

Studium przypadku wzrostu właściwości mechanicznych betonu w oparciu o pomiary temperatury

Case study of concrete mechanical properties development based on heat temperature measurements

1. Wprowadzenie

Dojrzewanie betonu, czyli hydratacja materiału wiążącego jakim jest spoiwo cementowe, jest procesem złożonym i zależnym od jego składu fazowego [Jensen i inni (1), Peukert (2)]. Hydratacja rozpoczyna się po zmieszaniu cementu z wodą. Beton twardnieje już po kilku godzinach, gdy zawarta w nim faza ciepla przechodzi w stałą. W tak zwanej fazie uśpiania możliwy jest transport mieszanki i jej zabetonowanie. Hydratacja cementu jest procesem egzotermicznym, podczas którego powstaje faza C-S-H. Szczegółowe zagadnienia dotyczące fazy C-S-H przedstawił Kurdowski (3). Żel C-S-H jest podstawowym składnikiem matrycy cementowej, którego morfologia podczas hydratacji ulega ciągłym przemianom. W czasie tego procesu beton twardnieje i wzrastają jego właściwości mechaniczne. Wraz z postępem badań, coraz bardziej szczegółową budowę fazy C-S-H prezentowali: Taylor (4), Nonat i Damidot (5) oraz Diamond (6).

2. Stopień hydratacji

Proces stwardnienia betonu czyli wzrost jego właściwości mechanicznych zależy od hydratacji materiału wiążącego [Brooks i inni (7)]. Stopień hydratacji określa procent przemian mikrostruktury spoiwa. Najczęściej stosowana definicja stopnia hydratacji spoiwa oparta jest na ilości powstałego w nim ciepła. Stopień hydratacji definiowany jest jako stosunek ilości ciepła wydzielonego do danej chwili czasu t , do maksymalnej możliwej ilości ciepła hydratacji, zgodnie z wyrażeniem:

$$\alpha(T(t)) = Q(T(t))/Q_{pot} \quad [1]$$

Niniejsze podejście, z uwagi na złożoność przebiegu reakcji, jest tylko zgrubnym oszacowaniem. Zdecydowanie dokładniejszym podejściem jest wykonanie badań mikroskopem skaningowym. Cztery podstawowe składniki mineralne klinkieru C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF hydratyzują z różną szybkością, w różnym czasie. Poszczególne składniki spoiwa cementowego różnią się ilością wydzielanego ciepła oraz ilością potrzebnej wody na jednostkę

1. Introduction

Hardening of concrete, that is hydration of binder material which is cement, is a very complicated process and depends on its phase composition [Jensen et. al (1), Peukert (2)]. Hydration process starts after mixing cement with water. Concrete is hardening after a few hours, when included in it liquid phase changes into a solid one. In the so called "dormant period" there is time to transport concrete mix and its placing. Hydration of cement is an exothermic reaction, during which C-S-H is formed. Specific issues about C-S-H phase are presented by Kurdowski (3). C-S-H gel is an essential component of the cement matrix, whose morphology during hydration is constantly evolving. During this process the concrete is hardening and the mechanical concrete properties are increasing. Together with the progress of the research, the following researchers present more and more detailed structure of the C-S-H phase: Taylor (4), Nonat and Damidot (5) and Diamond (6).

2. Hydration degree

The process of concrete hardening, otherwise called mechanical property development, depends on the binder hydration [Brooks et al. (7)]. The hydration degree means the percentage of the changes in the binder microstructure. One of the method of hydration progress, very often used, is based on the amount heat evolved during the hardening process. According to this assumption hydration degree is defined as a ratio of amounts of heat evolved at time t to the total amount of heat, according to expression:

$$\alpha(T(t)) = Q(T(t))/Q_{pot} \quad [1]$$

Due to the complexity of the reaction, this approach is only a rough estimation. The examination with scanning electron microscope constitutes a more detailed approach. The four major mineral compounds of clinker C_3S , C_2S , C_3A and C_4AF hydrate at different rate and time. All cement compounds differ in heat of hydration and amount of water consumed per unit mass. For this reason the hydration degree defined in terms of heat evolved must be

masy. Dlatego stopień hydratacji definiowany w zależności od wydzielonego ciepła musi być rozważany jako średni stopień hydratacji składników cementu. Ponadto, takie podejście jest bardzo przydatne w przypadku dużych i czasochłonnych obliczeń numerycznych dotyczących konstrukcji średnio-masywnych lub masywnych, prezentowanych między innymi przez Klemczak (8), Serugę i Zycha (9), Zycha (10). Szybkość reakcji hydratacji zależy od wielu czynników. Jak przedstawiono w pracach ACI 207,2R-95 (11), ACI 207,2R-07 (12), Gutsch (13) najważniejsze z nich to: skład cementu, obecność dodatków wpływających na czas trwania, stopień przemiału cementu - względnie rozkład wielkości ziaren składników materiału wiążącego, zawartość wody w spoiwie, temperatura początkowa betonu. Nocuń i Trybalska (14) przedstawiły efekt działania domieszek na szybkość hydratacji i mikrostrukturę zaczynu cementowego. Stwierdzono, że dodatki poprawiające urabialność mieszanki betonowej spowalniają wydzielanie ciepła hydratacji.

Szybkości wydzielania ciepła W_r jest ciepłem hydratacji Q_r (2). Kurdowski (13) przedstawił cały proces hydratacji podzielony na 5 charakterystycznych okresów.

$$Q_r = \int_0^t W_r d\tau \quad [2]$$

W kalorymtrze izotermicznym temperatura betonu utrzymywana jest na stałym poziomie, dzięki czemu możliwy jest pomiar szybkości wydzielanego ciepła w różnych temperaturach. W przypadku kalorymetrów adiabatycznych pomiar dokonywany jest w warunkach zmiennej temperatury wynikającej z samoogrzewania się badanej próbki, a ponadto niemożliwa jest strata powstałego ciepła do otoczenia, dlatego też temperatura badanej próbki $\Delta T_{ad}(t)$ stale wzrasta. Zasady określania ciepła hydratacji cementów metodą semiadiabatyczną wg normy Europejskiej EN 196-9 zostały przedstawione przez Zielenkiewicza i Utzig (16). W niniejszym artykule posłużono się zaleceniami Rilem (17) do określenia rodzaju kalorymetru oraz obliczenia adiabatycznego wzrostu temperatury. W przypadku pomiarów temperatury w warunkach adiabatycznych stopień hydratacji określa się na podstawie zależności:

$$\alpha(\Delta T_{ad}(t)) = \Delta T_{ad}(t) / \max \Delta T_{ad} \quad [3]$$

Wyznaczony w ten sposób wzrost stopnia hydratacji przedstawia główną krzywą adiabatycznego twardnienia, odnoszącą się do rdzenia elementów wielkowymiarowych. W ogólnym przypadku stopień hydratacji jest różny w zależności od miejsca (wpływu temperatury) i czasu.

