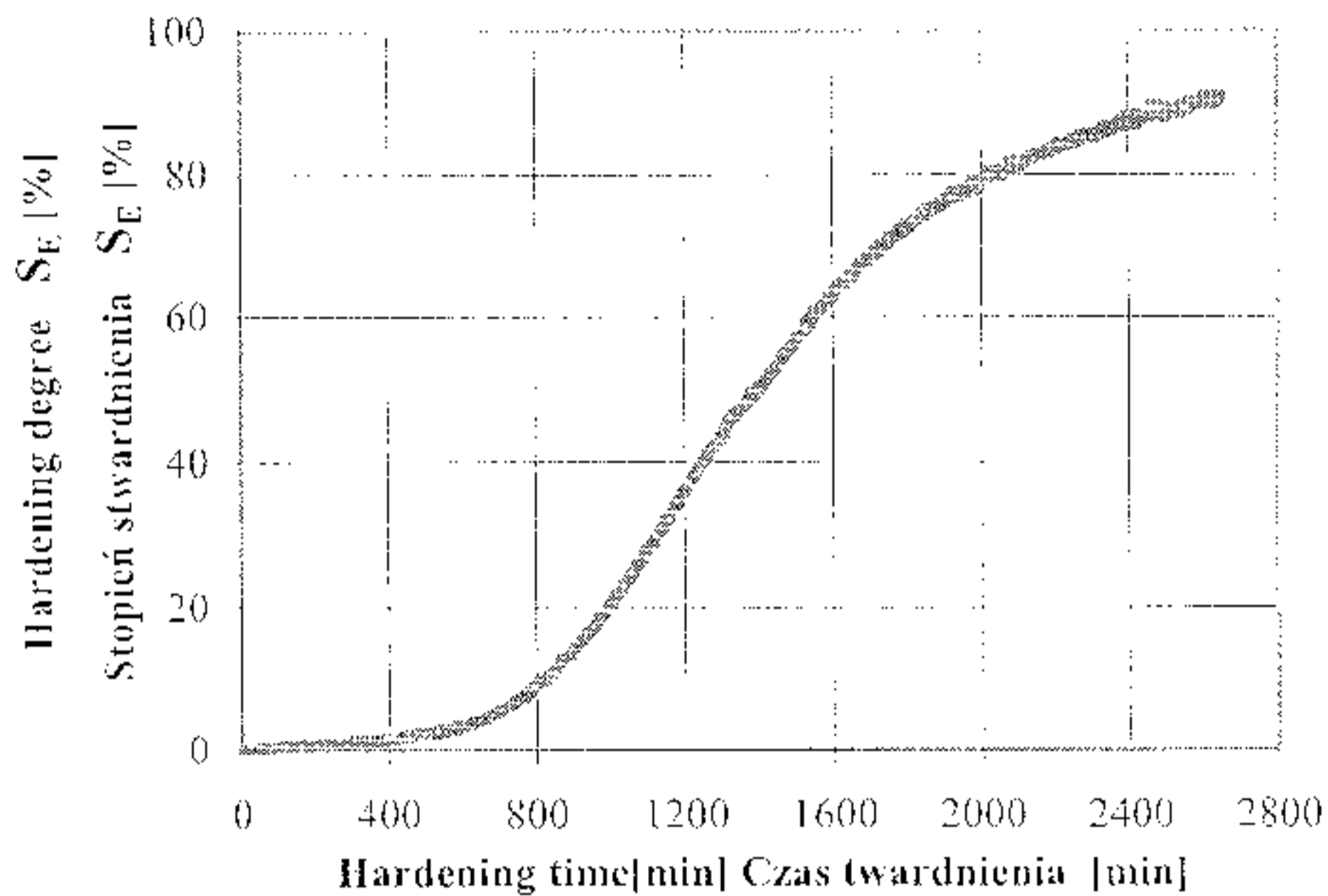


Rys. 6. Wpływ stosunku w/c na szybkość wiązania (SE) zaczynu cementu CX5; T = 20°C; Badania metodą jak na rysunku 1a

Fig. 6. Effect of w/c ratio on the hardening rate (SE) of CX5 cement paste; T = 20°C; Examinations performed with the method shown in Figure 1a



ducenta stosunku  $w/c = 0,25$ . Zaprawa nie uległa w pełni stwardnieniu jeszcze po około 50 godzinach przechowywania w temperaturze  $30^{\circ}\text{C}$ . Zgodnie z danymi producenta stwardnienie zaprawy (warstwa 2–5 mm pod płytkami) pozwalające na jej użytkową eksploatację osiąga się po upływie 3 dni. Twardnienia cienkich warstw przebiega jednak znacznie szybciej (rys. 10). Badania twardnienia w warunkach braku kontaktu zaprawy z otoczeniem (rys. 7) pozwalają określać nie tylko czas twardnienia grubszych warstw ale mogą być wykorzystane do określenia czasu zachowania jej właściwości roboczych (tzw. „czasu otwarcia”).



