

Rozszerzona metoda konduktometryczna w badaniach procesu hydratacji cementu glinowego

Enhanced conductometric method in the studies of calcium aluminate cement hydration process

1. Wprowadzenie

Cement glinowy jest cementem specjalnym, stosowanym w szczególnych przypadkach, między innymi do produkcji betonów ogniotrwałych oraz w różnych mieszankach specjalnych. Nie jest stosowany w budownictwie ze względu na „zjawisko przemiany” to znaczy przejście hydratów heksagonalnych w trwałą termodynamicznie fazę regularną C_3AH_6 . Łączy się to z uwalnianiem wody i spadkiem wytrzymałości. Jest to cement szybkotwardniejący, w którym główną fazą jest glinian monowapniowy CA. Zawartość innych faz jest uzależniona od rodzaju cementu; odmiany o mniejszej zawartości tlenku glinu, na ogół od około 36% do 40%, zwane cementami zwykłymi, obok CA zawierają dwie fazy ferrytowe: szarą o składzie bliskim $C_{10}AF_4$ oraz białą. Biała faza [pleochroit] ma zmienny skład często określany jako $23CaO \cdot 13(Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 3FeO \cdot 4SiO_2$ [może także zawierać MgO , które jest zastępowane przez FeO]. Przy większej zawartości krzemionki występują β - C_2S oraz gehlenit. Cement biały jako składnik zasadniczy zawiera CA (najczęściej więcej od 60%) i w mniejszych ilościach CA_2 i αAl_2O_3 . W cementach glinowych występują przeważnie małe ilości $C_{12}A_7$, który nie jest składnikiem pożądanym gdyż przyspiesza ich wiązanie (1-3).

O właściwościach wszystkich cementów decyduje proces hydratacji, wskutek którego dochodzi do ukształtowania mikrostruktury zaczynu. W przypadku cementów glinowych zaznacza się duży wpływ temperatury na skład produktów hydratacji (1-4). Jak podaje Bensted (1) w temperaturze niższej od $15^\circ C$ powstaje CAH_{10} , w zakresie $15-25^\circ C$ tworzy się mieszanina C_2AH_8 i CAH_{10} , ze wzrostem udziału C_2AH_8 , przy zwiększaniu temperatury. W temperaturze przekraczającej $25^\circ C$, do co najmniej $40^\circ C$, C_2AH_8 jest głównym produktem hydratacji obok rosnącego udziału wodorotlenku glinu, początkowo w formie żelu, który z czasem przechodzi w gibbsyt. Powyżej $40^\circ C$, tworzy się hydrogranat C_3AH_6 , obok rosnącego udziału wodorotlenku glinu. Inne hydraty, na przykład C_4AH_{13} , mogą również powstawać, w bardzo małych ilościach i ich tworzenie ma mniejszy wpływ na proces wiązania i przyrost wczesnych wytrzymałości (2). Należy podkreślić, że w grupie

1. Introduction

Calcium aluminate cement (called earlier high alumina cement) is a special cement which is applied in specific cases, including the production of refractory concretes and various special mixtures. It is not used in construction due to “phenomenon of conversion” i.e. transition of hexagonal hydrates into thermodynamically stable cubic C_3AH_6 phase. This is associated with release of water and a decrease in strength. Calcium aluminate cement is a rapid hardening cement, in which the main phase is the monocalcium aluminate CA. The content of other phases depends on the type of cement; types with a lower alumina content, generally from about 36% to 40%, referred to as the dark grey/black cement, besides CA contain also two ferrite phases: grey with a composition close to $C_{10}AF_4$ and white. The white phase [pleochroit] has a variable composition often referred as $23CaO \cdot 13(Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 3FeO \cdot 4SiO_2^*$. With a higher silica content, βC_2S and gehlenite are occurring. White cement as the basic constituent has phase CA (usually more than 60%) and in lower quantities CA_2 and αAl_2O_3 . The calcium aluminate cements usually have a low content of $C_{12}A_7$, which is not a desirable component because it accelerates setting (1-3).

The hydration process, in which the formation of the microstructure of the paste occurs, determines the properties of all cements. In the case of calcium aluminate cements, there is a large influence of temperature on the hydrates formed (1-4). According to Bensted (1) at a temperature below $15^\circ C$ CAH_{10} is formed, in the range of $15-25^\circ C$, a mixture of C_2AH_8 and CAH_{10} are crystallizing with an increase in the quantity of C_2AH_8 with the rise of temperature. At temperature above $25^\circ C$ to at least $40^\circ C$, C_2AH_8 is the main hydration product besides the increasing share of aluminum hydroxide, initially in the form of a gel and then transformed to crystalline gibbsite with time. Above $40^\circ C$, hydrogarnet C_3AH_6 is formed alongside with an increasing amount of aluminum hydroxide. Another hydrates, for example C_4AH_{13} could also be formed in low quantities

*Can also contains MgO which is substituted by FeO

uwodnionych glinianów wapnia jedyną trwałą termodynamicznie fazą jest C_3AH_6 , a inne hydraty, tak zwane heksagonalne: CAH_{10} , C_2AH_8 , są metastabilne i ulegają z różną szybkością procesowi konwersji w fazę C_3AH_6 (1-5).

Badaniom hydratacji cementu glinowego poświęcono wiele prac, szczególnie w związku z problemem trwałości betonu, głównie w aspekcie zachodzącej przemiany fazowej (1, 2). Spośród wielu metod badawczych stosowano pomiar przewodnictwa elektrycznego (6, 7). W związku z tym, że w procesie hydratacji biorą udział jony, badanie zmian przewodnictwa elektrycznego jest znaną metodą, przy czym stosuje się zawiesiny (6, 8), zacierzy (7, 9, 10), zaprawy (11) a nawet betony (12).

W niniejszej pracy badano hydratację dwóch rodzajów cementu glinowego (ciemno-szarego i białego) w ciągu 24 godzin od zmieszania cementu z wodą, prowadząc ciągłe pomiary konduktometryczne i kalorymetryczne. W badaniach tych określano wpływ temperatury oraz stosunku w/c na przebieg procesu hydratacji. Oznaczono ponadto skład zacierzy metodą analizy termicznej. W metodzie konduktometrycznej wykorzystano specjalnie do tego celu skonstruowane naczynko pomiarowe, umożliwiające jednoczesny pomiar przewodnictwa elektrycznego i temperatury zacierzy. Tak poprowadzone pomiary konduktometryczne mogą przyczynić się do lepszego poznania wczesnej hydratacji cementów glinowych.

2. Materiały i metody

W badaniach stosowano dwa cementy produkowane przez Górka Cement Sp. z o.o., cement glinowy o nazwie handlowej Górkal 40 (określany dalej jako C 40) i cement wysokoglinowy Górkal 70 (C 70). Porównanie składu chemicznego i fazowego cementów na podstawie danych producenta podano w tablicy 1.

