

Badania kalorymetryczne oraz modelowanie numeryczne wpływu wybranych domieszek chemicznych na szybkość hydratacji cementu twardniejącego w różnych temperaturach

Calorimetric measurements and numerical modelling of the effects of selected chemical admixtures on the development of cement hydration at different temperatures

Słowa kluczowe: domieszki chemiczne, ciepło hydratacji, empiryczne równanie Arrheniusa, aktywność hydrauliczna, modelowanie numeryczne, betonowe konstrukcje masywne

Keywords: cement, chemical admixtures, hydration heat, empirical Arrhenius equation, hydraulic activity, numerical modelling, massive concrete structures

1. Wprowadzenie

Domieszki chemiczne stanowią powszechnie stosowane składniki betonu kształtujące właściwości reologiczne świeżej mieszanki betonowej oraz właściwości fizyczne twardniejącego i stwardniałego betonu. W zależności od celu modyfikacji właściwości fizycznych mieszanki betonowej oraz betonu stwardniałego, a więc oczekiwań materiałowych związanych z okresem realizacji konstrukcji oraz jej późniejszej eksploatacji ich klasyfikację, z podziałem na 12 grup, przedstawiono w normie PN-EN 934-2 „Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu”. Przedstawiony w normie funkcjonalny podział domieszek wskazuje tylko na ich główne kierunki działania. Wiele oferowanych na rynku domieszek chemicznych wykazuje właściwości wielofunkcyjne, wpływające zarówno na właściwości reologiczne świeżej mieszanki betonowej jak i właściwości fizyczne twardniejącego i stwardniałego betonu. Znany jest powszechnie uboczny efekt, zazwyczaj opóźnienia procesu wiązania, przez domieszki upłynniające mieszankę betonową. Inne są oczekiwania dotyczące właściwości twardniejącego betonu stosowanego w prefabrykacji, inne zaś w przypadku realizacji konstrukcji masywnych. W technologii prefabrykacji poszukuje się domieszek upłynniających mieszankę i przyspieszających proces jej twardnienia, natomiast w technologii realizacji konstrukcji masywnych - domieszek upłynniających, spowalniających szybkość jej wiązania i twardnienia oraz ograniczających skurcz betonu. Analizy fizycznych i chemicznych mechanizmów oddziaływania różnych rodzajów domieszek o zróżnicowanej budowie chemicznej w interakcji z cementami o różnym składzie fazowym znaleźć można m.in. w monografiach A. M. Neville'a (1), W. Kurdowskiego (2), P. Łukowskiego (3), J. Gołaszewskiego (4), oraz w wielu publikacjach, między innymi (5-7).

Wpływ temperatury na szybkość twardnienia cementów, w wielu znanych modelach numerycznych procesu hydratacji, uwzględnia

1. Introduction

Chemical admixtures are common concrete components that shape the rheological properties of fresh concrete mixtures and the physical properties of hardening and hardened concretes. Depending on the goal of the modification of the physical properties of a concrete mixture and hardened concrete, i.e. expectations towards materials related to the duration of construction and subsequent utilisation of the structure, admixtures are classified – and divided into 12 groups – by the PN-EN 934-2 standard, “Admixtures for concrete, mortar and paste”. The functional division of admixtures presented in the standard only indicate their main functions. A number of chemical admixtures offered on the market exhibit multifunctional properties that affect both the rheological properties of a fresh concrete mixture and the physical properties of hardening and hardened concrete. A common side effect observed when using water reducers in concrete mixtures is a delay of the setting process. The expectations towards the properties of hardening concrete used in prefabrication, and hardening concrete used in the construction of massive structures, are different. In prefabrication, we usually look for water reducing admixtures that speed up the hardening process, while in massive structure engineering there is a need for water reducers that slow down the setting and hardening rate and reduce concrete shrinkage. Analyses of the physical and chemical mechanisms of the impact of different types of admixtures with different chemical compositions when interacting with cements with different mineral compositions can be found in the monographs by A. M. Neville (1), W. Kurdowski (2), O. Łukowski (3), J. Gołaszewski (4) and a number of other publications, e.g.: (5-7).

Many well-known numerical models of the hydration process include the influence of temperature on cement hardening rate by introducing the classic Arrhenius equation (8 -10). The sig-

niany jest w wyniku wprowadzenia do nich znanego klasycznego równania Arrheniusa (8-9, 10). Znaczenie wpływu domieszek chemicznych na przebieg tego procesu w zmiennych temperaturach podejmowane było dotychczas sporadycznie (11).

W pracy przedstawiono wyniki badań kalorymetrycznych dwóch różnych cementów, twardniejących z dodatkiem wybranych domieszek chemicznych, w różnych temperaturach. Przeprowadzono ocenę wpływu domieszki superplastifikatora oraz domieszki obniżającej skurcz, na zdefiniowaną przez W. Kurdowskiego [12] aktywność hydrauliczną badanych cementów, będącego parametrem wykładniczym empirycznego równania Arrheniusa. Wskazano na możliwość uogólnienia wybranych wyników badań zaczynów w temperaturze odniesienia 20°C na inne warunki termiczne twardnienia cementu.

2. Materiały, program i metody prowadzenia badań

2.1 Materiały

Badania kalorymetryczne wpływu domieszek chemicznych na szybkość hydratacji cementów przeprowadzono stosując cement portlandzki CEM I 42,5 R oraz cement hutniczy CEM III/A 42,5 – LH/HSR/NA, zgodne z normą PNEN 197-1. Cement portlandzki CEM I 42,5 R znajduje między innymi zastosowanie do produkcji betonów o wysokiej wytrzymałości, w technologii produkcji elementów prefabrykowanych, twardniejących w warunkach normalnej lub podwyższonej temperatury. Stosuje się go także w wykonawstwie monolitycznych średnio masywnych konstrukcji mostowych. Cement hutniczy CEM III/A 42,5- LH/HSR/NA wyróżnia się małym ciepłem hydratacji oraz odpornością na agresję chemiczną i wysoką wytrzymałością po 28 dniach. Stąd też znajduje między innymi zastosowanie do produkcji średnio masywnych i masywnych elementów konstrukcji hydrotechnicznych, a także w budownictwie przemysłowym.

Betony z cementów stosowanych w badaniach, szczególnie w przypadku realizacji konstrukcji średnio masywnych i masywnych, wymagają z reguły dodatku domieszek upłynniających świeżą mieszankę, przy zachowaniu oczekiwanej klasy – stosunkowo niskich wartości w/c, ograniczonej zawartości spoiwa oraz domieszek zmniejszających ich odkształcenia skurczowe. Z tego względu w badaniach kalorymetrycznych zaczyny zawierały domieszkę superplastifikatora oraz domieszkę redukującą skurcz, stosowane oddzielnie lub razem. Deklarowane przez producentów właściwości użytkowe cementów oraz podstawowe właściwości stosowanych w badaniach domieszek, przedstawiono w tablicy 1.

2.2. Program i metody badań

Badaniami kalorymetrycznymi objęto próbki zaczynów o stosunku w/c=0,5, wykonane z obu cementów bez domieszek oraz z ich dodatkiem. Próbki zaczynów modyfikowane domieszkami Sika®ViscoCrete®-3088 [oznaczenie SV] oraz Sika®Control®-40 [oznaczenie S.C.] zawierały kolejno: 1% domieszki SV i 1% domieszki

nificance of the effect of chemical admixtures on this process in different temperatures has been taken into account only sporadically (11).

This paper presents the results of the calorimetric measurements of two different cements hardening in the presence of selected chemical admixtures in different temperatures. We evaluated the effects of a superplasticizer admixture and a shrinkage reducing admixture on the hydraulic activity of the analysed cements, defined by W. Kurdowski [12], which is the exponential parameter of the empirical Arrhenius equation. We also indicated the possibility of extrapolating selected results of cement paste analyses in a reference temperature of 20°C to other thermal conditions of hardening.

2. Materials and methods used in the analysis

2.1. Materials

The calorimetric analysis of the effects of chemical admixtures on the rate of cement hydration was carried out with Portland cement CEM I 42.5 R and slag cement CEM III/A 42.5 – LH/HSR/NA. Portland cement CEM I 42.5 R is applied in the production of high strength concretes with the use of technology for producing precast components that harden in normal or elevated temperature, as well as in the production of monolithic medium-massive bridge structures. Slag cement CEM III/A 42.5- LH/HSR/NA has lower hardening temperature and is resistant to chemical attacks, among other of sulphates, with high 28-day strength. This is why it is usually applied in the implementation of medium-massive and massive structural elements in hydraulic and industrial engineering.

The concretes from cements used in the analysis, especially in the case of medium-massive and massive structures, usually require: admixtures reducing water in a fresh mixture while maintaining the expected class – relatively low w/c values, limited content of binder, and shrinkage reducing admixtures. Hence, the analysed cement pastes contained a superplasticizer admixture and a shrinkage reducing admixture, applied separately or jointly. The producer-declared utilisation properties of the applied cements and the basic characteristics of the admixtures used in the analysis are presented in Table 1.

2.2. Methods used in the analysis

The calorimetric measurements were conducted on samples of cement paste with the w/c ratio of 0.5, made from CEM I 42.5 R and CEM III/A 42.5 N-LH/HSR/NA cements with and without admixtures. Samples of cement pastes modified with Sika®ViscoCrete®-3088 -marked SV and Sika®Control®-40 – marked SC contained respectively: 1% of SV admixture and 1% of SC admixture. Samples modified by both SV and SC contained 0.5% of SV admixture + 0.5% of SC admixture. The indicated percentage of admixtures was always referred to the cement mass. The analysis of the quantity and rate of heat evolution, after thermostating the apparatus, samples of a given cement paste, and reference samples to the temperature of the analyses, was carried out in

