

## Wpływ temperatury hydratacji na wytrzymałość zapraw i zaczynów z cementu portlandzkiego

### Effect of the hydration temperature on mechanical resistance of Portland cement mortar and paste

#### 1. Wprowadzenie

Na właściwości betonów i zapraw cementowych duży wpływ ma temperatura dojrzewania. Wpływ temperatury ma duże znaczenie ze względu na zmiany klimatu na świecie, różnice temperatur między dniem i nocą (jak również betonowanie w zimnej i ciepłej wodzie) oraz udział egzotermii hydratacji. W betonach masywnych gradient temperatury pomiędzy wnętrzem i powierzchnią betonu jest duży i zmienia się z jego wiekiem.

Jest wiele prac wykazujących, że wzrost temperatury zwiększa początkową wytrzymałość lecz zmniejsza wytrzymałość po dłuższym okresie. Z drugiej strony malejące temperatury zwiększają wytrzymałość po dłuższym czasie w porównaniu z próbkami dojrzewającymi w normalnej temperaturze (1-4). Ten efekt rozwoju wytrzymałości na ściskanie występował w przypadku betonów cementowych (1, 3, 5), zapraw cementowych (4) i zaczynów (2). Wytrzymałość materiałów opartych na cemencie zależy od stopnia hydratacji i mikrostruktury hydratów (5). Stwierdzono wzrost początkowej szybkości hydratacji w wyższej temperaturze w porównaniu z niską temperaturą, jednak po pewnym czasie uznano, że ostateczny stopień hydratacji jest nieco większy w niższej temperaturze (2, 5-7). Jednak Asaga et al. nie znaleźli wpływu temperatury na ostateczny stopień hydratacji (8). Ponadto wiadomo, że temperatura dojrzewania ma duży wpływ na mikrostrukturę materiałów opartych na cemencie (9). Wzrost temperatury dojrzewania zwiększa porowatość i psuje strukturę porów (9-12). Jednak pomimo licznych badań hydratacji cementu w różnych temperaturach wiele zagadnień pozostaje jeszcze nie wyjaśnionych.

Artykuł omawia wyniki części projektu badawczego dotyczącego wpływu dodatków przyspieszających i opóźniających hydratację cementu. Celem tej części projektu jest wyjaśnienie wpływu temperatury na właściwości mechaniczne materiałów opartych na cemencie.

W tym artykule przedstawiono wyniki systematycznych badań rozwoju wytrzymałości na ściskanie i stopnia hydratacji zaczynów

#### 1. Introduction

The properties of cement concrete and mortar are significantly influenced by the curing temperature. The effect of the temperature is important because of climatic variation thorough the world, the temperature differences between day and night (as well cold-water and hot-water concreting) and exothermic nature of the hydration reaction involved. In massive concrete members, the gradient of the temperature between the inner part and the outer surface is large and change with the age.

It is well documented that increasing temperature also increases initially compressive strength, but in the long term decreases compressive strength. On the other hand, decreasing temperature increases compressive strength in the long term period in comparison to the samples cured at the normal temperature (1-4). This effect for compressive strength development was observed for cement concretes (1, 3, 5), for cement mortars (4) and cement pastes (2). The compressive strength of cement based materials depends on the hydration degree and microstructure of hydrates (5). It was reported an increase of the initial rate of hydration at higher temperature compared to a low temperature, but after some time it is observed that the ultimate degree of hydration is somewhat higher for the lowest temperature (2, 5-7). However, Asaga et al. reported that the ultimate degree of hydration was not affected by the temperature (8). Moreover it is also known that the curing temperature influences strongly microstructure of cement based materials (9). The increase of the curing temperature rises porosity, and degrades pore structure (9-12). However, despite of extensive researches about the hydration of cement at different temperatures, many aspects remain still not understood.

This article presents results which are the part of a research project concerning the effect of the accelerating and retarding agents on cement hydration. The aim of this part of the project is to clarify the temperature effect on the mechanical properties of cement based materials.

In this paper the results of a systematic study of the evolution of the compressive strength and hydration degree for cement

nów i zapraw dojrzewających w różnych temperaturach. Wpływ temperatury na rozwój wytrzymałości na ściskanie skorelowano dodatkowo ze zmianami stopnia hydratacji i mikrostruktury zhydratowanych zaczynów. Badania właściwości zaczynu krzemianu trójwapniowego, który jest zwykle używany jako model alitu, głównego składnika cementu portlandzkiego, pozwala na bezpośrednie badanie wpływu temperatury na główny produkt hydratacji: uwodniony krzemian wapniowy (C-S-H).

Badano hydratację do 90 dni w trzech temperaturach. Postęp hydratacji oznaczano za pomocą oszacowanych zawartości nieodparowalnej wody i przyrostu wytrzymałości na ściskanie, zgniatając próbki walcowe.

## Materiały i metody badawcze

Sporządzono zaprawy i zaczyny cementowe oraz zaczyny z  $C_3S$ . Z każdej mieszanki sporządzono trzy serie próbek, które przechowywano w trzech różnych temperaturach: 5°C (w przypadku zapraw 10°C), 25°C i 45°C. Oznaczenia próbek podano w tablicy 1.

Próbki zapraw cementowych badano po 1, 3, 7, 14 i 28 dniach hydratacji. Próbki zaczynów cementowych badano po 12 godzinach, 1 dniu (25 i 45°C) oraz po 2, 3, 5, 14, 28 i 90 dniach (wszystkie próbki). Próbki zaczynów z  $C_3S$  badano po 1 i 2 dniach (25 i 45°C) oraz po 3, 5, 14, 28 i 90 dniach (wszystkie próbki).