2.1. Metody

Do pomiarów konduktometrycznych stosowano aparaturę, której schemat ideowy pokazano na rysunku 1. W zestawie tym wyko-

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY CEMENTÓW^{a)}

Skład chemiczny Chemical composition		Górkal 40 (C40)	Górkal 70 (C70)
Al_2O_3	%	min. 40	69 – 71
CaO	%	min. 36	28 – 30
SiO_2	%	2 – 4	mniej niż/less than 0.5%
Fe_2O_3	%	14	mniej niż/less than 0.3%
Minerały/Phases ^{b)}		Faza podstawowa: Basic phase: CA Fazy towarzyszące: Accompanying phases: C_4AF , $C_{12}A_7$, C_2AS	Faza podstawowa: Basic phases: CA and CA_2 , Fazy towarzyszące: Accompanying phases: $C_{12}A_7$, $\alpha-Al_2O_3$

^{a)} www.gorka.com.pl

^{b)} zgodnie z symbolami stosowanymi w chemii cementu: C-CaO, A- Al_2O_3 , S- SiO_2 , F- Fe_2O_3

^{b)} according to the abbreviations used in cement chemistry: C-CaO, A- Al_2O_3 , S- SiO_2 , F- Fe_2O_3

and its crystallization has no influence on setting and early strength development. It should be emphasized that in the group of calcium aluminate hydrates the only thermodynamically stable phase is the C_3AH_6 and other hydrates, so-called hexagonal namely CAH_{10} and C_2AH_8 , are metastable and undergo the conversion process to the C_3AH_6 with different rate (1-5).

A great deal of works has been devoted to studies of calcium aluminate cement hydration, especially in connection with the problem of durability of concrete, mainly in connection with conversion (1, 2). Among various test methods, the electrical conductivity measurement was also applied (6, 7). In view of the fact that the ions concentration play the main role in the hydration process, the electrical conductivity measurement is a frequently used method in the investigation of cement suspension (6, 8), pastes (7, 9, 10), mortars (11) and even concretes (12).

In this work the hydration of two kinds of calcium aluminate cement (dark grey/black and white) within 24 hours from the mixing of cement with water were studied by the continuous conductometric and calorimetric measurements, which enabled to define the influence of the temperature and w/c ratio on the hydration process. Moreover, the composition of the pastes was determined by thermal analysis. For the purpose of the conductometric method a specific cell was designed allowing simultaneous measurement of the electrical conductivity and temperature of cement paste. These way of conductivity measurements could contribute to give further information on the early hydration of calcium aluminate cements.

2. Materials and methods

In the studies two types of cement produced by Górka Cement Sp. z o.o., i.e. calcium aluminate cement of trade name GÓRKAL 40 (referred as C 40) and high alumina cement GÓRKAL 70 (C 70) were used. A comparison of the chemical and phase composition of the cements based on the producer data are reported in Table 1.

rzystano cylindryczne naczynko konduktometryczne, wyposażone w dwie elektrody, zewnętrzną i wewnętrzną, umieszczone w obudowie stanowiącej izolację. Wewnętrzną elektrodą jest standardowy czujnik temperatury Pt-1000B, umożliwiający jej pomiar, dokładnie w środku próbki badanego zaczynu. Rejestrację wyników pomiarów przewodnictwa elektrycznego i temperatury w funkcji czasu prowadzono za pomocą konduktometru CPC-505 firmy Elmetron Sp. J.

Odważoną ilość cementu intensywnie mieszano z wodą przez 1 minutę, a następnie zaczyn wprowadzano do naczynka pomiarowego, z zachowaniem stałej objętości próbki (około 55cm³). Wyniki pomiarów, w odstępach wynoszących 1,5 minuty, w sposób ciągły były gromadzone w pamięci konduktometru począwszy od 2 minuty do 1440 minuty, od zmieszania cementu z wodą. Proces hydratacji prowadzono w różnych temperaturach. Powtarzalność danych pomiarowych sprawdzano przez dwukrotne wykonanie każdego pomiaru. Zastosowanie tego samego naczynka konduktometrycznego i tych samych warunków pomiarowych umożliwiły porównywanie uzyskanych tą metodą wyników. Otrzymane wyniki przedstawiano w postaci krzywych jednoczesnej zmiany przewodnictwa i temperatury zaczynu w funkcji czasu.

Pomiary kalorymetryczne wykonano za pomocą różnicowego kalorymetru izotermicznego ToniCAL III. Pomiary obejmowały hydratację trwającą 24 godziny, w temperaturze 10°C, przy czym próbki zaczynu cementowego miały masę 100 g i dwa stosunki w/c wynoszące 0,35 i 0,5. Krzywe kalorymetryczne obejmowały ilość wydzielonego ciepła (Q [J/g]) i szybkość wydzielania ciepła (dQ/dt [J/gh]).

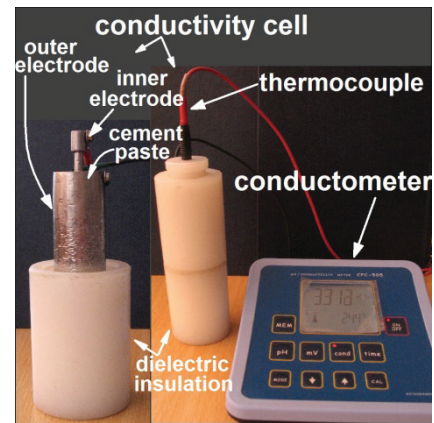
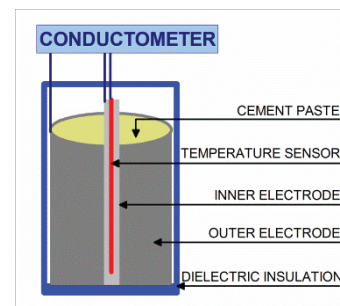
Do badań TG/DTG stosowano Termoanalyzer SDT (TA Instruments), a pomiary wykonano w atmosferze azotu na próbkach o masie około 9-13 mg, w zakresie temperaturowym do 1000°C przy stałej szybkości wzrostu temperatury wynoszącej 10°C/min.

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Pomiary konduktometryczne

Na rysunku 2 przedstawiono przykładową zależność przewodnictwa elektrycznego i temperatury zaczynu w funkcji czasu hydratacji białego cementu glinowego przebiegającej w temperaturze 25°C, przy w/c=0,5.