2.1. Wpływ temperatury

Wpływ temperatury na proces hydratacji i wzrost wytrzymałości zaproponował Saul (18), wprowadzając wskaźnik dojrzałości uwzględniający przyspieszający wpływ temperatury na dojrzałość betonu, a tym samym na szybkość hydratacji. Równaniem [4] można dokonać transformacji wieku betonu do czasu ekwiwalentnego t_e . Następnie Rastrup (19) zdefiniował funkcję temperatury [5] określającą stosunek szybkości dojrzewania betonu w danej temperaturze T do szybkości dojrzewania betonu w temperaturze odniesienia T_0 .

considered as an average of hydration degree of cement phases. Moreover, such approach is very useful in case of big and time consuming numerical calculations of semi-massive or massive structures, presented inter alia by Klemczak (8), Seruga and Zych (9), Zych (10). The rate of hydration depends on many factors. As presented in ACI 207.2R-95 (11), ACI 207.2R-07 (12), Gutsch (13) the most important are: the proportion and chemical composition of cement, the admixtures influencing "the dormant period" duration, the fineness and particle size distribution of cement, the w/c ratio, and initial temperature of concrete. Nocuń and Trybalska (14) presented the effect of admixtures on the rate of hydration and microstructure of cement paste. They stated that the admixtures improving workability of concrete mixture retard the heat evolution.

The heat evolution rate function W_r is directly Q_r (2). Kurdowski (13) divided the whole hydration process into 5 characteristic periods corresponding to the various stages of hydration.

$$Q_r = \int_0^t W_r d\tau \quad [2]$$

In isothermal calorimeter the temperature is on the same established level and thanks to it, it is possible to perform measurements at different temperature. In the case of adiabatic calorimeters, the measurements are conducted at different temperature resulting from hydration heat. Moreover, heat is evolved inside the calorimeter and therefore the temperature of the tested sample $\Delta T_{ad}(t)$ always increase. Determination of the heat of cement hydration by semiadiabatic method according to the European Standard EN 196-9 was shown by Zielenkiewicz and Utzig (16). In this paper the Rilem (17) recommendations were used to determine the type of calorimeter and to calculate the adiabatic temperature increase. Based on the results from adiabatic calorimeters the degree of hydration is expressed as follows:

$$\alpha(\Delta T_{ad}(t)) = \Delta T_{ad}(t) / \max \Delta T_{ad} \quad [3]$$

Hydration degree calculated in this manner represents the main curve in the core of massive elements. Generally the hydration degree is different in each point of structure and depends on time and temperature.

2.1. Influence of temperature

Influence of temperature on the hydration process and strength increase was first proposed by Saul (18), who entering the maturity index defining the accelerating effect of temperature on the concrete maturity, and thus also on the rate of cement hydration. Using equation [4] the age of concrete can be transformed to the equivalent time t_e . Then Rastrup (19) defined the so-called temperature function [5] which determines the concrete hardening rate at a given temperature T to the rate of concrete hardening at the reference temperature T_0 .

$$t_e = \int_0^t \frac{T(t) - T_0}{T_{ref} - T_0} dt \quad [4]$$

where: T_{ref} , °C – reference temperature; T_0 , °C – temperature below which the hydration process stops; $T(t)$, °C – the actual temperature of the concrete.

$$t_e = \int_0^t \frac{T(t) - T_0}{T_{ref} - T_0} dt \quad [4]$$

gdzie: T_{ref} , °C – temperatura odniesienia; T_0 , °C – temperatura poniżej której proces hydratacji ustaje; $T(t)$, °C – rzeczywista temperatura betonu.

$$f(T) = k_T/k_{T_0} \quad t_e = \int_0^t f(T) dt \quad [5-6]$$

Do modelowania procesu twardnienia betonu stosuje się często wzór Arrheniusa zastosowany do reakcji w fazie gazowej [Bielański (20), Arrhenius (21)]. Ta forma wzoru Arrheniusa nie powinna być stosowana do betonu, bowiem nie można traktować go jako reakcji w fazie gazowej. Z tego względu nie można stosować występujących w nim pojęć „stała gazowa” R i „energia aktywacji” E_a . Z tego względu trzeba zastosować pierwotne równanie empiryczne Arrheniusa w następującej formie:

$$\ln k = B - \frac{A}{T} \quad [7]$$

gdzie: A i B stałe wyznaczone doświadczalnie, a k stała szybkości reakcji. W przypadku betonu Kurdowski proponuje jako A przyjąć ciepło twardnienia cementu w warunkach semiadiabaticznych i nazwać go „aktywnością hydrauliczną”. Stałą B można wyznaczyć mierząc ciepło hydratacji w dwóch temperaturach i sporządzić wykres: $\ln k - 1/T$. Funkcję temperatury można zapisać następująco:

$$f(T) = \exp \left[H \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T(t)} \right) \right] \quad [8]$$

gdzie: H – tangens nachylenia prostej $\ln k - 1/T$.

3. Cel badań

Celem badań jest określenie wzrostu właściwości betonu w czasie mających istotny wpływ na obciążenie i pracę konstrukcji w okresie dojrzewania betonu. W normie ACI Committee 116R (22) oraz pracy Emborga (23) przedstawiono, iż właściwościami mającymi zasadniczy wpływ na wielkość obciążenia w okresie dojrzewania betonu są szybkość i ilość narastania ciepła. Cechy te przebadano w warunkach zbliżonych do adiabaticznych dla dwóch rodzajów betonu C20/25 i C30/37. Dzięki zbadanym właściwościom możliwe będzie dokładniejsze modelowanie zachowania się rzeczywistych konstrukcji, w których ciepło hydratacji i brak swobody odkształcenia może spowodować zarysowanie w okresie dojrzewania betonu. Zagadnieniom wczesnych rys termicznych poświęcone są między innymi prace ACI 224R-01 (24), Rilem (25), Flaga (26). W przypadku więzów wewnętrznych Neville (27) stwierdza za FitzGibbon (28), że zarysowanie wystąpi, gdy różnica temperatur przekroczy 20°C. Badanie ciepła hydratacji pozwoli na przyjęcie właściwej funkcji źródeł ciepła, w której ilość i szybkość narastania ciepła zależna będzie od panującej temperatury i stopnia hydratacji cementu. Pozwoli to na opis zmian temperatury w elemencie betonowym o dowolnej geometrii i objętości.

$$f(T) = k_T/k_{T_0} \quad t_e = \int_0^t f(T) dt \quad [5-6]$$

The Arrhenius formula, used for gas reactions, is often used to model the concrete hardening process [Bielański (20), Arrhenius (21)]. This form of the Arrhenius formula should not be used for concrete, as it cannot be regarded as a reaction in gas state. Due to this fact, the following terms cannot be used: “universal gas constant” R and “activation energy” E_a . Thus, the original empirical Arrhenius equation shall be used in the following form:

$$\ln k = B - \frac{A}{T} \quad [7]$$

where: A and B are constant values determined experimentally, and k is a constant value of reaction rate. In the case of concrete, Kurdowski proposes assuming heat of hydration in semiadiabatic conditions as A and call it as the hydraulic activity. Constant B can be determined by measuring hydration heat at different temperatures and drawing the graph $\ln k - 1/T$. Temperature function can be described as follows:

$$f(T) = \exp \left[H \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T(t)} \right) \right] \quad [8]$$

where: H – tangent of line $\ln k - 1/T$ inclination.

3. The aim of study

The aim of study is to assess concrete properties development in time that have a significant impact on the loading and behavior of structure during hardening of concrete. In ACI 116R (22) and Emborg work (23) was presented that properties affecting the load magnitude during hardening of concrete are the rate and the amount of heat evolution. These properties were tested in semiadiabatic conditions for two types of concrete C20/25 and C30/37. Thanks to tested properties it will be possible to calculate more accurately the behaviour of the massive structures, in which the hydration heat and lack of free deformation may cause cracking during maturing of concrete. The works ACI 224R-01 (24), Rilem (25), Flaga (26) are dedicated to the issue of early thermal cracks. In case of internal restraint, Neville (27), following FitzGibbon (28), states that cracks occur if the temperature gradient exceeds 20°C. Research of hydration heat will allow to assume a proper function of the source heat in which the amount of heat and the rate of its rise will depend on the ambient temperature and degree of hydration. This will allow to describe the temperature changes in any concrete element of different geometry and volume.