Zaprawy i zaczyny cementowe sporządzono z białego cementu portlandzkiego (Lafarge CEM I 52,5 N) i wody destylowanej. Skład fazowy cementu podano w Tablicy 2. Krzywe ziarnowe pokazano na rysunku 1. Stosowano piasek Fontainebleau dostarczony przez Prolabo. Piasek przesiano przez sito 315  $\mu$ m i zastosowano tylko przesiew. Zaczyny z  $C_3S$  sporządzono z krzemianu dostarczonego przez CTG Italcementi. Rozkład uziarnienia przedstawiono na rysunku 1. Analiza rentgenowska wykazała (metoda Rietvelde), że  $C_3S$  zawierał 59% fazy trójskośnej i 37% jednoskośnej oraz 4%  $C_2S$ .

Cement (i piasek w przypadku zapraw) oraz  $C_3S$  mieszano z wodą ręcznie w temperaturze laboratoryjnej przez 120 s. Mikrocylicydryczne próbki (o wymiarach: średnica 6 mm i 11 mm wysokość w przypadku zaczynów, a odpowiednio 8 i 15 mm w przypadku zapraw) przygotowano w formach plastikowych i zagęszczono wibracyjnie. Próbki w formach plastikowych przechowywano początkowo przez 24 h (25 i 45°C) lub 48 h (5°C), a uszczelnione woreczki zawierały parę kropel wody. Po rozformowaniu próbki przechowywano w nasyconym wapnem roztworze. Przed przygotowaniem próbek cement, wodę i formy przechowywano w odpowiedniej temperaturze przez 3 godziny. Zadbano o to, aby wszystkie próbki danej serii były przygotowane w tych samych warunkach.

Wytrzymałość mikrowalców zmierzono za pomocą półautomatycznej prasy pneumatycznej. Bezpośrednio po pomiarze wytrzymałości, próbki utarto ręcznie aż do przejścia przez sito 90  $\mu$ m kolejno ucierając, przesiewając i znowu ucierając pozostałość aż cały proszek przeszedł przez sito. Następnie proszek mieszano w celu

based materials (mortars and pastes) at different temperatures are reported. The effects of the temperature on the evolution of compressive strength have been correlated separately with the evolution of hydration degree and the microstructure of the hydrated paste. The study of the properties of the tricalcium silicate ( $C_3S$ ) paste, which is commonly used as a model for hydration of alite, the main component of Portland cement, makes possible the direct investigation of temperature influence on the main hydration product: calcium silicate hydrate (C-S-H).

The hydration over 90 days at three temperatures: 5, 25, 45°C was investigated. The development of the hydration was followed by means of the estimation of the non evaporable water content and the development of the compressive strength by crushing cylindrical shape samples.

## Materials and testing methods

Cement mortars, cement pastes and  $C_3S$  pastes were prepared. For each mix, three series of the samples were prepared and cured at three different temperatures, 5°C (10°C for mortar), 25°C and 45°C. The names of the samples are given in Table 1.

Tablica 1 / Table 1

OZNACZENIE PRÓBEK I WARUNKI ICH DOJRZEWANIA  
NAMES OF THE SAMPLES AND DIFFERENT CURING CONDITIONS

| Skład próbki<br>Sample mix         | W/C<br>(S/C) | Temperatura dojrzewania<br>Curing temperature |                |                |
|------------------------------------|--------------|---|----------------|----------------|
|                                    |              | 5(10)°C                                       | 25°C           | 45°C           |
| Zaprawa cementowa<br>Cement mortar | 0,4<br>(1)   | m10°C   | m25°C          | m45°C          |
| Zaczyn cementowy<br>Cement paste   | 0,4          | 5°C   | 25°C           | 45°C           |
| Zaczyn $C_3S$<br>$C_3S$ paste      | 0,45         | $C_3S$ 5°C                                    | $C_3S$<br>25°C | $C_3S$<br>45°C |

The cement mortars samples were examined after 1, 3, 7, 14 and 28 days of hydration. The cement paste samples were tested after 12 hours, 1 day (25 and 45°C) and after 2, 3, 5, 14, 28 and 90 days (all samples). The  $C_3S$  paste samples were tested after 1 and 2 days (25 and 45°C) and after 3, 5, 14, 28 and 90 days (all samples).

The cement mortars and pastes mixes were made from distilled water and white Portland cement (Lafarge CEM I 52,5N), the properties of which are given in Table 2. Particle size distribution is presented in Fig 1. The sand used was a "sable de Fontainebleau" delivered by Prolabo. The sand was sifted by the sieve 315 $\mu$ m and the passed material was only used. The  $C_3S$  pastes were made from tricalcium silicate supplied by the CTG Italcementi. Particle size distribution is presented in Fig 1. XRD analyse (Rietveld method) revealed that  $C_3S$  contains 59%  $C_3S$  on the triclinic form and 37% monoclinic form and 4% of  $C_2S$ .

The cement (plus sand for mortars) and  $C_3S$  were mixed with water by hand at laboratory temperature for 120s. The samples were

uzyskania większej jednorodności. Bezpośrednio po zmieleniu i zamieszaniu przeprowadzono badanie termogravimetryczne.

Podane wartości wytrzymałości na ściskanie są średnią z ośmiu pomiarów w przypadku zapraw, dziesięciu i dwunastu odpowiednio dla zaczynu cementowego i C<sub>3</sub>S. Odchyłka standardowa była zawsze mniejsza od 10% w stosunku do średniej.

