

WPLYW TEMPERATURY NA KINETYKĘ PROCESU HYDRATACJI RÓŻNYCH CEMENTÓW

Marek JABŁOŃSKI*, Ismena GAWĘDA**, Dariusz GAWIN***

* Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych
Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź,

e-mails: *marek.jablonski@p.lodz.pl, **ismena.gaweda@p.lodz.pl, ***dariusz.gawin@p.lodz.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań ciepła hydratacji cementu w kalorymetrze izotermicznym. Wyniki badań posłużyły do wyznaczenia stopnia hydratacji i jego ewolucji w czasie oraz energii aktywacji dla różnych wartości stopnia hydratacji i różnych temperatur.

Słowa kluczowe: Hydratacja cementu, energia aktywacji, kalorymetr izotermiczny, masywne konstrukcje betonowe.

1. WSTĘP

Prognozowanie przebiegu procesu hydratacji cementu ma duże znaczenie podczas wykonywania masywnych konstrukcji betonowych. Ilość ciepła wytwarzanego podczas hydratacji cementu zależy głównie od składu chemicznego cementu. Wskutek małej dyfuzyjności cieplnej betonu, w jego wnętrzu następuje kumulacja ciepła w początkowym okresie twardnienia, w wyniku czego powstaje znaczna różnica temperatury między powierzchnią a wnętrzem konstrukcji, która jest tym większa, im większe jest ciepło hydratacji cementu. W następstwie dużego gradientu temperatury, potęgowanego dodatkowo przez ochładzanie warstw zewnętrznych, mogą powstawać znaczne naprężenia cieplne, będące źródłem rys, pęknięć i postępującej destrukcji betonu, jeśli przekroczona zostanie jego wytrzymałość [1]. Duże znaczenie ma zatem modelowanie przebiegu procesu dojrzewania kompozytów cementowych na poziomie strukturalnym, w zależności od zadanych warunków brzegowych i początkowych.

Kinetykę procesu hydratacji charakteryzuje tzw. *funkcja źródeł* [2]. Podaje ona gęstość mocy ciepła hydratacji w betonie, tj. ilość ciepła wydzielanego podczas hydratacji z jednostki masy (gęstość) cementu w jednostce czasu (moc).

Ilość ciepła, które wydzieliło się z jednostki masy cementu od początku hydratacji do danej chwili czasu t nazywamy *cieplem hydratacji*. Można je obliczyć całkując funkcję źródeł.

Dokładny opis funkcji źródeł ma bezpośredni wpływ na rozwiązanie równania przewodnictwa ciepła, co z kolei warunkuje poprawne oszacowanie naprężeń termicznych w dojrzewającym betonie, zwłaszcza w konstrukcjach masywnych. Funkcja źródeł jest powszechnie stosowana w modelowaniu procesów higro-termicznych, odkształceń i rys powstających w młodym betonie [2, 4].

2. MODEL MATEMATYCZNY KINETYKI PROCESU HYDRATACJI CEMENTU

Zaawansowanie procesu hydratacji można opisać za pomocą stopnia hydratacji $\Gamma_{hydr}(t)$. Określany jest on jako ilość ciepła wydzielonego do chwili czasu t - $Q_{hydr}(t)$, odniesionego do całkowitego ciepła hydratacji - $Q_{hydr\infty}$, zgodnie ze wzorem [3]:

$$\Gamma_{hydr}(t) = \frac{Q_{hydr}(t)}{Q_{hydr\infty}}, \quad (1)$$

Kinetykę procesu hydratacji cementu podczas dojrzewania betonu można opisać także za pomocą ekwiwalentnego okresu hydratacji [5]. Modele mechanistyczne bazują zwykle na termodynamice reakcji chemicznych, a szybkość procesu hydratacji wyrażona jest jako funkcja tzw. znormalizowanego powinowactwa chemicznego \tilde{A}_r , będącego miarą stopnia termo-dynamicznego nierównoważenia układu woda - cement i uwzględniającą dodatkowo dyfuzję wody przez zewnętrzną, zhydratyzo-