Rys. 7. Przebieg twardnienia zaprawy podłogowej ATLAS PLUS w warunkach przedstawionych na rysunku 1a;  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $w/c = 0,25$

Fig. 7. Hardening curve for ATLAS PLUS cement grout under conditions shown in Figure 1a;  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $w/c = 0.25$

#### Utwardzanie formierskich mas cementowych

W odlewnictwie stosowane są masy formierskie z różnymi spoiwami, między innymi również masy cementowe. Są one stosowane do wykonywania odlewów stalowych i żeliwnych o dużej masie. W odróżnieniu od klasycznych betonów, odlewnicze masy cementowe zawierają mało cementu (9–10%), a stosunek woda/cement utrzymywany jest na poziomie 0,6–0,9. Ilość wody wprowadzana do masy wynosi 6–9%. Taki skład masy cementowej jest spowodowany koniecznością ograniczenia ilości wody, która utrudnia uzyskiwanie odlewów bez porów gazowych, a także zachowanie umiarkowanej wytrzymałości masy. Zbyt duża wytrzymałość masy cementowej utrudnia kruszenie form po wystygnięciu odlewu i pogarsza tak zwaną „wybijalność”, czyli łatwość oddzielenia odlewu od masy formierskiej.

Znajomość szybkości utwardzania mas ze spoiwami stosowanymi w odlewnictwie jest potrzebna dla właściwego prowadzenia procesu przygotowania i wykonania form i odlewów. Na jej podstawie określa się czas wykonywania szeregu operacji a mianowicie: wyjmowanie modelu z formy, składanie form, ich zalewanie itp. Duże formy odlewnicze często wykonywane są w nieogrzewanych halach, w których temperatura waha się w roku w szerokich granicach. Dlatego ważna jest znajomość szybkości utwardzania w różnej temperaturze. Przykład szybkości utwardzania masy cementowej w różnych temperaturach pokazano na rysun-

#### Hardening of floor cement mortar (ATLAS PLUS)

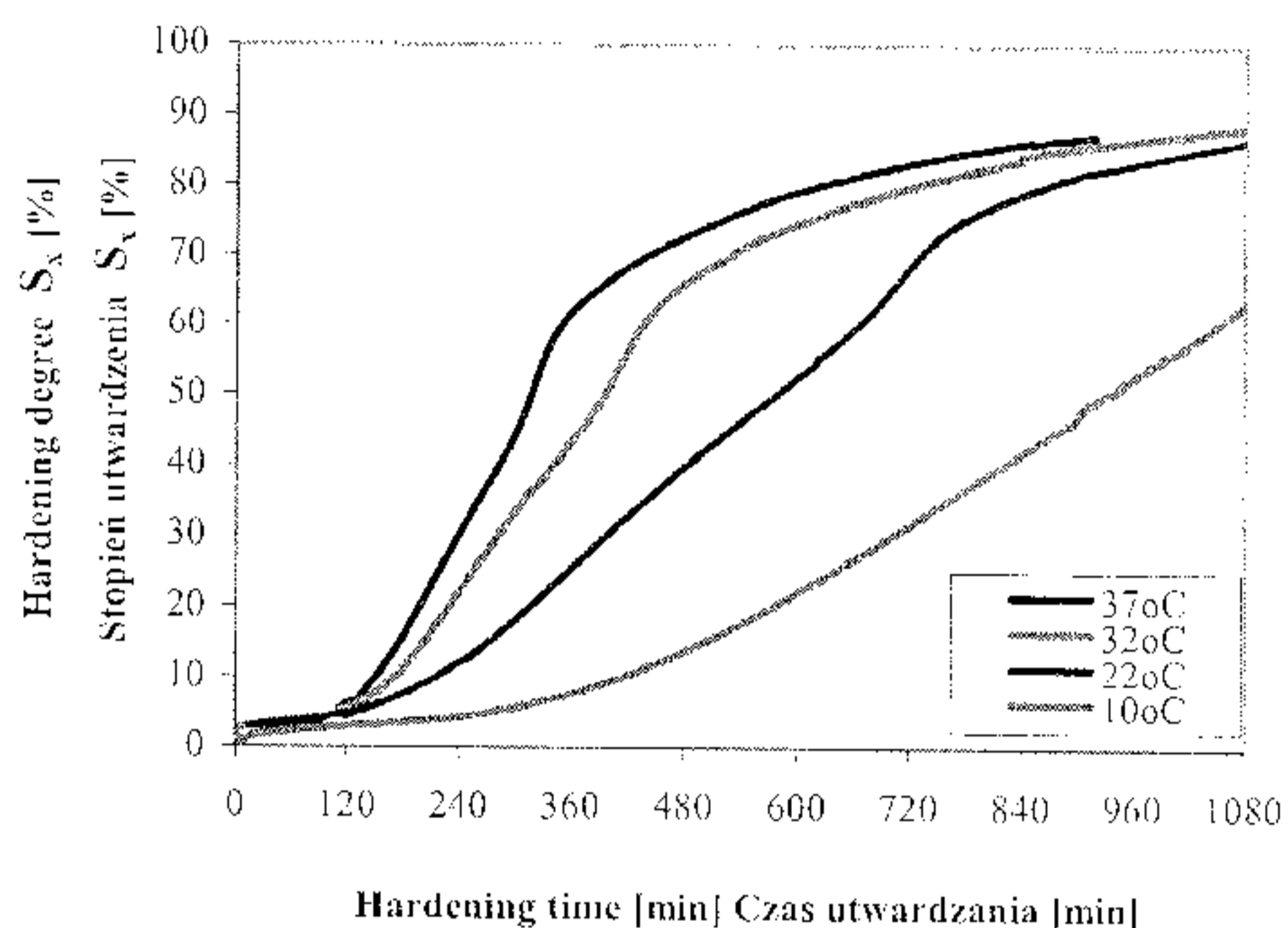
Floor mortar used in building industry is the cement material characterised by quite a different rate of hardening. Building works require the use of a mortar in which the setting process would start with a relatively long time delay. The setting time of this mortar was also confirmed by ultrasonic examinations, the results of which are shown in Figure 7. The hardening process was continuously measured for about 50 hours. Further hardening of the cement sample proceeded very slowly, and therefore continuous monitoring of this process in a measuring chamber was given up. In this grout, even if held in an enclosed area (in the probe) at a relatively high temperature of  $30^{\circ}\text{C}$ , the process of setting started not earlier than after some 600 minutes. The measurements were carried out for a  $w/c = 0.25$ , as recommended by the producer. The mortar was observed to be incompletely hardened still after about 50 hours of storing at a temperature of  $30^{\circ}\text{C}$ . According to the producer's specification, hardening of the mortar (a layer of 2-5mm thick under the tiles) to reach full working properties takes the time of 3 days, but hardening of thin layers proceeds much more rapidly (Fig. 10). Examinations of mortar hardening under the conditions when it has no contact with the environment (Fig. 7) enable us to determine not only the time necessary for this mortar to harden in thicker layers, but also the time during which the mortar preserves its working properties (the so-called "workability time").