Tablica 2 / Table 2

ANALIZA FAZOWA BIAŁEGO CEMENTU  
PHASE ANALYSIS OF WHITE CEMENT

| Faza<br>Phases  | Wynik analizy rentgenowskiej, %<br>Cement Analysis (QXRD), (%) |
|---|--|
| Alite (C <sub>3</sub> S)                              | 67.3   |
| Belite (C <sub>2</sub> S)                             | 22.50  |
| Ferrite (C <sub>4</sub> AF)                           | 0.40   |
| Aluminates (C <sub>3</sub> A)                         | 2.70   |
| Lime (CaO)  | 0.17   |
| Periclase (MgO)                                       | 0.30   |
| Anhydrite (CaSO <sub>4</sub> )                        | 0.99   |
| Hemihydrate (CaSO <sub>4</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O) | 0.56   |
| Gypsum (CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O)        | 0.60   |
| Calcite (CaCO <sub>3</sub> )                          | 3.50   |
| Portlandite (Ca(OH) <sub>2</sub> )                    | 0.99   |
| Total   | 100.01   |

W pracy, w celu określenia postępu hydratacji oznaczono zawartość wody nieodparowywalnej, która jest powszechnie uznawana za dobry wskaźnik hydratacji. Rzeczywiście znaleziono dobrą korelację pomiędzy zawartością nieodparowywalnej wody a danymi rentgenowskimi w przypadku zaczynu cementowego (13). Jednak

cast into plastic moulds, which form micro cylinders samples (for pastes: 6 mm diameter and 11 mm height and for mortars 8 and 15 mm respectively), and consolidated by vibration. The moulds with samples were first cured for 24h (25 and 45°C) or 48h (5°C) in plastics, sealed bags containing some drops of water. After de-moulding, samples were cured in saturated lime solution. Before sample preparation, cement, water and moulds were equilibrated at the appropriate temperature for 3 hours. Care was taken to ensure that all the series of the samples were prepared in the same conditions.

The compressive strength of the microcylinders was determined using a semiautomatic, pneumatic press. Immediately after strength tests, samples were ground by hand to pass a 90 µm mesh by cycles involving grinding, sieving and re-grinding the unpassed material until all the powder had passed through the sieve. Afterwards the powder was mixed to attain greater homogenization. Immediately after grinding and mixing, the termogravimetry test has been done.

The reported values of compressive strength are the mean of eight tests for cement mortars, ten and twelve for cement paste and C<sub>3</sub>S paste respectively. Standard deviation was always less than 10% with respect to the average.

In this work for the characterization of hydration advancement the amount of the nonevaporable water was investigated, which is commonly known to be a good estimator of hydration degree. Indeed, a good correlation was found between non-evaporable water and QXRD data for cement paste (13). However, an increase in the slope around a degree of hydration 30% at early – age was reported. It indicates that less water was chemically bound for a given amount for the cement reacted in early period.

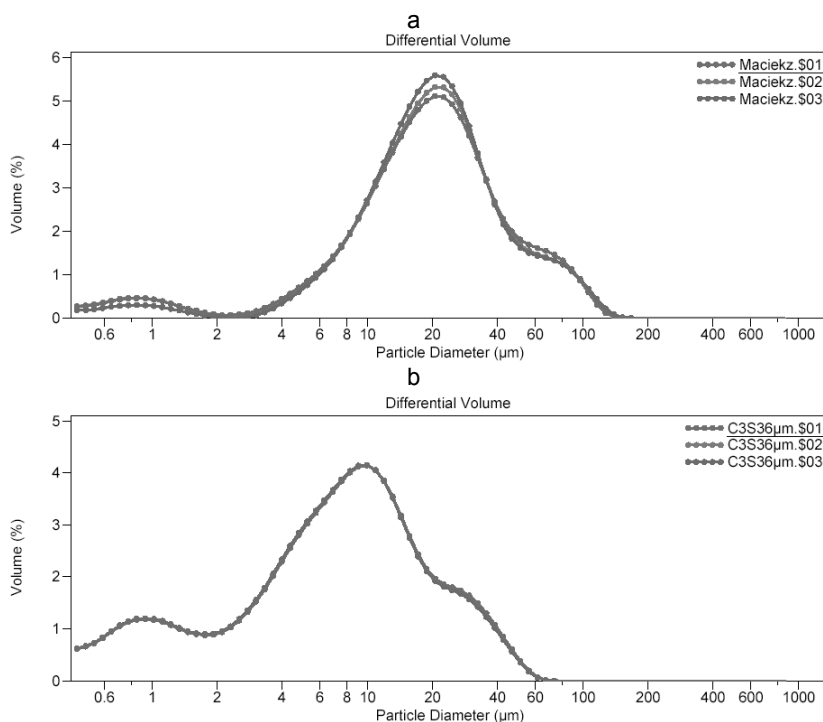
J.I. Escalante-Garcia (7) for two ordinary Portland cements, reported that nonevaporable water and degree of hydration estimated by QXRD method showed a linear correlation at temperatures range: 10 – 60°C from degree of hydration around 40% up to around 90%.

TGA curves were obtained using a Setaram TG DSC 111 device. Samples (ca 90 mg) were heated at 10°C/min. in flowing nitrogen (10 mL/min.). The amount of nonevaporable water was defined as:

$$(M_{150} - M_{800})/M_{CEM} \quad [1]$$

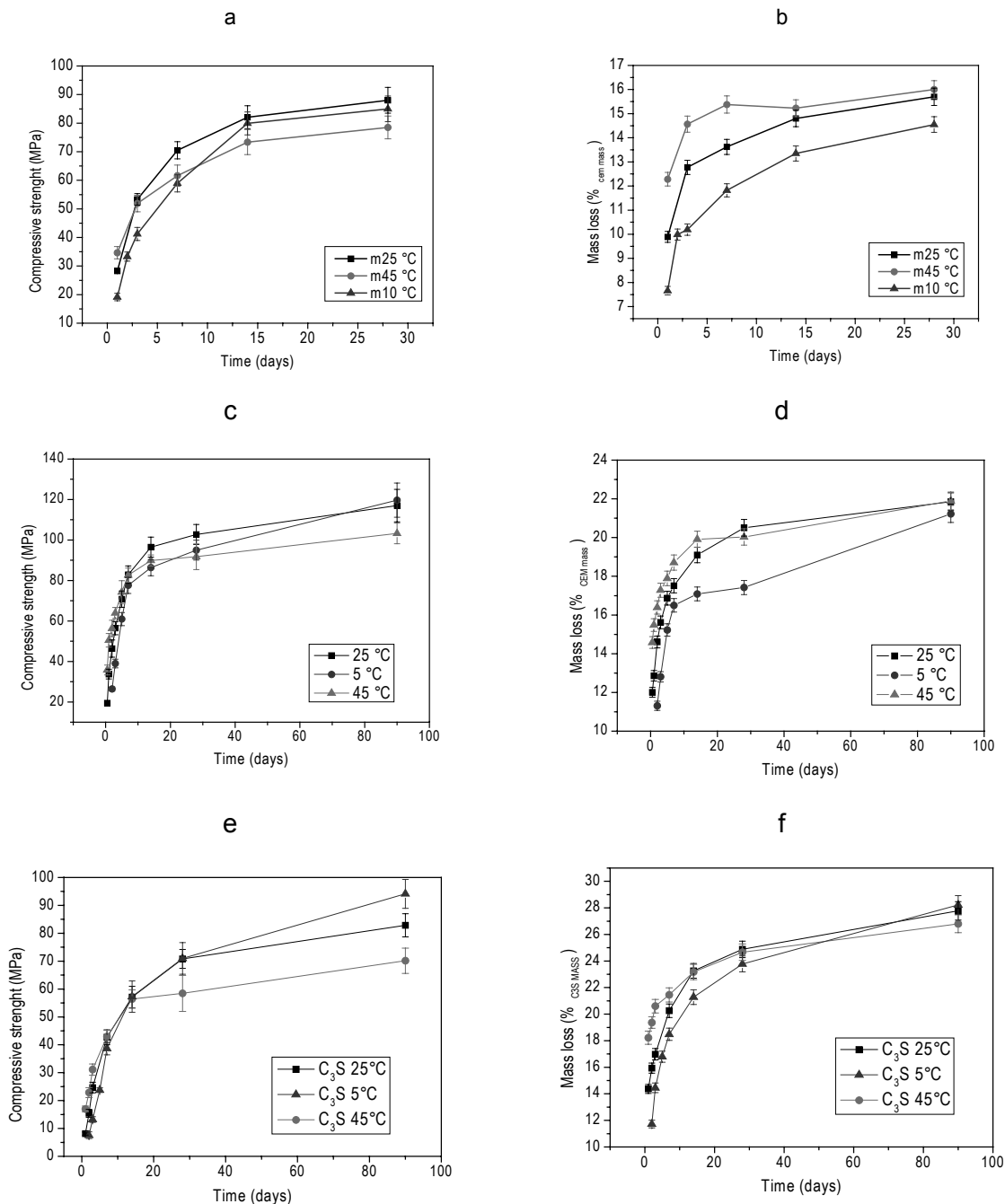
where M<sub>150</sub> and M<sub>800</sub> are the mass loss of the sample at 150 and 800°C respectively, M<sub>CEM</sub> is the mass of the cement in the sample.

Repetition of nonevaporable water determination eight times for the same sample gives errors less than 2,3%.



Rys. 1. Udział ziaren a) biały cement, b) C<sub>3</sub>S

Fig. 1. Particle size distribution a) white cement, b) C<sub>3</sub>S



Rys. 2. a) Przyrost wytrzymałości na ściskanie w czasie, b) ubytek masy zaprawy z białego cementu w czasie, c) przyrost wytrzymałości na ściskanie w czasie, d) ubytek masy zaczynu cementowego w czasie, e) przyrost wytrzymałości na ściskanie w czasie, f) ubytek masy zaczynu  $C_3S$  w czasie

Fig. 2. a) Compressive strength vs. time, b) mass loss vs. time for white cement mortars, c) compressive strength vs. time, d) mass loss vs. time for cement paste and e) compressive strength vs. time, f) mass loss vs. time for  $C_3S$  paste

stwierdzono wzrost nachylenia dla około 30% stopnia wczesnej hydratacji. Wykazuje to, że mniej wody zostało chemicznie związane dla danej ilości cementu, który uległ wczesnej hydratacji. J. I. Escalante-Garcia (7) stwierdził w przypadku dwóch klasycznych cementów portlandzkich, że zawartość nieodparowywalnej wody i stopień hydratacji oznaczony rentgenograficznie wykazują korelację liniową w zakresie temperatur 10-60°C przy stopniu hydratacji od około 40% aż do około 90%.

Krzywe termogravimetryczne otrzymano za pomocą aparatu Setaram TG DSC 111. Próbkę (około 90 mg) ogrzewano z szybkością

## Results

### Development of hydration degree and compressive strength

Results obtained for the compressive strength development for the cement mortars cured at the three temperatures are shown in Fig. 2. A general feature was that at early stages of hydration, the compressive strength was higher with increasing temperature. After 28 days of hydration the values of compressive strength for samples cured at 25 and 45°C were similar (Fig 2). The rate of

10°C/min w strumieniu azotu (10 ml/min). Ilość nieodparowywalnej wody została zdefiniowana następująco:

$$(M_{150} - M_{800})/M_{CEM} \quad [1]$$

gdzie:  $M_{150}$  i  $M_{800}$  stanowią ubytek masy próbki odpowiednio w 150 i 800°C,  $M_{CEM}$  jest masą próbki cementu.

Powtórzenie osiem razy oznaczenia nieodparowywalnej wody w przypadku tej samej próbki dawało błąd mniejszy niż 2,3%.

## Wyniki

### **Wzrost stopnia hydratacji i wytrzymałości na ściskanie**

Uzyskane wyniki przyrostu wytrzymałości na ściskanie w przypadku zapraw cementowych dojrzewających w trzech temperaturach pokazano na rysunku 2.

