

# Wpływ temperatury na zależność pomiędzy wytrzymałością zapraw na ściskanie a ilością wydzielonego ciepła hydratacji

THE EFFECT OF TEMPERATURE CONDITIONS ON THE RELATIONSHIP BETWEEN MORTAR COMPRESSIVE STRENGTH AND THE AMOUNT OF HYDRATION HEAT RELEASED

## Streszczenie

Pomiar szybkości oraz ilości wydzielonego ciepła za pomocą kalorymetru izotermicznego stanowi precyzyjne narzędzie do oceny kinetyki hydratacji kompozytów cementowych: zaczynów, zapraw i betonów. Szereg badań naukowych wskazuje, że ilość wydzielonego ciepła pozostaje w korelacji z wytrzymałością na ściskanie w zależności od czasu dojrzewania. W pracy przedstawiono wyniki badań kalorymetrycznych i wytrzymałościowych zaprawy na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R oraz zapraw z udziałem popiołu lotnego krzemionkowego (zgodnego z EN 450-1) w ilości 10 % oraz 20 % masy cementu. Zakres zrealizowanych prac dotyczy badania trzech rodzajów zapraw pielęgnowanych w czterech różnych temperaturach: 23°C, 33°C, 43°C oraz 53°C. Pomiary ciepła hydratacji zrealizowano przy użyciu trzykanałowego kalorymetru izotermicznego Tam Air według wytycznych normy ASTM C1702 i ASTM C1679. Zgodnie z rekomendacją normy ASTM C1679 oznaczanie ciepła hydratacji na próbkach zaprawy pozwala właściwie określić korelację ilości wydzielonego ciepła z procesem wiązania betonu i wczesnym rozwojem wytrzymałości, co jest główną ideą tego rodzaju badań. Wyniki uzyskane w pracy potwierdzają liniową zależność pomiędzy ilością wydzielonego ciepła i wytrzymałością na ściskanie po 7 i 14 dniach dojrzewania w przypadku analizowanych zapraw. Wysoki współczynnik determinacji pozwala oszacować wytrzymałość zaprawy na ściskanie po 7 i 14 dniach twardnienia na podstawie badań ciepła hydratacji przeprowadzonych w temperaturze normowej (23°C), niezależnie od procentowego udziału popiołu lotnego krzemionkowego w zaprawie. Z kolei podwyższona temperatury pielęgnacji nie gwarantuje uzyskania wysokiej korelacji pomiędzy wytrzymałością zaprawy na ściskanie, a ilością wydzielonego ciepła hydratacji.

---

*dr inż. Aleksandra Kuryłowicz-Cudowska – Politechnika Gdańska*

*dr inż. Elżbieta Haustein – Politechnika Gdańska*

*prof. dr hab. inż. Jacek Chróścielewski – Politechnika Gdańska*

*prof. dr hab. inż. Krzysztof Wilde – Politechnika Gdańska*

## Abstract

An isothermal calorimeter is a precise tool to measure the hydration process of cementitious composites such as paste, mortar and concrete. The scientific research proves that the amount of heat released correlates with the obtained compressive strength in specific time. The paper presents the results of calorimetric and strength tests for cement mortar (CEM I 42.5 R) and mortars with two substitution rates of cement by siliceous fly ash (in accordance with EN 450-1): 10 and 20%. The scope of research concerns three types of mortars stored under isothermal conditions at four different temperatures: 23°C, 33°C, 43°C and 53°C. Heat measurements were made using a Tam Air three-channel isothermal calorimeter according to ASTM C1702 and ASTM C1679. Based on ASTM C1679 recommendations, the measurements of hydration heat of mortar samples allow to correctly determine the correlation of the amount of heat released and early-age strength, which is the main idea of this type of research. The results obtained in the study confirm the linear relationship between the amount of heat released and compressive strength after 7 and 14 days of hardening for the analyzed mortars. The high value of the coefficient of determination ( $R^2$ ) allows to estimate the mortar compressive strength after 7 and 14 days based on hydration heat tests conducted at standard temperature (23°C), regardless of the percentage of silica fly ash. The increased curing temperatures do not guarantee a high correlation between compressive strength and the amount of heat released.

## 1. Wstęp

Wykorzystywanie badań kalorymetrycznych w chemii fizycznej, umożliwia śledzenie przebiegu procesów termodynamicznych. Normy PN-EN 196-9 [1] i PN-EN 196-8 [2] opisują szczegółowo dwie procedury wyznaczania ciepła hydratacji materiałów cementowych metodą semiadiabatyczną i metodą rozpuszczania w mieszaninie kwasów. Kalorymetria izotermiczna, w oparciu o normy ASTM C1679 [3], ASTM C1702 [4] oraz PN-EN 196-11 [5] pozwala z kolei na precyzyjne porównanie szybkości i ilości wydzielonego ciepła na wczesnym etapie procesu hydratacji cementów, bez i z udziałem dodatków mineralnych [6]. Normy [3], [4], [5] określają zakres stosowania i metodykę badań przy użyciu kalorymetru izotermicznego. Wykres przebiegu szybkości wydzielania ciepła pozwala zidentyfikować okres: przedindukcyjny, okres indukcji, okres wzrostu szybkości reakcji, stadium pośrednie i stadium końcowe, które charakteryzują poszczególne etapy procesu hydratacji materiałów cementowych [6], [7].

Badania wytrzymałościowe stanowią z kolei podstawowe źródło wiedzy o właściwościach mechanicznych zapraw i betonów stwardniałych. Wyznaczenie klasy betonu obejmuje badania po 28 dniach dojrzewania, jednak coraz częściej istotne znaczenie w technologii betonu ma określenie wczesnej wytrzymałości materiałów budowlanych, tj. w wieku 2 czy 7 dni.