#### Hardening of cement moulding mixtures

Foundry industry uses moulding mixtures with different types of binders, among others, also with cement binders. They are used in the production of heavy steel and iron castings. Contrary to the traditional concrete, foundry cement mixtures contain low amounts of cement (9–10%), and the water/cement ratio is kept at a level of 0.6–0.9. The addition of water introduced to the mixture is 6–9%. This composition of the cement mixture is dictated by the necessary reduction of water content, as its presence makes greater the risk of producing castings with gas pores; it also makes it difficult to keep the mixture strength at a moderate level. Too high strength of the cement mixture makes crushing of moulds after casting solidification and cooling very difficult, deteriorating also the so-called knocking out properties, that is, an easy separation of casting from the moulding mixture.

The information on the hardening rate of foundry mixtures with binders is very useful in correct running of the process of moulding mixture preparation, mould making, and production of castings. Basing on this information, the time available for performing various operations, such as lifting of pattern from mould, mould assembly, pouring, etc., can be calculated. Foundry moulds of large overall dimensions are frequently made in compartments without any heating system, and therefore of great temperature variations throughout the year. For this reason, it is also important to know the hardening rate at different temperatures. An example of the cement mixture hardening rate at various temperatures is shown in Figure 8. The mixture was prepared with Portland cement 32.5. To achieve good through-hardening during winter period, moulds

ku 8. Masa sporządzana była w oparciu o cement portlandzki 32,5. Dla osiągnięcia dobrego utwardzenia formy w okresie zimowym podgrzewane są gorącym powietrzem z palników gazowych lub dmuchaw elektrycznych. Uzyskana zależność pozwala przewidywać okres, po upływie którego stopień utwardzania osiąga wybraną wartość. Modele odlewnicze wyjmowane są z formy wtedy, gdy poziom utwardzenia  $S_x$  osiąga 35–45%. W zależności od temperatury otoczenia cementowa formierska masa osiąga ten stan po upływie około 5 do 15 godzin.



Rys. 8. Przebiegi twardnienia masy cementowej stosowanej do wytwarzania form odlewniczych przy produkcji żeliwnych płyt podwlewnicowych (masa odlewów ~12.000 kg)

Fig. 8. Hardening curve of cement mixture used in manufacturing of foundry moulds for casting of iron bottom plates (casting mass ~12.000 kg)

#### 4.2. Twardnienie cienkich warstw cementowych

Twardnienie warstw cementowych ma ważne znaczenia w wielu procesach technologicznych i produkcyjnych. Z uwagi na odsłonięcie powierzchni jest ułatwiony proces parowania wody i kontakt z reaktywnymi składnikami powietrza ( $CO_2$ ). To zmienia szybkość twardnienia w stosunku do głębszych warstw. Utrata części wody w cienkiej warstwie zaczyna zmniejszać wskaźnik w/c zaczynu; co, jak wykazano wcześniej (rys. 6), powoduje zwiększenie szybkości wiązania. Koncepcja ultradźwiękowych badań twardnienia warstw została pokazana na rysunku 1b. Aby zwiększyć dokładność w określaniu prędkości fali, pomiar powinien być wykonywany w taki sposób, aby fala ultradźwiękowa rozchodziła się wzdłuż możliwie długiego odcinka pomiarowego. Zaproponowane rozwiązanie stwarza takie warunki, że fala wprowadzana jest równoległe do twardniejącej warstwy. Dzięki takiemu rozwiązaniu powierzchnia twardniejącej warstwy nie jest przysłaniana głowicą pomiarową, co byłoby konieczne w przypadku pomiarów w kierunku prostopadłym do zewnętrznej powierzchni warstwy ceramicznej.