3.1. Temperature changes in semiadiabatic conditions

Temperature changes during hydration process was measured in cylindrical concrete elements, which have dimensions $H = 0,65$ m, $\Phi = 0,6$ m. The tested elements were covered by polystyrene plates thickness 0,3 m [0.35 m has bottom plate]. These moulds were made from hard polystyrene and the dimensions were $H = 1,3$ m, $\Phi_o = 1,2$ m, $\Phi_i = 0,6$ m (height, outside and inside diameter

3.1. Zmiany temperatury w warunkach semiadiabacyjnych

Badanie ciepła hydratacji przeprowadzono w cylindrycznych elementach betonowych o wymiarach $H = 0,65 \text{ m}$, $\Phi = 0,6 \text{ m}$. Badane elementy były osłonięte styropianem grubości $0,3 \text{ m}$ (od spodu $0,35 \text{ m}$). Formy styropianowe wykonano z twardego styropianu o wymiarach $H = 1,3 \text{ m}$, $\Phi_o = 1,2 \text{ m}$, $\Phi_i = 0,6 \text{ m}$ (wysokość, średnica zewnętrzna, wewnętrzna). Badania wykonano dla dwóch klas betonu C20/25 i C30/37, których skład podano w Tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

ZESTAWIENIE SKŁADU MIESZANEK BETONOWYCH
THE COMPOSITION OF CONCRETE MIXTURES

C20/25		C30/37	
Piasek/Sand 0/1	120 kg/m ³	-	-
Piasek/Sand 0/2	460 kg/m ³	Piasek/Sand 0/2	619 kg/m ³
Żwir/Gravel 2/16	660 kg/m ³	Żwir/Gravel 2/8	439 kg/m ³
Żwir/Gravel 16/32	520 kg/m ³	Żwir/Gravel 8/16	641 kg/m ³
CEM II/BS-32,5R	330 kg/m ³	CEM III/A-32,5N	380 kg/m ³
Woda/Water	145 kg/m ³	Woda/Water	175 kg/m ³
napowietzenie air content	5 %	napowietzenie air content	4,5 %
BV 18-S	2,97 kg/m ³	FM 21	4,56 kg/m ³
LP 70	0,495 kg/m ³	LP 70	0,87 kg/m ³

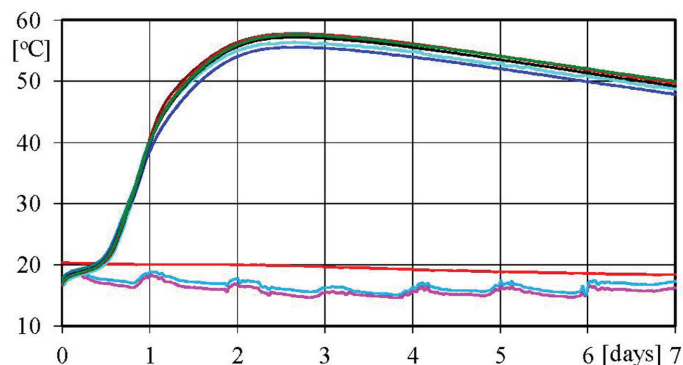
Czujniki pomiaru temperatury zostały rozmieszczone nie tylko w środku badanej próbki, ale również w pewnych odległościach od powierzchni próbki jak i na powierzchni wewnętrznej styropianu. Na rysunkach 1-2 przedstawiono zmiany temperatury we wszystkich punktach pomiarowych znajdujących się wewnątrz próbki oraz temperaturę na powierzchni zewnętrznej styropianu. Zmiany temperatury w każdym punkcie elementu betonowego są niemal identyczne.

W przypadku kalorymetrów semiadiabacyjnych ciepło hydratacji po części podnosi temperaturę próbki i kalorymetru oraz przepływa do otoczenia. Wyznaczone straty ciepła do otoczenia stanowią zasadniczy udział w określeniu przybliżonej temperatury adiabaticznej i są jej dolnym przybliżeniem. Zgodnie z definicją zawartą w raporcie Rilem (17), za kalorymetry adiabaticzne uważa się te, w których spadek temperatury nie jest większy niż $0,02 \text{ K/h}$. Z kolei za kalorymetry semiadiabaticzne uznawane są te, w których maksymalne straty ciepła są mniejsze niż 100 J/hK . Zapis ten dotyczy typowych kalorymetrów, w których objętość próbki wynosi kilka dm³. W przeprowadzonych badaniach objętość próbki wynosiła 180 dm^3 , zatem gdyby odnieść (wyznaczony w dalszej części pracy) globalny współczynnik strat ciepła $\alpha = 1,38 \text{ kJ/hK}$ do objętości na przykład 4 dm^3 , to straty ciepła z tej objętości wynoszą około 30 J/hK . Można zatem stwierdzić, że w powyższych badaniach warunki w jakich dojrzewał beton odpowiadają warunkom semiadiabaticznym. W badanych próbkach maksymalny spadek temperatury - w bardzo krótkim okresie czasu - wyniósł $0,10 \text{ K/h}$ przy C20/25 oraz $0,08 \text{ K/h}$ przy C30/37.

respectively). The research was performed on two elements of concrete class C20/25 and C30/37, which composition is presented in Table 1.

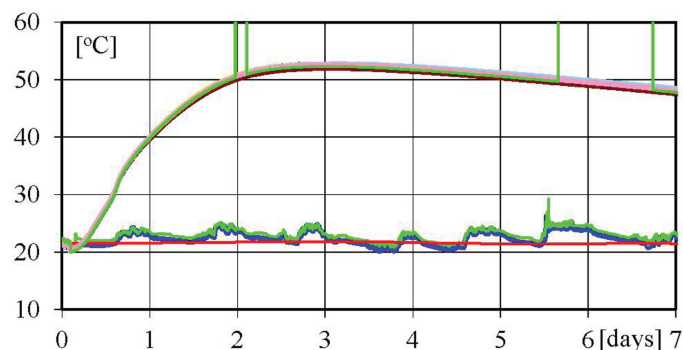
The temperature sensors were distributed not only in the center of concrete samples, but also in some distance from the surface of the sample and on the inside surface of the polystyrene form. In Figs. 1-2 the changes of temperature recorded by all sensors which were inside the sample, are presented. Additionally, the temperature on outside surface of polystyrene is shown. The temperature changes in each point of concrete element are almost identical.