Wyniki badań kalorymetrycznych, jak i wytrzymałościowych zależą od rodzaju badanego kompozytu, jego receptury, składu chemicznego, surowców i warunków pielęgnacji, które mają równie istotny wpływ na właściwości mechaniczne jak sam skład. Elementem wspólnym obu typów omawianych badań jest termiczny charakter zjawiska procesu hydratacji cementu, co pozwala na wykorzystanie kalorymetrii w celu prognozowania przyrostu wytrzymałości kompozytów cementowych (zapraw i betonów), w tym prowadzenia symulacji numerycznych przyrostu temperatury w funkcji czasu [8], [9], [10]. Badania około 200 próbek cementów produkowanych w Polsce, przeprowadzone przez Barana i Pichniarczyka [11] wskazują, że istnieje silna korelacja pomiędzy ciepłem hydratacji i wytrzymałością na ściskanie po 28 dniach twardnienia cementu portlandzkiego CEM I. W przypadku cementu CEM III taką jednoznaczną zależność zaobserwowano dla jednej cementowni [11]. Z kolei Bobrowicz [12] poddał analizie zależność wytrzymałości na ściskanie zapraw normowych od ilości wydzielonego ciepła hydratacji w obniżonych temperaturach (20, 10 i 0 °C). Uzyskane wyniki dowiodły liniową relację opisującą przyrost wytrzymałości zapraw w funkcji ilości ciepła wydzielonego w warunkach izotermicznych [12].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań kalorymetrycznych i wytrzymałościowych zapraw na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, bez i z udziałem popiołu lotnego krzemionkowego. Sporządzone próbki pielęgnowano w czterech różnych temperaturach: 23°C, 33°C, 43°C oraz 53°C. Szczególną uwagę zwrócono na zależność wytrzymałości zaprawy na ściskanie od ilości wydzielonego ciepła hydratacji. Istotnym rezultatem pracy jest wykazanie efektywności szacowania wczesnej wytrzymałości zaprawy na podstawie wyników pomiarów kalorymetrycznych oraz wskazanie ograniczeń omawianej metody. Przeprowadzone badania wykazały zasadność monitorowania procesu hydratacji w kompozytach cementowych.



## 2. Zakres badań

### 2.1. Materiały

Badania laboratoryjne zrealizowano przy użyciu cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R [13] pochodzącego z Cementowni Góraźdze oraz popiołu lotnego (*ang. fly ash - FA*) pozyskanego z elektrowni ciepłej zlokalizowanej w Opolu. Skład chemiczny obu materiałów wyjściowych, przedstawiony w Tab. 1 określono metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) i ilościowej dyfrakcji rentgenowskiej. Biorąc pod uwagę uzyskany skład chemiczny oraz wybrane właściwości fizyczne, zastosowany popiół lotny, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 450-1 [15] oraz normy ASTM C618 [14] zaliczyć można odpowiednio do kategorii A (Tab. 1) oraz do klasy F (Tab. 1). Miałkość popiołu lotnego jako pozostałość na sicie o boku oczka 0,045 mm przy przesiewaniu na mokro wynosiła 32,9 % masy, co pozwala zakwalifikować zastosowany popiół do kategorii N (Tab. 1, [15]). Analiza jego składu chemicznego wskazuje na dominację głównie trzech pierwiastków w postaci tlenkowej:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Wymienione tlenki występują w formie bezpostaciowej (faza szklista), która ma wpływ na aktywność pucolanową popiołu podczas reakcji z cementem. W wczesnym stadium uwodnienia cząsteczki popiołu lotnego działają jako mikroagregaty, wypełniając pory spoiw wiążących produktami hydratacji. W późniejszym wieku obserwuje się efekt jego chemicznego oddziaływania. Rozpuszczone związki reagują z  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , produktem uwodnienia cementu, tworząc żelową fazę C-S-H (uwodnione krzemiany wapnia). Przebieg reakcji pucolanowej popiołu lotnego wykazuje wolniejsze tempo narastania fazy C-S-H w mikrostrukturze spoiw w stosunku do tej samej fazy z udziałem samego cementu [16].

Wykonano trzy rodzaje zapraw zachowując stały stosunek wody do materiałów cementowych, równy 0,4. Próbkę referencyjną stanowiła zaprawa na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R. W przyjętym programie badawczym rozważono dwa współczynniki substytucji cementu przez dodanie popiołu lotnego krzemionkowego w ilości 10 i 20%. Program eksperymentalny dotyczył realizacji badań kalorymetrycznych i badań wytrzymałości na ściskanie dla trzech wariantów zapraw utwardzanych w czterech temperaturach: 23, 33, 43 i 53 [°C].

Tabela 1. Skład chemiczny i właściwości fizyczne materiałów oraz wymagania dla popiołów

Parametr	CEM I 42,5 R	Popiół lotny	Wymagania dla popiołów lotnych wg PN-EN 450-1 [5]
$\text{SiO}_2$ (%)	21,23	55,44	$\geq 25$ % masy
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	2,23	6,36	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	4,99	24,57	-
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	-	86,37	$\geq 70$ % masy
$\text{CaO}_{\text{wojny}}$ (%)	-	-	$\leq 1,5$ % masy <sup>1)</sup>
$\text{CaO}_{\text{reaktywny}}$ (%)	-	-	$\leq 10$ % masy
CaO (%)	64,08	3,65	-
MgO (%)	2,48	2,57	$\leq 4,0$ % masy
$\text{SO}_3$ (%)	2,97	0,62	$\leq 3,0$ % masy
$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	0,13	1,04	-

Tabela 1. Cd. Skład chemiczny i właściwości fizyczne materiałów oraz wymagania dla popiołów