Analiza otrzymanych wyników pokazuje, że na krzywych zależności przewodnictwa elektrycznego i temperatury od czasu można, analogicznie do pomiarów kalorymetrycznych (3), wyróżnić pięć okresów hydratacji. Bezpośrednio po dodaniu wody do cementu zachodzą procesy zwilżania i rozpuszczania ziaren cementu. W miarę postępu reakcji cementu z wodą do roztworu przechodzą w znacznych ilościach jony: Ca²⁺, Al(OH)₄⁻ i OH⁻ (4, 6, 13), co powoduje wzrost przewodnictwa elektrycznego. Ponieważ pierwszy wynik przewodnictwa rejestruje się po 2 minutach po zmieszaniu cementu z wodą, nie obserwuje się więc wcześniejszego wpływu reakcji na przewodnictwo i ten wynik ma dużą wartość. W okresie



Rys. 1. Aparatura do jednoczesnego badania zmian przewodnictwa i temperatury w trakcie wiązania i twardnienia zaczynu cementowego

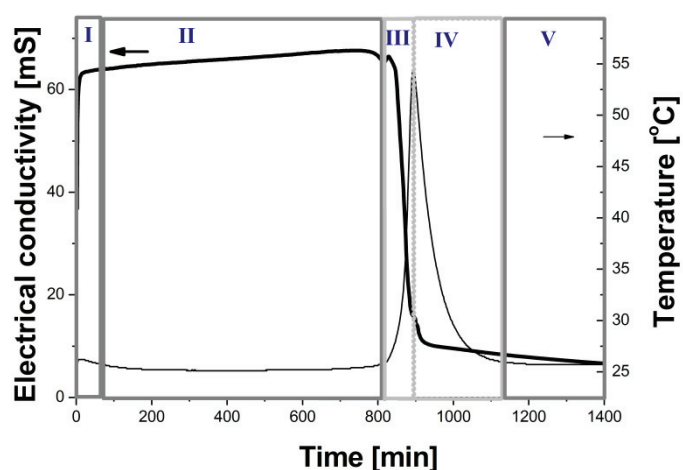
Fig. 1. The setup for simultaneous measurement of electrical conductivity and temperature during hydration of cement

2.1. Methods

In the conductivity measurement the apparatus, shown schematically in Fig. 1, was applied. In this setup the cylindrical conductivity cell equipped with two electrodes, outer and inner, arranged in a dielectric insulation form, was used. The inner electrode is the standard temperature sensor Pt-1000B, enabling to measure the temperature exactly in the middle of the paste sample. The measurement values of electrical conductivity and temperature as a function of time were collected by connected conductivity-meter type CPC-505, manufactured by Elmetron Sp. J.

A weighed amount of cement was vigorously stirred with water for 1 minute and then the paste was put in a measuring cell maintaining a constant volume of the sample (about 55cm³). The measured values, at intervals of 1.5 minutes, were continuously recorded by the conductivity-meter from 2 minutes to 1440 minutes after mixing the cement with water. The hydration process was carried out at different temperatures. Repeatability of the measurements was checked by repeating the experiments. Usage the same cell in the presented coupled measurement allowed to compare the results. The results were presented as curves of simultaneous changes of conductivity and temperature of paste over time.

For the calorimetric measurements the differential isothermal calorimeter ToniCAL III was used. They included the hydration process lasting 24 hours at temperature of 10°C with the 100g of cement paste and two w/c ratios of 0.35 and 0.5. Calorimetric curves are



Rys. 2. Zależność przewodnictwa elektrycznego i temperatury zaczynu w funkcji czasu w procesie hydratacji cementu glinowego C70 prowadzonego w temperaturze otoczenia równej 25°C, przy w/c 0,5

Fig. 2. The dependence of the electrical conductivity and temperature of the cement paste as a function of hydration time of calcium aluminate cement C70 at surrounding temperature of 25°C and w/c 0.5

I, w którym w dalszym ciągu postępuje proces rozpuszczania faz cementowych, następuje dalszy, nieznaczny wzrost przewodnictwa z równoczesnym niewielkim wzrostem temperatury. W okresie II, nazywanym okresem indukcji, brak efektów termicznych oraz przewodnictwo utrzymuje się na stałym i wysokim poziomie. W wyniku dalszych procesów rozpuszczania stężenie jonów i przewodnictwo osiągają największą wartość. W okresie III następuje gwałtowny wzrost temperatury połączony z nagłym spadkiem przewodnictwa i efektem samonagrzewania się materiału. W okresie czwartym następuje spadek temperatury do wartości bliskiej do otoczenia, a przewodnictwo maleje w niewielkim stopniu. W okresie V utrzymuje się praktycznie stała temperatura, odpowiadająca temperaturze prowadzenia procesu, i mała wartość przewodnictwa w porównaniu do przewodnictwa w okresach I i II.

3.1.1. Wpływ temperatury

Krzywe zależności przewodnictwa elektrycznego i temperatury zaczynu od czasu zarejestrowane w trakcie hydratacji zaczynów z cementów C 70 i C 40 zachodzącej w różnych temperaturach przedstawiono odpowiednio na rysunkach 3 i 4. Temperatura, w której przebiega proces hydratacji, ma znaczny wpływ na zmierzone przewodnictwo i temperaturę zaczynu. Pomimo, że wszystkie pięć okresów procesu hydratacji opisanych powyżej, można wyróżnić w każdym z badanych przypadków, to zmiany przebiegu krzywych, szczególnie zależności przewodnictwa od czasu, są widoczne. Wzrost temperatury powoduje wzrost przewodnictwa elektrycznego. Jest to w pełni uzasadnione bowiem zmiana temperatury ma znaczny wpływ zarówno na szybkość rozpuszczania faz cementowych, jak i na proces zarodkowania, poprzedzający powstawanie hydratów. W niższej temperaturze mniejsze przewodnictwo elektryczne (rysunki 3 i 4) wynika z wolniejszej reakcji z wodą faz cementowych, co powoduje wolniejszy wzrost stężenia jonów w roztworze. Ponadto w niższej temperaturze ruchliwość

prezentującej ciepło ewoluujące (Q [J/g]), oraz szybkość ewolucji ciepła (dQ/dt [J/gh]).

TG/DTG były mierzone przez SDT Thermal Analyzer (TA Instruments), a pomiary były wykonane w atmosferze azotu dla próbek o masie ok. 9-13 mg dla zakresu temperatury do 1000°C, z stałą prędkością wzrostu temperatury 10°C/min.

3. Results and discussion

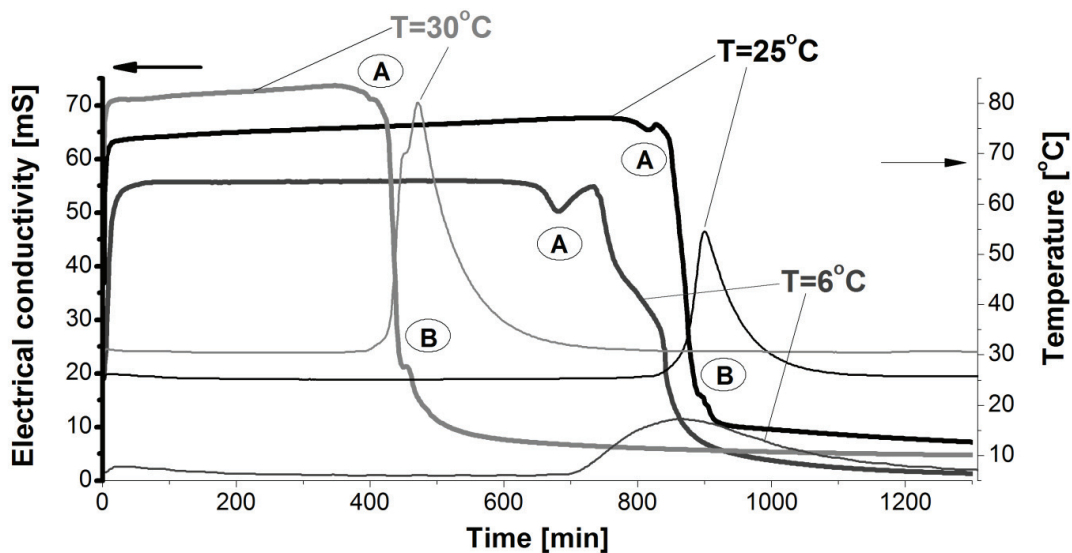
3.1. Conductometric measurements

Przykładem zależności przewodnictwa i temperatury zaczynu od czasu, zmierzonych podczas hydratacji białego cementu C70 w temperaturze otoczenia 25°C i w/c = 0,5, jest przedstawione na rysunku 2.