In the case of semiadiabatic calorimeter, hydration heat raises the temperature of the sample in calorimeter and is conducted outside to the environment. Calculated loss of heat transfer to the environment is an essential part in determining the approximate adiabatic temperature and determines its lower approximation. As defined in the report Rilem (17) adiabatic calorimeters are those in which the temperature loss is not bigger than 0.02 K/h . On the other hand, a semiadiabatic calorimeters are considered to be those in which the maximum heat loss is less than 100 J/hK . This refers to the typical calorimeter, in which the sample volume is only several dm³. In this experiment, the element volume was 180 dm^3 , so that if we compare (calculated later in this work) the global heat loss coefficient $\alpha = 1.38 \text{ kJ/hK}$ to the volume for instance 4 dm^3 , the heat loss from this volume is about 30 J/hK . It can therefore be concluded that, in these studies the conditions under which the concrete was maturing correspond to semiadiabatic conditions. In



Rys. 1. Zmiany temperatury w elemencie z betonu (C20/25)

Fig. 1. The temperature changes in element from concrete (C20/25)



Rys. 2. Zmiany temperatury w elemencie z betonu (C30/37)

Fig. 2. The temperature changes in element from concrete (C30/37)

3.2. Oszacowanie temperatury adiabatycznej

Na podstawie zaleceń zawartych w Rilem (17) oraz wykonanego pomiaru temperatury w warunkach semiadiabacyjnych, określono teoretyczny przyrost temperatury w warunkach adiabatycznych. W tym celu w pierwszej kolejności wyznaczono teoretyczny skompensowany przyrost temperatury θ_{HH} [9], jaki wynika z bezpośrednich strat ciepła do otoczenia:

$$\theta_{HH}(t) = \left(1 + \frac{C_{cal}}{C_s}\right) \cdot \left[\theta_s + \int_0^t a(t) \cdot dt\right] \quad [9]$$

w którym:

$$a(t) = \frac{\alpha \cdot (T_s(t) - T_a(t))}{C_T} \quad [10]$$

gdzie: $a(t)$, K/h – współczynnik spadku temperatury; α , J/hK – współczynnik strat ciepła; θ_s , K – zmierzony przyrost temperatury w próbce podczas hydratacji; θ_{ad} , K – adiabatyczny przyrost temperatury; θ_{HH} , K – przyrost temperatury wyznaczony na podstawie pomiaru w warunkach semiadiabacyjnych uwzględniający kompensację spadku temperatury; $T_s(t)$, K – zmierzona temperatura próbki; $T_a(t)$, K – temperatura otoczenia; C_{cal} , J/K – pojemność cieplna kalorymetru; C_s , J/K – pojemność cieplna próbki; C_T – całkowita pojemność cieplna układu ($C_{cal} + C_s$).

Współczynnik α , określający straty ciepła, wyznaczono na podstawie testu numerycznego, w którym wykonano symulację doświadczenia polegającą na zastosowaniu modelu próbki betonowej osłoniętej warstwą styropianu - jak w badaniu. Próbkę przypisano temperaturę początkową 70°C, a temperaturę otoczenia ustalono na 20°C. Takie założenie wymusiło znaczną różnicę temperatur i długotrwały spadek temperatury w próbce. Przyjmując zależność [11] spadku temperatury w czasie dla punktu środkowego próbki, określono z zależności [12] (dla ustabilizowanych warunków przepływu, $t > 24$ h) współczynnik $\alpha = 1,38$ kJ/Kh (Rys. 3).

W obliczeniach przyjęto pojemność cieplną i współczynnik przewodności cieplnej styropianu odpowiednio 1450 J/kgK i 0,037 W/mK. W przypadku betonu wielkości te określono na podstawie cząstkowych współczynników przewodności i pojemności cieplnej składników podanych przez Kiernożyckiego (29). Wynosiły one odpowiednio dla C20/25: $\lambda_b = 2,66$ W/mK, $c_b = 0,915$ kJ/kgK i dla C30/37: $\lambda_b = 2,58$ W/mK, $c_b = 0,976$ kJ/kgK.

$$a(t) = \partial T(t) / \partial t \quad [11]$$

$$\alpha(t) = a(t) \cdot C_T / (T_s(t) - 20^\circ C) \quad [12]$$

Następnie zrównoważono przyrost temperatury dla betonów C20/25 i C30/37, opierając się na wynikach pomiarów przedstawionych odpowiednio na Rys. 1 oraz 2. Zrównoważony przyrost temperatury przedstawia linia kropkowana (Rys. 4a i 4b).

Zrównoważenie traconego ciepła, nie uwzględnia wpływu wyższej temperatury na zwiększoną szybkość postępu reakcji, a co za tym idzie na dodatkowy przyrost temperatury. W tym celu określono

the studied samples the maximum temperature drop - in a very short period of time - was 0.10 K / h in concrete class C20/25, and 0.08 K/h in concrete class C30/37.

3.2. Adiabatic temperature estimation

Based on the Rilem (17) recommendations and the temperature measurement performed in a semiadiabatic conditions, the theoretical temperature rise in adiabatic conditions was determined. In the first step the theoretical temperature rise θ_{HH} [9], which results from the direct losses associated with the loss of heat to the environment, was determined:

$$\theta_{HH}(t) = \left(1 + \frac{C_{cal}}{C_s}\right) \cdot \left[\theta_s + \int_0^t a(t) \cdot dt\right] \quad [9]$$

where:

$$a(t) = \frac{\alpha \cdot (T_s(t) - T_a(t))}{C_T} \quad [10]$$

where: $a(t)$, K/h – temperature loss coefficient; α , J/hK – heat loss coefficient; θ_s , K – measured temperature rise in the sample during hydration; θ_{ad} , K – adiabatic temperature rise; θ_{HH} , K – temperature rise determined on the basis of measuring in the semiadiabatic conditions, taking into account the loss of compensation temperature; $T_s(t)$, K – measured sample temperature; $T_a(t)$, K – ambient temperature; C_{cal} , J/K – calorimeter heat capacity; C_s , J/K – sample heat capacity; C_T – total heat capacity of the system ($C_{cal} + C_s$).

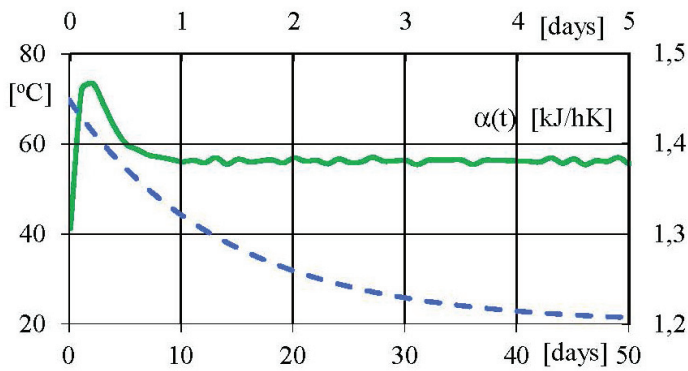
The coefficient α , indicating the loss of heat, was determined basing on a numerical simulation, in which the experiments were performed involving the modeling of sample covered with a layer of polystyrene - as in experiment. The initial temperature of the sample was assigned at 70°C and the ambient temperature at 20°C. Such assumption provides a significant temperature differences and long-term decrease of temperature in the sample. Assuming the formula [11] describing the temperature decreases in time for the midpoint of the sample, from equation [12] (for the stabilized flow conditions, $t > 24$ h) the coefficient $\alpha = 1.38$ kJ/Kh was defined (Fig. 3).