Parametr	CEM I 42,5 R	Popiół lotny	Wymagania dla popiołów lotnych wg PN-EN 450-1 [5]
K <sub>2</sub> O (%)	0,92	3,04	-
Całk. zaw. alk. jako Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	-	3,04	≤ 5,0 % masy
Zawartość chlorków (%)	0,04	-	≤ 0,10 % masy
Straty prażenia (%)	2,96	2,56	Kat. A: ≤ 5,0% masy Kat. B: ≤ 7,0% masy Kat. C: ≤ 9,0% masy
Miałkość, pozostałość na sicie o oczkach 0,045 mm	-	32,9	≤ 40 % masy (kategoria N) <sup>2)</sup> ≤ 12 % masy (kategoria S) <sup>3)</sup>
Gęstość (g/cm <sup>3</sup> )	3,05	2,10	-
Powierzchnia właściwa (cm <sup>2</sup> /g)	2360	2250	-

<sup>1)</sup> popiół lotny, w którym zawartość wolnego CaO jest większa niż 1,5% masy, może być akceptowalny pod warunkiem zachowania stałości objętości – próba Le Chateliera < 10 mm według metodyki podanej w normie PN-EN 450-1

<sup>2, 3)</sup> nie powinna różnić się więcej niż ± 10% od wartości deklarowanej.

Tabela 2. Klasyfikacja popiołów lotnych według ASTM C618-05 [14]

Wymagania chemiczne	Klasa	
	F (popiół lotny ze spalania węgla kamiennego)	C popiół lotny ze spalania węgla brunatnego
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , min, (%)	70,0	50,0
SO <sub>3</sub> , max (%)	5,0	5,0
Wilgotność, max, (%)	3,0	3,0
Straty prażenia (LOI), max, (%)	6,0	6,0
Miałkość, pozostałość na sicie o oczkach 0,045 mm, max. (%)	34,0	34,0

## 2.2. Kalorymetria izotermiczna

Kalorymetria izotermiczna pozwala na śledzenie rozwoju ciepła hydratacji (J/g), a także szybkość wydzielania ciepła (J/g/h) materiałów cementowych w funkcji czasu. Warunki izotermiczne pozwalają utrzymywać stałą temperaturę podczas trwania testu. Zaletą tej metody jest wysoka precyzja przyrządu pomiarowego w porównaniu z metodami semiadiabacycznymi lub adiabacycznymi.

W niniejszej pracy, pomiary ciepła uwodnienia zapraw przeprowadzono przy użyciu trójkanałowego kalorymetru izotermicznego TAM Air (Rys. 1a), który spełnia wymagania normy ASTM C1679 [3], ASTM C1702 [4] oraz PN-EN 196-11 [5]. Urządzenie jest przeznaczone do pomiaru ciepła zaczynów, zapraw lub betonów o znacznej objętości badanej próbki (125 ml, Rys. 1b). Szereg ośrodków naukowych prowadzi badania zaczynów, jednak zgodnie z ASTM C1679 [3], badania zapraw dostarczają wyników, które wykazują lepszą korelację z wiązaniem betonu i wczesnym rozwojem wytrzymałości, co stanowi główną

ideą tego badania. Podczas realizacji każdego testu pomiary rejestrowano w sposób ciągły przez okres siedmiu dni (168 h) za pomocą trzykanałowego rejestratora danych podłączonego do komputera. Linię bazową ustalono w ciągu dwunastu godzin, a gdzie warunki stabilności sygnału osiągnięto przy użyciu procedury liniowej metodą najmniejszych kwadratów (przyjęto wartość bezwzględną nachylenia sygnału kalorymetrycznego poniżej  $3 \mu\text{W}/\text{h}$  i odchylenie standardowe poniżej  $12 \mu\text{W}$ ). W każdej serii badawczej wykonano trzy próbki pomiarowe i trzy próbki referencyjne, w których znajdował się materiał obojętny (piasek kwarcowy z wodą) o pojemności cieplnej zbliżonej do próbki badanej. Przyjęcie tego typu rozwiązania zapewnia uzyskanie stabilnej linii bazowej urządzenia.



a) b)  
Rys. 1. (a) Kalorymetr izotermiczny; (b) Próbkę zaprawy w szklanych ampułkach.

### 2.3. Wytrzymałość na ściskanie próbek zaprawy

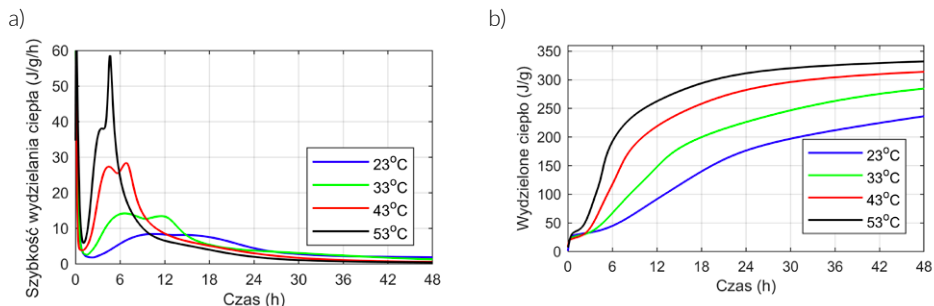
Próbki sześciennie zapraw o boku 50 mm, po zaformowaniu zgodnie z wytycznymi normy ASTM C109/C109M [17], pielęgnowano w łaźniach wodnych w czterech temperaturach: 23, 33, 43 i 53 [°C], utrzymując przez cały okres badawczy stabilną temperaturę. Przed rozpoczęciem badań niszczących, próbki wyjęto z kąpielii wodnej, a przed samym badaniem usunięto luźne ziarna piasku. Po upływie przyjętych terminów badań (po 6 lub 12 godzinach i 1, 2, 5, 7, 14 dniach) przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie na trzech kostkach z każdej serii badawczej. Szybkość obciążenia próbek wynosiła 1000 N/s. Łączna liczba sporządzonych próbek zapraw wynosiła 216 sztuk (3 mieszanki  $\times$  4 temperatury  $\times$  18 kostek na serię).

