

## Kłopoty z równaniem Arrheniusa przy ocenie dojrzałości betonu

## Problems with the Arrhenius equation in the evaluation of concrete maturity

### 1. Wprowadzenie

W Stanach Zjednoczonych wydarzyły się dwie poważne awarie konstrukcji betonowych w roku 1973 i 1978, z licznymi ofiarami śmiertelnymi. Szczególnie ta druga, w której zginęło 51 pracowników, spowodowała podjęcie przez Narodową Organizację Normalizacyjną [The National Bureau of Standards] prac nad metodą pozwalającą na określenie wytrzymałości betonu w momencie awarii (1). Tak zrodziło się nowe pojęcie „metoda badania dojrzałości betonu”, oparta na badaniu temperatury w okresie dojrzewania betonu o takiej wilgotności, która pozwala na postęp hydratacji cementu, a więc na wzrost wytrzymałości betonu. Ta „historia” temperatury pozwoliła z kolei na opracowanie „wskaźnika dojrzałości”, umożliwiającego obliczenie wytrzymałości betonu, który dojrzewał przez znany okres, w znanej temperaturze. Doprowadziło to do popularyzacji wskaźnika dojrzałości Nurse’a-Saula (2,3), w formie:

$$M = \sum_0^t (T - T_0) \Delta t \quad [1]$$

gdzie:

$M$  – wskaźnik dojrzałości, [°C – godziny, lub °C – dni],

$T$  – średnia temperatura, [°C], w przedziale czasu  $\Delta t$ ,

$T_0$  – temperatura odniesienia, [°C],

$t$  – czas dojrzewania betonu, [godziny lub dni],

$\Delta t$  – przedział czasu, w którym zakłada się stałą temperaturę, [godziny lub dni].

Czynnik czasu i temperatury zdefiniowany wzorem [1] jest polem pod krzywą: temperatura – czas. Podsumował to Saul znanym stwierdzeniem: „Beton o tym samym składzie i tej samej dojrzałości [obliczonej w funkcji czasu i temperatury] ma w przybliżeniu tę samą wytrzymałość, niezależnie od kombinacji czasu i temperatury, które dały tę samą dojrzałość”.

Stosunkowo szybko okazało się, że wzór ten nie zawsze zapewnia dobry wynik i czasem beton dojrzewający w niższej temperaturze osiąga większą wytrzymałość po dłuższym okresie, pomimo tego

### 1. Introduction

Two major construction failures with numerous fatalities happened in the United States in 1973 and 1978. Especially the second incident, resulted in the death of 51 workers, causes, that The National Bureau of Standards began the in-depth studies of concrete strength at the time of the failure (1). In this way, the new term “maturity method” was created, based on the temperature measurements during the concrete curing with humidity, which allows the cement hydration progress, thus on the concrete strength development. In turn, this “temperature history” allowed to elaborate the “maturity index”, which enables the calculation of the concrete strength, which was curing by the known period, at known temperature. It led to the popularization of the Nurse-Saul maturity function, in the following form:

$$M = \sum_0^t (T - T_0) \Delta t \quad [1]$$

where:

$M$  – maturity index, [°C – hours or °C – days],

$T$  – average temperature, [°C], during the time interval  $\Delta t$ ,

$T_0$  – reference temperature, [°C],

$t$  – elapsed time, [hours or days],

$\Delta t$  – time interval with constant temperature, [hours and days].

The temperature-time factor computed by Eq. [1] is the area below the curve: temperature-time. Saul summarized it by known statement: “Concrete of the same mix at the same maturity [reckoned in temperature-time] has approximately the same strength whatever combination of temperature and time go to make up that maturity”.

It relatively quickly turned out, that this formula does not always provides a proper result and sometimes the concrete curing at lower temperature achieves higher strength after longer period, despite the same maturity index. The maturity index is based on the assumption, that fast strength development, after the end of the setting time, is the linear function of temperature. Thus, it

samego wskaźnika dojrzałości. Bowiern „wskaźnik dojrzałości” opiera się na założeniu, że szybki przyrost wytrzymałości, po zakończeniu wiązania cementu, jest liniową funkcją temperatury. Powstała więc konieczność wprowadzenia dodatkowego czynnika uwzględniającego właściwości cementu. W tym celu Freisleben Hansen i Pedersen (4) zastosowali równanie Arrheniusa, co pozwoliło na wprowadzenie energii aktywacji do równania, z którego obliczało się „równoważny” wiek w temperaturze odniesienia {równanie [2]}:

$$t_e = \sum_0^t e^{-\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right)} \Delta t \quad [2]$$

gdzie:

$t_e$  – równoważny wiek betonu w temperaturze odniesienia,

$E$  – pozorna energia aktywacji, J/mol,

$R$  – stała gazowa, 8,314 J/mol·K,

$T$  – średnia temperatura betonu w przedziale  $\Delta t$ , K. Wzór [2] zakłada stałość energii aktywacji w przedziale czasu [0,t].