##### Twardnienie warstwy zaczynu z cementu CX5

Na rysunku 9 pokazane są wyniki badań twardnienia warstwy o grubości około 5 mm sporządzonej z zaczynu cementu CX5, przy zachowaniu wskaźnika w/c = 0,25. Twardnienie zaczynu tego szybkowiążącego cementu w cienkiej warstwie przebiega, podobnie

are preheated with hot air from the gas-fired burners or electric blowers. The obtained relationship enables anticipating the time after which the degree of hardening will achieve the required value. Foundry patterns are lifted from moulds when the hardening degree  $S_x$  is 35-45%. Depending on ambient temperature, the cement moulding mixture achieves this state after a lapse of 5 up to 15 hours.

#### 4.2. Hardening of thin cement layers

To know the hardening rate of thin cement layers is very important in numerous technological operations and production processes. Since the surface is exposed to the effect of a number of environmental factors, the process of water evaporation and the contact with reactive air components ( $CO_2$ ) are much easier. This changes the rate of hardening, compared with the deep-lying layers. The loss of water in the thin layer makes the grout w/c drop, as shown previously (Fig. 6), thus speeding up the setting process. The concept of ultrasonic examinations of the layer hardening was shown in Figure 1b. To improve the accuracy of the wave velocity determination, the measurement should be taken in such a way such that it makes the ultrasonic wave propagate on a very long measuring distance. The proposed solution creates such conditions that the wave is introduced parallel to the hardening layer. Due to this, the surface of the hardening layer is not shaded by the measuring head which would be necessary in the case of measurements done in the direction normal to the external surface of the ceramic layer.

##### Hardening of CX5 cement paste layer

Figure 9 shows the results of investigations of the hardening rate in a 5 mm thick layer made from a CX5 cement mortar with water/cement ratio w/c = 0.25. Hardening of this quick-setting cement grout when spread in a thin layer proceeds in the way similar to the hardening process observed in the sample of larger dimensions (Fig. 6). However, while in a large sample the process of hardening was not completed even after 120 minutes, in a thin layer of the CX5 grout the process of hardening was close to an end after a lapse of about 45 minutes and at the temperature of 30°C. The examinations carried out at various temperatures enable us to determine the time indispensable for obtaining the required degree of hardening under the preselected conditions.

##### Hardening of floor mortar layer (ATLAS PLUS)

Hardening of a thin layer of the floor cement mortar is proceeded in a mode quite different than hardening of a large sample without any contact with the environment. The rate of hardening is shown in Figure 10. At the temperature of 30°C, the process of hardening in an exposed layer starts after about 100 minutes and when the sample has no contact with the environment – after about 600 minutes (Fig. 7). Hardening of the thin (exposed) layer is nearly completed after the lapse of ~ 15–20 hours, and of the sample in enclosed area after ~50–60 hours.

The difference of hardening rates in the thin outer layer and in a sample of large bulk weight shows how different is the behaviour of the mortar used in building industry is.

jak w próbce o większych wymiarach (rys. 6). Jednakże w większej próbce twardnienie nie uległo zakończeniu po 120 minutach. Natomiast w przypadku cienkiej warstwy zaczynu CX5 po upływie około 45 minut w temperaturze 30°C proces twardnienia jest bliski zakończeniu. Badania w różnej temperaturze pozwalają określić czas niezbędny do uzyskania określonego stopnia zaawansowania procesu twardnienia w wybranych warunkach.