waną warstwę ziaren cementu, [2, 6]. W opisie tym szybkość postępu stopnia hydratacji Γ_{hydr} , można wyrazić wzorem [7]:

$$\frac{d\Gamma_{hydr}}{dt} = \tilde{A}_\Gamma(\Gamma_{hydr}) \cdot \beta_\varphi(\Gamma_{hydr}, \varphi) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

gdzie t oznacza czas, E_a – pozorną energię aktywacji procesu hydratacji, R - uniwersalną stałą gazową, T – temperaturę w skali bezwzględnej, zaś parametr β_φ wyraża wpływ wilgotności względnej φ na szybkość hydratacji. W niniejszej pracy przyjęto, że powinowactwo $\tilde{A}_\Gamma(\Gamma_{hydr})$ można opisać, słusznym dla betonu wykonanego z cementu CEM I, wzorem [7]:

$$\tilde{A}_\Gamma(\Gamma_{hydr}) = A_1(A_2 / \kappa_\infty + \kappa_\infty \Gamma_{hydr})(1 - \Gamma_{hydr}) \cdot \exp(-\bar{\eta} \Gamma_{hydr}), \quad (3)$$

zaś funkcję β_φ zależnością [2]:

$$\beta_\varphi(\Gamma_{hydr}, \varphi) = \beta_\varphi(\varphi) = 1 / [1 - a^4(1 - \varphi)^4], \quad (4)$$

gdzie parametry materiałowe A_1 , A_2 i $\bar{\eta}$ wyznacza się z regresji wyników badań kalorymetrycznych.

3. BADANIA PROCESU HYDRATACJI

Badania przebiegu procesu hydratacji zostały przeprowadzone w ośmiokanałowym kalorymetrze izotermicznym typu TAM Air. Jest to przyrząd laboratoryjny, który za pomocą technik pośrednich, takich jak pomiar energii elektrycznej dostarczanej do układu, pozwala na wyznaczenie charakterystyki procesu oraz zmian w czasie obserwowanych efektów cieplnych.

Próbki do badań kalorymetrycznych przygotowano zgodnie z procedurą opisaną w normie ASTM C 1679-08.

Badania przeprowadzono dla zaczynu cementowego wykonanego z cementów: CEM I 32.5R N/A, CEM II B-S 32.5R, CEM IIIA 32.5 N/A, CEM IIIA 42.5 N oraz CEM V A/S-V 32.5R, którego współczynnik wodno-cementowy wynosił $w/c = 0,47$.

Analizowano wpływ temperatury na przebieg procesu hydratacji w różnych stadiach jej rozwoju. Badania kalorymetryczne wykonano w temperaturze 20°C, 30°C i 40°C.

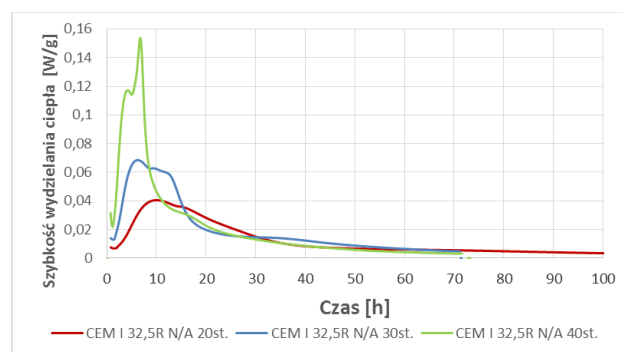
Na podstawie ilości ciepła zmierzonego w kalorymetrze do danej chwili czasu określano funkcję źródeł, która posłużyła do wyznaczenia stopnia hydratacji (wzór 1) i jego ewolucji w czasie (wzór 2). Energię aktywacji dla różnych wartości stopnia hydratacji wyznaczano na podstawie danych eksperymentalnych dla różnych temperatur z zależności:

$$E_a \Big|_{\Gamma_{hydr}} = R \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)^{-1} \left[\ln \frac{d\Gamma_{hydr}}{dt} \Big|_{\Gamma_{hydr,T}} - \ln \frac{d\Gamma_{hydr}}{dt} \Big|_{\Gamma_{hydr,T_0}} \right], \quad (5)$$