Tablica 1 / Table 1

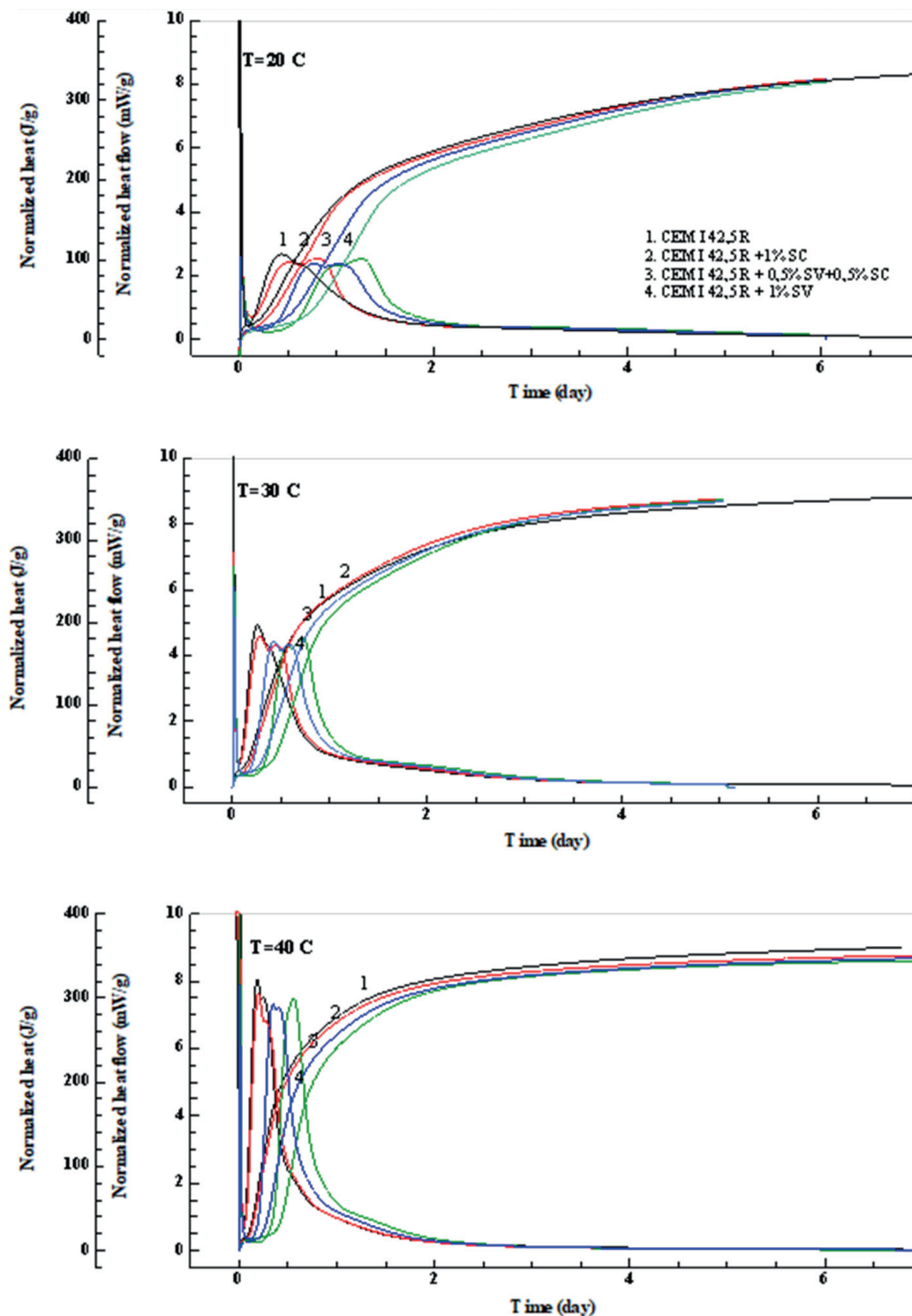
WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE MATERIAŁÓW STOSOWANYCH W BADANIACH

PROPERTIES OF MATERIALS USED IN THE ANALYSIS

Cement		
Podstawowe właściwości Basic characteristics	CEM I 42,5 R	CEM III/A 42.5 N –LH/HSR/NA
Skład cementu / Cement composition, %		
- klinkier portlandzki / Portland clinker	95	59
- granulowany żużel wielkopieczowy / granulated blast furnace slag	-	36
- składniki drugorzędne / minor components	05	05
Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa		
- po 2 dniach / after 2 days	29,0	14,8
- po 28 dniach / after 28 days	56,9	58,3
Początek czasu wiązania / Initial setting time, min	184	201
Powierzchnia właściwa / Specific surface area, cm ² /g	3700	4600
Właściwości chemiczne / Chemical properties, %		
- SO ₃	2,93	2,70
- Cl ⁻	0,066	0,080
- strata prażenia / LOI	3,40	1,08
- pozostałość nierozpuszczalna / insoluble residue	0,70	0,48
Ciepło hydratacji po 168 h / Heat of hydration after 168 h, J/g	325	251
Domieszki / Admixtures		
Podstawowe właściwości / Basic properties	Sika®ViscoCrete® -3088	Sika®Control® -40
Wpływ na właściwości betonu / Purpose	Superplastyfikator superplasticizer	redukcja skurczu shrinkage reducing admixture
Baza chemiczna / Chemical base	superplastyfikator polimerowy PCE PCE type polymeric superplasticizer	mieszanina wodorotlenków hydroxide mixture
pH	5,5±1	11,5±0,5
Zawartość alkaliów / alkali content, %	0,6	1
Dodatek / Dosage, %	(0,51) masy cementu cement mass	(0,52) masy cementu cement mass

SC. Próbkę modyfikowaną dwoma domieszkami razem zawierały 0,5% domieszki SV + 0,5% domieszki SC. Zawartość procentową domieszek odnoszono zawsze do masy cementu. Do badania szybkości i ilości wydzielonego ciepła przez badane zaczyny oraz próbki referencyjne, po przeprowadzeniu termostatowania aparatu, prowadzono w 3 kanałowym kalorymtrze izotermicznym TAM AIR firmy TA Instruments, wraz z oprogramowaniem TAM IV Lab Assistant. Termostat kalorymetru utrzymuje stałą temperaturę w granicach $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$, a zainstalowane oprogramowanie edytuje wyniki badań ilości wydzielonego ciepła w postaci graficznej i liczbowej, z dokładnością do 0,001 J/g. W każdym bliźniaczym kanale kalorymetrycznym aparatu, w komorach pomiarowych, umieszczano próbki badanego zaczynu, a w komorach odniesienia, inertne próbki referencyjne. Próbkę zaczynów przygotowano wstrzykując do 30 g cementu odmierzoną 15 g porcję wody, wymieszanej z ustalaną masą domieszki. Inertne chemicznie próbki referencyjne przygotowano zastępując masę cementu, masą piasku kwarcowego. Po zapoczątkowaniu procesu hydratacji zaczynów uruchamiano 7 dniowy cykl pomiaru ilości i szybkości

a 3-channel isothermal calorimeter TAM AIR, produced by TA Instruments with TAM IV Lab Assistant software. The thermostat of the calorimeter maintained a stable temperature within the range of $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$, and the software edited graphic and numerical results of the analysis of the quantity of the released heat with a precision of up to 0.001 J/g. In each of the twin calorimetric channels of the apparatus, samples of the analysed cement pastes were placed in the measuring chamber, and inert reference samples were placed in the reference chamber. The cement paste samples were prepared by injecting 15 grams of water mixed with an admixture with determined weight into 30 grams of cement. The inert chemical reference samples were prepared by substituting cement mass with quartz sand mass. After initiating the cement paste hardening process, a 7-day cycle of measuring the quantity and rate of heat evolution was started. Calorimetric measurements were conducted at 20°C , 25°C , 30°C and 40°C .



Rys. 1. Ilość J/g i szybkość mW/g wydzielania ciepła zaczynów z cementu CEM I 42,5 R, z różnymi domieszkami i różnym ich dodatkiem, twardniejących w temperaturach 20 ÷ 40°C

Fig. 1. Quantity [J/g] and rate [mW/g] of heat released by CEM I 42.5 R hardening in temperatures T = 20 ÷ 40°C with different types and quantities of chemical admixtures

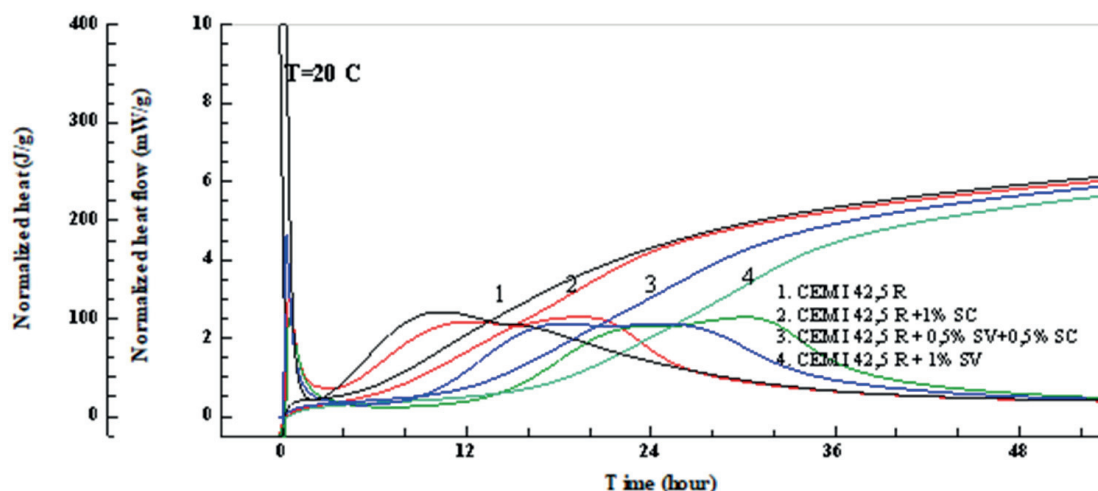
wydzielania ciepła. Badania kalorymetryczne prowadzono w temperaturach 20°C, 25°C, 30°C oraz 40°C.

3. Wyniki badań

Wyniki badań ilości i szybkości wydzielania ciepła przez cement CEM I 42,5 R - bez domieszek, z 1% dodatkiem domieszki SC, z

3. Results

The results of the analysis of the quantity and rate of heat evolution of CEM I 42.5 R cement without admixtures, with 1% content of SC admixture, with 0.5% content of SV admixture + 0.5% content of SC admixture, and with 1% content of SV admixture, are presented in Fig. 1 and Table 2. The respective charts of Fig. 1 and subsequent



Rys. 2. Ilość J/g i szybkość mW/g wydzielania ciepła cementu CEM I 42,5 R z różnym rodzajem i ilością domieszek, w początkowym okresie hydratacji, w temperaturze T = 20°C

Fig. 2. Quantity [J/g] and rate [mW/g] of heat released by CEM I 42.5 R with different types and quantities of chemical admixtures in the initial hardening stage in temperature T = 20°C

dotądkiem obu domieszek = 0,5% SV+0,5% S.C. równocześnie oraz z 1% zawartością domieszki SV, pokazano na rysunku 1 oraz podano w tablicy 2.