## 3. Wyniki badań kalorymetrycznych

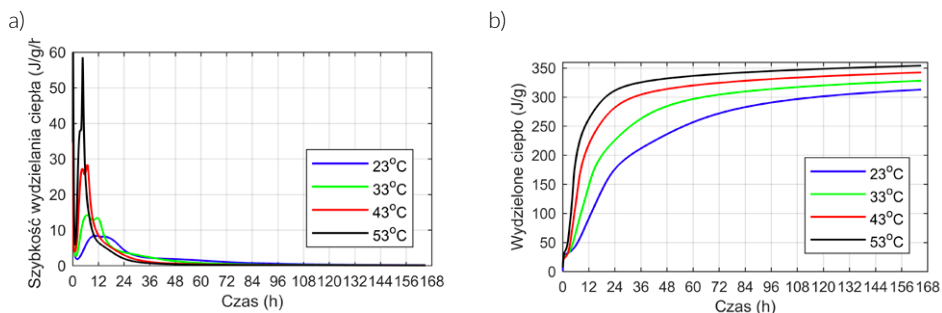
Proces hydratacji cementu składa się z pięciu etapów: szybkiego okresu początkowego, okresu indukcji, okresu wzrostu szybkości reakcji oraz stadium opóźnienia i wyhamowa-

nia reakcji [18]. Udział dodatkowych materiałów cementowych i warunki utwardzania istotnie oddziałują na szybkość i ilość wydzielonego ciepła hydratacji. Wpływ temperatury na ewolucję uwodnienia zaprawy bez udziału popiołu lotnego krzemionkowego w ciągu 48 h i 168 h przedstawiono odpowiednio na Rys. 2 i Rys. 3. Z kolei na Rys. 4 i Rys. 5 przedstawiono wpływ dodatku popiołu lotnego (*ang. fly ash*, FA) na kinetykę procesu hydratacji w temperaturze 23 i 53 [°C]. W odniesieniu do uzyskanych wyników sformułowano następujące spostrzeżenia:

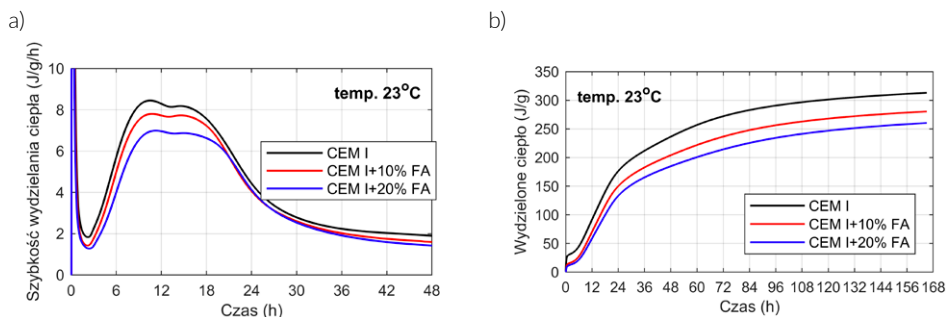
- wzrost temperatury pielęgnacji przyspiesza reakcję hydratacji (odnotowano wzrost wartości maksymalnego pikę) oraz prowadzi do wzrostu szybkości wydzielania ciepła zaprawy, potwierdzając w ten sposób termicznie aktywowany charakter reakcji hydratacji (Rys. 2a). Ponadto wzrost temperatury utwardzania z 23 do 53 [°C] skracając okres indukcji procesu hydratacji (Rys. 4a, Rys. 5a);
- wysoka temperatura utwardzania powoduje wzrost całkowitej ilości wydzielonego ciepła, zarówno dla zaprawy bez popiołu (Rys. 2, Rys. 3), jak i dla zapraw z jego udziałem (Rys. 4, Rys. 5);
- dodatek popiołu lotnego zmniejsza szybkość uwodnienia niezależnie od temperatury utwardzania - nieznacznie opóźnia wystąpienie pikę hydratacji i wyraźnie zmniejsza jego maksymalną wartość z powodu spadku szybkości reakcji pucolanowej popiołu lotnego (Rys. 4a, Rys. 5a);
- w przypadku badanych zapraw, ilość wydzielonego ciepła maleje wraz z rosnącą ilością dodatku mineralnego w każdych rozpatrywanych warunkach (Rys. 4b, Rys. 5b);
- w temperaturze 53°C drugi pik na wykresie szybkości wydzielania ciepła ma wyraźnie wąską formę, a jego wartość znacznie wzrasta w stosunku do pomiarów prowadzonych w temperaturze 23°C (Rys. 4a, Rys. 5a). Pojawienie się drugiego pikę obejmuje reakcję odnawiania  $C_3A$  z ubytkiem gipsu [19];
- całkowita (przy 165 godz.) emisja ciepła zaprawy zawierającej 10 i 20 % FA ulega obniżeniu odpowiednio o 10,4 i 16,8 % w 23°C, oraz o 10,0 i 9,7 % w 53°C w porównaniu do zaprawy bez udziału dodatku mineralnego (Tab. 3, Tab. 4). Moghaddam i inni [19] również udowodnili, że skumulowane ciepło hydratacji dla próbek z popiołem lotnym jest niższe niż ciepło dla cementu bez dodatku. Snelson [20] stwierdził, że niska powierzchnia właściwa i niska rozpuszczalność glinokrzemianu obecnego w FA są głównymi czynnikami przyczyniającymi się do zmniejszenia całkowitego uwolnionego ciepła;
- ciepło uwolnione po 12 godzinach dla zaprawy, bez oraz z udziałem 10 i 20 % FA jest 2,9; 3,1 i 3,5 razy wyższe w temperaturze 53°C w stosunku do wartości zmierzonych w temperaturze 23°C (Tab. 3, Tab. 4);
- badania Feng [21] i Deschner [22] potwierdzają, że w procesie hydratacji wytrącanie fazy CSH i  $Ca(OH)_2$ , wymaga nasycenia stężenia  $Ca^{2+}$  w fazie ciekłej zaprawy cementowej. Gdy pewna część cementu zostanie zastąpiona popiołem lotnym klasy F,  $Ca^{2+}$  jest adsorbowany na powierzchniach cząstek popiołu lotnego. Mniejsza zawartość cementu w zaprawie powoduje spadek stężenia  $Ca^{2+}$  w fazie ciekłej, a zatem opóźnia czas osiągnięcia nasycenia  $Ca^{2+}$ . Wzrost zawartości popiołu lotnego w zaprawie cementowej opóźnia nawodnienie we wczesnym wieku, a ponadto opóźnia czas pojawienia się drugiego egzotermicznego pikę (Rys. 5a).