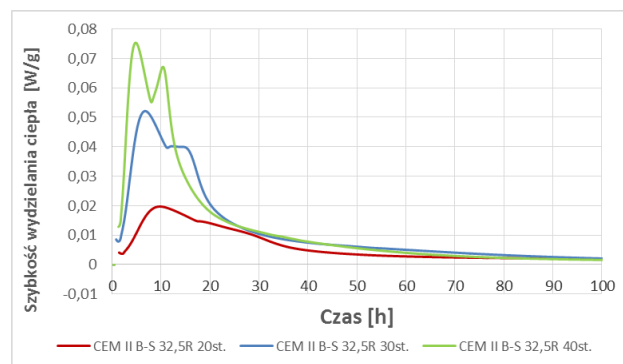
gdzie T_0 jest temperaturą referencyjną.

4. WYNIKI BADAŃ

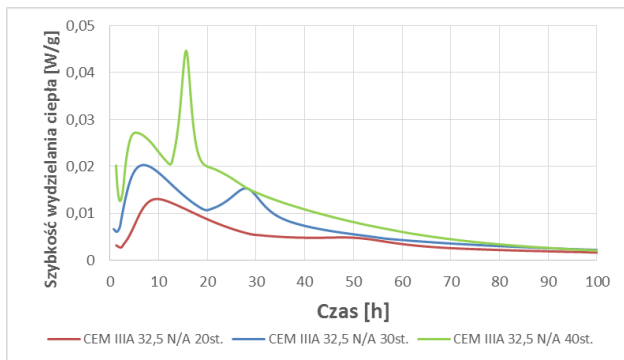
Przykładowe wyniki badań kalorymetrycznych w różnych temperaturach, wykonywanych dla zaczynów cementowych omówionych w punkcie 3 pokazano na rysunkach 1 - 5. Rysunek 1 przedstawia przebieg funkcji źródeł podczas hydratacji zaczynów cementowych na bazie cementu CEM I 32,5R N, CEM II BS 32,5R, CEM III A 32,5 N, CEM III A 42,5 N i CEM V A/S-V 32,5R, w temperaturze 20°C, 30°C i 40°C. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe wyniki dla zaczynu cementowego na bazie cementu CEM I 32,5R N/A, otrzymane z krzywej pokazanej na rysunku 1a.



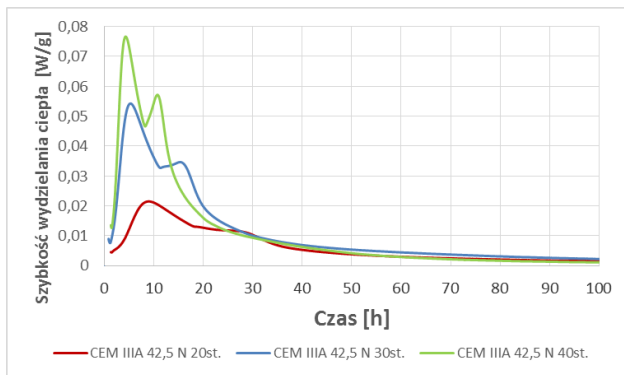
a)



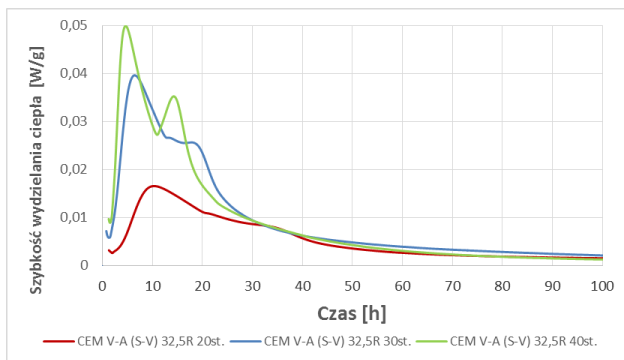
b)



c)