Poszczególne krzywe na rysunku 1, oraz dalszych rysunkach 2 ÷ 5, opracowano łącząc oryginalne dane graficzne edytowane przez oprogramowanie TAM IV Lab Assistant, a wartości podane w tablicy 2 są całkowitymi, po zaokrągleniu, wartościami liczbowymi, odczytanymi z edytowanego automatycznie raportu. Domieszka superplastyfikatora SV oraz redukująca skurcz SC, a także ich równoczesny dodatek a do badanej próbki, nie wpływa na ilość wydzielonego ciepła hydratacji zaczynu w temperaturze 20°C. Po 7 dniach twardnienia zaczynów z domieszkami SV i SC, w wyższej temperaturze wynoszącej 30°C, stwierdzono nieznaczny, wynoszący około 2%, wzrost ilości wydzielonego ciepła, w porównaniu z zaczynami bez domieszek. W temperaturze 40°C zarejestrowano zmniejszenie ilości wydzielanego ciepła zaczynów z domieszkami, jednak nie większe niż 5%, w odniesieniu do próbek zaczynu bez

Figs. 2÷5 were developed by combining original graphic data edited by TAM IV Lab Assistant software, and the values presented in Table 2 are integral rounded values read out from an automatically edited report. Neither the addition of an SV superplasticizer admixture nor an SC shrinkage reducing admixture, nor their joint presence in the analysed sample influenced the amount of heat evolved by the hardening cement paste at 20°C. After 7 days of hardening, the cement pastes with SV and SC admixtures in a higher temperature of 30°C exhibited a slight, 2% increase of evolved heat in comparison with the cement paste without admixtures. At 40°C, there was a reduction of the heat evolved by cement pastes with admixtures, albeit only by up to 5% in comparison with the cement paste samples without these admixtures. As it follows from the comparison of the measurement data for the hardening heat of cement CEM I 42.5 R pastes presented in Table 2, the SV superplasticizer has the highest influence on the reduction of hardening heat. SV superplasticizer has a notable effect on the prolonging of the induction period of CEM I 42.5 R hydration.

Tablica 2 / Table 2

WYNIKI BADAŃ KALORYMETRYCZNYCH CEMENTU CEM I 42,5 R BEZ DOMIESZEK I Z DOMIESZKAMI

RESULTS OF THE CALORIMETRIC ANALYSIS OF CEM I 42.5 R WITH AND WITHOUT CHEMICAL ADMIXTURES

Ciepło twardnienia Heat of hardening	T, °C	CEM I 42,5R bez domieszki no admixture		CEM I 42,5R +1% SC		CEM I 42,5R +1% SV		CEM I 42,5R +0,5% SC+0,5%SV	
		Q ₇ (J/g)	T _{max} (h, m.)	Q ₇ (J/g)	T _{max} (h, m.)	Q ₇ (J/g)	T _{max} (h, m.)	Q ₇ (J/g)	T _{max} (h, m.)
Q ₇ (J/g)	20	332		332		332		332	
	30	353		358		358		360	
	40	360		350		344		346	
max. dQ/dt (mW/g)	20	2,66	10 ^h 45 ^m	2,54	11 ^h 20 ^m	2,49	28 ^h 50 ^m	2,38	18 ^h 4 ^m
	30	4,91	6 ^h 10 ^m	4,52	6 ^h 10 ^m	4,52	17 ^h 30 ^m	4,40	10 ^h 15 ^m
	40	7,90	4 ^h 10 ^m	7,55	4 ^h 35 ^m	7,44	13 ^h 40 ^m	7,30	8 ^h 20 ^m

* czas w którym funkcja dQ/dt osiąga maksimum , h, m – godziny, minuty/time in which dQ/dt function obtains maximum value, h, m – hours, minutes

ich dodatku. Jak wynika z zestawienia charakterystycznych danych pomiarowych ciepła twardnienia zaczynów z cementu CEM I 42,5 R, zestawionych w tablicy 2, największy wpływ na zmniejszenie ciepła hydratacji ma domieszka superplastyfikatora SV. Superplastyfikator SV wyraźnie wydłuża okres indukcji, w przypadku cementu CEM I 42,5 R. Szczególnie w temperaturze 20°C towarzyszy temu zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła głównego maksimum, wyrażanego funkcją dQ/dt , która w stosunkowo długim przedziale czasu ma prawie stałą wartość. Powiększony fragment rysunku 1, obejmujący początkowy okres hydratacji w temperaturze 20°C, przedstawiono na rysunku 2.

Wraz z wydłużeniem okresu indukcji stwierdzono niższą maksymalną moc źródła ciepła cementu z domieszkami chemicznymi. Przykładowo, CEM I 42,5 R bez domieszek chemicznych twardniejący w temperaturze 20°C ma maksymalną szybkość wydzielania ciepła $dQ/dt = 2,66 \text{ mW/g}$ po 10 h, 45 min hydratacji, natomiast z 1% domieszką superplastyfikatora SV maksymalna wartość $dQ/dt = 2,49 \text{ mW/g}$ zarejestrowano dopiero po 28 h, 50 min twardnienia zaczynu. W wyższych temperaturach hydratacji zaczynów, niezależnie od rodzaju zastosowanej domieszki, skraca się okres indukcji i wzrasta szybkość wydzielania ciepła, jednak, co należy podkreślić, zachowany zostaje zasadniczy rodzaj ich oddziaływania. Najmniejszy, prawie niezauważalny, wpływ na okres indukcji wywiera domieszka SC. Domieszka superplastyfikatora SV wydłuża okres indukcji oraz ogranicza moc źródła ciepła – dQ/dt .

Na rysunku 3 oraz w tablicy 3 przedstawiono wyniki badań ilości i szybkości wydzielania ciepła przez cement CEM III/A - 42,5N-LH/HSR/NA bez domieszek oraz z domieszkami SC i SV. Cement CEM III/A - 42,5N-LH/HSR/NA ma niższe ciepło twardnienia $Q_{7(20+40^\circ\text{C})} = 272 \div 330 \text{ J/g}$ w porównaniu z cementem CEM I 42,5 R ($Q_{7(20+40^\circ\text{C})} = 332 \div 360 \text{ J/g}$). W niższych temperaturach 20÷30°C cement hutniczy ma również niższe maksymalne wartości mocy źródła ciepła – $dQ/dt_{(h)} = 1,87 \div 3,59 \text{ mW/g}$, w stosunku do cementu portlandzkiego, który osiąga $dQ/dt_{(p)} = 2,38 \div 4,91 \text{ mW/g}$. Natomiast w temperaturze 40°C maksymalna moc źródła ciepła cementu hutniczego przekracza odpowiednie wartości mocy źródła ciepła cementu portlandzkiego, niezależnie od rodzaju stosowanej domieszki: $dQ/dt_{(h)} = 7,55 \div 8,64 \text{ mW/g} > dQ/dt_{(p)} = 7,30 \div 7,90 \text{ mW/g}$. Domieszka superplastyfikatora SV oraz domieszka redukująca skurcz SC, a także ich równoczesny dodatek do zaczynu z cementu hutniczego, obniżają nieznacznie moc źródła ciepła po 7 dniach twardnienia, w porównaniu z zaczynem bez domieszki. Ilość wydzielonego ciepła jest o około 1,7 % mniejsza, niezależnie od wysokości temperatury podczas procesu hydratacji. Podobnie jak w przypadku cementu portlandzkiego domieszka superplastyfikatora SV wywiera duży wpływ na wydłużenie okresu indukcji cementu hutniczego. Jak wynika z tablicy 3, oraz zależności przedstawionych na rysunku 3, w przypadku tego cementu efekt ten obejmuje wyraźnie wszystkie temperatury hydratacji zaczynu.

Odnosząc się ogólnie do znaczenia wpływu domieszki superplastyfikatora SV oraz domieszki redukującej skurcz SC, dodawanych w ilości 1% masy badanych spoiw, podkreślić trzeba duży wpływ domieszki SV na wydłużenie okresu indukcji cementów CEM I

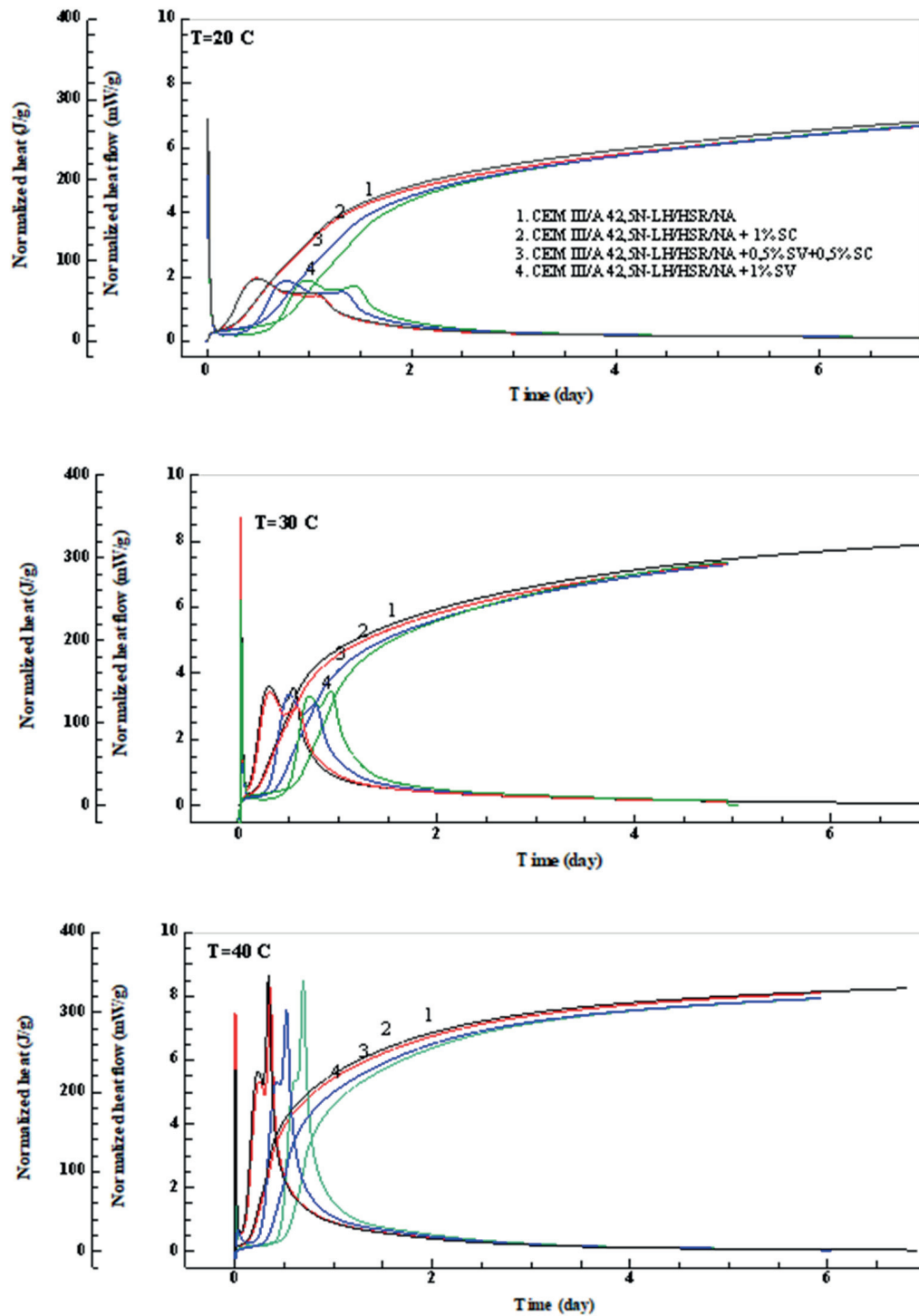
Especially at 20°C this is accompanied with the reduction rate of the heat evolution in the third phase – the maximum heat expressed as the function dQ/dt , which obtains a near-constant value in a relatively long period of time. Fig. 2 shows an enlarged fragment of Fig. 1 including the initial stage of hardening at 20°C.