$T_r$  – temperatura odniesienia, K.

Za pomocą równania [2] można przekształcić czas dojrzewania betonu w czas równoważny, w odniesieniu do przyrostu wytrzymałości w temperaturze odniesienia. W Europie przyjmowano zwykle 20°C. Wprowadzenie tej funkcji usuwało ograniczenie występujące we wzorze [1], które, jak znaczone wyżej, zakładało liniową zależność wzrostu wytrzymałości od temperatury.

Przeprowadzone doświadczenia wykazały wyższość nowej funkcji nad wzorem Nurse’a-Saula, usuwając niezgodność wzrostu wytrzymałości w różnych temperaturach, w początkowym okresie twardnienia. Natomiast pozostawała różnica wytrzymałości w długim okresie dojrzewania betonu.

Carino i in. (5, 6) uważali słusznie, że równanie Arrheniusa jest jednym z możliwych do zastosowania równań, w celu opisanie zmian stałej szybkości [k] wzrostu wytrzymałości [lub stopnia hydratacji] z temperaturą. Zaproponowali w tym celu prostszą funkcję zależności stałej szybkości wzrostu wytrzymałości od temperatury:

$$k = A_0 e^{BT} \quad [3]$$

$A_0$  – stała szybkości w 0°C,

$B$  – czynnik wpływu temperatury, 1/°C,

$T$  – temperatura betonu, °C.

W związku z tym, że czynnik przekształcający czas dojrzewania betonu w czas równoważny jest stosunkiem stałych szybkości można było przekształcić wzór [3] w wiek równoważny [ $t_e$ ], w temperaturze odniesienia  $T_r$  następująco:

$$t_e = \sum_0^t e^{B(T-T_r)} \Delta t \quad [4]$$

gdzie:

induced the necessity of the additional factor introduction taking into account the cement properties. For this purpose Freisleben Hansen and Pedersen (4) used the Arrhenius equation, which allowed to introduce the activation energy to the equation, from which the equivalent age at the reference temperature was calculated {Eq. [2]}:

$$t_e = \sum_0^t e^{-\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right)} \Delta t \quad [2]$$

where:

$t_e$  – equivalent age of concrete at the reference temperature,

$E$  – apparent activation energy, J/mol,

$R$  – gas constant, 8,314 J/mol·K,

$T$  – average temperature of concrete during the time interval  $\Delta t$ , K.

Eq. [2] assumes constant activation energy in the time interval [0,t].

$T_r$  – reference temperature, K.

By using the Eq. [2], the actual age of concrete can be converted to its equivalent age, in terms of the strength development at the reference temperature. In Europe, the reference temperature is usually taken to be 20°C. The introduction of this function overcame the limitation in Eq. [1], which, as aforementioned, assumed the linear relationship between the strength development and temperature.

Conducted studies shown the superiority of the new function to the Nurse-Saul function, eliminating incompatibility of strength development at different initial curing temperatures. However, there was the difference on the later-age strength of the concrete.

Carino et al. (5, 6) rightly considered, that Arrhenius equation is one of the possible equation for use to describe the variation of the rate constant [k] for strength development [or hydration degree] with temperature. They proposed simpler function describing the temperature dependence of the rate constant for strength development:

$$k = A_0 e^{BT} \quad [3]$$

where:

$A_0$  – the rate constant at 0°C,

$B$  – temperature sensitivity factor, 1/°C,

$T$  – concrete temperature, °C.

In this connection, that the age conversion factor is a ratio of rate constants, Eq. [3] for equivalent age [ $t_e$ ], at reference temperature  $T_r$  is as follows:

$$t_e = \sum_0^t e^{B(T-T_r)} \Delta t \quad [4]$$

where:

$B$  – temperature sensitivity factor 1/°C, [equivalent of activation energy]

$T$  – average temperature of concrete in the time interval  $\Delta t$ , °C,

$B$  – współczynnik wpływu temperatury,  $1/^\circ\text{C}$ , [odpowiednik energii aktywacji]

$T$  – średnia temperatura betonu w okresie  $\Delta t$ ,  $^\circ\text{C}$ ,

$T_r$  – temperatura odniesienia,  $^\circ\text{C}$ .