Analiza wyników pokazuje, że na krzywych przewodnictwa i temperatury w czasie hydratacji można wyróżnić pięć okresów, podobnie jak w danych kalometrycznych (3). Tuż po dodaniu wody do cementu następuje zwilżenie ziaren cementu i ich rozpuszczenie. W miarę postępu rozpuszczenia do roztworu uwalniane są znaczne ilości jonów Ca^{2+} , $Al(OH)_4^-$ i OH^- , co powoduje wzrost przewodnictwa. Ponieważ pierwsze wartości przewodnictwa zostały zmierzone 2 minuty po wymieszaniu cementu z wodą, dlatego nie zostały uwzględnione niektóre początkowe efekty rozpuszczenia. W okresie I, w którym rozpoczyna się proces rozpuszczania faz cementowych, następuje postępujący wzrost przewodnictwa przy niewielkim wzroście temperatury. W okresie II, zwanym okresem indukcji, nie występują efekty termiczne i przewodnictwo utrzymuje się na wysokim i stałym poziomie. W wyniku dalszego rozpuszczania zwiększa się stężenie jonów i przewodnictwo osiąga swoją maksymalną wartość. W okresie III następuje gwałtowny wzrost temperatury, który jest związany z nagłym spadkiem przewodnictwa i efektem samonagrzewania się materiału. W okresie IV następuje spadek temperatury do wartości bliskiej do otoczenia, a przewodnictwo maleje w niewielkim stopniu. W okresie V utrzymuje się praktycznie stała temperatura, odpowiadająca temperaturze prowadzenia procesu, i mała wartość przewodnictwa w porównaniu do okresów I i II.

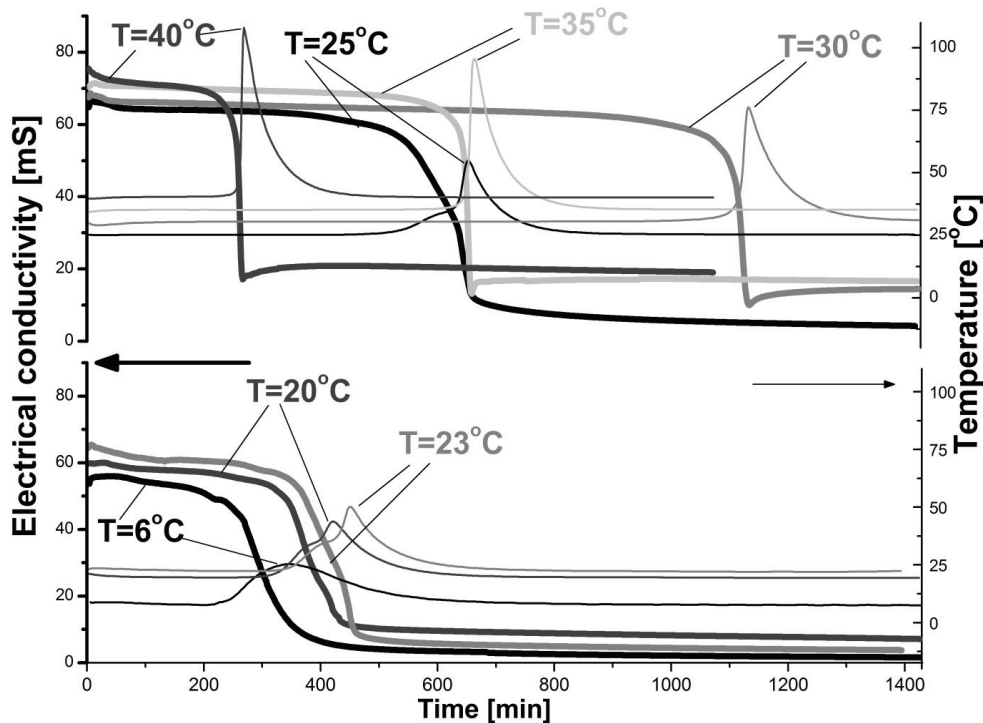
3.1.1. Effect of temperature

Krzywe zależności przewodnictwa i temperatury zaczynu od czasu, zarejestrowane w trakcie hydratacji zaczynów z cementów C 70 i C 40 w różnych temperaturach przedstawiono odpowiednio na rysunkach 3 i 4. Temperatura, w której przebiega proces hydratacji, ma znaczny wpływ na zmierzone przewodnictwo i temperaturę zaczynu. Pomimo, że wszystkie pięć okresów procesu hydratacji opisanych powyżej, można wyróżnić w każdym z badanych przypadków, to zmiany przebiegu krzywych, szczególnie zależności przewodnictwa od czasu, są widoczne. Wzrost temperatury powoduje wzrost przewodnictwa elektrycznego. Jest to w pełni uzasadnione bowiem zmiana temperatury ma znaczny wpływ zarówno na szybkość rozpuszczania faz cementowych, jak i na proces zarodkowania, poprzedzający powstawanie hydratów. W niższej temperaturze mniejsze przewodnictwo elektryczne (rysunki 3 i 4) wynika z wolniejszej reakcji z wodą faz cementowych, co powoduje wolniejszy wzrost stężenia jonów w roztworze. Ponadto w niższej temperaturze ruchliwość



Rys. 3. Zależność przewodnictwa elektrycznego i temperatury zaczynu w funkcji czasu w procesie hydratacji zaczynu z cementu glinowego C 70 prowadzonego w różnej temperaturze, przy $w/c = 0,5$

Fig. 3. The electrical conductivity and temperature of cement paste as a function of time during the hydration of calcium aluminate cement C 70 at different surrounding temperatures and constant $w/c = 0.5$



Rys. 4. Zależność przewodnictwa elektrycznego i temperatury zaczynu w funkcji czasu w procesie hydratacji zaczynu z cementu glinowego C 40 prowadzonego w różnej temperaturze, przy $w/c = 0,5$

Fig. 4. The electrical conductivity and temperature of the cement paste as a function of hydration time of cement C 40 at different surrounding temperatures and constant $w/c = 0.5$

jonów jest mniejsza. Zjawisko to jest znane i obejmuje różne rodzaje cementu (7, 10).

Temperatura jest również czynnikiem decydującym o przebiegu procesów w okresie indukcji. W tym okresie praktycznie nie obserwuje się zmiany przewodnictwa elektrycznego i temperatury zaczynu (rysunki 3 i 4). Etap uśpienia w procesie hydratacji cementu, którego długość warunkuje czas wiązania, jest ważny z technologicznego punktu widzenia. Masowe powstawanie hy-

of nucleation which precedes the hydrates formation. The lower electrical conductivity at lower temperature (Figs. 3 and 4) is caused by the slower dissolution rate of the cement phases, and a slower rise of the concentration of ions in solution. In addition, at lower temperature the ions mobility are reduced. This phenomenon is known and refers to the different types of cement (7, 10).