The heat capacity and thermal conductivity of polystyrene, were respectively, 1450 J/kgK and 0.037 W/mK. In the case of concrete these coefficients were determined on the basis of their partial coefficients of conductivity and heat capacity of ingredients, as presented by Kiernożycki (29). For concrete class C20/25: $\lambda_b = 2.66$ W/mK, $c_b = 0.915$ kJ/kgK and for C30/37: $\lambda_b = 2.58$ W/mK, $c_b = 0.976$ kJ/kgK.

$$a(t) = \partial T(t) / \partial t \quad [11]$$

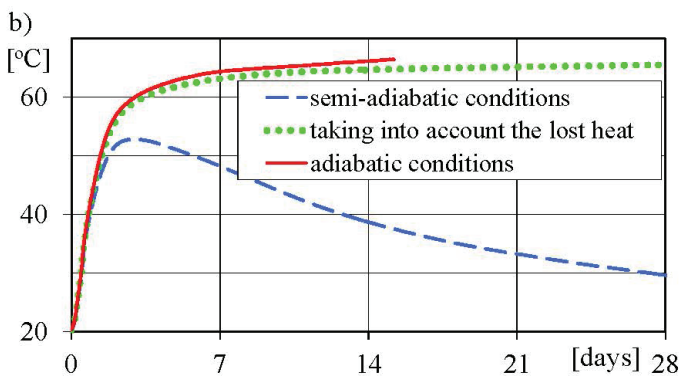
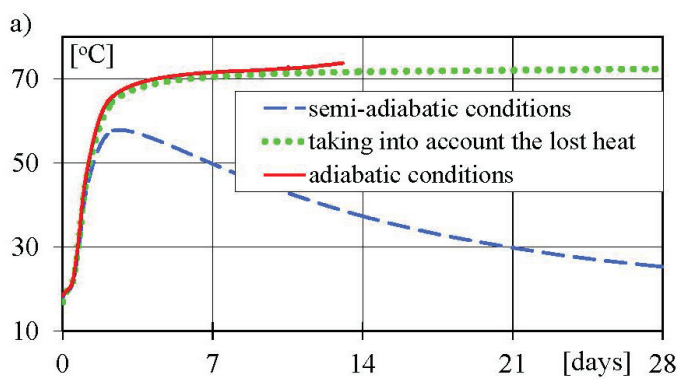
$$\alpha(t) = a(t) \cdot C_T / (T_s(t) - 20^\circ C) \quad [12]$$

Next, the concrete temperature rise was compensated for concrete classes C20/25 and C30/37, based on the results of measurements



Rys. 3. Zmiany temperatury oraz współczynnik strat ciepła $\alpha(t)$

Fig. 3. Temperature changes and calculated coefficient of heat loss $\alpha(t)$



Rys. 4. Zmiany temperatury uwzględniające korektę traconego ciepła i szybkość postępu reakcji dla betonu: a) C20/25 (CEM II / BS 32,5 R) i b) C30/37 (CEM III/A 32,5N)

Fig. 4. Temperature rise taking into account the heat lost and the rate of the reaction for the concrete: a) class C20/25 (CEM II / BS 32.5 R) and b) class C30/37 (CEM III/A 32.5N)

szybkość postępu reakcji [13] w próbce na podstawie zmierzonej temperatury i odpowiadający jej wzrost dojrzałości betonu [14].

$$k_T = \exp\left(H \cdot \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273 + T(t)}\right)\right) \quad [13]$$

$$M = \int_0^t k_T \cdot dt \quad [14]$$

presented in Fig. 1 and 2, respectively. Compensated temperature was presented in as a dotted line (Figs. 4a and 4b).

The compensation of temperature increase does not include the effect of higher temperature on the increase of reaction rate, and thus an additional temperature increase. To this aim the reaction rate [13] in a sample, based on the measured temperature and a corresponding development of concrete maturity was determined [14].

$$k_T = \exp\left(H \cdot \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273 + T(t)}\right)\right) \quad [13]$$

$$M = \int_0^t k_T \cdot dt \quad [14]$$

Then, comparing $\theta_H(M) = \theta_{ad}(t)$ the rate for the reaction k_T was determined for $T_o + \theta_{ad}$, from which the time t' was calculated, at which the sample reaches the same maturity as the sample tested at time t .

$$t' = \int_0^M \frac{1}{k_T} \cdot dM \quad [14]$$

$$t' = \int_0^M \frac{1}{k_T} \cdot dM \quad [15]$$

$$T_{ad}(t) = T_o + \theta_{HH}(M) = T_o + \theta_{ad}(t') \quad [16]$$

Calculated in this way, the temperature rise in adiabatic conditions is presented as a continuous line (Figs. 4a and 4b). Subsequently, the quantity $Q(t)$ and the rate of heat $W(t)$, also known as a function of source, was determined (Figs. 5, 6). For a general comparison the functions of heat evolution rate for cement CEM II/BS32.5R and CEM III/A32.5N determined on the basis of the hydration heat differ substantially which results from the different thermal conditions, the presence of additives in concrete, different w/c ratio having a major impact on the rate of cement reaction. In addition, cement CEM II/BS32.5R may contain (21 ÷ 35%), and cement CEM III/A32.5N (36 to 65%) of slag, thus their composition is not constant.

3.3. Numerical verification

The heat of hydration $Q(t)$ [formula [2]] in adiabatic conditions was calculated using the FEM as well as temperature distribution applying Fourier equation, taking into account the initial and boundary conditions. In the boundary conditions, the temperature measured, during research, directly on the external surface of polystyrene mould was assumed. Initial temperature and the time of calculation was adopted as in the research. The calculated temperature distribution in the cross section of the sample and polystyrene is shown in Fig. 7. In the whole cross-section of concrete the temperature is almost the same as was measured during the test.

Fig. 8 presents comparison of the measured and calculated temperature changes in the core and in corner points of the sample. Black and dotted curves are the values measured at the center

Następnie przyrównując $\theta_H(M) = \theta_{ad}(t)$ określono szybkość postępu reakcji k_T dla $T_o + \theta_{ad}$, z której wyznaczono czas t , w jakim próbka osiągnie tę samą dojrzałość, co próbka badana w czasie t .

$$t = \int_0^M \frac{1}{k_T} \cdot dM \quad [15]$$

$$T_{ad}(t) = T_o + \theta_{HH}(M) = T_o + \theta_{ad}(t) \quad [16]$$

Wyznaczony w ten sposób przyrost temperatury w warunkach adiabatycznych przedstawia linia ciągła (Rys. 4a i 4b). W dalszej kolejności wyznaczono ilość $Q(t)$ i szybkość wydzielania ciepła $W(t)$, zwaną również funkcją źródeł (Rys. 5, 6). Dla ogólnego porównania szybkości wydzielania ciepła cementów CEM II/B-S 32,5R i CEM III/A 32,5N wyznaczone na podstawie badań ciepła hydratacji różnią się zasadniczo i wynika to z różnych warunków termicznych, obecności dodatków w betonie, różnego wskaźnika w/c mającego zasadniczy wpływ na szybkość reakcji. Ponadto CEM II/B-S 32,5R może zawierać (21 ÷ 35) %, a CEM III/A 32,5N (36 ÷ 65) % żużla, co powoduje, że ich skład nie jest stały.

3.3. Obliczenia numeryczne

Ciepło hydratacji $Q(t)$ {wzór [2]} obliczono za pomocą programu MES, wykorzystując równanie Fouriera, do którego wprowadzono warunki początkowe i brzegowe. W warunkach brzegowych została wprowadzona temperatura mierzona bezpośrednio na powierzchniach zewnętrznych form ze styropianu, podczas doświadczenia. Temperaturę początkową i czas obliczeń przyjęto taki sam jak w doświadczeniu. Obliczony rozkład temperatury w przekroju próbki i styropianu przedstawiono na rysunku 7. W całym przekroju betonu jest niemal jednakowa temperatura tak, jak stwierdzono podczas doświadczenia.