We wczesnych stadiach hydratacji ogólną cechą była wyższa wytrzymałość na ściskanie w przypadku wyższej temperatury. Po 28 dniach hydratacji wyniki wytrzymałości na ściskanie próbek dojrzewających w 25 i 45°C były zbliżone (rysunek 2). Szybkość wzrostu wytrzymałości próbek hydratyzujących w 25°C jest większa niż próbek hydratyzujących w 45°C i zbliżona do dojrzewających w 5°C. Przyrost wytrzymałości na ściskanie zaczynu cementowego pokazano na rysunku 2c. Podobne zjawisko znaleziono dla zapraw cementowych. Zaczyn cementowy poddany działaniu wyższych temperatur w początkowym okresie osiąga większą wytrzymałość początkową, lecz w końcu osiąga mniejszą wytrzymałość na ściskanie w późniejszym okresie, podczas gdy zaczyn dojrzewający w niższej temperaturze w początkowym okresie prowadzi do niższej wytrzymałości początkowej, lecz zapewnia większą wytrzymałość na ściskanie po 90 dniach hydratacji.

Przedstawiona tutaj szybkość hydratacji jest podobna do rozwoju wytrzymałości na ściskanie. Postęp hydratacji zapraw cementowych w początkowym okresie wzrasta znacznie ze zwiększeniem temperatury. Lecz przy końcu doświadczenia postęp hydratacji w przypadku próbek dojrzewających w temperaturze 25° i 45°C jest podobny (rysunek 2). Analogicznie w przypadku zaczynu cementowego we wczesnym okresie hydratacji im wyższa temperatura, tym wyższy ubytek masy. Jednak po 90 dniach hydratacji ubytki masy w przypadku trzech temperatur są podobne. Szybkość wzrostu stopnia hydratacji zaczynu cementowego dojrzewającego w 5°C wykazuje, że jeżeli doświadczenie było prowadzone przez dłuższy czas prowadzi to do największego zaawansowania. Podobne wyniki zostały przedstawione w literaturze.

Wyniki otrzymane w przypadku zaczynów  $C_3S$  hydratyzujących w różnych temperaturach pokazano na rysunku 2d i e. Przyrost mechanicznych właściwości i stopnia hydratacji są podobne do tych, które znaleziono w przypadku zapraw i zaczynów cementowych. Przecięcie się krzywych szybkości występuje w przypadku próbek dojrzewających w 5°C, a osiągających wyższe wytrzymałości po 90 dniach hydratacji niż próbki przechowywane w 45°C. We

increase in strength of the samples hydrated at 25°C is greater than for the samples hydrated at 45°C and similar to that ones cured at 5°C. The development of compressive strength of cement paste is shown Fig 2 c. The similar phenomenon is observed than for cement mortars. The cement paste subjected to the higher temperature at an early age attains a greater early – age strength, but finally it attains a lower late – age compressive strength, whereas the paste subjected to a low temperature at an early – age leads to lower early – age strength but it gets the highest compressive strength after 90 days of hydration.

The rate of hydration for cement mortar and paste presented here is similar to the development of compressive strength. Hydration advancement of cement mortars, at early stage, increases markedly with increasing temperature. But at the end of the experiment, the hydration advancements for the samples cured at 25 and 45°C are similar (Fig. 2). Similarly, for cement paste at early age of hydration, the higher the temperature, the higher the mass loss is. However, after 90 days of hydration, the values of mass loss for the three temperatures are similar. The rate of the increase of the hydration degree of the cement paste hydrated at 5°C suggests that, if the experiment had been continued for a longer time, it should give the highest advancement. Similar results were presented in the literature.

Results obtained for  $C_3S$  pastes hydrated at different temperatures are presented in Fig. 2 d and e. The development of mechanical properties and hydration degree is similar to that observed for the cement mortars and cement pastes. A cross over of the kinetics curves is observed in that the samples cured at 5°C achieved higher strength that samples cured at 45 °C after 90 days of hydration.

Results obtained for the  $C_3S$  pastes hydrated at different temperatures are presented in Fig. 2. At the early – stage, the highest hydration degree was achieved for the samples hydrated at highest temperature; however, after 90 days differences between values of advancement were similar to the errors bars.

## Discussion

The hydration temperature produces significant changes in the evolution of mechanical properties of the cement mortars, pastes and  $C_3S$  pastes. All the samples cured at different temperatures present the same phenomena.

The comparison of mechanical resistances in function of hydration degree (Fig. 3) at different temperatures reveals a similar parallel increase for the cement mortars, cement pastes and  $C_3S$  pastes. For each temperature, linear correlations have been found.

The relation between the hydration degree and compressive strength takes the following form:

$$R = \alpha \alpha + b \quad [2]$$

where  $R$  is compressive strength,  $\alpha$  is hydration degree,  $a$  is a constant which depends on the water to cement/ $C_3S$  ratio (results not presented in this paper, these problems will be not discussed

wczesnym okresie najwyższy stopień hydratacji osiągnęły próbki hydratyzujące w najwyższej temperaturze. Jednak po 90 dniach różnice w znalezionym postępie były w granicach błędu.

## Dyskusja

Temperatura hydratacji powoduje znaczne różnice w przyroście właściwości mechanicznych zapraw i zaczynów cementowych oraz zaczynów  $C_3S$ . Wszystkie próbki dojrzewające w różnych temperaturach wykazują podobne zależności.

Porównanie wytrzymałości w zależności od stopnia hydratacji (rysunek 3) w różnych temperaturach wykazuje podobny przyrost w przypadku zapraw i zaczynów cementowych oraz zaczynów  $C_3S$ . W każdej temperaturze znaleziono liniową korelację.

Zależność stopnia hydratacji i wytrzymałości na ściskanie można przedstawić w następującej postaci:

$$R = a\alpha + b \quad [2]$$

gdzie:  $R$  – wytrzymałość na ściskanie,  $\alpha$  – stopień hydratacji,  $a$  – stała zależna od stosunku  $w/c$  i  $w/C_3S$  (wyniki nie omawiane w tym artykule i nie będą tutaj dyskutowane),  $b$  – stała zależna od temperatury.