Rys. 2. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych dla próbek zaprawy bez udziału popiołu lotnego w czasie 48 h: (a) szybkość wydzielenia ciepła; (b) ilość wydzielenego ciepła.



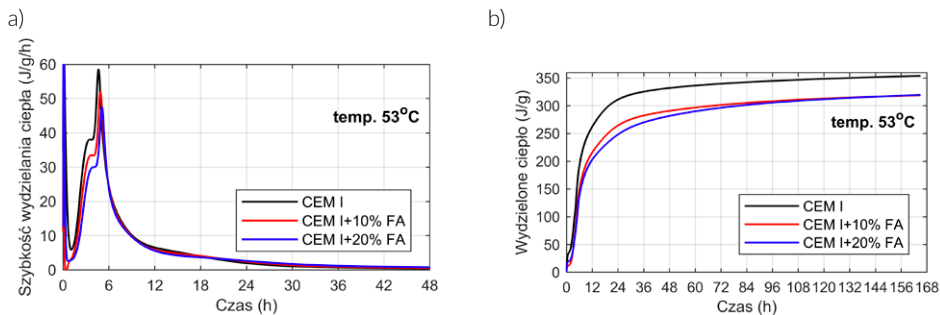
Rys. 3. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych dla próbek zaprawy bez udziału popiołu lotnego w czasie 168 h: (a) szybkość wydzielenia ciepła; (b) ilość wydzielenego ciepła.



Rys. 4. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych dla próbek zaprawy, bez i z udziałem 10% i 20% popiołu lotnego, w temperaturze 23 °C: (a) szybkość wydzielenia ciepła (48 h); (b) ilość wydzielenego ciepła (168 h).







Rys. 5. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych dla próbek zaprawy, bez i z udziałem 10% i 20% popiołu lotnego, w temperaturze 53 °C: (a) szybkość wydzielania ciepła (48 h); (b) ilość wydzielonego ciepła (168 h).

Tabela 3. Ilość wydzielonego ciepła w temperaturze 23°C

Typ zaprawy	Wydzielone ciepło (J/g)					
	12 h	24 h	48 h	72 h	120 h	165 h
CEM I 42.5R	92	176	236	272	301	313
CEM I + 10% FA	70	150	204	237	268	280
CEM I + 20% FA	59	133	185	214	245	260

Tabela 4. Ilość wydzielonego ciepła w temperaturze 53°C

Typ zaprawy	Wydzielone ciepło (J/g)					
	12 h	24 h	48 h	72 h	120 h	165 h
CEM I 42.5R	192	311	332	340	349	354
CEM I + 10% FA	149	265	291	302	313	319
CEM I + 20% FA	138	248	282	297	312	320

#### 4. Zależność pomiędzy wytrzymałością na ściskanie a ilością wydzielonego ciepła hydratacji

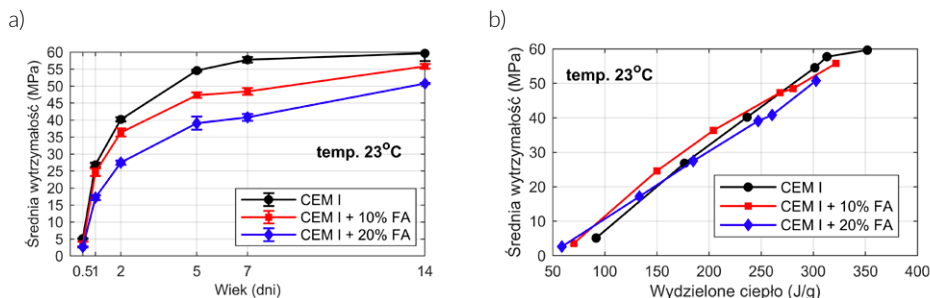
Badania wytrzymałości na ściskanie próbek zaprawy przechowywanych w temperaturze 33, 43 i 53 [°C] przeprowadzono po 6 godzinach i 1, 2, 5, 7, 14 dniach, a dla próbek utwardzanych w temperaturze 23°C, po 12 godzinach i 1, 2, 5, 7, 14 dniach. Przykładowy przyrost wytrzymałości zapraw pielęgnowanych w temperaturze 23°C w czasie wraz z odchyleniem standardowym wytrzymałości przedstawiono na Rys. 6a. Uzyskane wyniki badań wskazują, że dodatek 20 % popiołu lotnego krzemionkowego powoduje spadek wytrzymałości 14-dniowej o 29,5 % w stosunku do próbek bez jego udziału (Rys. 6a).

Wzrost temperatury pielęgnacji (33, 43 i 53 [°C]) ma istotny wpływ na przyrost wczesnej wytrzymałości na ściskanie. Dla każdej rozpatrywanej zaprawy odnotowano wzrost wytrzymałości we wczesnym wieku wraz ze wzrostem temperatury utwardzania.