Along with the prolonged induction period, lower maximum values of the heat were evolved in the case of chemical admixtures addition. For example, CEM I 42.5 R without chemical admixtures that hardened at 20°C was characterised by the maximum heat value of $dQ/dt = 2.66 \text{ mW/g}$ after 10^h45^m of hardening, whereas the maximum value of $dQ/dt = 2.49 \text{ mW/g}$ for the same cement with 1% addition of the SV superplasticizer was only registered after 28^h50^m of hardening.

At the higher hardening temperature, regardless of the admixture type added to the cement pastes, the induction period is shortened and the heat evolution rate is increasing. However, it should be underlying that the type of their reaction is maintained. The lowest, almost unnoticeable effect on the induction period was exerted by the SC admixture. The SV superplasticizer prolongs induction period and is reducing the heat evolution – dQ/dt .

In the Fig. 3 and Table 3 the results of the analysis of the quantity and rate of heat evolved by CEM III/A - 42.5N-LH/HSR/NA without and with SC and SV chemical admixtures are presented. CEM III/A - 42.5N-LH/HSR/NA cement has lower hardening heat [$Q_{7(20+40^\circ\text{C})} = 272 \div 330 \text{ J/g}$] compared to CEM I 42.5 R – $Q_{7(20+40^\circ\text{C})} = 332 \div 360 \text{ J/g}$. At lower temperature of 20÷30°C, slag cement has also lower maximum heat source power values ($dQ/dt_{(h)} = 1.87 \div 3.59 \text{ mW/g}$) in relation to Portland cement ($dQ/dt_{(p)} = 2.38 \div 4.91 \text{ mW/g}$). Whereas at 40°C, the maximum power of heat source for slag cement exceeds the respective heat source power values for Portland cement, regardless of the admixture type: $dQ/dt_{(h)} = 7.55 \div 8.64 \text{ mW/g} > dQ/dt_{(p)} = 7.30 \div 7.90 \text{ mW/g}$. Adding the SV superplasticizer and the SC shrinkage reducing admixture, as well as adding them both to the analysed samples of slag cement paste, insignificantly reduce the evolved heat by 1.7% after 7 days, in comparison with the paste without admixtures, regardless of the temperature of the hydration process. Similarly, in the case of Portland cement, the SV superplasticizer addition has a significant influence on the induction period prolongation in the hydration process for the analysed slag cement. As it follows from Table 3 and the dependencies presented in Fig. 3, in the case of slag cement this effect distinctly includes all cement pastes hardening temperature.

When referring to the significance of the effects of the SV superplasticizer and the SC shrinkage reducing admixture their addition of 1% of the mass of the cement pastes, it should be underlined that the SV admixture had a significant influence on the prolongation of the induction period of CEM I 42.5R R and CEM III/A - 42.5N-LH/HSR/NA. The reduction of the heat evolved by these cements after 7 days (Q_7), especially at higher hardening temperature, and on an insignificant decrease of the maximum power of the heat source = max. dQ/dt . The SC shrinkage reducing admixture exhibits rather



Rys. 3. Ilość [J/g] i szybkość [mW/g] wydzielania ciepła cementu CEM III/A 42,5N-LH/HSR/NA z różnym rodzajem i ilością domieszek chemicznych, twardniejącego w temperaturach $T = 20 \div 40^\circ\text{C}$

Fig. 3. Quantity [J/g] and rate [mW/g] of heat evolved by CEM III/A 42.5N-LH/HSR/NA with different types and quantities of chemical admixtures, in temperatures $T = 20 \div 40^\circ\text{C}$

42,5R oraz CEM III/A - 42,5N-LH/HSR/NA, zmniejszenie ilości ich wydzielonego ciepła po 7 dniach (Q_7), szczególnie w wyższych temperaturach twardnienia, oraz nieznaczne zmniejszenie maksymalnej mocy źródła ciepła ($\max. dQ/dt$). Domieszka redukująca skurcz SC wykazuje raczej pasywne oddziaływanie na proces hydratacji badanych cementów, nie wpływa w większym stopniu na okres indukcji, obniżając tylko nieznacznie maksymalną moc źródła ciepła.

passive impact on the hydration process of the analysed cements, does not significantly affect induction period and only slightly decreases the maximum heat source power.

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI BADAŃ KALORYMETRYCZNYCH CEMENTU CEM III/A 42,5N-LH/HSR/NA BEZ DOMIESZEK I Z DOMIESZKAMI CHEMICZNYMI
RESULTS OF THE CALORIMETRIC MEASUREMENTS OF CEM III/A 42.5N-LH/HSR/NA WITH AND WITHOUT CHEMICAL ADMIXTURES

Ciepło twardnienia Heat of hardening	T, °C	CEM III/A-42,5N -LH/ HSR/NA bez domieszki no admixture		CEM III/A-42,5N -LH/HSR/NA +1% SC		CEM III/A-42,5N -LH/HSR/NA +1% SV		CEM III/A-42,5N -LH/ HSR/NA +0,5% SC+0,5%SV	
Q ₇ (J/g)	20	272		267		268		267	
	30	316		312		313		310	
	40	330		329		320		320	
max. dQ/d (mW/g) T _{max} (h, m.)	20	1,93	11 ^h 25 ^m	1,93	11 ^h 25 ^m	1,88	23 ^h 55 ^m	1,87	18 ^h 20 ^m
	30	3,59	7 ^h 30 ^m	3,44	7 ^h 19 ^m	3,48	22 ^h 0,5 ^m	3,35	11 ^h 50 ^m
	40	8,64	8 ^h 15 ^m	8,3	8 ^h 40 ^m	8,50	16 ^h 40 ^m	7,55	12 ^h 35 ^m

* czas w którym funkcja dQ/dt osiąga maksimum , h, m – godziny, minuty/time in which dQ/dt function obtains maximum value, h, m – hours, minutes

4. Analiza wyników badań

4.1. Aktywność hydrauliczna cementów z domieszkami chemicznymi

Przedstawione wyniki badań kalorymetrycznych cementów z domieszkami SV i SC nie pozwalają na jednoznaczne określenie ich wpływu na szybkość procesu hydratacji badanych spoiw, w zmienionych temperaturach twardnienia. Celem określenia znaczenia tego wpływu obliczono wartości aktywności hydraulicznej cementów portlandzkiego i hutniczego twardniejących bez domieszek i z ich udziałem. Wartości aktywności hydraulicznej E_n, wyznaczono z równania [1]:

$$v = A_0 \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right), \quad [1]$$

w którym szybkość reakcji v wyznaczono przy użyciu funkcji wykładniczej, której wykładnik stanowi iloraz aktywności hydraulicznej cementu E_n do temperatury twardnienia cementu T, wyrażonej w °C. Stałe można wyznaczyć jeżeli znane są wartości szybkości reakcji w wyniku badań ciepła twardnienia cementu, w różnych temperaturach.

Szybkość wydzielania ciepła badanych cementów w różnych temperaturach, przedstawione na rysunkach 4 i 5 odniesiono do przyjętego stałego postępu przebiegu reakcji, wyrażonego całkowitą ilością wydzielonego ciepła Q:

$$\frac{dQ(T)}{d\tau} = f(Q), \quad [2]$$

w którym przez T oznaczono różne temperatury twardnienia cementów: 20°C, 25°C, 30°C oraz 40°C.

Obliczona aktywność hydrauliczna E_n, cementów CEM I 42,5R oraz CEM III/A - 42,5N-LH/HSR/NA, bez dodatku i z dodatkiem domieszek, przedstawiono na rysunku 6. Linia ciągła przedstawia kierunek zmian aktywności hydraulicznej E_n cementów bez domieszek, pomiędzy przyjętymi do analizy ilościami wydzielonego

4. Results of the analysis

4.1. Hydraulic activity of cements with chemical admixtures

The presented and discussed results of the calorimetric analysis of cements with SV and SC admixtures do not allow us to unambiguously identify their influence on the rate of hydration of the analysed binders in different hardening temperatures. In order to determine the significance of this effect, we calculated the hydraulic activity of hardening Portland and blastfurnace slag cements with and without admixtures. The hydraulic activity value, E_n, was determined with the use of the following formula [1]:

$$v = A_0 \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right), \quad [1]$$

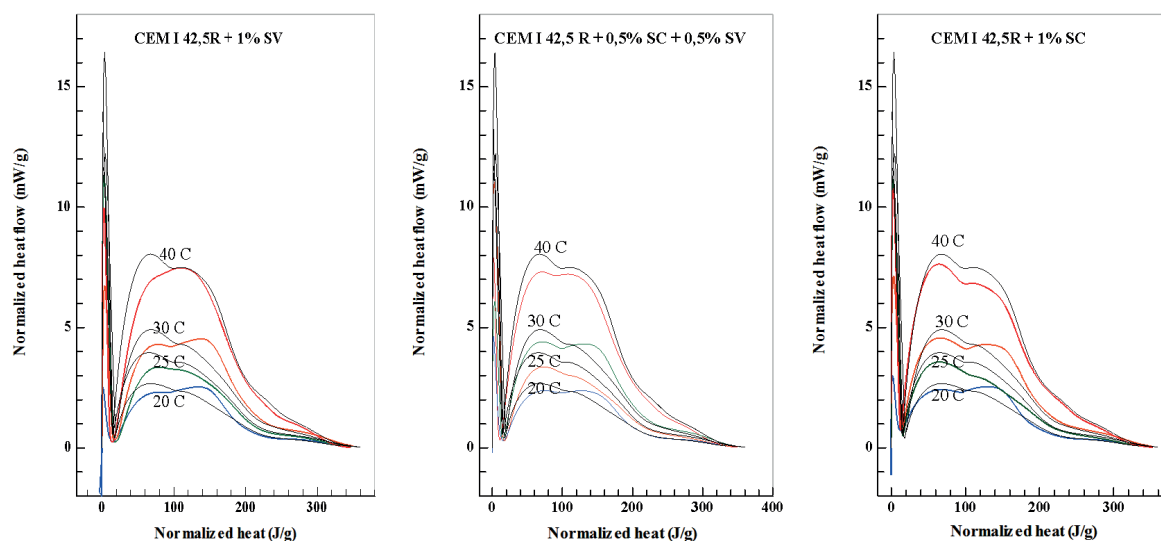
where the reaction rate v is determined with the use of an exponential function whose exponent is the quotient of hydraulic activity E_n to the hardening temperature T expressed in °C. The constants can be calculated if the values of reaction rate are known from experimental analysis of cement hardening heat at different temperatures.