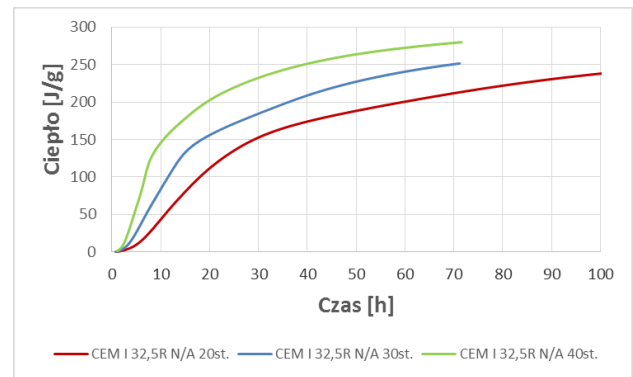
d)



e)

Rys. 1. Szybkość wydzielenia ciepła hydratacji w funkcji czasu, otrzymane z badań kalorymetrycznych dla trzech różnych temperatur dla zaczynów cementowych na bazie cementów: a) CEM I 32,5R N/A, b) CEM II B-S 32,5R, c) CEM IIIA 32,5 N/A, d) CEM IIIA 42,5 N, e) CEM V A/S-V 32,5R.

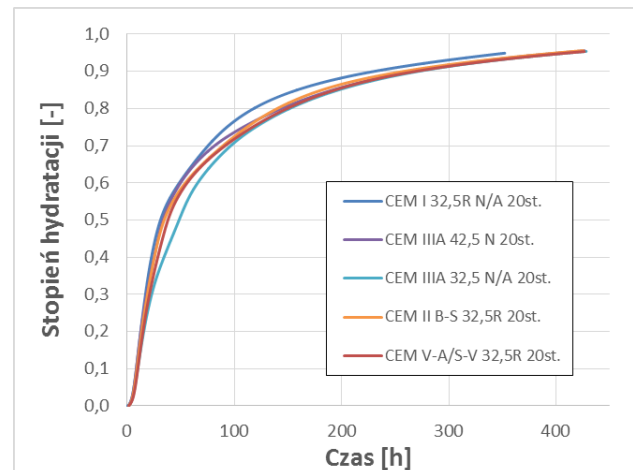
Fig. 1. Heat rate of hydration as a function of time, obtained from the calorimetric tests performed at three different temperatures for the cement pastes: a) CEM I 32,5R N/A, b) CEM II B-S 32,5R, c) CEM IIIA 32,5 N/A, d) CEM IIIA 42,5 N, e) CEM V A/S-V 32,5R.



Rys. 2. Znormalizowane ciepło hydratacji w funkcji czasu otrzymane z badań kalorymetrycznych dla trzech różnych temperatur dla zaczynu cementowego na bazie cementu CEM I 32,5R N/A.

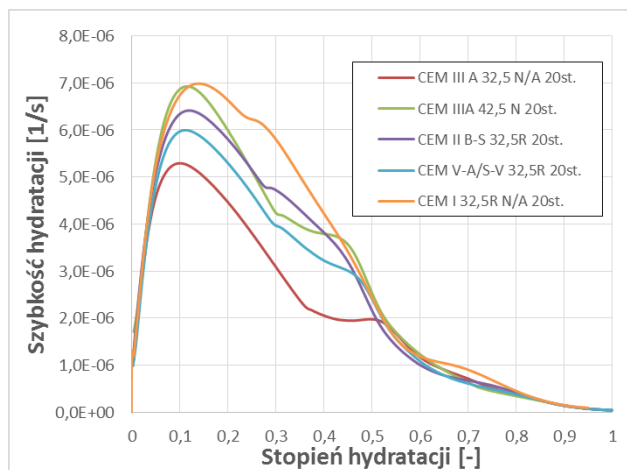
Fig. 2. Normalized heat of hydration as a function of time, obtained from the calorimetric tests performed at three different temperatures for the cement paste CEM I 32,5R N/A.