Dane literaturowe pokazują, że występuje liniowa korelacja pomiędzy właściwościami mechanicznymi a stopniem hydratacji i zależność ta w wybitnym stopniu zależy od temperatury. Zaproponowano różne zależności opisujące związek wytrzymałości na ściskanie ze stopniem hydratacji (9). W przypadku próbek dojrzewających w 5 i 50°C małe stopnie hydratacji dają jedną linię (zaawansowanie pomiędzy 20 a 40%). W przypadku większego zaawansowania otrzymano dwie równoległe proste przesunięte zgodnie z wzrastającą temperaturą. Można to wyjaśnić przez fakt, że często wyniki termograwimetrii są zakłócone przez powstawanie ettringitu w początkowym okresie hydratacji. Biały cement stosowany w tych eksperymentach miał małą zawartość glinianów (tablica 2), a cement stosowany przez Kjellsena et al. zawierał 7,8%  $C_3A$  (6). Liniowa korelacja pomiędzy wytrzymałością i postępowaniem hydratacji była także podawana w przypadku betonu cementowego dojrzewającego w różnych temperaturach (w zakresie 5-60°C) (5). Jednak, wyniki uzyskane w przypadku betonu dojrzewającego w 5, 20 i 60°C mają takie same nachylenie i jedną prostą uzyskano dla 5 i 20°C. Ponadto prosta dla betonu dojrzewającego w 40°C ma większe nachylenie niż w przypadku pozostałych betonów. Różne wyniki mogą być spowodowane faktem, że bardzo wczesny okres hydratacji nie jest dobrze kontrolowany. W naszym przypadku próbki są bardzo małe w porównaniu ze znormalizowanymi kształtkami i były przygotowane i dojrzewały rzeczywiście w izotermicznych warunkach.

Otrzymaliśmy podobne wyniki w przypadku zaprawy i zaczynu cementowego oraz zaczynu  $C_3S$ . Wskazuje to na największe znaczenie hydratacji alitu w cemencie i produktu jego hydratacji (C-S-H) dla przyrostu jego wytrzymałości i jego zmian z temperaturą materiałów opierających się na cemencie. W związku z tym

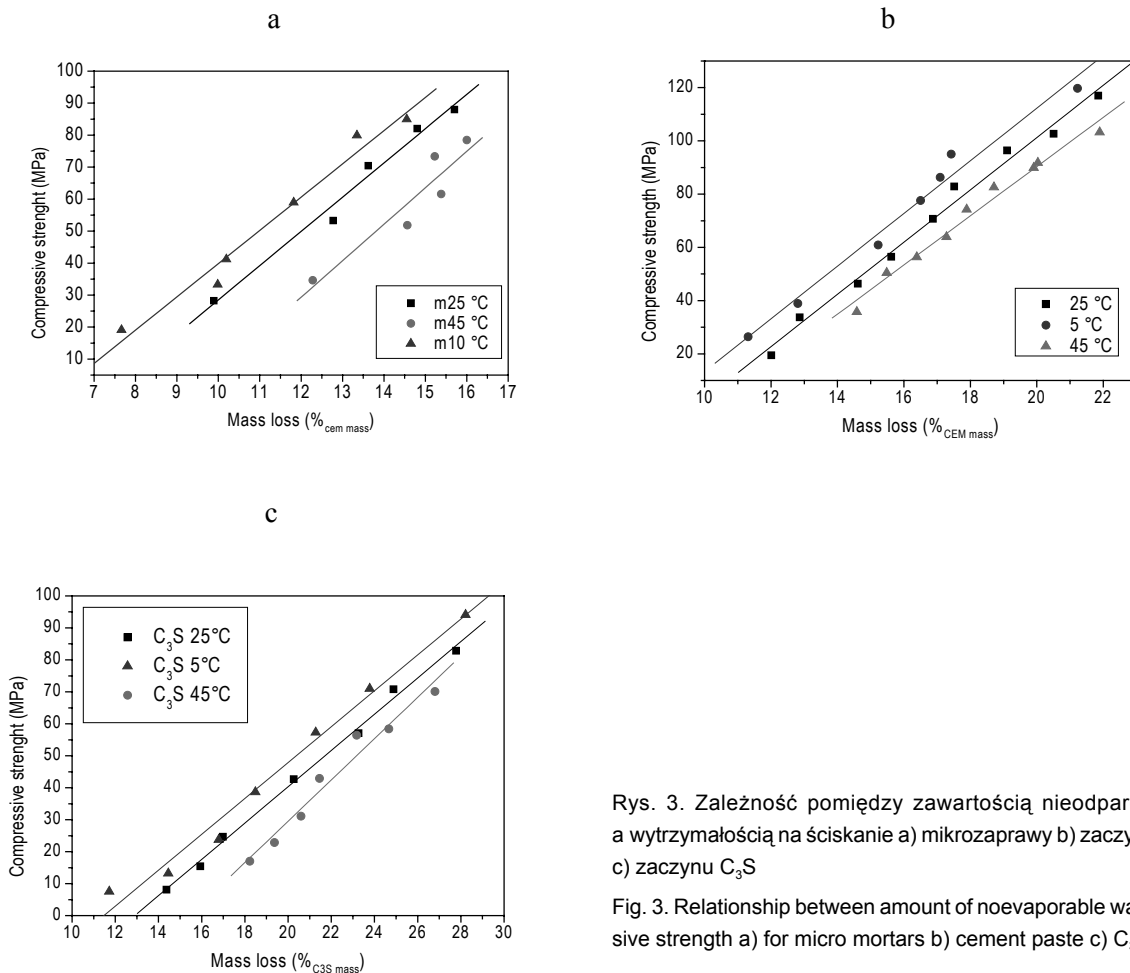
here) and  $b$  is a constant depending on the temperature.