The rates of heat evolution of the analysed cements at different temperature, presented in Figs. 4 and 5 were referred to the assumed steady reaction progress, expressed by the total amount of the evolved heat Q:

$$\frac{dQ(T)}{d\tau} = f(Q), \quad [2]$$

where: T denotes different hardening temperature of cements: 20°C, 25°C, 30°C and 40°C.

The calculations of the hydraulic activity, E_n, of CEM I 42.5R and CEM III/A - 42.5N-LH/HSR/NA, with and without chemical admixtures, are presented in Fig. 6. The continuous line represents the trend for E_n hydraulic activity change in cements without admixtu-



Rys. 4. Szybkość wydzielania ciepła [mW/g] cementu CEM I 42,5 R z różnym dodatkiem domieszek, twardniejącego w temperaturach $T = 20 + 40^{\circ}\text{C}$

Fig. 4. Rate [mW/g] of heat evolved by CEM I 42.5 R hardening in temperatures $T = 20 + 40^{\circ}\text{C}$ with different types and quantities of chemical admixtures

ciepła Q , określającymi postęp procesu hydratacji. Poszczególne znaczniki określają te zmiany w odniesieniu do modyfikacji składu zaczynu domieszkami SV i SC.

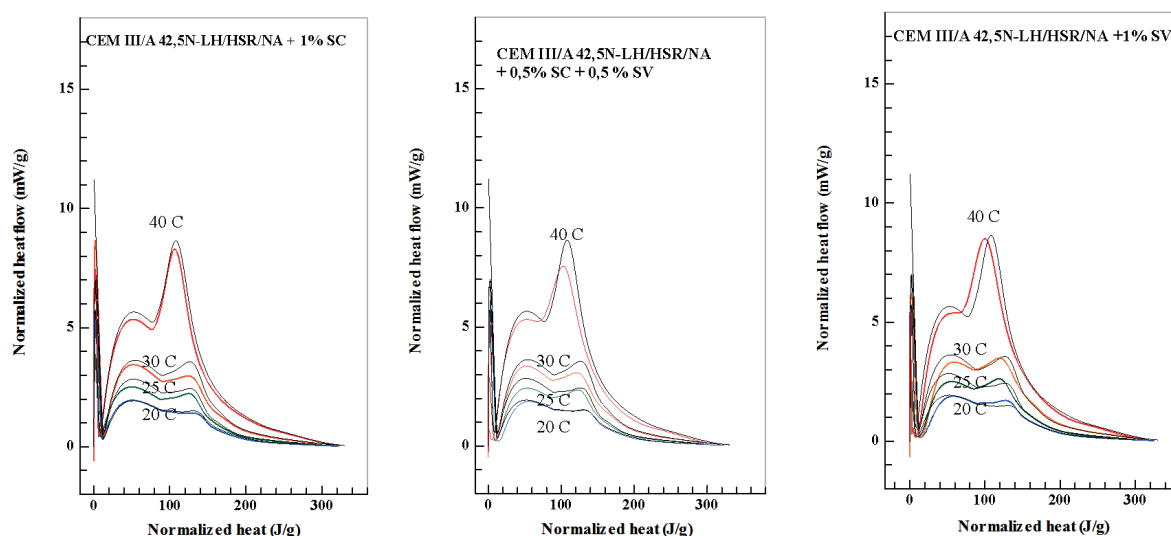
Aktywność hydrauliczna zmienia się wraz z postępem procesu hydratacji cementów, co jest związane ze zmiennością procesów mających wpływ na szybkość ich przemiany. Oznacza to ciągłość zmian aktywności hydraulicznej twardniejącego cementu. Stąd też określając ogólnie wpływ temperatury na twardnienie poszczególnych spoiw, najprościej odnieść ją do średniej aktywności E_n , w danym zakresie jej zmian.

Z przedstawionych na rysunku 6 zależności wynika nieco większy wpływ domieszek chemicznych na aktywność hydrauliczną E_n

res, within the amount of evolved heat Q assumed for the purpose of this analysis, which characterise the progress of their hydration. The markers determine these changes with respect to the modification of the cement paste by adding SV and SC admixtures.

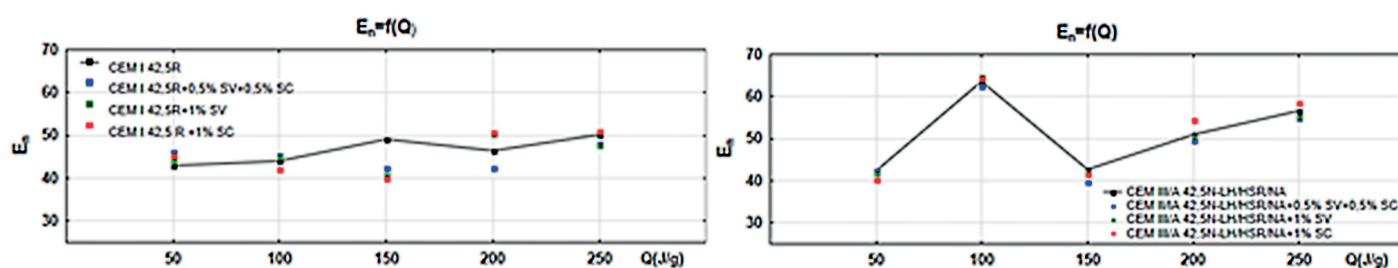
Hydraulic activity is changing along with the progress of the hydration process, which is linked to the variability of processes controlling the rate of cement hydration. This indicates continuity of changes in the hydraulic activity of the hardening cement. Hence, when generally presenting the susceptibility of certain binders to their hardening temperature, the easiest approach is to relate it to the average value of parameter E_n , in a given range of its changes.

The dependencies presented in Fig. 6 denote a slightly higher



Rys. 5. Szybkość wydzielania ciepła [mW/g] cementu CEM III/A - 42,5N-LH/HSR/NA z różnym dodatkiem domieszek, twardniejącego w temperaturach $T = 20 + 40^{\circ}\text{C}$

Fig. 5. Rate [mW/g] of heat evolved by CEM III/A - 42.5N-LH/HSR/NA hardening in temperatures $T = 20 + 40^{\circ}\text{C}$ with different types and quantities of chemical admixtures



Rys. 6. Zmiany aktywności hydraulicznej E_n cementów bez i z dodatkiem domieszek, w zależności od ilości wydzielonego ciepła Q , J/g

Fig. 6. Changes in hydraulic activity E_n with and without chemical admixtures depending on the amount of evolved heat Q , J/g

Tablica 4 / Table 4

ŚREDNIE WARTOŚCI AKTYWNOŚCI HYDRAULICZNEJ CEMENTÓW BEZ DOMIESZEK I Z DOMIESZKAMI CHEMICZNYMI

MEAN VALUES OF HYDRAULIC ACTIVITY OF CEMENTS WITH AND WITHOUT CHEMICAL ADMIXTURES

Rodzaj cementu Cement type	Aktywność hydrauliczna E_n			
	Cement bez domieszki no admixture	Cement + 1% SC	Cement + 1% SV	Cement + 0,5% SC + 0,5% SV
CEM I 42,5R	$E_n = 46,7$	$E_n = 45,9$	$E_n = 45,6$	$E_n = 44,9$
CEM III/A-42,5 N/LH/ HSR/NA	$E_n = 51,3$	$E_n = 51,9$	$E_n = 50,9$	$E_n = 49,9$

cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, w porównaniu z cementem hutniczym CEM III/A - 42,5N-LH/HSR/NA. Stwierdzono wyraźne zmniejszenie, o około 9 jednostek, aktywności hydraulicznej E_n cementu portlandzkiego, przy ilości wydzielonego ciepła $Q = 150$ J/g. W analizach obliczeniowych stosujemy zazwyczaj średnie wartości E_n charakteryzujące szeroki przedział zmian składu fazowego zaczynu cementowego. Średnie wartości E_n , odniesione do całego objętego doświadczeniem przedziału postępu hydratacji badanych spoiw - $Q = 50 \div 250$ J/g, przedstawiono w tablicy 4. Różnice są niewielkie, co świadczy o znikomym wpływie stosowanych domieszek na szybkość twardnienia badanych cementów, w zmiennych temperaturach. Spostrzeżenie to wymaga weryfikacji statystycznej na zwiększonej liczbie pomiarów, w badanym przedziale zmienności Q . Warto zauważyć, że zmniejszenie aktywności hydraulicznej cementów oznacza zmniejszenie wpływu zmian temperatury twardnienia na przebieg tego procesu, co uznać należy za korzystne, w przypadku realizacji konstrukcji masowych.

4.2. Szybkość procesu twardnienia – modelowanie procesu wydzielania ciepła

Modelowanie numeryczne procesu hydratacji cementów ma zasadnicze znaczenie w prognozowaniu zmian właściwości fizycznych twardniejącego betonu oraz jego oddziaływań pośrednich, wywołanych szybkością wydzielania ciepła. W wielu znanych modelach numerycznych postęp procesu hydratacji cementu opisywany jest w zależności od jego składu fazowego, powierzchni właściwej, stosunku w/c, ciśnienia wywieranego na twardniejące tworzywo oraz temperatury jego twardnienia (9, 10, 13). Wpływ temperatury wyrażany jest wprowadzeniem do modelu ekwiwalentnego czasu twardnienia, wynikającego z klasycznego wzoru Arrheniusa.

effect of chemical admixtures on the hydraulic activity E_n of Portland cement CEM I 42.5 R compared to the slag cement CEM III/A - 42.5N-LH/HSR/NA. There was a notable decrease, by about 9 units, of the hydraulic activity value E_n of Portland cement, with the evolved heat $Q=150$ J/g. In calculations, we usually apply mean values of E_n , describing a wide range of changes during cement hydration. Mean values of E_n , related to the whole range of the hydraulic progress of the analysed binders – $Q = 50 \div 250$ J/g covered by the experiments, is presented in Table 4. The differences are low, which indicates an insignificant effect of the applied admixtures on the hardening rate of the examined cements, at different temperature. This observation requires statistical verification of an increased number of measurements, in the analysed range of Q variance. It is worthy to mention that decreased hydraulic activity of cements means a decrease in their susceptibility to the changes of hardening temperature, which should be considered favourable in the case of massive structure implementation.