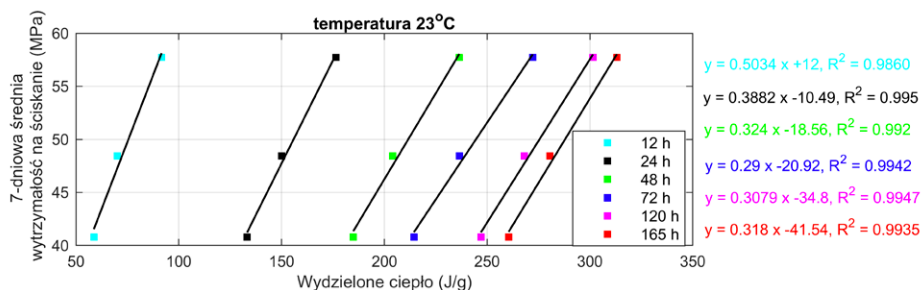
Przykładowo, po 6 godzinach średnia wytrzymałość na ściskanie próbek zapraw utwardzanych w 33°C wyniosła odpowiednio 4 MPa, w 43°C około 12 MPa, w 53°C około 19 MPa.

Zależność średniej wytrzymałości na ściskanie próbek zaprawy pielęgnowanych w temperaturze 23°C od ilości ciepła wydzielonego po 12 godzinach i 1, 2, 5, 7, 14 dniach przedstawiono na Rys. 7b. Z uwagi na fakt, iż badania kalorymetryczne prowadzono przez 7 dni, wartość ciepła hydratacji po 14 dniach przyjęto jako wielkość ekstrapolowaną. W przypadku zaprawy na bazie cementu CEM I 42,5 R przyjęto wartość 351,8 J/g, dla zaprawy z udziałem 10 % oraz 20 % FA przyjęto odpowiednio 321,7 J/g oraz 302,6 J/g. Dla wszystkich rozpatrywanych kompozytów cementowych zaobserwowano wyraźną zależność liniową między wytrzymałością, a ilością wydzielonego ciepła hydratacji (Rys. 6b).



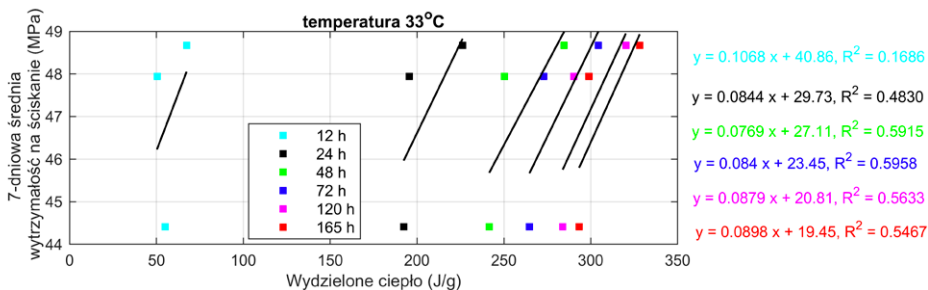
Rys. 6. Wyniki badań wytrzymałościowych dla próbek zapraw w temperaturze 23°C: (a) wytrzymałość – wiek ; (b) wytrzymałość - ilość wydzielonego ciepła.

Uzyskane wyniki badań pozwalają zidentyfikować zależność pomiędzy 7-dniową wytrzymałością zaprawy na ściskanie, a ciepłem uwodnienia określonym po 12, 24, 48, 72, 120 i 165 godzinach dla czterech rozpatrywanych temperatur (23, 33, 43 i 53 [°C]), (Rys. 7 - Rys. 10). We wszystkich przypadkach przeprowadzono aproksymację liniową metodą najmniejszych kwadratów określając współczynnik determinacji ( $R^2$ ) wpasowanej prostej. W przypadku próbek pielęgnowanych w temperaturze 23°C zaobserwowano najwyższe współczynniki determinacji, tj. od 0,9860 dla ciepła wydzielonego po 12 h, do 0,9950 dla ciepła uwolnionego po 24 h (Rys. 7). Dla zapraw utwardzanych w temperaturze 33°C współczynnik  $R^2$  kształtuje się na poziomie 0,5 (Rys. 8) zaś w temperaturze 43°C aproksymacja jest niepoprawna (Rys. 9). W przypadku zapraw przechowywanych w temperaturze 53°C zaobserwowano zależność liniową o współczynnikach  $R^2$  bliskich jedności, tj.

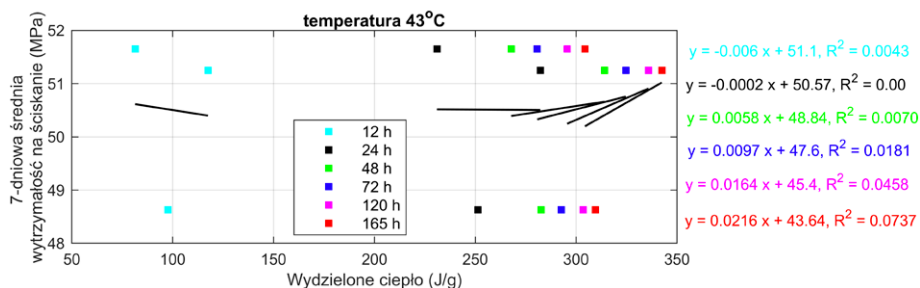


Rys. 7. 7-dniowa, średnia wytrzymałość na ściskanie w funkcji wydzielonego ciepła, próbek zapraw pielęgnowane w temperaturze 23°C