The temperature is also an important factor determining the processes occurring during the induction period. In this period, the

dratów, połączone ze znacznym spadkiem przewodnictwa i osiągnięciem maksymalnej temperatury zaczynu, rozpoczyna się po zakończeniu okresu indukcji. Interesującym zjawiskiem w procesie hydratacji cementu glinowego jest „nienormalne wiązanie”, szczególnie widoczne dla cementu ciemno-szarego C 40 (rysunek 4). Wzrost temperatury w pewnych zakresach powoduje wydłużenie okresu, po którym następuje spadek przewodnictwa, a nie jego skrócenie. Wynikające z maksimum temperatury zaczynu na krzywej kalorymetrycznej czasy trwania okresu indukcji, rosną w szeregu: dla cementu ciemno-szarego C 40: $T=40^{\circ}\text{C} \leq T=6^{\circ}\text{C} < T=20^{\circ}\text{C} < T=25^{\circ}\text{C} \leq T=35^{\circ}\text{C} < T=30^{\circ}\text{C}$, natomiast w przypadku cementu białego C 70 w szeregu: $T=30^{\circ}\text{C} < T=6^{\circ}\text{C} < T=25^{\circ}\text{C}$.

Bezpośrednio po okresie indukcji następuje gwałtowny spadek przewodnictwa elektrycznego z jednoczesnym nagłym wzrostem temperatury zaczynu, aż do osiągnięcia maksimum. Im wyższa temperatura, w której odbywa się hydratacja tym bardziej stromy jest spadek przewodnictwa i większy skok temperatury zaczynu, bez względu na rodzaj cementu C 40 lub C 70. We wszystkich badanych przypadkach występuje równoczesny gwałtowny spadek przewodnictwa elektrycznego i wzrost temperatury zaczynu cementowego. W odniesieniu do białego cementu glinowego na krzywych zależności przewodnictwa od czasu można zaobserwować charakterystyczne punkty przegięcia wyróżnione na rysunku 3, jako punkty A i B. Należy podkreślić, że takich przegięć nie obserwuje się na krzywych zależności przewodnictwa od czasu w procesie hydratacji ciemno-szarego cementu glinowego (rysunek 4). W punkcie A występuje niewielkie lokalne minimum przewodnictwa elektrycznego, poprzedzające duży jego spadek towarzyszący powstawaniu hydratów. Efekt ten najwyraźniej występuje w procesie hydratacji białego cementu glinowego przebiegającego w temperaturze 6°C i ulega bardzo znacznemu zmniejszeniu gdy temperatura hydratacji wynosi 30°C . W tej temperaturze pojawia się inne przegięcie, oznaczone jako punkt B - niewielki wzrost przewodnictwa występujący niemal na końcu dużego jego spadku i jest najwyraźniej zaznaczony w temperaturze 30°C .

Przyczyny zmian maksymalnego przewodnictwa zaczynów i jego utrzymywania się na stałym poziomie w zależności od temperatury prowadzenia procesu nie objęto badaniami. Można jedynie przypuszczać, że są spowodowane zmianami rozpuszczalności różnych faz oraz równowag roztwór-hydraty. Wyjaśnienie przyczyn tych zjawisk wymaga dalszych badań (1, 4, 15). W odniesieniu do badanych cementów zakresy temperaturowe tego nienormalnego wydłużenia okresu indukcji są różne. W przypadku C 70 wydłużenie okresu indukcji ma miejsce w temperaturze niższej od 30°C , zaś w przypadku C 40 niższej od 35°C . W cemencie białym, zawierającym więcej fazy CA niż cement ciemno-szary, inny będzie przebieg przewodnictwa. Z tego powodu większy wpływ temperatury na przegięcie na krzywych w punktach A i B występuje tylko w przypadku zaczynu z cementu C70.

Różne hydraty tworzą się podczas reakcji cementu glinowego z wodą w zależności od temperatury, co omówiono we wstępie i co potwierdzają wyniki badań termooanalitycznych (krzywe DTG na rysunku 5) zaczynu z cementu C70, po 24h hydratacji. Kolejność

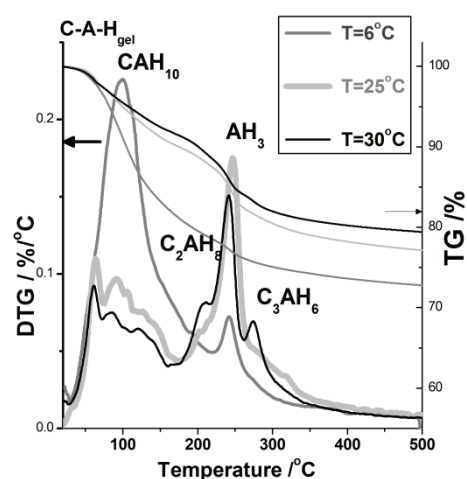
changes of electrical conductivity and temperature of the paste are almost not observed (Figs. 3 and 4). The induction period of cement hydration, which determines the setting time, is important from a technological point of view. The quick formation of hydrates resulting in a significant fall of conductivity and in the maximum appearance on the temperature curve, begins after this period. An interesting phenomenon in the process of calcium aluminate cement hydration is the anomalous behaviour, particularly evident for cement C 40 (Fig. 4) – the increase of the surrounding temperature within certain range causes an increase of the period of time to the conductivity drop, instead of its reduction. The duration of the induction period, resulting from the quick increase of the temperature of cement paste on the calorimetric curves, is growing in the row: in case of C 40 cement: $T=40^{\circ}\text{C} \leq T=6^{\circ}\text{C} < T=20^{\circ}\text{C} < T=25^{\circ}\text{C} \leq T=35^{\circ}\text{C} < T=30^{\circ}\text{C}$ and for C70 cement: $T=30^{\circ}\text{C} < T=6^{\circ}\text{C} < T=25^{\circ}\text{C}$.

Just after the induction period, a sharp drop in the electrical conductivity follows with a simultaneous sudden rise in the temperature of cement paste, until its maximum is reached. The higher the surrounding temperature, the steeper the conductivity drop and the higher the temperature jump of the paste, regardless of the type of cement C 40 or C 70. In all the examined cases there is a sharp drop of electrical conductivity, linked with simultaneous temperature rise of cement paste. In the case of cement C70 on the conductivity-time curves the characteristic inflection points, designed in Fig. 3 as points A and B, are appearing. It should be underlined that such points are not formed on the conductivity-time dependence curve during the hydration of C40 cement (Fig. 4). At point A, a local minimum of the electrical conductivity occurs, which precedes its large drop, accompanying the formation of hydrates. This effect is very well differentiated on the curve of the C70 cement hydration at surrounding temperature of 6°C and is decreasing with this temperature rise. Thus at temperature of 30°C its substantial reduction is observed. At this temperature, another inflection is appearing, designated as point B and linked with the low conductivity increase, occurring almost at the end of the high conductivity fall. It is the best marked at the surrounding temperature of 30°C .