Literature data show that a linear correlation exists between mechanical resistance and hydration degree and this dependence is influenced a lot by the temperature. Different relations between compressive strength and degree of hydration has been reported in (9). For samples cured at 5 and 50°C at the low hydration degree one line was found (advancement between 20 and 40%). For the higher advancement, two parallel lines, which were shifted according to the increasing temperature, were found. It may be explained by the fact that, frequently, TG results are disturbed by the formation of ettringite in early period of hydration. The white cement used in this study contains small amount of aluminates (Table 2) and the cement used by Kjellsen et al contains 7.8%  $C_3A$ . (6). Linear correlation between strength and hydration advancement was reported also for cement concrete cured at different temperatures (in the range 5–60°C) (5). However, the results for the concrete hydrated at 5, 20 and 60°C have the same slope, the one line was found for 5 and 20°C. Moreover the line for concrete cured at 40°C has greater slope than the remainder concretes. The different results may be caused by the fact that the very early age of hydration is not well controlled. In our case, the samples are very small comparatively to the normalized samples and are prepared and cured in true isothermal conditions.

We obtained similar results for cement mortar and paste and  $C_3S$  paste. It suggests that the hydration of alite in the cement and the products of its hydration (C-S-H) are responsible mostly for the evolution of mechanical properties and their changes with temperature for the cement based materials. So the effect of temperature on the mechanical properties of cement materials can be discussed in term of effect of temperature on hydration of alite.

Two main effects occur :

- the first one is a kinetic effect and concerns the cross over of the  $R_c = f(t)$  curves. Equation [2] shows that the evolution with time of the compressive strength is linked to the evolution with time of the hydration degree of alite. The rate of hydration increased for  $C_3S$  samples cured at elevated temperature at the beginning of hydration. However, the cross over effect is observed and at the limit of these experiments the greatest hydration degree is observed for samples cured at 5°C and the lowest one for samples hydrated at 45°C. It has been previously proved that hydration products of  $C_3S$ , C-S-H formed during the so-called accelerating period precipitate at the surface of alite grains (14, 15) and forms diffusion barrier around the anhydrous phase. When the continuous layer of the product around the grains is formed, the hydration becomes limited by the diffusion process. It was shown that temperature changed the way of early hydration as well as the properties of this layer (16). At higher temperature the layer is denser that this formed at lower temperature. The diffusion process is more limited by the denser diffusion barrier. This effect can not be compensated by the higher curing temperature at the further period of reaction. Therefore the cross over effect observed within the evolution of



Rys. 3. Zależność pomiędzy zawartością nieodparowywalnej wody a wytrzymałością na ściskanie a) mikrozaprawy b) zaczynu cementowego c) zaczynu  $C_3S$

Fig. 3. Relationship between amount of noevaporable water and compressive strength a) for micro mortars b) cement paste c)  $C_3S$  paste

wpływ temperatury na mechaniczne właściwości tworzyw cementowych można rozpatrywać z punktu widzenia wpływu temperatury na hydratację alitu.

Występują dwa główne efekty:

- pierwszy jest wpływem kinetycznym i dotyczy przecięcia krzywych  $R_c = f(t)$ . Równanie [2] pokazuje, że zmiany z temperaturą wytrzymałości na ściskanie są związane ze zmianami w czasie stopnia hydratacji alitu. Zwiększa się szybkość hydratacji próbek  $C_3S$  na początku hydratacji z temperaturą dojrzewania.

Jednak przeciwstawny wpływ występuje i po najdłuższym badanym okresie największy stopień hydratacji osiągają próbki dojrzewające w  $5^\circ C$ , a najniższy próbki hydratyzujące w  $45^\circ C$ . Zostało wcześniej dowiedzione, że produkty hydratacji  $C_3S$  C-S-H utworzony podczas tak zwanego okresu przyspieszenia hydratacji wydziela się na powierzchni ziaren alitu (14, 15) i tworzy barierę dyfuzyjną wokół fazy bezwodnej. Gdy utworzy się ciągła warstwa produktu wokół ziaren hydratacja jest ograniczona przez dyfuzję. Wykazano, że temperatura zmienia przebieg wczesnej hydratacji jak również właściwości utworzonej warstwy (16). W podwyższonych temperaturach warstwa ma większą gęstość od utworzonej w niższej temperaturze. Proces dyfuzji ulega większemu utrudnieniu przez barierę dyfuzyjną o większej gęstości. Ten wpływ nie może być zrównoważony przez wyższą temperaturę dojrzewania w dalszym okresie reakcji. W związku z tym, przeciwstawny efekt związany ze zmianami

hydration degree brings about these differences of properties of the first hydrates. The ultimate degree of hydration is higher for the lower curing temperature because in this condition the hydration is less limited by the diffusion (i.e. by the layer of hydrates formed at higher temperature) comparing to higher temperature, and the rate of hydration at lower temperature is greater.

- the second effect concerns the mechanical properties of the paste. Equation [2] shows that changes of the temperature influences the properties of the early age hydration products (represented by the constant  $b$ ). The samples cured at different temperatures have different resistances for the same degree of hydration. When the curing temperature increases, the compressive strength decreases for a given hydration degree. The constant  $b$  decreases with the curing temperature (the fitted lines are shifted according to the increase of the curing temperature).

Nevertheless, for a given increase of the amount of the hydration products, the same increase of compressive strength was found (in equation 2 the  $a = const$  for all temperatures). That means that products of hydration formed after one or two days of hydration have the same mechanical properties. The product formed at the beginning of hydration represents the origin of the differences. The C-S-H which is formed at the beginning of hydration creates a connected network (17) in the cement based materials. These "early hydrates" form the percolating phase. Therefore, different mechanical properties are originated from the different properties of the percolating structure formed at the beginning of hydration.

stopnia hydratacji powoduje te różnice we właściwościach pierwszych hydratów. Końcowy stopień hydratacji jest większy w niższej temperaturze dojrzewania ponieważ w tych warunkach hydratacja jest w mniejszym stopniu ograniczona przez dyfuzję (to jest przez warstwę hydratów utworzonych w wyższej temperaturze) w porównaniu z wyższą temperaturą i szybkość hydratacji w niższej temperaturze jest większa.