Z otrzymanych wyników pomiaru zmian ciepła hydratacji w czasie, korzystając z równania (1), wyznaczono rozwój stopnia hydratacji w funkcji czasu. Przykładowe wyniki obrazuje rysunek 3, na którym przedstawiono krzywe dla temperatury $T = 20^{\circ}\text{C}$.



Rys. 3. Stopień hydratacji w funkcji czasu otrzymany z badań kalorymetrycznych dla temperatury 20°C dla analizowanych zaczynów cementowych.

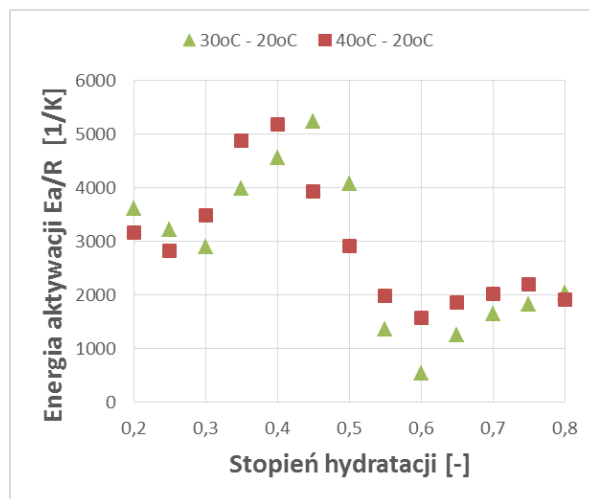
Fig. 3. Hydration degree as a function of hydration time, obtained from the isothermal calorimetric tests performed at temperature of 20°C for the analyzed cement pastes.



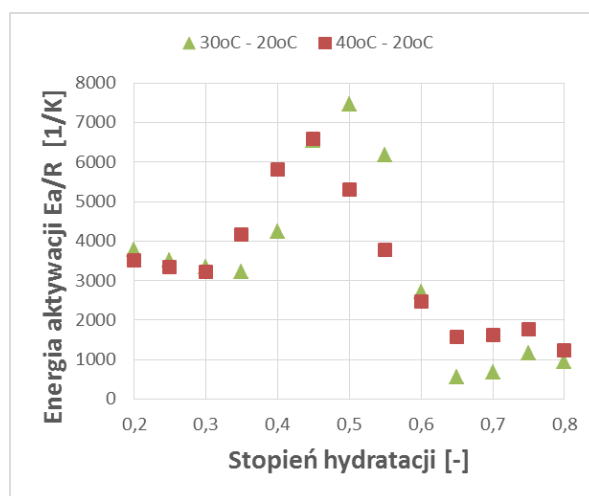
Rys. 4. Szybkość postępu hydratacji w funkcji stopnia hydratacji otrzymane z badań kalorymetrycznych dla temperatury 20°C dla analizowanych zaczynów cementowych.

Fig. 4. Hydration degree rate as a function of hydration degree, obtained from the isothermal calorimetric tests performed at temperature of 20°C for the analyzed cement pastes.

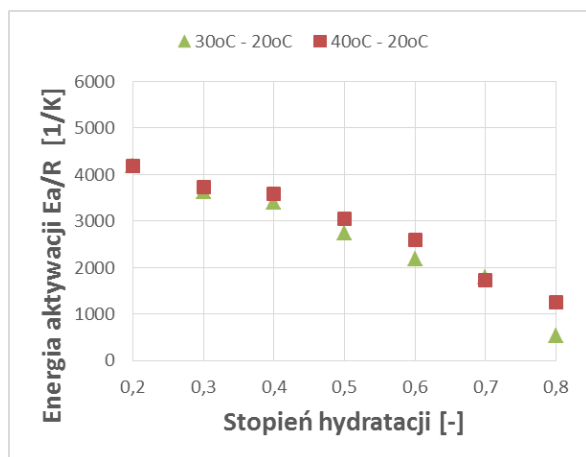
Wyniki pomiaru stopnia hydratacji w funkcji czasu wykorzystano do wyznaczenia szybkości postępu stopnia hydratacji $\dot{\Gamma}_{hydr}(\Gamma_{hydr})$, opisanego równaniem (2), które jest niezbędne do modelowania numerycznego procesu hydratacji cementu. Przykładowe wyniki takich obliczeń, dla temperatury odniesienia wynoszącej 20°C, przedstawiono na rysunku 4.