Na rysunku 8 przedstawiono porównanie zmierzonych i policzonych zmian temperatury w punkcie środkowym i narożnym próbki. Linia czarna i kropkowana są wartościami zmierzonymi w środku i w narożu. Natomiast linia ciągła i kreskowana oznaczają wartości policzone.

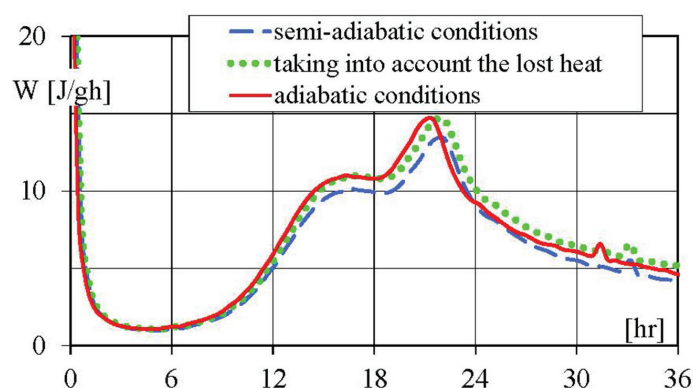
W obliczeniach zastosowano współczynniki przewodności i pojemność cieplną w funkcji stopnia hydratacji wg wzorów [17, 18], zaproponowanych przez Trinhzty i Jogendijka (30). Współczynniki określone na podstawie cząstkowych współczynników dla poszczególnych składników - w tym wody - przyjęto jako wielkości typowe dla świeżego betonu, które w okresie hydratacji zmniejszają się, stąd też przyjęto $\lambda_{bo} = \lambda_b/2$ i $c_{bo} = c_b/1,25$ otrzymując dla $\lambda(0) = \lambda_b$ i $c(0) = c_b$.

$$\lambda_b = \lambda_{bo} \cdot (2 - \alpha) \quad [17]$$

$$c_b = c_{bo} \cdot (1,25 - 0,25\alpha) \quad [18]$$

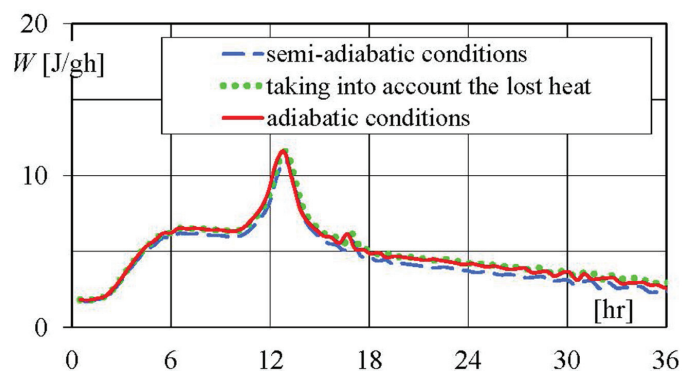
3.4. Wzrost właściwości mechanicznych

Badania wykonano na próbkach $f 0,15 \times 0,3$ m pobranych na budowie oraz w Laboratorium Politechniki, podczas badania ciepła



Rys. 5. Szybkość wydzielanego ciepła dla cementu CEM II/B-S 32,5R określona na podstawie zmian temperatury w betonie C20/25

Fig. 5. The rate of hydration for cement CEM II / BS 32.5 R determined based on the temperature changes in the concrete class C20/25



Rys. 6. Szybkość wydzielanego ciepła dla cementu CEM III/A 32,5N określona na podstawie zmian temperatury w betonie C30/37

Fig. 6. The rate of hydration for cement CEM III/A 32.5N determined based on the temperature changes in the concrete class C30/37

and corner, respectively. Continuous and dashed lines correspond to the calculated values.

In calculations the coefficients of conductivity and heat capacity were applied as a function of hydration degree according to equations [17, 18], proposed by Trinhzty and Jogendijka (30). Thermal coefficients were determined based on the coefficients for the individual ingredients, including water, and are taken as characteristic values for the fresh concrete, which are reducing during hydration, and therefore it was assumed that $\lambda_{bo} = \lambda_b/2$ and $c_{bo} = c_b/1,25$ assuming for $\lambda(0) = \lambda_b$ i $c(0) = c_b$.

$$\lambda_b = \lambda_{bo} \cdot (2 - \alpha) \quad [17]$$

$$c_b = c_{bo} \cdot (1,25 - 0,25\alpha) \quad [18]$$

3.4. Mechanical properties development

The mechanical concrete properties were measured on samples $f 0.15 \times 0.3$ m made on the site and in laboratory during the hydration heat research. The mechanical concrete properties were

hydratacji. Zmierzone właściwości mechaniczne opisano funkcją stopnia hydratacji. W tym celu wyznaczono zmiany temperatury w próbkach cylindrycznych $f 0,15 \times 0,3 \text{ m}$ (rys. 9).

W oparciu o wyznaczony wzrost stopnia hydratacji jako funkcję czasu rzeczywistego (w stosunku do $t = 28$ dni) oraz wykorzystując równanie [19], obliczono względne zmiany wytrzymałości betonu i modułu Younga. Wyniki obliczeń ze skalibrowanym wykładnikiem n_i przedstawiono na rysunkach 10 i 11. Ponadto dla betonów C20/25 i C30/37 określono α_o równe odpowiednio 0,19 i 0,20 wg zaleceń Byfors'a (31), w zależności od w/c , ($\alpha_o = (0,40 \div 0,46)w/c$).

$$X_i(\alpha(T(t))) = X_{i28} \cdot \left(\frac{\alpha(T(t)) - \alpha_o}{1 - \alpha_o} \right)^{n_i} \quad [19]$$

W obu klasach betonu wzrost wytrzymałości na rozciąganie jest zbliżony do wzrostu modułu sprężystości. Cechy te w stosunku do wytrzymałości na ściskanie wzrastają znacznie szybciej. O ile wolniejszy wzrost wytrzymałości na ściskanie nie ma wpływu na wczesne zarysowanie spowodowane naprężeniami termicznymi, to moduł sprężystości jak i wytrzymałość na rozciąganie stanowią podstawowe właściwości betonu niezbędne do określenia przyrostu naprężeń oraz wyężenia przekroju betonowego.

W przypadku betonu klasy C20/25 wykonanego z cementu CEM II/BS-32,5R szybkość wzrostu wszystkich zbadanych właściwości mechanicznych, była w stosunku do betonu C30/37 wykonanego z cementu CEM III/A 42,5.

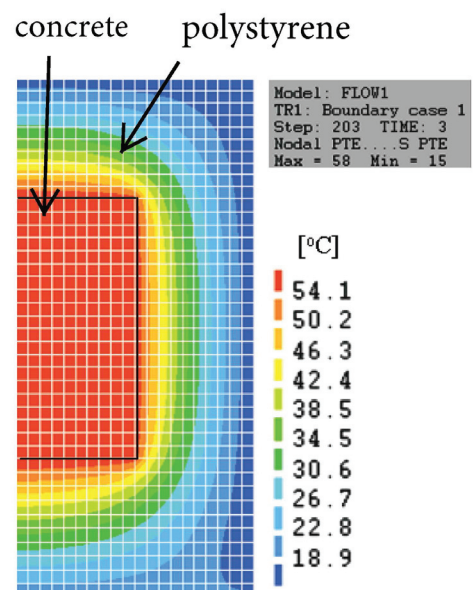
W przypadku wytrzymałości na ściskanie, opisanej w funkcji stopnia hydratacji w zakresie do $\alpha/\alpha_{28} = 1$, dla obu betonów otrzymano duże niedokładności w początkowym okresie, to jest do $\alpha/\alpha_{28} \approx 0,7$. Dokładniejszy opis równaniem [19] można wykorzystać oddzielnie, w przypadku krótszego okresu dojrzewania betonu.