The reason for the changes in the maximum conductivity of the pastes as well as its constant level maintained during the different surrounding temperature have not been investigated. It can be only supposed that they are caused by the changes of the stability of various calcium aluminate hydrates and their dependence on the concentration of different ions in solution. The explanation of these phenomena requires further studies (1, 4, 15). For the investigated cements the temperature ranges of the abnormal extend of the induction period are different. In the case of C 70 the longer induction period takes place at surrounding temperature below 30°C and for C 40 below 35°C . In the C70 cement the CA phase content is much higher than in the C70 cement, and it can be one of the reason of the different conductivity vis the hydration time. Thus only in the case of this cement a higher effect of temperature on the curve inflections at the points A and B are observed.

powstawania najważniejszych czterech hydratów następuje w malejącej temperaturze w kolejności: C_3AH_6 , C_2AH_8 , CAH_{10} . Natomiast ilość wytrącanego żelaz AH_3 wzrasta w odwrotnej kolejności do szeregu podanych faz, co wydłuża okres indukcji (13). Tworzenie i ponowne rozpuszczanie C_2AH_8 z powodu małego zakresu temperaturowego powstawania tej fazy obrazuje minimum w punkcie A (rysunek 3), na krzywej spadku przewodnictwa. Zawartość fazy CAH_{10} i niewielkiej ilości AH_3 w produktach hydratacji białego cementu glinowego, przebiegającej w temperaturze $6^\circ C$ została potwierdzona wynikami analizy termogravimetrycznej (rysunek 5). Powodem nietypowego przebiegu wiązania według Bushnell-Watsona i Sharpa (16), jest powolna krystalizacja wszystkich hydratów glinianów wapnia, w zakresie temperatur $25-30^\circ C$. Powstawanie zarodków CAH_{10} nie jest uzasadnione z termodynamicznego punktu widzenia, podczas gdy szybkość krystalizacji C_2AH_8 jest bardzo powolna. Jednakże według Damidot i in. (15) szybkość zarodkowania C_2AH_8 nie decyduje o przebiegu jego krystalizacji, a większy wpływ należy przypisać żelowi AH_3 . Zmiany ilości powstającego AH_3 w procesie hydratacji cementu w temperaturze $25^\circ C$ i $30^\circ C$ są wyraźne (rysunek 5). Autorzy są zgodni co do przemiany AH_3 , który z żeluz przechodzi w krystaliczny gibbsyt, co przyspiesza wzrost temperatury (1-5). Według Damidot i in. (15) szybkość zarodkowania AH_3 , podobnie jak CAH_{10} , ma większe znaczenie dla procesu wiązania cementu niż zarodkowanie C_2AH_8 . Co więcej, krystalizacja i rozpuszczalność AH_3 , które zależą od temperatury, mają duży wpływ na trwałość CAH_{10} w stosunku do C_3AH_6 (5). Wyjaśniają to różnice w okresie indukcji cementów C 40 i C 70. W przypadku tego ostatniego, o większej zawartości CA, w produktach hydratacji występuje większy udział AH_3 w porównaniu z zawartością tego składnika w zaczynie z cementu C40, co potwierdzają również wyniki naszych wcześniejszych badań (17). Jest to zresztą spowodowane większą zawartością fazy CA, co wobec powstawania hydratów o większej zawartości wapnia, pozostawia nadmiar glinu. Ponadto jeżeli uwzględnimy dostępność udziału reagentów w reakcji z wodą, to może ona być ograniczona w cemencie C40, gdy faza ferrytowa, o znacznie mniejszej aktywności hydraulicznej niż CA, otacza kryształki tej fazy, utrudniając dostęp wody i wydłużając okres indukcji w wyższej temperaturze ($\sim 30^\circ C$), w porównaniu z C 70.

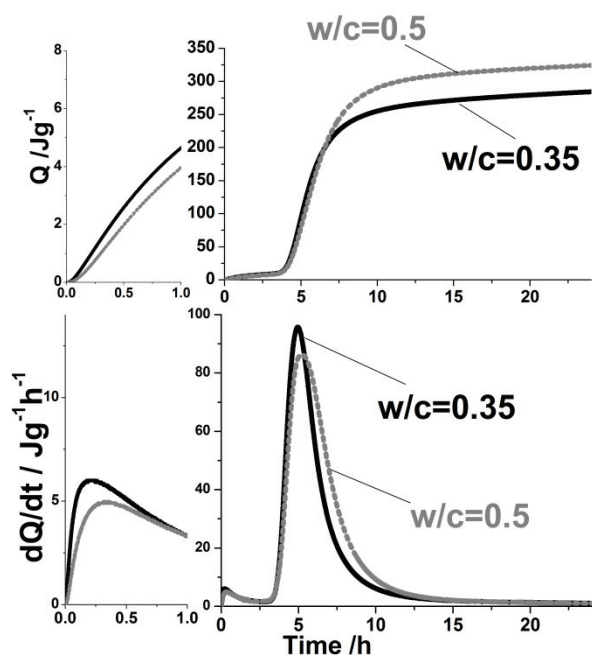
Punkt B, w postaci bardzo niewielkiego maksimum na krzywej przewodnictwa przy końcu jej spadku, pojawia się w procesie hydratacji prowadzonej w temperaturze $25^\circ C$ i jest wyraźniej zaznaczony gdy temperatura otoczenia wynosi $30^\circ C$ (rysunek 3). Należy podkreślić, że temperatura zaczynu odpowiadająca przegięciu w punkcie B wynosi odpowiednio $54^\circ C$ i $69^\circ C$ (rysunek 3). Przegięcie oznaczone punktem B jest więc spowodowane procesem konwersji, uprzednio wytrąconych w pierwszych godzinach hydratacji metastabilnych hydratów, w termodynamicznie trwałe C_3AH_6 , czemu sprzyja wysoka temperatura zaczynu. Krzywa DTG (rysunek 5) zaczynu hydratyzującego w temperaturze $30^\circ C$ potwierdza powstawanie hydrogranatu. Punkt B nie występuje na krzywej zależności przewodnictwa od czasu w procesie hydratacji przebiegającym w temperaturze $6^\circ C$, ze względu na to, że maksymalna temperatura zaczynu wynosi około $17^\circ C$ i w tej temperaturze trwałe jest CAH_{10} (5).