4.2. Hardening rate – modelling the heat generation process

Numerical modelling of cement hydration processes is essential for predicting changes in the physical properties of hardening concrete as well as its indirect impact generated by the heat evolution rate. Many known numerical models describe cement hydration progress depending on its mineral composition, specific surface area, w/c ratio, pressure on the hardening material, and hardening temperature (9, 10, 13). The influence of temperature is expressed by introducing equivalent hardening duration in the model, which results from the classic Arrhenius' formula. The suggested models are usually validated based on the data obtained from calorimetric

Walidacja proponowanych modeli prowadzona jest zazwyczaj na podstawie danych uzyskiwanych w wyniku pomiarów kalorymetrycznych, twardniejących spoiw. Wobec wielu wymienionych wyżej czynników, wpływających na szybkość procesu hydratacji cementów kalibracja ich wagi jest kłopotliwa i jak oceniono to w publikacji (10) wymaga prowadzenia dalszych badań. W literaturze znaleźć można prostszą metodę modelowania tego procesu polegającą na określeniu postępu procesu hydratacji funkcją matematyczną z ustalonymi, w wyniku badań, zmiennymi parametrami zależnymi od rodzaju stosowanego cementu. Wśród różnych równań tego typu, zestawionych w monografii (14), wyróżnić należy model Weschego (15), który ilość wydzielanego ciepła przez twardniejące cementy różnych klas – Q_t , opisuje równaniem [3]:

$$Q_t = Q \cdot \exp(P_1 \cdot t^{P_2}) \quad [3]$$

W równaniu [3] przez Q_t oznaczono ciepło twardnienia cementu po upływie czasu t , a przez Q całkowite ciepło jego twardnienia, P_1 i P_2 są parametrami zależnymi od klasy i rodzaju cementu. Funkcja wyrażona wzorem [3] jest określona w przedziale $t \rightarrow (0^+, \infty)$ przyjmując w nim wartości $0 \leq Q$. Pochodna tej funkcji, określająca moc źródła ciepła:

$$\frac{Q_t}{dt} = W_t = Q_t \cdot P_1 \cdot P_2 \cdot t^{(P_2-1)}, \quad [4]$$

przyjmuje wartości przy $W_t = 0$ oraz $t \rightarrow 0^+$, a w tym przedziale stanowiącym jej dziedzinę również wartość maksymalną. W pracy Weschego (16) podano średnie wartości parametrów P_1 i P_2 charakteryzujące cementy różnych klas, według DIN: Z 55 ($P_1 = -11,1$ i $P_2 = -1,0$) oraz Z 25 L ($P_1 = -74,8$ i $P_2 = -1,5$).

Dalsze analizy szybkości twardnienia badanych cementów, bez i z domieszką SV, w różnych temperaturach przeprowadzono stosując uogólnioną, zmodyfikowaną postać równania [3], uwzględniającą okres indukcji t_i oraz temperaturę ich twardnienia T ($^{\circ}\text{C}$). W miejsce bezwzględnego czasu twardnienia t , do równania [3] wprowadzono czas ekwiwalentny – t_{ie} , który w przypadku izotermicznych warunków twardnienia cementu $T = \text{const.}$ wyraża równanie [5]:

$$t_{ie} = (t - t_i) \cdot \exp\left(\frac{-E_n}{T} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0}\right). \quad [5]$$

W równaniu [5] przez E_n oznaczono aktywność hydrauliczną spoiwa bez lub z dodatkiem domieszki, T – temperaturę twardnienia cementu, T_0 – temperaturę odniesienia (20°C). Po wprowadzonym uzupełnieniu równanie [3] przyjmuje postać:

$$Q_t = Q \cdot \exp(P_1 \cdot t_{ie}(t)^{P_2}). \quad [6]$$

W wyniku estymacji nieznanymi parametrami tak zmodyfikowanego równania [3], ustalono postaci funkcji $Q_{o20(t)}$ twardniejących cementów w temperaturze 20°C ($T_0 = T$), z dodatkiem i bez domieszki SV, w ilości 1% ich masy:

$$\text{CEM I 42,5 R: } Q_{o20(t)} = 360 \cdot \exp(-14,9 \cdot (t - 1,5)^{-0,94}),$$

measurements of hardening binders. Due to the great number of the above-mentioned parameters affecting the rate of cement hydration, calibrating cement mass is difficult, and – as we read in (10) – requires further experimental analyses. The literature contains an easier way of modelling this process, consisting of expressing hydration progress with a mathematical function with determined – as a result of analyses, variable parameters that depend on the type of the used cement. Of all the such different formulas compared in monograph (14), a particular model should be distinguished. This is K. Wesche's model (15), which describes the amount of heat evolved by hardening concretes of different classes, Q_t , with the following formula [3]:

$$Q_t = Q \cdot \exp(P_1 \cdot t^{P_2}) \quad [3]$$

In formula [3], Q_t denotes heat of cement hardening after time t , Q denotes the total heat of hardening, P_1 and P_2 are parameters dependent on cement class and type. The function expressed by formula [3] is determined in the range of $t \rightarrow (0^+, \infty)$, assuming values $0 \leq Q$ within that range. A derivative of this function, determining heat source power:

$$\frac{Q_t}{dt} = W_t = Q_t \cdot P_1 \cdot P_2 \cdot t^{(P_2-1)}, \quad [4]$$

assumes the values $W_t = 0$ with: $t \rightarrow 0^+$, as well as the maximum value in this range constituting its domain. In the aforementioned study K. Wesche (16) provides mean values of parameters P_1 and P_2 presenting different classes of cements, according to DIN: Z 55 [$P_1 = -11.1$ and $P_2 = -1.0$] and Z 25 L [$P_1 = -74.8$ and $P_2 = -1.5$].

Further analyses of the hardening rate of the analysed cements with and without an SV admixture at different temperatures were conducted with the application of a general, modified version of formula [3], which allows for the duration of the induction period t_i and cement hardening temperature T ($^{\circ}\text{C}$). In formula [3], the absolute hardening time t was replaced with equivalent time t_{ie} , which – in the case of isothermal conditions of cement hardening $T = \text{const.}$ – is expressed by the formula [5]:

$$t_{ie} = (t - t_i) \cdot \exp\left(\frac{-E_n}{T} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0}\right). \quad [5]$$

where: E_n denotes hydraulic activity of the binder with or without an admixture, T – cement hardening temperature, T_0 – reference temperature = 20°C .

After the introduction of the admixture, formula [3] is presenting the final form:

$$Q_t = Q \cdot \exp(P_1 \cdot t_{ie}(t)^{P_2}). \quad [6]$$

After estimating the unknown parameters of the modified formula [3], forms of function $Q_{o20(t)}$ were determined for cements hardening at 20°C ($T_0 = T$) with and without an SV admixture added in the amount of 1% of their mass:

$$\begin{aligned}
& (t_i = 1,5 \text{ h}, E_n = 46,7), & [7] & \text{CEM I 42.5 R: } Q_{o20(t)} = 360 \cdot \exp(-14,9 \cdot (t - 1,5)^{-0,94}), \\
& \text{CEM I 42,5 R+SV: } Q_{o20(t)} = 344 \cdot \exp(-121 \cdot (t - 5)^{-1,43}), & & (t_i = 1,5 \text{ h}, E_n = 46,7), & [7] \\
& (t_i = 5,0 \text{ h}, E_n = 45,6), & [8] & \text{CEM I 42.5 R+SV: } Q_{o20(t)} = 344 \cdot \exp(-121 \cdot (t - 5)^{-1,43}), \\
& \text{CEM III/A-42,5N: } Q_{o20(t)} = 330 \cdot \exp(-11,4 \cdot (t - 2,5)^{-0,76}), & & (t_i = 5,0 \text{ h}, E_n = 45,6), & [8] \\
& (t_i = 2,5 \text{ h}, E_n = 51,3), & [9] & \text{CEM III/A-42.5N: } Q_{o20(t)} = 330 \cdot \exp(-11,4 \cdot (t - 2,5)^{-0,76}), \\
& \text{CEM III/A-42,5N+SV: } Q_{o20(t)} = 320 \cdot \exp(-39,4 \cdot (t - 6,5)^{-1,05}), & & (t_i = 2,5 \text{ h}, E_n = 51,3), & [9] \\
& (t_i = 6,5 \text{ h}, E_n = 50,9). & [10] & \text{CEM III/A-42.5N+SV: } Q_{o20(t)} = 320 \cdot \exp(-39,4 \cdot (t - 6,5)^{-1,05}), \\
& & & (t_i = 6,5 \text{ h}, E_n = 50,9). & [10]
\end{aligned}$$

Z przeprowadzonych analiz statystycznych wynika, że współczynnik determinacji R^2 , dopasowania podanych równań do danych doświadczalnych, mieści się w granicach $R^2 = 0,97 \div 0,99$.

Na rysunku 6a przedstawiono porównawczo wyniki badań wydzielania ciepła $Q_{e20(t)}$ oraz mocy źródła ciepła $W_{e20(t)}$ cementu CEM I 42,5 R bez domieszki, twardniejącego w temperaturze 20°C ($T_o = T = 20^\circ\text{C}$), w stosunku do obliczeń odpowiednich wartości $Q_{o20(t)}$ zgodnie z równaniem [7] oraz wynikającej z tego równania obliczonej mocy funkcji ciepła $W_{o20(t)}$. Rysunek 6b przedstawia wyniki badań tego cementu, prowadzonych w temperaturze 40°C . Wyznaczoną doświadczalnie funkcję wydzielania ciepła w temperaturze $T=40^\circ\text{C}$ oznaczono jako $Q_{e40(t)}$, a przez $W_{e40(t)}$ wyznaczoną eksperymentalnie moc źródła ciepła w tej temperaturze, określoną metodą modelowania równaniem [6]. Wartości funkcji $Q_{o40(t)}$ oraz $W_{o40(t)}$ można opisać wzorami:

$$Q_{o40(t)} = Q \cdot \exp(P_1 \cdot t_i(t)^{P_2}) \quad [11]$$

$$W_{o40(t)} = \frac{dQ_{o40(t)}}{dt} \quad [12]$$

W równaniu [11] przyjęto t_{ie} zgodnie z zależnością [5] zakładając: $T_o = 20^\circ\text{C}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $E_n = 46,7$ i $t_i = 1,5 \text{ h}$, oraz ustalone parametry $P_1=14,9$ i $P_2=-0,94$, określające wartości funkcji ciepła twardnienia $Q_{o20(t)}$ w temperaturze 20°C , zgodnie z równaniem [7]. Znaczenie wpływu temperatury na szybkość wydzielania ciepła wyraża drugi człon równania [5], uwzględniający aktywność hydrauliczną E_n cementu. Rozróżnienie oznaczenia osi czasu t i t_i ma znaczenie formalne bowiem $t = t_i$, co jest związane z metodologią analiz numerycznych przeprowadzonych programem obliczeniowym. Podobnie, na rysunku 7 przedstawiono odpowiednie analizy dotyczące cementu CEM I 42,5R z 1% domieszką SV. Również w tym przypadku równanie [6], którego nieznane parametry wyznaczono prowadząc badania kalorymetryczne w temperaturze 20°C , po wprowadzeniu czasu ekwiwalentnego t_{ie} , zgodnie z równaniem [5], pozwala z dobrą dokładnością (współczynnik determinacji $R^2 = 0,98$) przewidywać zmiany szybkości wydzielania ciepła tego cementu, w temperaturze 40°C .