4. Wnioski

Przyjęta metoda badania zmian temperatury spełniła warunki zdefiniowane w Rilem (17). W badanych próbkach maksymalny spadek temperatury - w bardzo krótkim okresie czasu - wynosił on w przypadku betonu C20/25 i C30/37 odpowiednio 0,08 K/h i 0,10 K/h. Ponadto maksymalna strata ciepła była mniejsza niż 100 J/hK, dlatego też te warunki termiczne można określić jako semiadiabatyczne.

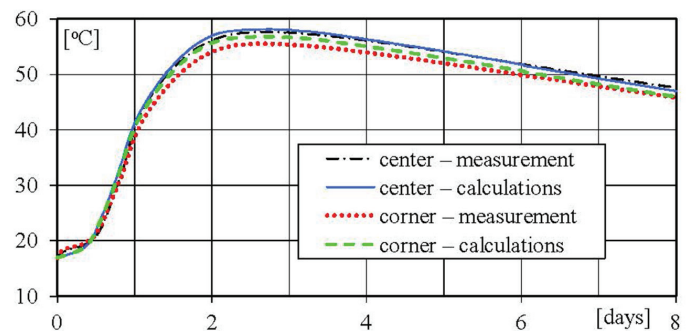
Przeprowadzone pomiary i obliczenia przyrostu ciepła hydratacji (dla dwóch rodzajów mieszanek betonowych) umożliwiają bardziej dokładne modelowanie średnio-masywnych konstrukcji, obciążonych zmianami temperatury w okresie dojrzewania betonu. Przedstawione funkcje źródeł ciepła mogą posłużyć jako funkcje dyskretne (dane wejściowe) w modelach numerycznych.

Zmiany temperatury w konstrukcjach średnio-masywnych mają zasadniczy wpływ na szybkość wzrostu właściwości mechanicznych betonu. Fakt ten musi być uwzględniony w analizie przyrostu naprężeń powstałych na etapie wykonywania konstrukcji. W tym



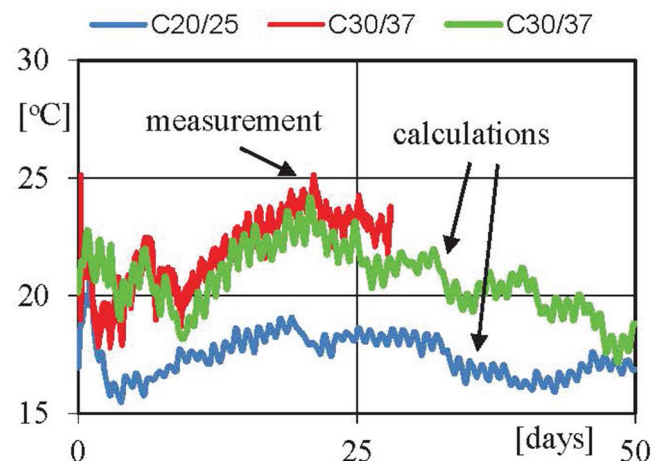
Rys. 7. Obliczony rozkład temperatury trzy dni po zabetonowaniu (C20/25)

Fig. 7. Calculated temperature distribution three days after concreting (C20/25)



Rys. 8. Zmierzone i obliczone zmiany temperatury w betonie C20/25

Fig. 8. The measured and calculated temperature changes in concrete class C20/25



Rys. 9. Zmiany temperatury w próbkach $f 0,15 \times 0,3 \text{ m}$

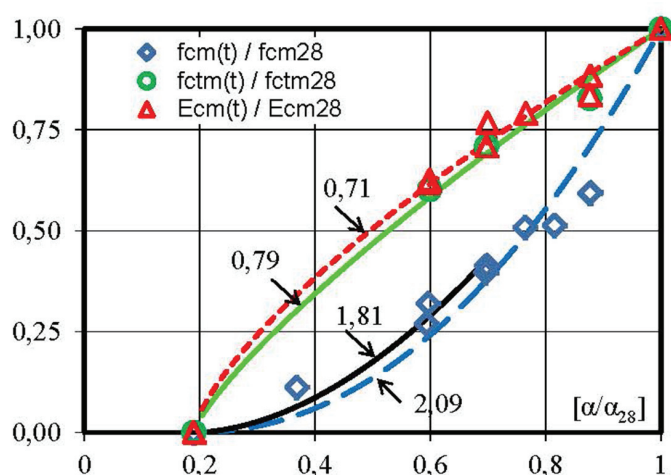
Fig. 9. Temperature changes in samples $f 0.15 \times 0.3 \text{ m}$

celu, wartości potęgi n , w równaniu [19] muszą być skalibrowane na podstawie badań materiałowych danego betonu.

Otrzymane wartości współczynników n , dla betonu klasy 20/25 oraz C30/37 różnią się zasadniczo. Dlatego też w celu oceny ryzyka wczesnego zarysowania konstrukcji nie należy stosować ogólnych współczynników n , przypisywanym jedynie danej właściwości betonu bez uwzględnienia składu betonu, a przede wszystkim rodzaju zastosowanego cementu.