- drugi efekt dotyczy właściwości mechanicznych zaczynów. Równanie [2] pokazuje, że zmiany temperatury wpływają na właściwości wczesnych produktów hydratacji (reprezentowane przez stałą  $b$ ). Próbki dojrzewające w różnych temperaturach mają różną wytrzymałość dla tego samego stopnia hydratacji. Gdy rośnie temperatura dojrzewania wytrzymałość na ściskanie maleje dla danego stopnia hydratacji. Stała  $b$  maleje z temperaturą dojrzewania (dobre linie są przesunięte zgodnie ze wzrostem temperatury dojrzewania).

Pomimo to dla danego wzrostu produktów hydratacji znaleziono ten sam wzrost wytrzymałości na ściskanie (w równaniu 2  $a$  jest stałe dla wszystkich temperatur). Oznacza to, że produkty hydratacji powstałe po jednym lub dwóch dniach hydratacji mają te same właściwości mechaniczne. Produkty utworzone na początku hydratacji przedstawiają źródło różnic. C-S-H, który powstaje na początku hydratacji tworzy połączoną więźbę (17) w tworzywach opartych na cemencie. Te „wczesne hydraty” tworzą fazę ulegającą perkolacji. Z tego powodu różne właściwości mechaniczne są spowodowane różnymi właściwościami perkolującej struktury utworzonej na początku hydratacji.

Ponadto podobne wyniki zapraw cementowych oraz zaczynów z cementu lub  $C_3S$  wykazują, że rodzaje granic fazowych zaczyn – kruszywo nie ulegają lub ulegają w ten sam sposób jak żel C-S-H działaniu temperatury.

## Wniosek

Wyniki przedstawione w tym artykule obejmujące zaprawy i zaczyny cementowe oraz zaczyny  $C_3S$ , a także dane literaturowe wykazują, że temperatura hydratacji wpływa podobnie na wytrzymałość wszystkich tych materiałów. Jednak założono, że właściwości perkolującej struktury utworzonej na początku hydratacji w zaczynie cementowym, w różnych temperaturach, wpływa na końcowe właściwości betonu.

## Podziękowanie

Autorzy wyrażają podziękowanie Francuskiemu Technicznemu Stowarzyszeniu Przemysłu Cementowego (ATILH) i Regionowi Bourgogne za pomoc finansową.

## Literatura / References

1. J.-K. Kim, Y.-H. Moon, and S.-H. Eo, *Compressive strength development of concrete with different curing time and temperature*. Cement and Concrete Research, **28**(12): p. 1761-1773, (1998).
2. J. I. Escalante-Garcia, and J. H. Sharp, *Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: part i, neat cements*. Cement and Concrete Research, **28**(9): p. 1245-1257, (1998).

Moreover the similar results for the cement mortar and cement/ $C_3S$  paste demonstrate that the characteristics of the paste-aggregate interfaces are not influenced or are influenced in the same way as the C-S-H gel by the temperature.

## Conclusion

Results reported here, for cement mortars; cement pastes and  $C_3S$  pastes, and literature results show that hydration temperature influences strength similarly for all these materials. However, it is assumed that the properties of the percolating structure formed in cement paste, at different temperatures, influence the final mechanical properties of concrete.

## Acknowledgment

The authors would like to thank the French Technical Association of Cement Industry (ATILH) and the Region Bourgogne for their financial support.

3. J.-K. Kim, S. H. Han, and Y. C. Song, *Effect of temperature and aging on the mechanical properties of concrete: Part I. Experimental results*. Cement and Concrete Research, **32**(7): p. 1087-1094, (2002).
4. K. O. Kjellsen, R. J. D., *Later-age strength prediction by a modified maturity model*. ACI Materials Journal, **90**: p. 220 - 227, (1993).
5. X. Zhang, E. G., K. Scrivener. *Effect of temperature on the microstructural and mechanical properties of concrete*. In *25th Cement and Concrete Science*, Royal Holloway 2005.
6. K. O. Kjellsen, and R. J. Detwiler, *Reaction kinetics of Portland cement mortars hydrated at different temperatures*. Cement and Concrete Research, **22**(1): p. 112-120, (1992).
7. J. I. Escalante-Garcia, *Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(11): p. 1883-1888, (2003).
8. K. Asaga, M. I., S. Takahashi, K. Konishi, T. Tsurami, M. Daimon. in *9th Int. Conf. Chem. Cem*. New Delhi 1992.
9. K. O. Kjellsen, R. J. Detwiler, and O. E. Gjorv, *Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures*. Cement and Concrete Research, **21**(1): p. 179-189, (1991).
10. A. Benthur, *Effect of curing temperature on the pore structure of tricalcium silicate pastes*. Sci. 74 Colloid Interface Sci, **74**: p. 549 - 560, (1980).
11. K. O. Kjellsen, R. J. Detwiler, and O. E. Gjorv, *Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures*. Cement and Concrete Research, **20**(6): p. 927-933 (1990).
12. K. O. Kjellsen, R. J. Detwiler, and O. E. Gjorv, *Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures*. Cement and Concrete Research, **20**(2): p. 308-311, (1990).
13. L. J. Parrott, et al., *Monitoring Portland cement hydration: Comparison of methods*. Cement and Concrete Research, **20**(6): p. 919-926, (1990).
14. S. Gauffinet, E. Finot, E. Lesniewska, and A. Nonat, *Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique*. Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, **327**(4): p. 231-236, (1998).
15. S. G. A. Nonat, *Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surface: experimental study and numerical simulations*. Langmuir, **17**: p. 8132 - 9138, (2001).
16. M. Zajac, et al. *Influence of temperature on the hydration of tricalcium silicate*. In *Cement and Concrete Science*, Sheffield Hallam 2006.
17. L. Nachbaur, et al., *Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting*. Cement and Concrete Research, **31**(2): p. 183-192, (2001).