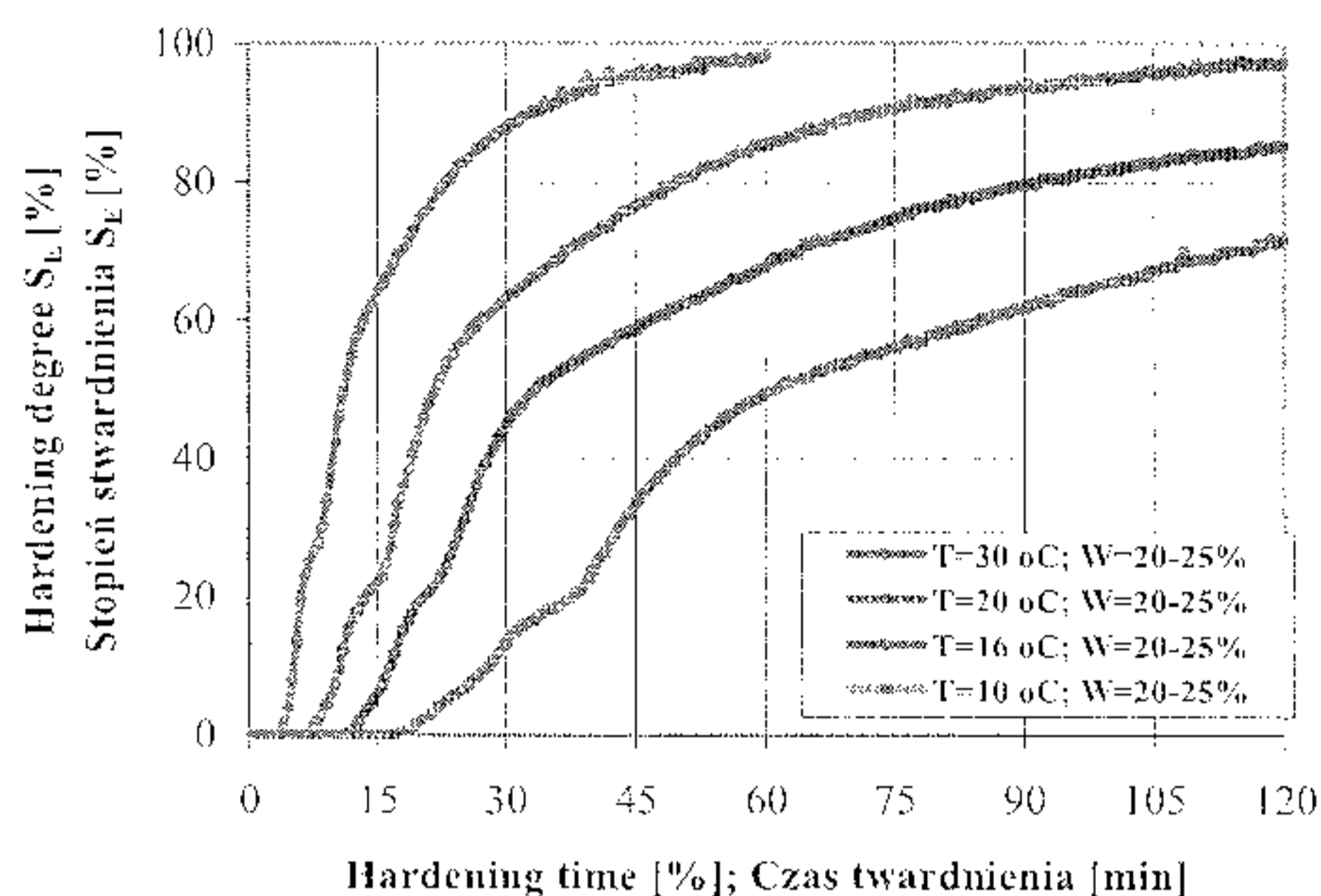
#### Twardnienie warstwy zaprawy podłogowej ATLAS PLUS

Twardnienie cienkiej warstwy zaprawy cementowej przebiega inaczej niż większej próbki nie mającej kontaktu z otoczeniem. Szybkość twardnienia pokazano na rysunku 10. W temperaturze 30°C proces twardnienia odkrytej warstwy rozpoczyna się po około 100 minutach, a przy braku kontaktu z otoczeniem po około 600 minut (rys.7). Twardnienie cienkiej (odkrytej) warstwy jest bliskie zakończeniu po upływie ~ 5–20 godzin, a próbki w zamkniętej przestrzeni po upływie dopiero ~ 50–60 godzin.

Różnica w szybkości twardnienia w cienkiej wierzchniej warstwie i w próbce o większej masie pokazuje skalę zróżnicowania, jaka występuje w warunkach stosowania zaprawy w budownictwie.