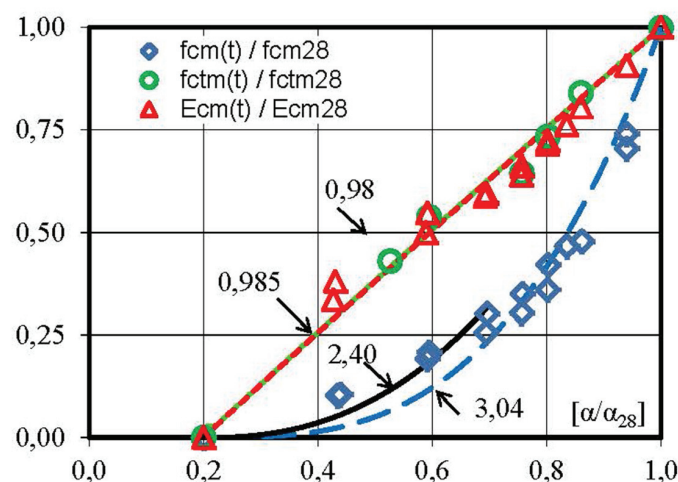
Literatura / References

1. Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, Proc. of Rilem International Conference, ed. O. M. Jensen, P. Lura, K. Kovler, Denmark 2006.
2. S. Peukert, Cementy powszechnego użytku i specjalne, Polski Cement, Kraków 2000.
3. W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu, Polski Cement, Wydawnictwo Naukowe PWN, Kraków 2010.
4. H. G. W. Taylor, Cement chemistry, Academic Press, London 1990.
5. A. Nonat, A. Ch. Courault, D. Damidot, Nowy model opisujący zmiany stosunku Ca/Si w C-S-H ze zmianami stężenia CaO w roztworze. Cement-Wapno-Beton, **68**, 184-191 (2001).
6. S. Diamond w Hydraulic Cement Pastes: their structure and properties, Proc. of Conf. at University of Sheffield, April 1976, s. 2, Cement and Concrete Ass., Wexham Springs 1976.
7. A. Brooks, A. Schindler, R. W. Barnes, Maturity Method Evaluated for Various Cementitious Materials, J. Mater. Civ. Eng., 19, 12, 1017-1025 (2007).
8. B. Klemczak, Modelowanie efektów termiczno-wilgotnościowych i mechanicznych w betonach konstrukcji masywnych, Praca habilitacyjna, s. 232, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008.
9. A. Seruga, M. Zych, Research on Thermal Cracking of a Rectangular RC Tank Wall under Construction. I: Case Study. J. Perform. Constr. Facil., 10.1061/(ASCE)CF.1943-5509.0000704, 04014198. Online Publication: 9 Dec 2014.
10. M. Zych, Research on Thermal Cracking of a Rectangular RC Tank Wall under Construction. II: Comparison with Numerical Model. J. Perform. Constr. Facil., 10.1061/(ASCE)CF.1943-5509.0000703, 04014199. Online Publication: 9 Dec 2014.
11. ACI Committee 207, Effect of Restraint, Volume Change, and Reinforcement on Cracking of Mass Concrete, ACI 207.2R-95, 1995.
12. ACI Committee 207, Report on Thermal and Volume Change Effects on Cracking of Mass Concrete, ACI 207.2R-07, 2007.
13. A. Gutsch, Stoffeigenschaften jungen Betons – Versuche und Modelle, DAFStb, H. 495, Beuth Verlage, Berlin 1999.
14. W. Nocun-Wczelik, B. Trybalska, Wpływ wybranych domieszek chemicznych na szybkość hydratacji i mikrostrukturę zaczynu cementowego, Cement-Wapno-Beton, **4**, 284-289 (2007).
15. W. Kurdowski, informacja ustna.
16. W. Zielenkiewicz, E. Utzig, Wyznaczenie ciepła hydratacji cementu metoda semi-adiabatyczna według normy europejskiej PN-EN 196-9, Cement-Wapno-Beton, **73**, 202-208 (2006).
17. Prevention of Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, Proc. Rilem Raport 15, "ed. R. Springenschmid, London 1998.



Rys. 10. Wzrost względnej wytrzymałości i modułu sprężystości w funkcji stopnia hydratacji (C20/25)

Fig. 10. The development of the relative concrete strength and Young's modulus as a function of the degree of hydration of concrete class C20/25



Rys. 11. Wzrost względnej wytrzymałości i modułu sprężystości w funkcji stopnia hydratacji (C30/37)

Fig. 11. The development of the relative concrete strength and Young's modulus as a function of the degree of hydration of concrete class C30/37

described as a function of hydration degree. For this purpose, the changes of temperature in cylindrical samples $f 0.15 \times 0.3$ m were calculated [Fig. 9].

Basing on the determined hydration degree development as a function of real time (in relation to $t = 28$ days) and applying equation [19], the relative changes in concrete strength and Young's modulus were described. The results of calculations with calibrated exponent n_i are shown in Figs. 10 and 11. Furthermore, for the concrete class C20/25 and C30/37 value α_0 defined as equal to 0.19 and 0.20 respectively, according to the Byfors recommendations (31), depending on the w/c , ($\alpha_0 = (0.40 \div 0.46)w/c$) was used.

18. A. G. A. Saul, Principles Underlying the Steam Curing of Concrete at Atmospheric Pressure, *Mag. Concr. Res.*, 2, 6, 127-140 (1951).
19. E. Rastrup, M. G. Handcock, Heat of hydration in concrete, *Mag. Concr. Res.*, 7,20, 103 (1955).
20. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
21. S. Arrhenius, On the Reaction Velocity if the Inversion of Cane Sugar by Acids, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Nr. 4, 1889, 226-232 (1967).
22. ACI Committee 116R, *Cement and Concrete Terminology*, Detroit 1990.
23. M. Emborg, Development of Mechanical Behavior at Early Age, pp. 76-148, *Proc. of Rilem Raport 15*, ed. R. Springenschmid, London 1998.
24. ACI Committee 227, *Control of Cracking in Concrete Structures (ACI 224R-01)*, 2001.
25. *Thermal Cracking in Concrete at Early Ages*, *Proc. of Rilem Raport*, ed. R. Springenschmid, Munich 1994.
26. K. Flaga, Wpływ ciepła hydratacji cementu na możliwość zarysowania konstrukcji żelbetonowych o rozwiniętym przekroju poprzecznym, *Inżynieria i Budownictwo*, 54, 5, 243-245 (1998).
27. A. M. Neville, *Właściwości betonu*, Polski Cement, Kraków 2000.
28. M. E. FitzGibbon, Large pours for reinforced concrete structures, *Concrete*, nr 3, p. 41 (1976).
29. W. Kiernożycki, *Betonowe konstrukcje masywne*, Polski Cement, Kraków 2003.
30. H. Trinhztfy, J. Jogendijk, Temperature development in concrete structures taking account of state dependent properties. *Proc. of Rilem International Conference on Concrete at Early Ages*, vol. II, 211-218, Paris 1982.
31. J. Byfors, *Plain Concrete at Early Ages*. Research 3:80, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Cement och Betong Institutet (CBI), Stockholm, Sweden 1980.

$$X_i(\alpha(T(t))) = X_{i,28} \cdot \left(\frac{\alpha(T(t)) - \alpha_o}{1 - \alpha_o} \right)^{n_i} \quad [19]$$

In both concrete types, the development of tensile strength is very similar to the development of the modulus of elasticity. In comparison with compressive strength, these properties develop much faster. While slower compressive strength development has no impact on early cracking caused by thermal stress, the modulus of elasticity and tensile strength are basic concrete properties indispensable to define stress level and concrete cross-section resistance.

In the case of C20/25 concrete, prepared from CEM II/BS-32.5R, the development rate of all examined mechanical properties was faster than that of C30/37 concrete type from CEM III/A 42.5.

In the case of compressive strength, presented as a function of hydration degree up to $\alpha/\alpha_{28} = 1$, both concrete types many inaccuracies in the initial phase, i.e. up to $\alpha/\alpha_{28} = 0.7$ were found during measurements. A more precise description can be assessed applying equation [19] separately, for a shorter period of concrete hardening.

4. Conclusions

Applied method of hydration heat measurement fulfilled the assumption of semiadiabatic conditions, described in (17). The examined samples showed the maximum temperature drop, in a very short period of time; it was 0.10 K/h in concrete class C20/25, and 0.08 K/h in concrete class C30/37. Moreover, the maximum heat loss was less than 100 J/hK, therefore those thermal conditions could be assumed as semiadiabatic.

The measurements and calculations of hydration temperature changes (for both concrete mixture types) make possible to model more accurately semi-massive structures influenced by temperature changes in the period of concrete hardening. Presented source heat functions might be used as discrete ones (input data) in numerical models.

Temperature changes in semi-massive structures has a big influence on the rate of concrete mechanical properties development. This fact must be taken into consideration while analyzing the level of stresses occurring at the stage of structure production. Thus, the values of the power n_i in equation [19] must be calibrated on the basis of material examination, of a given concrete type.

The coefficient values for 20/25 and C30/37 concretes differ considerably. That is why, in order to evaluate the risk of early cracking of the structure in question, one should not use general coefficients n_i attributed only to a given concrete property, without taking into account concrete ingredients, and particularly the type of cement used.