Rys. 5. Hydraty powstające w zaczynie z cementu C 70 po 24h hydratacji przebiegającej w różnych temperaturach, oznaczone metodą TG/DTG ($w/c = 0,5$)

Fig. 5. The hydrates formed in the cement paste of C 70 after 24h of hydration at different temperatures determined by TG/DTG ($w/c = 0,5$)

Different calcium aluminate hydrates will be formed during the hydration of calcium aluminate cement depending on the temperature, as it was aforementioned in the introduction and confirmed by the DTG curves in Fig. 5 of the C70 pastes. The most important hydrates present the following order of formation with temperature decrease: C_3AH_6 ; C_2AH_8 ; CAH_{10} . Simultaneously, the content of aluminium hydroxide AH_3 will increase with temperature and will cause a longer induction period (13). Precipitation and re-dissolution of C_2AH_8 , due to its low stability under these conditions, show a minimum at point A (Fig. 3) on the curve of the conductivity drop. The CAH_{10} phase with a low content of AH_3 in the hydration products of C70 cement at surrounding temperature of $6^\circ C$ are confirmed by the results of thermogravimetric analysis (Fig. 5). The anomalous setting behaviour, according to Bushnell-Watson and Sharp (16) is caused by low crystallization rate of all calcium aluminate hydrates at the temperature range of $25-30^\circ C$. The nucleation of CAH_{10} is not favored by thermodynamic reason, while the rate of C_2AH_8 crystallization is very sluggish. However, according to Damidot et al. (15) the nucleation rate of C_2AH_8 does not have significant influence on the hydrates crystallization and much more important is the influence of the AH_3 gel. The formed quantity of AH_3 in the paste of C70 cement at $25^\circ C$ and $30^\circ C$ is high (Fig. 5). Several authors agreed about the crystallinity changes of AH_3 caused by the increase of temperature and time i.e. its transformation to gibbsite from firstly amorphous gel (1-5). According to Damidot et al. (15) the nucleation rate of AH_3 and CAH_{10} have higher influence on cement setting than the nucleation of C_2AH_8 . Moreover, the crystallinity and solubility of AH_3 , which depend on temperature, influence strongly the stability of CAH_{10} in relation to C_3AH_6 (5). These explain the differences of the induction period of cements C 40 and C 70. In the latter case, the higher content of calcium aluminates and of AH_3 in the hydration products in comparison to the content of these hydrates in the C40 cement paste is evident, what is also confirmed by the results of our previous studies (17). It is evident that higher AH_3 content in C70 paste is linked with



Rys. 6. Krzywe wydzielania ciepła i szybkości wydzielania ciepła w procesie hydratacji cementu C 40 przebiegającego w temperaturze otoczenia wynoszącej 10°C, przy różnych w/c

Fig. 6. The curves of heat evolved and the heat evolution rate during the hydration of cement C 40 at temperature of 10°C and two w/c ratios

3.1.2. Wpływ stosunku w/c

Prezentowane na rysunkach 6 i 7 wyniki przebiegu krzywych przewodnictwa i wydzielania ciepła cementu C 40, wykazujących pewną korelację z okresem indukcji w różnych temperaturach, wykazują, że bez względu na temperaturę, w której hydratacja zachodzi, zmiana stosunku w/c z 0,35 na 0,5 ma mały wpływ na przebieg tych krzywych. Krzywe szybkości wydzielania ciepła przy w/c=0,5 i w/c=0,35 (rysunek 6) niemal się pokrywają, podobnie jak zmiany przewodnictwa elektrycznego i temperatury zaczynu w funkcji czasu (rysunek 7). Czas, odpowiadający okresowi indukcji, związanemu z początkiem czasu wiązania zaczynu, jest niemal identyczny. Dane te są zgodne z doniesieniami literaturowymi, na przykład podanymi w pracy Gosselina i in. (14). Zauważyć jednak należy, że zmniejszenie w/c (z 0,5 na 0,35) powoduje wydzielenie mniejszej ilości ciepła (rysunek 6), zmniejszenie maksymalnej wartości przewodnictwa elektrycznego i ograniczenie samonagrzewania się zaczynu (rysunek 7). Wynika to ze znanego zmniejszenia szybkości hydratacji cementu w przypadku mniejszego w/c.

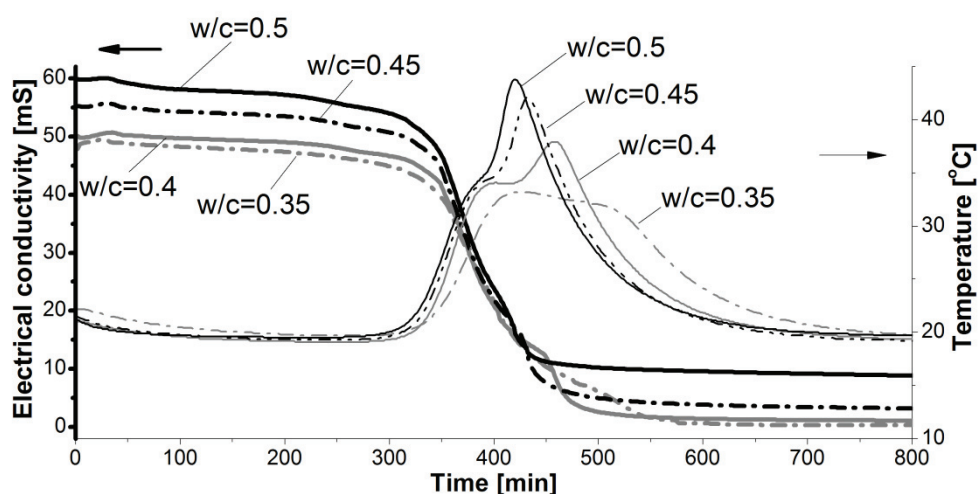
Ciekawym zjawiskiem jest natomiast nie tylko zmniejszenie samonagrzewania się zaczynu, lecz także spłaszczenie

the higher content of CA phase, which during hydration gives the hydrates with higher calcium to aluminium ratio with releasing the alumina ions into the solution. Moreover, taking into account the availability of the anhydrous phases to the hydration then, in the C40 cement, the CA crystals can be surrounded by ferrite phase, with much lower reactivity, thus hampering the water access to monocalcium aluminate and increasing the induction period at increased temperature (~ 30°C) in comparison with C70 cement. Thus this change is understandable.

Point B as a very small maximum in the conductivity vis time curve, located at the end of its drop, appears on this curve obtained in the hydration process at surrounding temperature of 25°C and is the most pronounced at temperature of 30°C (Fig. 3). It should be underlined that the temperature of the paste, corresponding to the inflection of the point B, equals 54°C and 69°C, respectively (Fig. 3). The inflection marked as point B is related to the conversion of firstly precipitated, within first hours of hydration, the metastable hydrates to the thermodynamically stable C_3AH_6 , which is caused by high internal temperature of the paste. The DTG curve (Fig. 5) of cement paste hydrated at temperature of 30°C proves the formation of the hydrogarnet. Point B is not present on the curve of the conductivity-time relation of the hydration occurring at the temperature of 6°C, since the temperature maximum in this case reaches only 17°C and at this temperature the CAH_{10} is stable (5).