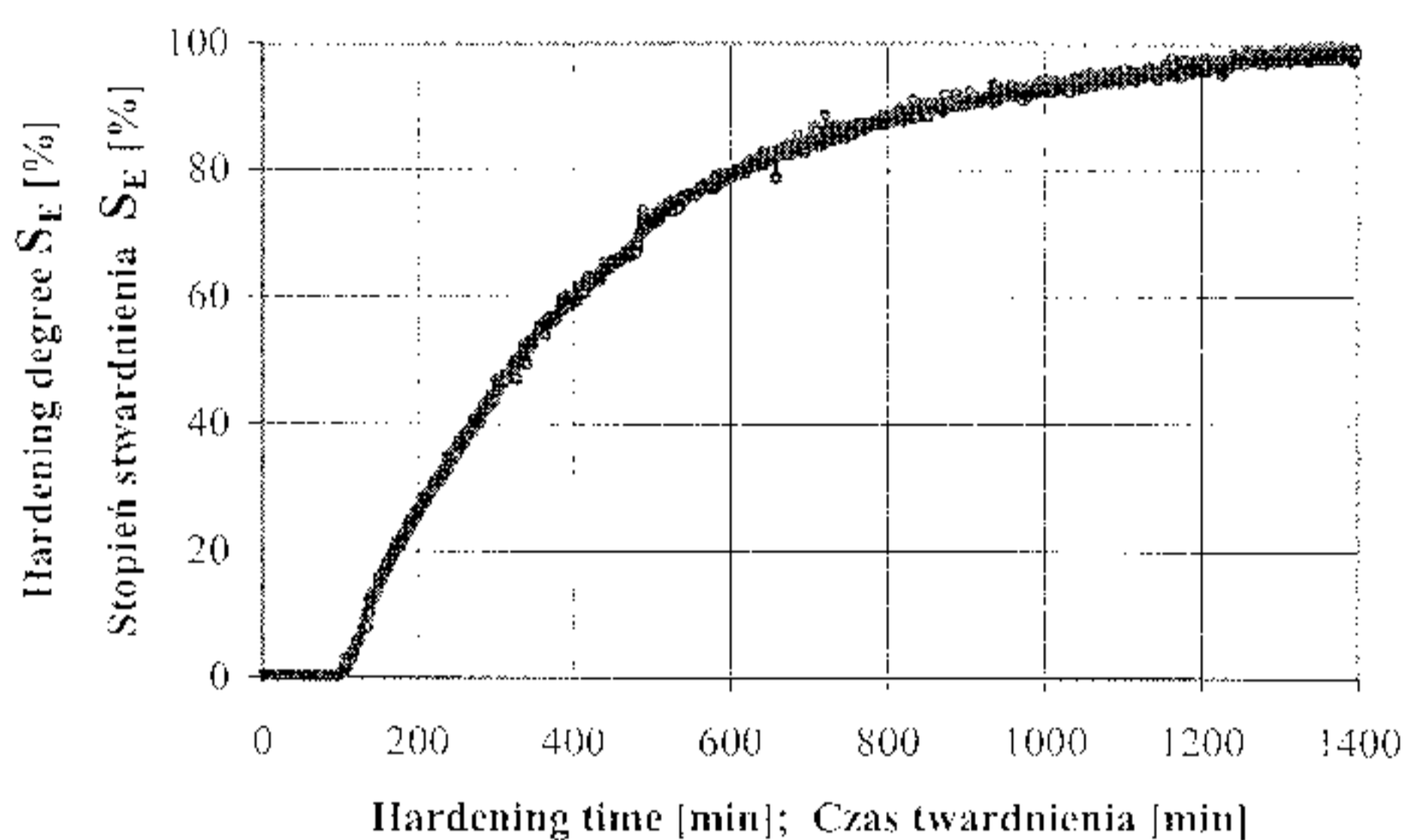
#### Twardnienie warstwy gipsowej GIPSAR UNI

Badania ultradźwiękowe szybkości twardnienia można stosować również w przypadku tworzyw gipsowych. Na rysunku 11 pokazano wyniki badań zaprawy gipsowej (masa szpachlowa) o nazwie firmowej Gipsar Uni. Badania prowadzono zachowując skład zaprawy zalecany przez producenta (woda/gips – 0,30–0,34). Warstwa o grubości około 4,0 mm ulega twardnieniu po upływie około 10 godzin. Przykładowo po 6 godzinach cienka warstwa masy gipsowej Gipsar osiąga poziom twardnienia 90%, a w próbce o większej masie (badanej według metody jak na rysunku 1b) po tym samym czasie zaledwie 20%.



Rys. 9. Szybkość twardnienia odsłoniętych warstw ( $g \approx 5,0$  mm) utworzonych z zaczynu cementowego CX5;  $T = 10\text{--}30^\circ\text{C}$ , wilgotność powietrza  $W = 20\text{--}25\%$

Fig. 9. Hardening rate in exposed layer ( $g \approx 5,0$  mm) of CX5 cement paste;  $T = 10\text{--}30^\circ\text{C}$ , air humidity  $W = 20\text{--}25\%$



Rys. 10. Szybkość twardnienia warstwy ( $g \approx 4,0$  mm) utworzonej z zaprawy podłogowej ATLAS PLUS,  $T = 30^\circ\text{C}$ , Wilgotność w komorze  $W = 75\%$