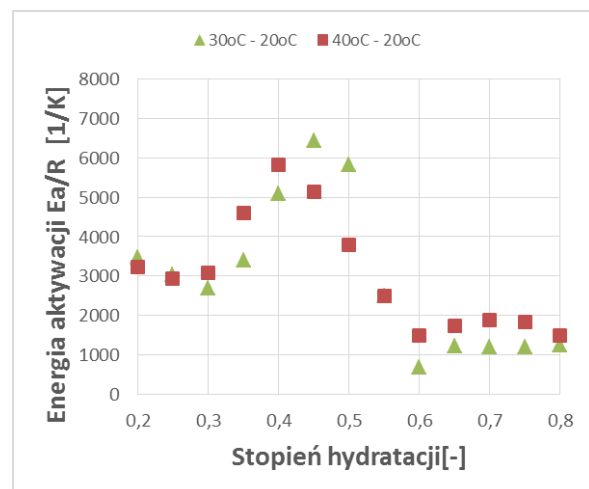
b)



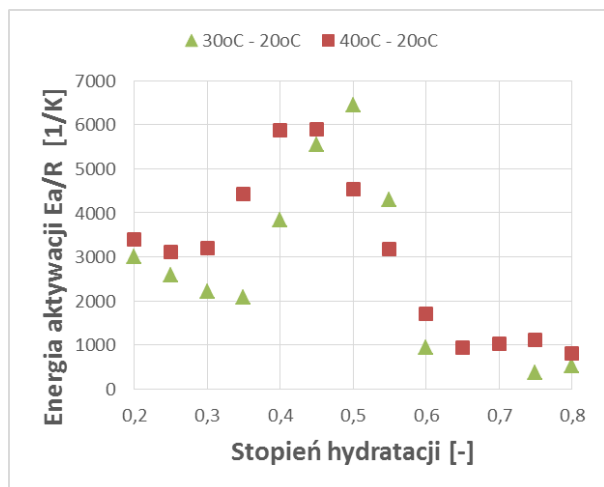
c)



a)



d)



e)

Rys. 5. Energia aktywacji w funkcji stopnia hydratacji otrzymana z badań kalorymetrycznych dla temperatur 20°C, 30°C i 40°C dla zaczynów cementowych na bazie cementów: a) CEM I 32,5R N/A, b) CEM II B-S 32,5R, c) CEM IIIA 32,5 N/A, d) CEM IIIA 42,5 N, e) CEM V A/S-V 32,5R.

Fig. 5. Activation energy as a function of hydration degree, obtained from the isothermal calorimetric tests performed at temperature of 20°C, 30°C and 40°C for the analyzed cement pastes: a) CEM I 32,5R N/A, b) CEM II B-S 32,5R, c) CEM IIIA 32,5 N/A, d) CEM IIIA 42,5 N, e) CEM V A/S-V 32,5R.

Wykorzystując dane przedstawione powyżej, przy użyciu równania (5), obliczono energię aktywacji dla wszystkich analizowanych zaczynów cementowych. Wyniki uzyskane z krzywych $\dot{\Gamma}_{hydr}(\Gamma_{hydr})$ w temperaturze 20°C i 30°C oraz 20°C i 40°C przedstawiono na rysunkach 5 a-e.