3.1.2. Effect of w/c ratio

Presented in Figs. 6 and 7, the curves of conductivity and heat evolution of C40 cement, having a certain correlation with the induction period at various temperatures, show that the change of w/c ratio from 0.35 to 0.5 has little effect on these curves, regardless of the temperature, at which hydration occurs. The curves of heat evolution rate almost overlap for w/c = 0.5 and w/c = 0.35 (Fig. 6), as well as the changes of electrical conductivity and temperature of the paste versus time (Fig. 7). The time corresponding to the



Rys. 7. Zależność przewodnictwa elektrycznego i temperatury zaczynu w funkcji czasu hydratacji cementu C 40 zachodzącego w temperaturze otoczenia wynoszącej 20°C, przy różnym w/c

Fig. 7. The dependence of the electrical conductivity and temperature of the cement paste vis time in the hydration of cement C 40 at the temperature of 20°C and different w/c

maksimum jego temperatury przy mniejszych wartościach w/c (rysunek 7). Stosunek w/c jest bardzo ważnym czynnikiem w związku z konwersją metastabilnych hydratów glinianów wapnia i w celu zmniejszenia jej niekorzystnego wpływu na wytrzymałość zaczynu lub betonu, zaleca się stosowanie w/c nie większego od 0,4 (1, 3).

4. Wnioski

Uzyskane wyniki pomiarów pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- proponowana metoda połączonego, jednoczesnego pomiaru przewodnictwa elektrycznego i temperatury zaczynu dostarcza ważnych informacji o przebiegu hydratacji cementu glinowego;
- temperatura otoczenia, w której przebiega proces hydratacji cementu glinowego decyduje o długości okresu indukcji, podczas gdy zastosowany stosunek w/c wynoszący 0,35 i 0,5 nie ma wpływu na szybkość procesu hydratacji;
- cement glinowy ma dłuższy okres indukcji, w pewnym zakresie temperatury (około 30°C), zależne od jego rodzaju: C40 lub C70, co jest związane z różnicami w składzie chemicznym i fazowym tych cementów;
- hydratacja cementu glinowego jest procesem egzotermicznym a ilość wydzielonego ciepła, a więc stopień hydratacji, maleje wraz ze zmniejszeniem stosunku w/c;
- znaczne samonagrzewanie się zaczynu z cementu glinowego powoduje konwersję metastabilnych hydratów glinianów wapnia i powstawanie C_3AH_6 , już w pierwszych godzinach hydratacji.

Podziękowania

Autorki pragną podziękować Panu mgr inż. Piotrowi Stefaniakowi za pomoc w przygotowaniu zestawu doświadczalnego stosowanego w pomiarach konduktometrycznych. Praca została współfinansowana przez Unię Europejską w ramach środków Europejskiego Funduszu Społecznego.

Literatura / References

1. J. Bensted, Scientific aspects of high alumina cement. *Cement Wapno Beton*, **71**, 109-133 (2004).
2. J. Bensted, J. R. Smith, High alumina cement – some important aspects. *Cement Wapno Beton*, **78**, 215-223 (2011).
3. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, PWN, Warszawa 2010.
4. H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2nd ed. Thomas Telford, London 1998.
5. B. Lothenbach, L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, Stability in the system CaO–Al₂O₃–H₂O, *Cem. Concr. Res.*, **42**, 1621-1634 (2012).
6. S. Otraj, A. Sagueian, A. Daghighi, Z. A. Nemati, The effect of nano-size additives on the electrical conductivity of matrix suspension and properties of self-flowing low-cement high alumina refractory castables, *Ceram. Int.*, **36**, 1411-1416 (2010).

induction period is almost identical and probably the setting time will be the same. These results are consistent with other works, for example reported by Gosselin et al. (14). However, it should be noted that the reduction of the w/c ratio (from 0.5 to 0.35) causes a lower heat evolution (Fig. 6), thus decreasing of the maximum of electrical conductivity and limitation of the self heating of the paste (Fig. 7).

Moreover, an interesting phenomenon is not only a reduction of the paste self heating, but also a flattening of the peak of its temperature maximum at lower values of w/c (Fig. 7). The w/c ratio is a very important factor in connection with the conversion of the metastable calcium aluminate hydrates and in order to reduce its adverse effects on the strength of the paste or concrete the use of the w/c not greater than 0.4 is recommended (1, 3).

4. Conclusions

The obtained results of experiments allow to formulate the following conclusions:

- the proposed method of combined measurement of electrical conductivity simultaneously with temperature of cement paste provides valuable information on the calcium aluminate cement hydration;
- the temperature of calcium aluminate cement hydration determines the duration of the induction period, while the w/c ratio in the applied range from 0.35 to 0.5 has no effect on the rate of hydration;
- the longer induction period of calcium aluminate cement hydration, over a certain temperature range (approximately 30°C), is observed dependent on the type of cement, which is caused by differences in chemical and phase composition of cements;
- the effect of the heat of hydration of calcium aluminate cement is significant and contributes to the self heating of the paste. This effect decreases with the lowering of w/c ratio;
- the considerable self heating of the calcium aluminate cement paste can causes the conversion of the metastable calcium aluminates hydrates in the first hours of the process.

Acknowledgements

Authors would like to thank to M.Sc. Piotr Stefaniak for kind help with the performance of this specific conductivity cell used in the conductometric measurements. This work has been co-financed with the European Union funds by the European Social Fund.

7. M. Heikal, M. S. Morsy, M. M. Radwan, Electrical conductivity and phase composition of calcium aluminate cement containing air-cooled and water-cooled slag at 20, 40 and 60°C, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1438-1446 (2005).
8. W. Nocuń-Wczeliek, B. Trybalska, Wpływ wybranych domieszek chemicznych na szybkość hydratacji i mikrostrukturę zaczynu cementowego, *Cement Wapno Beton*, **74**, 284 (2007).
9. K. R. Backe, O. B. Lile, S. K. Lyomov, Characterizing curing cement slurries by electrical conductivity, p. 201, *SPE Drilling & Completion*, December 2001.
10. M. Saad Morsy, Effect of temperature on electrical conductivity of blended cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, **29**, 603-606 (1999).
11. W. Brameshuber, T. Brockmann, Electrical conductivity measurements to characterize the setting and hardening of mortars. *International Symposium (NDT-CE 2003) Non-Destructive Testing in Civil Engineering*, Berlin 2003.
12. F. Rajabipour, J. Weiss, Śledzenie stanu betonu za pomocą pomiarów przewodnictwa elektrycznego *in situ*, *Cement Wapno Beton*, **74**, 76 (2007).
13. I. R. Oliveira, V. C. Pandolfelli, Castable matrix, additives and their role on hydraulic binder hydration. *Ceram Int*, **35**, 1453–1460 (2009).
14. Ch. Gosselin, E. Gallucci, K. Scrivener, Influence of self heating and Li_2SO_4 addition on the microstructural development of calcium aluminate cement, *Cem. Concr. Res.*, **40**, 1555-1570 (2010).
15. D. Damidot, D. Sorrentino, G. Guinot, Factors influencing the nucleation and growth of the hydrates in cementitious systems: an experimental approach. *Proceedings pro013: the 2nd International RILEM Symposium on Hydration and Setting*, Edited by A. Nonat, RILEM Publications S.A.R.L. 1997.
16. S. M. Bushnell-Watson, J. H. Sharp, On the cause of the anomalous setting behaviour with respect to temperature of calcium aluminate cements, *Cem. Concr. Res.*, **20**, 677–686 (1990).
17. B. Pacewska, M. Nowacka, I. Wilińska, W. Kubissa, V. Antonovic, Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminate cements at ambient temperature. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **105**, 129-140 (2011).