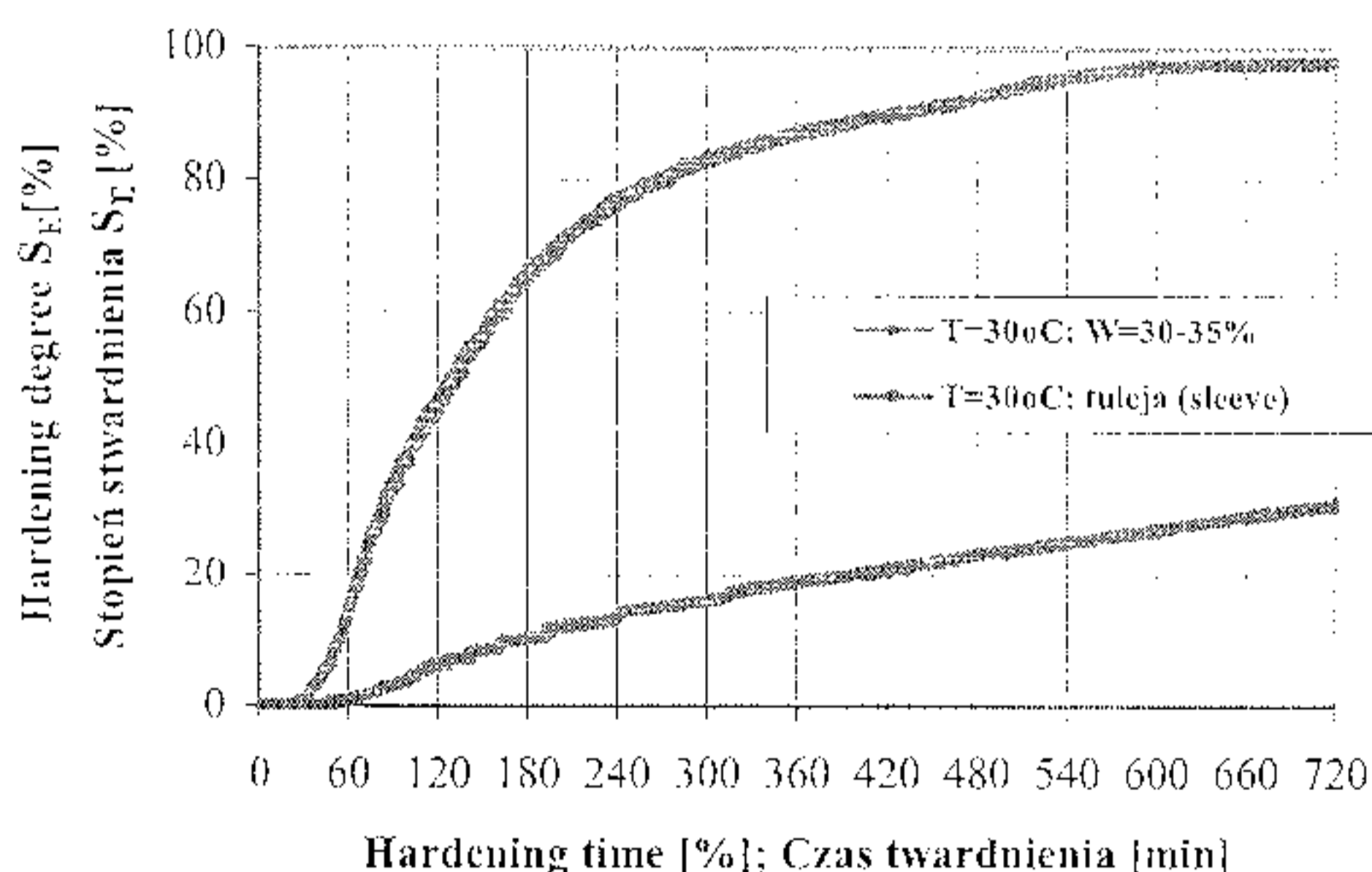
Fig. 10. Hardening rate in exposed layer ( $g \approx 4,0$  mm) of ATLAS PLUS floor grout;  $T = 30^\circ\text{C}$ ; humidity in chamber  $W = 75\%$

#### Hardening of plaster layer (GIPSAR UNI)

Ultrasonic examinations of the hardening rate are also suitable in the case of gypsum plaster-based materials. Figure 11 shows the results of examinations of plaster grout (lute) of the trade name Gipsar Uni. The examinations were conducted preserving the mortar composition as recommended by the producer (water/plaster ratio – 0.30–0.34). A layer of the thickness of about 4,0mm is hardened after the time of about 10 hours. For example, after 6 hours, a thin layer of the Gipsar plaster grout reaches 90% of its total hardening degree, while the sample of a greater bulk weight (examined according to the method shown in Figure 1b) can reach not more than 20% after the same time.

## 5. Summary

In the investigations of the hardening rate of cement materials, the ultrasonic technique is applied quite rarely. The ultrasonic examinations carried out so far were mainly based on the measure-



Rys. 11. Szybkość twardnienia zaprawy gipsowej GIPSAR UNI w odkrytej warstwie ( $g \approx 4,0$  mm) i w zamkniętej przestrzeni (tulei);  $T = 30^\circ\text{C}$ , wilgotność  $W = 30\text{--}35\%$

Fig. 11. Hardening rate in exposed layer ( $g \approx 4,0$  mm) of GIPSAR UNI plaster grout and in enclosed space (sleeve);  $T = 30^\circ\text{C}$ , humidity  $W = 30\text{--}35\%$

## 5. Podsumowanie

W badaniach szybkości twardnienia tworzyw cementowych rzadko wykorzystuje się technikę ultradźwiękową. W przeprowadzonych dotychczas badaniach ultradźwiękowych opierano się głównie na pomiarach współczynnika tłumienia fali (3), chociaż w najnowszych pracach uwzględnia się również pomiar prędkości (6). Pomiar tłumienia trudno jest zautomatyzować. Prędkość fali, wyznaczana na podstawie pomiaru czasu opóźnienia, może natomiast być rejestrowana przez komputer w sposób ciągły, co daje możliwość nieprzerwanego śledzenia procesów. Przy połączeniu miernika ultradźwiękowego z komputerem wyniki pomiarów mogą być na bieżąco pokazywane na ekranie monitora.