Wyniki przeprowadzonych analiz potwierdzają wpływ domieszki superplastyfikatora polimerowego typu PCE, nie tylko na przedłużenie okresu indukcji badanych cementów, wywierających wpływ na utrzymanie płynności świeżej mieszanki betonowej w początkowym okresie hydratacji, ale również na zmniejszenie mocy źródła ciepła w późniejszym okresie twardnienia spoiwa, a więc wolniejszego wzrostu temperatury we wnętrzu konstrukcji.

It follows from the conducted statistical analyses that the coefficient of determination R^2 squared adjusting the provided formulas to experimental data is within the range of $R = 0.97 \div 0.99$.

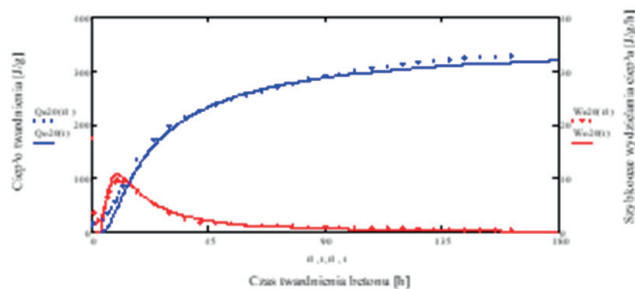
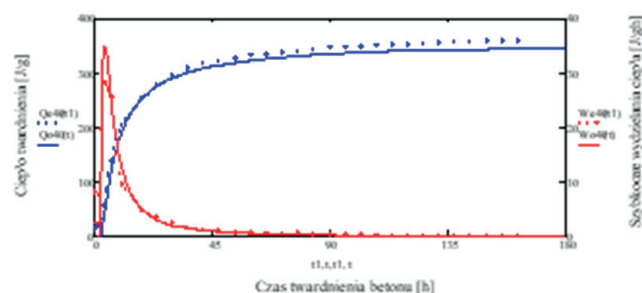
In Fig. 6a) the results of experimental studies of the heat evolution $Q_{e20(t)}$ and heat source power $W_{e20(t)}$ of CEM I 42.5 R without admixture, which hardened at 20°C ($T_o=T=20^\circ\text{C}$) are compared and juxtaposed with calculations of respective values of $Q_{o20(t)}$ according to the formula [7] and the calculated power of heat function $W_{o20(t)}$ resulting from that formula. Fig. 6b presents results of experimental studies of the same cement, conducted at 40°C , where $Q_{e40(t)}$ denotes experimentally determined function of heat evolution at temperature of $T = 40^\circ\text{C}$, and $W_{e40(t)}$ denotes experimentally determined heat source power at that temperature juxtaposed with their modelling with formula [6]: the respective expressions determining function values $Q_{o40(t)}$ and $W_{o40(t)}$ are determined by the following relationships:

$$Q_{o40(t)} = Q \cdot \exp(P_1 \cdot t_i(t)^{P_2}) \quad [11]$$

$$W_{o40(t)} = \frac{dQ_{o40(t)}}{dt} \quad [12]$$

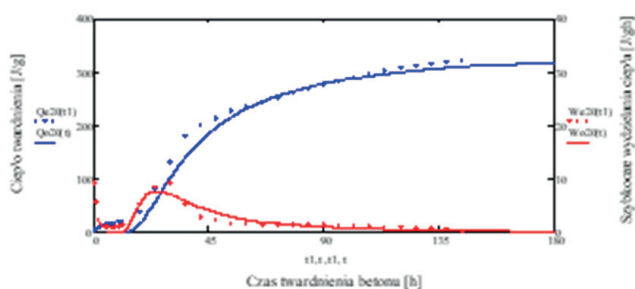
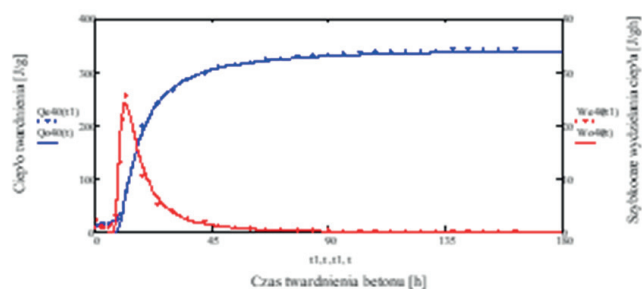
In the formula [11] the t_{ie} was adopted according the relation [5] assuming: $T_o = 20^\circ\text{C}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $E_n = 46,7$ and $t_i = 1,5 \text{ h}$ as well as the established parameters $P_1 = 14,9$ and $P_2 = 0,94$, determining the function of heat of hardening $Q_{o20(t)}$ at the temperature of 20°C , according to the formula [7]. The importance of the temperature influence on the rate of heat evolution is expressed by the second unit of formula [5], which is taking account of the hydraulic activity E_n of cement. Differentiation of determination of time axis t and t_i has the formal importance because $t = t_i$, which is linked with the methodology of numerical analyses. Similarly as on Fig. 7 the adequate analyses concerning cement CEM I 42.5R with SV admixture were presented. Also in this case the formula [6], which unknown parameters were determined applying calorimetric studies at temperature of 20°C , after introducing the equivalent time according to the formula [5], gives the possibility with good accuracy [coefficient of determination $R^2 = 0,98$] the changes of heat evolution of this cement prediction, at the temperature of 40°C .

The results of the conducted analyses confirm that the PCE polymeric superplasticizer addition not only prolongs the induction period in the analysed cements, which affect the maintenance of liquidity of fresh concrete mixture at the initial stage of hydration, but also decreases the heat source power later on in the hardening

a) $T_0=T=20^{\circ}\text{C}$ b) $T_0=20^{\circ}\text{C}, T=40^{\circ}\text{C}$ 

Rys. 7. Transformacja wyników badań ilości i szybkości wydzielenia ciepła cementu CEM I 42,5 R twardniejącego w temperaturze 20°C do temperatury twardnienia 40°C w odniesieniu do wyników badań oraz analiz modelowych

Fig. 7. Transformation of the results of analysis of the amount and rate of heat evolution for CEM I 42.5 R hardening at 20°C to the hardening temperature of 40°C juxtaposed with the results of model studies and analyses

a) $T_0=T=20^{\circ}\text{C}$ b) $T_0=20^{\circ}\text{C}, T=40^{\circ}\text{C}$ 

Rys. 8. Transformacja wyników badań ilości i szybkości wydzielenia ciepła cementu CEM I 42,5 R z 1% domieszką SV, twardniejącego w temperaturze 20°C do temperatury twardnienia 40°C w oparciu o wyniki badań oraz analizy modelowe

Fig. 8. Transformation of the results of analysis of the amount and rate of heat evolution for CEM I 42.5 R with 1% SV admixture hardening at 20°C to the hardening temperature of 40°C juxtaposed with the results of model studies and analyses

Dobra zgodność wyników badań doświadczalnych, z przedstawioną koncepcją ich stosunkowo prostego modelowania, pozwala na hipotetyczne określenie wpływu domieszki SV na szybkość twardnienia cementu, we wnętrzu konstrukcji masywnych. Wprowadzając do oryginalnego równania [3], w miejsce bezwzględnego czasu twardnienia t , czas ekwiwalentny t_{ae} , odpowiadający adyabatycznym warunkom twardnienia otrzymamy:

$$Q_{oa(t)} = Q \cdot \exp(P_1 \cdot (t_{ae}(t))^{p_2}) \quad [13]$$

Ekwiwalentny czas twardnienia w przypadku zmiennych temperatur twardnienia cementu wyrażany jest w postaci sumy odcinków czasowych, w których przyjmuje się jej stałą wartość lub wyrażenia całkowitego na przykład (14, 16). Uwzględniając okres indukcji t_i , równanie [5] w przypadku ciągłych zmian temperatury T_t twardniejącego cementu przyjmuje postać:

$$t_{ae}(t) = \int_{t_i}^t \exp\left(\frac{-E_n}{T_t} \cdot \frac{T_0 - T_t}{T_0}\right) dt, \quad [14]$$

w którym T_0 jest temperaturą odniesienia – temperaturą początkową. Odnosząc dalsze analizy do mieszanki betonowej o temperaturze początkowej T_0 , zmienną wartość temperatury T_t , równania [14] określa wyrażenie:

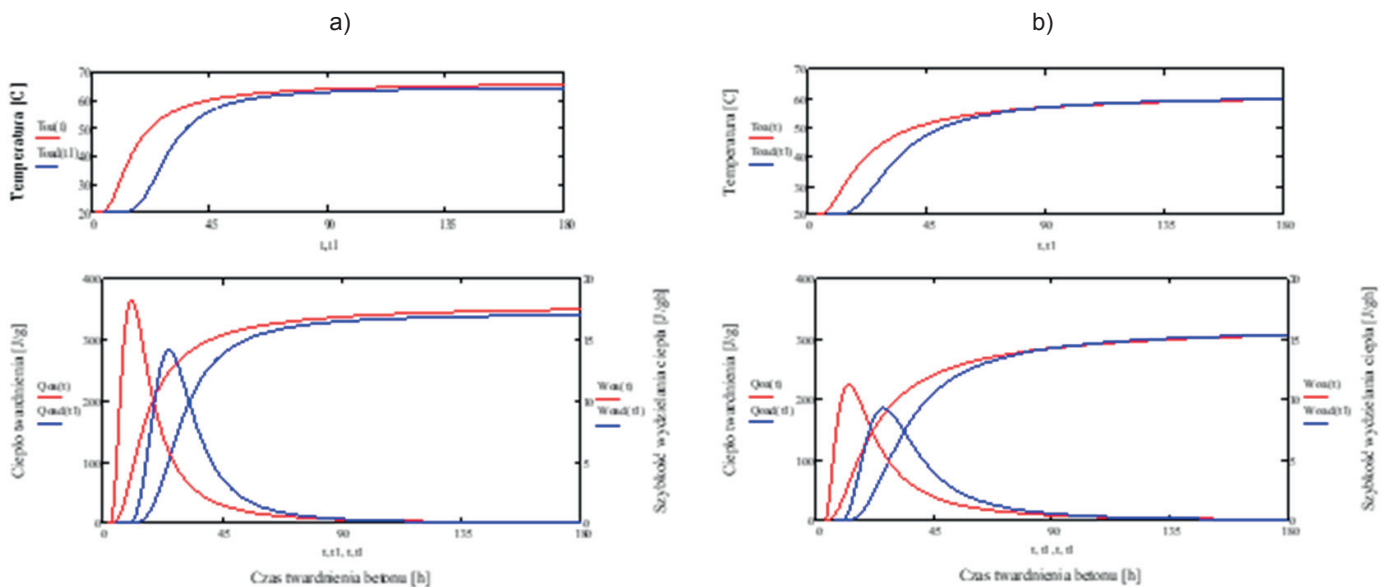
process, i.e. the temperature inside the structure increases slower. The high compliance of the results of experimental analyses with the presented concept of their relatively easy modelling allows for hypothetical determination of the influence of an SV admixture on the rate of cement hardening inside the massive structures. By replacing the absolute hardening time t in formula [3] with equivalent time t_{ae} , which corresponds to the adiabatic hardening condition, we obtain:

$$Q_{oa(t)} = Q \cdot \exp(P_1 \cdot (t_{ae}(t))^{p_2}) \quad [13]$$

In the case of variable hardening temperature, the equivalent hardening duration is expressed as a sum of time intervals in which its constant value is assumed, or as an integral expression (14, 16). Taking into consideration time of the induction period t_i , equation [5] in the case of constant changes of temperature T_t of concrete hardening assumes the form of:

$$t_{ae}(t) = \int_{t_i}^t \exp\left(\frac{-E_n}{T_t} \cdot \frac{T_0 - T_t}{T_0}\right) dt, \quad [14]$$

where: T_0 is reference temperature – initial temperature. Referring further analyses to a concrete mixture with the initial temperature T_0 , the variable value of temperature T_t of formula [14] is determined by expression:



Rys. 9. Symulacja warunków twardnienia betonów w konstrukcji masywnej z cementu CEM I 42,5 R (rys. 8a) oraz cementu CEM III/A - 42,5N-LH/HSR/NA (rys. 8b) z dodatkiem oraz bez domieszki SV

Fig. 9. Simulation of the hardening conditions of concrete for massive structures with the use of CEM I 42.5 R (Fig. 8a) and CEM III/A - 42.5N-LH/HSR/NA (Fig. 8b) with and without SV admixtures

$$T_t = \frac{C \cdot Q_{o(t)}}{c_b \gamma_b} + T_o, \quad [15]$$

$$T_t = \frac{C \cdot Q_{o(t)}}{c_b \gamma_b} + T_o, \quad [15]$$

gdzie: przez C oznaczono masę cementu w jednostce objętości betonu, $Q_{o(t)}$ – określa funkcję wydzielenia ciepła przez jednostkę masy cementu w temperaturze odniesienia T_o , c_b i γ_b oznaczają odpowiednio ciepło właściwe i gęstość pozorną betonu. Pierwszy człon równania [15], przedstawiający iloraz całkowitej ilości wydzielonego ciepła przez twardniejący beton i jego pojemności cieplnej, określa wzrost temperatury ponad temperaturę początkową T_o . Symulacje wpływu domieszki superplastyfikatora SV, w adyabatycznych warunkach twardnienia badanych cementów, przedstawiono na rysunku 9. Obliczenia przeprowadzono przyjmując: temperaturę początkową mieszanki $T_o = 20^\circ\text{C}$, zawartość spoiwa w m^3 mieszanki betonowej $C = 300 \text{ kg}$ oraz standardowe wartości materiałowe betonu: $c_b = 1,0 \text{ kJ/kgK}$ i $\gamma_b = 2400 \text{ kg/m}^3$.

where: C denotes cement mass expressed in the concrete volume unit, $Q_{o(t)}$ – determines the function of heat evolved by the cement mass unit at reference temperature T_o , c_b and γ_b denote specific heat and apparent density of concrete respectively. The first term of equation [15], presenting the quotient of the total heat evolved by hardening concrete and its heat capacity, determines an increase of temperature beyond initial temperature T_o .

A simulation of the influence of SV superplasticizer addition in adiabatic conditions of hardening the analysed cements is depicted in Fig. 9. The calculations were made with the following assumptions: starting temperature of the mixture $T_o = 20^\circ\text{C}$, binder content in m^3 of concrete mixture $C = 300 \text{ kg}$, and standard material qualities of concrete: $c_b = 1.0 \text{ kJ/kgK}$ and $\gamma_b = 2400 \text{ kg/m}^3$.

Na rysunku 9 przez $T_{oa}(t)$ i $T_{oad}(t)$ oznaczono obliczone temperatury twardnienia betonów bez domieszki oraz z domieszką superplastyfikatora SV, a przez $Q_{oa}(t)$ i $Q_{oad}(t)$ oraz $W_{oa}(t)$ i $W_{oad}(t)$, odpowiednio funkcje wydzielenia ciepła oraz ich moc w przypadku cementów bez domieszki i z jej dodatkiem. Wobec nieznacznego wpływu domieszki na ciepło twardnienia badanych cementów, maksymalne obliczone temperatury betonu osiągają podobne wartości. Natomiast wyraźnie widoczny jest efekt spowolnienia procesu wydzielenia ciepła cementów portlandzkiego i hutniczego z domieszką SV, w wyniku czego następuje przesunięcie w czasie i zmniejszenie mocy źródła ciepła: $\max.W_{oad} < \max.W_{oa}$. Ten ważny, korzystny efekt „uboczny” oddziaływania domieszki superplastyfikatora SV typu PCE, ogranicza znaczenie oddziaływania pośredniego twardniejącego betonu w konstrukcjach masywnych, wywołującego ich zarysowania i pęknięcia.

In Fig. 9, $T_{oa}(t)$ and $T_{oad}(t)$ denote the calculated concrete hardening temperature with and without the SV superplasticizer addition, $Q_{oa}(t)$ and $Q_{oad}(t)$, $W_{oa}(t)$ and $W_{oad}(t)$ respectively denote heat evolution functions and their power in the case of cements with and without the admixture. Due to an insignificant effect of the admixture on the heat of hardening of the analysed cements, the maximum calculated concrete temperature was giving the similar values. On the other hand, there is a notable slowdown of the process of heat evolving by Portland cement and slag cement with an SV admixture which results in a delay and decrease of the heat source power value: $\max.W_{oad} < \max.W_{oa}$. This significant “side effect” of a PCE SV superplasticizer limits the significance of the indirect impact of hardening concrete in massive structures, which generates scratches and cracks.

5. Podsumowanie

Wyniki badań kalorymetrycznych zaczynów z cementu portlandzkiego oraz hutniczego, bez dodatku oraz z dodatkiem typowych domieszek superplastyfikatora typu PCE oraz domieszki ograniczającej skurcz, złożonej z mieszaniny wodorotlenków, wykazały minimalny wpływ na ich aktywność hydrauliczną oraz nieznaczny, choć zauważalny, wpływ na zmniejszenie ciepła twardnienia tych cementów, w pierwszych 7 dniach hydratacji. Domieszka zmniejszająca skurcz, złożona z mieszaniny wodorotlenków, nie wywiera większego wpływu na szybkość hydratacji badanych spoiw. Domieszka superplastyfikatora PCE nie tylko powoduje wydłużenie czasu indukcji – wstrzymania procesu hydratacji badanych cementów w początkowym okresie, lecz również spowalnia ten proces w okresie dalszego twardnienia. Wyraża się to przesunięciem w czasie i zmniejszeniem mocy źródła ciepła. Ten ważny, korzystny wpływ domieszki w przypadku realizacji konstrukcji masowych, ogranicza znacznie oddziaływania pośrednie twardniejącego betonu powodujące ryzyko powstawania zarysowań i spkań. Przedstawiona, stosunkowo prosta metoda modelowania numerycznego funkcji wydzielania ciepła oraz mocy źródła ciepła twardniejących zaczynów, gdy znana jest aktywność hydrauliczna cementu, pozwala na transformację wyników badań, prowadzonych w temperaturze odniesienia, na inne warunki termiczne hydratacji. Nakreślona koncepcja prowadzenia takich analiz, wymaga prowadzenia dalszych badań sprawdzających, obejmujących zaczyny i betony o zróżnicowanym składzie, twardniejące w warunkach izotermicznych i adiabatycznych.

Literatura / References

1. A. M. Neville, Właściwości betonu, Polski Cement, Kraków 2000.
2. W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu, SPC, Kraków / PWN, Warszawa 2010.
3. P. Łukowski, Domieszki do betonu, Polski Cement, Kraków 2013.
4. J. Gołaszewski, Domieszki do betonu, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2018.
5. W. Kurdowski, The problem of compatibility of admixture with cement, another approach, *Cement Wapno Beton*, **77**, 296-305 (2010).
6. P. C. Aitcin, Admixtures: Essential Components of Modern Concrete, *Cement Wapno Beton*, **73**, 277-284 (2006).
7. W. Nocuń-Wczelik, Oddziaływanie wybranych domieszek do betonu na szybkość hydratacji cementu XII Sympozjum Reologia w Technologii Betonu, Gliwice 2010.
8. X. Xiong, K. van Breugel, Isothermal Calorimetry Study of Blended Cements its Application in Numerical Simulations, *HERON*, **46**, 3, 151-159, (2001).
9. X. Pang, D. P. Bentz, C. Meyer, Modeling cement hydration kinetics using the equivalent age concept, 3rd International Symposium on Ultra-High Performance Concrete, Kassel 2012.
10. D. Gawin, M. Wyrzykowski, Modelling and experimental study of hydration for ordinary Portland cement, *Architecture Civil Engineering Environment*, 45-54, 2, (2010).
11. J. Bobrowicz, Influence of reduced temperature and admixture on hydration of cements, *Cement Wapno Beton*, 3, 177-190, (2016).

5. Summary

The results of calorimetric measurements of Portland cement and slag cements with and without typical PCE superplasticizer and shrinkage reducing admixture based on a hydroxide mixture showed a minimal influence on their hydraulic activity and insignificant, albeit noticeable, effect on a reduction of heat of hardening of those cements within the first 7 days of hydration. The shrinkage reducing admixture based on a mixture of hydroxides does not exert significant influence on the rate of transformation of the analysed binders. An admixture of PCE superplasticizer not only prolongs the induction period – delaying the hydration process of the analysed cements in the early stage of their hydration, but also slows down that process later on. This is expressed by shifting in time and reducing of the heat source power. This significant and positive impact of admixture in the case of massive structures, considerably reduces the significance of the indirect impact of hardening concrete which otherwise could generate scratches and cracks. The relatively simple method involving numerical modelling of the functions of heat evolution and heat source power of cement paste hardening, when the value of the cement hydraulic activity is known, allows to transform the results of analyses carried out at the reference temperature into other thermal hardening conditions. The concept of conducting this type of analyses outlined in this article requires further verification involving the concretes with different cement pastes content, which harden in isothermal and adiabatic conditions.

12. W. Kurdowski, P. Pichniarczyk, Problems with the Arrhenius equation in the evaluation of concrete maturity, *Cement Wapno Beton*, 3, 149-156, (2016)
13. F. Lin, Modeling of hydration kinetics and Shrinkage of Portland cement paste, PhD Thesis, Columbia University 2006.
14. W. Kiernożycki, *Betonowe konstrukcje masywne*, Polski Cement, Kraków 2003.
15. K. Wesche, Baustoffkennwerte zur Berechnung von Temperaturfeldern in Betonbauteilen, Forschungsbericht T. H. Achen, 1982.
16. P. Witakowski, *Termodynamiczna teoria dojrzewania – Zastosowanie do konstrukcji masywnych z betonu*, Politechnika Krakowska, IL z. 70, Zeszyt Naukowy 1, Kraków 1998.