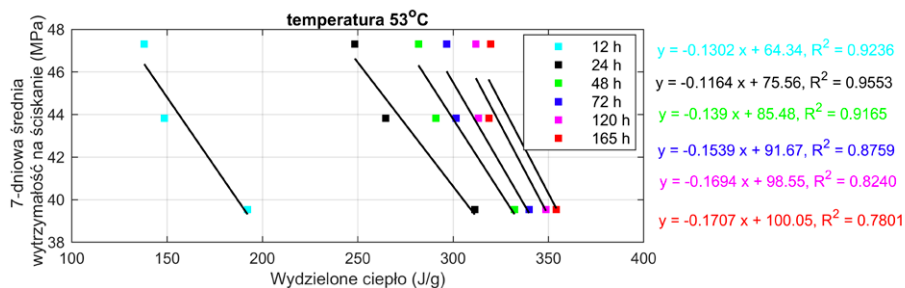
od 0,7801 do 0,9553. W tym przypadku współczynnik kierunkowy nachylenia prostych jest ujemny, co wynika z faktu, iż w tej temperaturze wytrzymałość próbek z udziałem 20 % popiołu przewyższa wytrzymałości próbek zaprawy bez udziału dodatku, tzn. że przy mniejszej ilości wydzielonego ciepła osiągnięto większą wartość wytrzymałości na ściskanie.



Rys. 8. 7-dniowa, średnia wytrzymałość na ściskanie w funkcji wydzielonego ciepła, próbki zapraw pielęgnowane w temperaturze 33°C



Rys. 9. 7-dniowa, średnia wytrzymałość na ściskanie w funkcji wydzielonego ciepła, próbki zapraw pielęgnowane w temperaturze 43°C

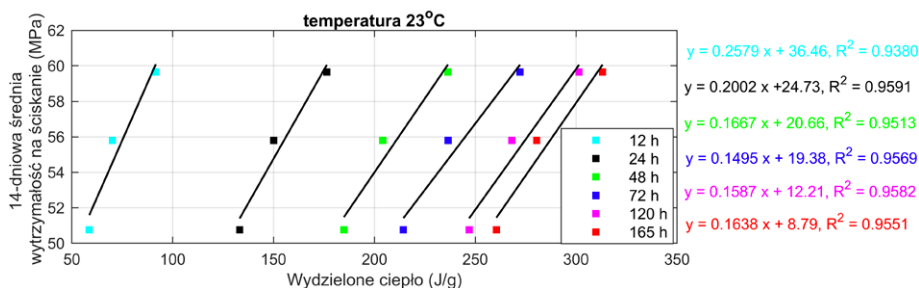


Rys. 10. 7-dniowa, średnia wytrzymałość na ściskanie w funkcji wydzielonego ciepła, próbki zapraw pielęgnowane w temperaturze 53°C

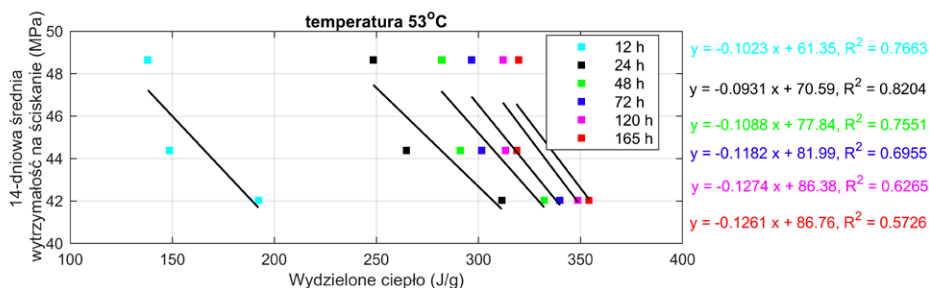
Analogiczną analizę przeprowadzono dla 14-dniowej wytrzymałości próbek pielęgnowanych w temperaturze 23 i 53°C (Rys. 11 - Rys. 12). W przypadku tych dwóch temperatur istnieje wyraźna zależność liniowa pomiędzy analizowanymi wielkościami,



choć współczynnik determinacji jest niższy niż w przypadku rozpatrywanej wytrzymałości zaprawy osiągniętej po 7 dniach.



Rys. 11. 14-dniowa, średnia wytrzymałość na ściskanie w funkcji wydzielonego ciepła, próbki zapraw pielęgnowane w temperaturze 23°C



Rys. 12. 14-dniowa, średnia wytrzymałość na ściskanie w funkcji wydzielonego ciepła, próbki zapraw pielęgnowane w temperaturze 53°C

Przykładowo, szacując 14-dniową wytrzymałość zaprawy na ściskanie na podstawie ciepła wydzielonego po 24 godzinach w temperaturze 23°C (Tab. 3) i z wykorzystaniem równania  $y = 0,2002x + 24,73$  (Rys. 11) wytrzymałość próbek zapraw bez oraz z udziałem 10 % i 20 % popiołu wynosi odpowiednio 60,0; 54,8 i 51,4 [MPa]. Wytrzymałości zaprawy określone w badaniach niszczących wyniosły 60,1; 55,8 i 50,8 [MPa], zatem błąd względny wytrzymałości zbadanej i szacowanej wynosił odpowiednio 0,2; 1,9 i 1,1 [%].

Z kolei szacując 14-dniową wytrzymałość zaprawy na ściskanie na podstawie ciepła wydzielonego po 24 godzinach w temperaturze 53°C (Tab. 4) i z wykorzystaniem równania  $y = -0,0931x + 70,59$  (Rys. 12) wytrzymałość dla próbek zapraw bez dodatku mineralnego i z udziałem 10 % i 20 % popiołu wynosi odpowiednio 41,6; 45,9 i 47,5 [MPa]. Wytrzymałości zaprawy określone w badaniach niszczących wyniosły 42,0; 44,4 i 48,7 [MPa], zatem błąd względny wytrzymałości zbadanej i szacowanej wynosił odpowiednio 0,9; 3,3 i 2,5 [%].