5. WNIOSKI

Wartości w danej chwili czasu krzywych opisujących ewolucję procesu hydratacji cementu dla analizowanych zaczynów cementowych różnią się znacznie, w zależności od temperatury, por. Rysunek 2. Ponadto, dla wszystkich analizowanych zaczynów cementowych, kształt krzywych opisujących ewolucję procesu hydratacji cementu w temperaturach 30°C i 40°C różnił się wyraźnie od krzywych dla temperatury 20°C, Rysunek 1a-e. Z tego powodu, wartość energii aktywacji dla danego zaczynu cementowego nie jest stała i zależy zarówno od temperatury, jak i od rodzaju cementu z którego wykonano zaczyny do badań (innych niż CEM I). Dla cementów portlandzkich żuźlowych, portlandzkich popiołowych oraz cementu hutniczego można zaobserwować opóźniony postęp hydratacji, którego kinetyka silnie zależy od temperatury. Można zatem przypuszczać, że stała wartość

energii aktywacji we wzorze Arrheniusa, używana do opisu wpływu temperatury na szybkość hydratacji, nie powinna być stosowana, zwłaszcza dla cementów z domieszkami. Celowym zatem wydaje się prowadzenie dalszych badań dotyczących modelowania matematycznego procesu hydratacji cementu w zaczynie cementowym w zmiennej temperaturze. Hydratacja cementu powinna raczej być opisana jako wypadkowa reakcji hydratacji poszczególnych faz cementu oraz towarzyszących temu przemian fizykochemicznych, które dla różnych temperatur powinna być charakteryzowana przez różne wartości energii aktywacji.

EFFECT OF TEMPERATURE ON EVOLUTION OF HYDRATION PROCESS IN DIFFERENT CEMENT PASTES

Summary: Predicting time evolution of cement hydration process is of strategic importance for the concreting of massive structures. The amount of heat generated during cement hydration depends mostly on the chemical composition of the cement. In general, higher curing temperature, higher cement content and finer cement grains cause an increase of the heat of hydration. If this heat is not rapidly dissipated, a significant rise of the temperature can occur in interior part of a massive concrete structure. This may result in considerable tensile stresses of the surface zone and in material cracking. To determinate the hydration degree evolution, the heat flow calorimetry was applied. The tests were performed by means of the TAM Air isothermal calorimeter, to determine the evolutions in time of hydration degree and its rate. The tests were performed at temperature of 20°C, 30°C and 40°C for the cement pastes made of: CEM I, CEM II, CEM III and CEM V, with the water – cement ratio of 0,47. The widely used in mathematical modelling of cement hydration process, normalised chemical affinity functions and activation energy of hydration process at different degrees of its advancement, were determined for the analyzed cement pastes.

Literatura

- [1] FLAGA K., Wpływ samoociepnięcia się betonu na szybkość wznoszenia budowli masywnych, *Inżynieria i Budownictwo*, 3, 1970, 96-98
- [2] WOODS, H., STEINOUR, H., STARKE, H. Effect of composition of Portland cement on heat evolved during hardening, *Industrial and Engineering Chemistry*, 24 (1932), 1207-1214
- [3] GAWIN, D., PESAVENTO, F., SCHREFLER, B.A. Hygro-thermo-chemo-mechanical modeling of concrete at early ages and beyond. Part I: Hydration and hygro-thermal phenomena, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 67(3) (2006), 299-331

- [4] WITKOWSKI P., Matematyczny model zjawisk termicznych towarzyszących hydratacji cementu, *Archiwum Inżynierii Lądowej*, 27, 4, 1977, 379-399
- [5] MILLS, R.H.: Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes, Special Report No. 90, In: *Proceedings of Symposium on the Structure of Portland Cement Paste and Concrete*, (1966), Highway Research Board, Washington DC, USA, pp. 406–424
- [6] WALLER, V. *Relations entre compositions des betons, exothermie en cours de prise et resistance en compression*, Ph.D. thesis, (2000), LCPC, ERLPC, France
- [7] FREISLEBEN-HANSEN, P., PEDERSEN, E.J. Maturity computation for controlled curing and hardening of concrete, *Journal of the Nordic Concrete Federation*, 1 (1977)