Twardnienie spoiw cementowych pociąga za sobą postępującą zmianę lepkości dynamicznej i modułu dynamicznego, co może być wyznaczane na drodze pomiarów prędkości podłużnej fali ultradźwiękowej. Zaprezentowane przykłady wykonanych pomiarów szybkości twardnienia kilku różnych tworzyw ze spoiwem cementowym potwierdzają przydatność tej nowej metody do badań szybkości procesów wiązania i twardnienia.

Ta metoda badań szybkości utwardzania mas formierskich opartych na spoiwach cementowych znajduje już szerokie zastosowanie, a uzyskiwane wyniki mają bezpośrednie zastosowanie w praktyce przemysłowej (12). Należy sądzić, że nowa metoda badań szybkości twardnienia znajdzie w krótkim czasie również zastosowanie w badaniach tworzyw cementowych posiadających duże znaczenie w różnych dziedzinach techniki użytkowej i przemysłowej, w tym przede wszystkim w budownictwie. Stosując zaproponowaną metodę badań można z dużą dokładnością opisać szybkość wiązania i twardnienia tworzyw opartych na spoiwach cementowych, a na tej podstawie ustalać warunki prac budowlanych, remontowych i montażowych. Żadna z innych metod badawczych nie stwarza możliwości tak dokładnego opisu szybkości wiązania i twardnienia tworzyw w różnych warunkach.

## Literatura/References

1. L. Brunarski, L. Runkiewicz, "Nieniszczące metody badań materiałów i konstrukcji budowlanych", Wyd. ITB, Warszawa 1973.
2. J. Małolepszy i inni, "Technologia betonu-metody badań", Kraków, Wydawnictwa AGH (1995), Skrypt No 1447.
3. M. G. Hernandez, i inni, "Porosity estimation of concrete by ultrasonic NDE" *Ultrasonics* (2000), No 38 s. 531-533.
4. L. Filipczyński, Z. Pawłowski, J. Wehr, "Ultradźwiękowe metody badań materiałów", WNT, Warszawa 1963.
5. R. Płowiec, "Ultradźwiękowe pomiary kinetyki procesu utwardzania żywicy epoksydowej"; *Polimery-tworzywa wielkocząsteczkowe*.
6. H. W. Reinhardt, Grosse C.U., "Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete"; *Construction and Building Materials* 18 (2004), 145-154.
7. J. Zych, "Sposób badania procesu utwardzania mas formierskich lub różeniowych ze spoiwem"; Zgłoszenie nr P-334-715 z dnia 29.07.1999.

ment of the wave damping coefficient (3), although recent works take also into account the wave velocity measurement (6). The measurement of damping capacity is difficult in automatization, contrary to the wave velocity measurement determined through transition time which can be continuously recorded by computer, thus enabling a continuous tracing of the process. Coupling of the ultrasonic meter with the computer enables current display of the results of measurements on a monitor screen to be carried out.

Hardening of cement binders results in the progressing change of absolute viscosity and dynamic elastic modulus which can be determined by measurement of the velocity of longitudinal ultrasonic waves. The examples of the taken measurements of the hardening rate of several different compositions with cement binder confirm the applicability of this new method in examinations of the rate of the setting and hardening processes.

The above described method of examination of the hardening rate of moulding mixtures based on cement binders has already been widely applied, and the obtained results have been used directly in industry (12). It is to be expected that the new method of measurement of the hardening rate will soon be applied in the examination of cement materials widely used in various branches of everyday life and in industrial technology, mainly in building engineering. Applying the proposed method of examinations, it is possible to describe the rate of setting and hardening of materials based on cement binders with high accuracy, and basing on this description, to establish the conditions of building, repair, and assembly works. None of the other methods of examination can create possibilities for such an accurate description of the setting and hardening rate of materials under varied conditions.

8. J. Zych, "Ultraschallmethode bei der Verfahrenkontrolle der Bindung chemisch gebundener Formsande" *Giesserei Rundschau*, vol. 47, (2000), No.1/2, s.10-14.
9. J. Zych, "Prüfen von kunstharz- und wasserglasgebundenen Formsanden mit der Ultraschallmethode" *Giesserei-Erfahrungsaustausch*; vol. 44, (2000), Nr 4, s.221-226.
10. J. Zych, "Research of kinetics of hardening of chemical bonding mould sand by ultrasonic method", *Acta Metallurgica Slovaca*, v. 7, (2001), No. 3, p.141-147.
11. J. Zych, "Novo metodo ultra-sonico de monitoracao do processo de cura", *Fundicao e Servicos, Brasil* (2003), No. 128, s. 146-156.
12. A. Śliwiński, "Ultradźwięki i ich zastosowanie", WNT, Warszawa 2001.
13. B. Mitra, D. J. Booth, "Remote cure monitoring of epoxy materials using optical Techniques", *Ultrasonics* t. 35 (1998), s. 569-572.