## 5. Podsumowanie

Precyzyjne pomiary ilości wydzielonego ciepła stanowią istotne źródło wiedzy o termicznym charakterze procesów zachodzących w takcie hydratacji kompozytów cementowych.

Przeprowadzone prace badawcze dowiodły, iż możliwe jest wykorzystanie kalorymetrii izotermicznej do oszacowania wczesnej wytrzymałości zapraw cementowych i zapraw wzbogaconych dodatkiem mineralnym w postaci popiołu lotnego krzemionkowego. W przypadku próbek pielęgnowanych w temperaturze 23°C i 53°C zaobserwowano wyraźną liniową zależność pomiędzy monitorowanymi parametrami. Współczynniki determinacji aproksymowanych prostych były bliskie jedności.

Zapewnienie normowej temperatury pielęgnacji, tj. ok 20°C umożliwia oszacowanie wytrzymałości 7 i 14 dniowej na podstawie pomiarów ciepła przeprowadzonych w czasie 12 i 24 godzin. Błąd względny 14-dniowej wytrzymałości szacowanej i określonej w badaniach niszczących wyniósł od 0,2 % do 1,9 %.

Zdecydowanie trudniej dokonać takiej oceny w przypadku podwyższonej temperatury pielęgnacji tj. 33°C i 43°C. W pośrednich warunkach temperaturowych (tj. pomiędzy 23°C a 53°C) nie uzyskano liniowej zależności pomiędzy ilością wydzielonego ciepła, a wytrzymałością zaprawy na ściskanie.

Z kolei dla najwyższej rozpatrywanej temperatury, tj. 53°C istnieje liniowa zależność pomiędzy wytrzymałością, a ciepłem uwodnienia, a współczynniki  $R^2$  są bliskie jedności w przypadku szacunków prowadzonych na podstawie ciepła wydzielonego po 12 h i 24 h.

Wykorzystanie potencjału aktualnych metod pomiarowych, z podkreśleniem wysokiej precyzji badań kolorymetrycznych może z powodzeniem przyczynić się do ograniczenia ilości wykonywanych badań niszczących i przyspieszenia harmonogramu prac badawczych.

## Literatura

- [1] PN-EN 196-9. Metody badania cementu, Część 9: Ciepło hydratacji. Metoda semiadiabatyczna.
- [2] PN-EN 196-8. Metody badania cementu, Część 8: Ciepło hydratacji. Metoda rozpuszczania.
- [3] ASTM C1679 Standard practice for measuring hydration kinetics of hydraulic cementitious mixtures using isothermal calorimetry. West Conshohocken, PA: ASTM, 2017.
- [4] ASTM C1702. Standard test method for measurement of heat of hydration of hydraulic cementitious materials using isothermal conduction calorimetry. West Conshohocken, PA: ASTM, 2017.
- [5] PN-EN 196-11. Metody badania cementu - Część 11: Ciepło hydratacji - Metoda izotermiczna.
- [6] Usherov-Marshak V., Ciak M., Kalorymetria izotermiczna w normie ASTM C1679-08, Cement Wapno Beton, 2, 2010.
- [7] Małolepszy J., Podstawy technologii materiałów budowlanych i metody badań, Wydawnictwa AGH, Kraków 2103.
- [8] Kuryłowicz-Cudowska A., Determination of thermophysical parameters involved in the numerical model to predict the temperature field of cast-in-place concrete bridge deck, Materials 12 (19) 3089, 2019.
- [9] Kuryłowicz-Cudowska, A., Wilde K., Chróścielewski J., Prediction of cast-in-place concrete strength of the extradosed bridge deck based on temperature monitoring and numerical simulations, Construction and Building Materials, Vol. 254, 1-17, 2020.
- [10] Mariak A., Kurpińska M, Wilde K., Maturity curve for estimating the in-place strength of high performance concrete, 64 Science Conference Krynica Zdrój, Poland, 2018.
- [11] Baran T., Pichniarczyk P., Correlation factor between heat of hydration and compressive strength of common cement, Construction and Building Materials 150, 321–332, 2017.
- [12] Bobrowicz J., Zależność wytrzymałości na ściskanie zapraw od ilości wydzielonego ciepła hydratacji cementów w obniżonych temperaturach, Build. Res. Inst. Q. 3 (135) (2005).
- [13] PN-EN 197-1 Cement. Część. 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [14] ASTM C618-05, Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete.. West Conshohocken, PA: ASTM, 2005.
- [15] PN-EN 450-1 Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacja i kryteria zgodności.
- [16] Feng J., Sun J., Yan P., The influence of ground fly ash on cement hydration and 508 mechanical property of mortar." Advances in Civil Engineering, 1–7, 2018.



- [17] ASTM C109/C109M Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (Using 2-in. 481 or [50-mm] cube specimens). West Conshohocken, PA: ASTM, 2016a.
- [18] Klemczak B., Batog M., Heat of hydration of low-clinker cements. Part I. Semi-adiabatic 517 and isothermal tests at different temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123, 518–527, 2016.
- [19] Moghaddam F., Sirivivatnanon V., Vessalas K., The effect of fly ash fineness on heat of hydration, microstructure, flow and compressive strength of blended cement pastes. *Case Studies in Construction Materials*, 10, e00218, 2019.
- [20] Snelson D. G., Wild S., O'Farrell, M., Heat of hydration of portland cement–metakaolin–fly ash (PC–MK–PFA) blends". *Cement and Concrete Research*, 38 (6), 832–840, 2008.
- [21] Feng J., Sun J., Yan, P., The influence of ground fly ash on cement hydration and mechanical property of mortar. *Advances in Civil Engineering*, 1–7, 2018.
- [22] Deschner F., Winnefeld F., Lothenbach, B., Hydration of a portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research* 42(10), 1389–1400, 2012.