Wzory [2] i [4] dają podobny wiek równoważny, jednak we wzorze [4] czynnik wpływu temperatury  $B$  jest współczynnikiem, w odróżnieniu od pozornej energii aktywacji z wzoru [2].

Kluczowym problemem przy ustalaniu odpowiedniej funkcji dojrzałości dla rozpatrywanego betonu jest ustalenie zmian stałej szybkości  $[k]$  z temperaturą dojrzewania betonu. Ta stała określa wzrost wytrzymałości betonu w stałej temperaturze. Można ją wyliczyć z równania opisującego wzrost wytrzymałości w funkcji czasu dojrzewania. Carino i Lew (1) podają następujący wzór:

$$S = S_u \frac{k(t - t_0)}{1 + k(t - t_0)} \quad [5]$$

gdzie:

$S$  – wytrzymałość betonu w wieku  $t$ ,

$S_u$  – wytrzymałość graniczna,

$k$  – stała szybkości, 1/dzień,

$t_0$  – wiek w momencie rozpoczęcia wzrostu wytrzymałości.

## 2. Problem wzoru Arrheniusa

Pomimo wprowadzenia przez Carino (5) i dziewięć lat później Carino z Tankiem (6), prostszego wzoru na obliczanie dojrzałości i wytrzymałości betonu w dalszym ciągu popularniejszy jest wzór Freisleben Hansena i Pedersena (4), w którym są zastosowane parametry równania Arrheniusa. Co jeszcze bardziej nielogiczne jest to zastosowanie równania Arrheniusa do przypadku dwucząsteczkowych reakcji gazowych i w związku z tym została w nim wprowadzona energia aktywacji. Bowiem jak wiadomo zderzenia cząsteczek gazów są efektywne jedynie wtedy gdy biorą w niej udział cząsteczki obdarzone energią równą lub większą od energii aktywacji. Z kinetycznej teorii gazów wiadomo, że w gazie ułamek cząsteczek obdarzonych energią równą lub większą od  $E$  wynosi  $e^{-E/(RT)}$ . Stąd ilość zderzeń skutecznych wyniesie:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad [6]$$

gdzie:  $E$  jest ową nieszczęsną dla betonu energią aktywacji.

A jaką formę ma równanie empiryczne zwane równaniem Arrheniusa? Jest ono znacznie prostsze, a mianowicie:

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

gdzie:

$k$  – stała szybkości reakcji,

$A$  i  $B$  – stałe, które możemy obliczyć jeżeli zostały wyznaczone wartości stałej  $k$  w różnych temperaturach.

$T_r$  – reference temperature,  $^\circ\text{C}$ .

Eq. [2] and [4] give the similar values of equivalent age, however, in Eq. [4] the temperature sensitivity factor  $B$  is the coefficient of physical significance, compared with the apparent activation energy from Eq. [2].

The key problem to developing the appropriate maturity function for a particular concrete is to determine the variation of the rate constant  $[k]$  with curing temperature. This constant rate determines the rate of the strength development at a constant temperature. It can be obtained from the equation describing the strength development versus age. Carino and Lew (1) gave the following formula:

$$S = S_u \frac{k(t - t_0)}{1 + k(t - t_0)} \quad [5]$$

where:

$S$  – strength at age  $t$ ,

$S_u$  – limiting strength,

$k$  – rate constant, 1/day,

$t_0$  – age at start of strength development.

## 2. The problem with the Arrhenius formula

Despite the introduction by Carino (5) and ten years later by Carino with Tank (6), simpler formula allowing to calculate the maturity and the concrete strength, Freisleben Hansen and Pedersen (4) formula is still more popular, and the parameters of the Arrhenius equation are used in this formula. Even more illogical is that used Arrhenius equation is in the form which was adopted for bimolecular gas reactions and therefore the activation energy should be introduced. As it is known, the collisions of the gas molecules are effective only if the molecules have the energy equal or greater than the activation energy. The kinetic theory of gases assumes that the fraction of the molecules in the gas with equal or greater energy than  $E$  is  $e^{-E/(RT)}$ . Thus, the number of effective collisions is:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad [6]$$

where:  $E$  is the activation energy, such infelicitous for concrete.

But what form has empirical equation known as Arrhenius equation? It is much simpler, namely:

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

where:

$k$  – the rate constant of the reaction,

$A$  and  $B$  – constants, which can be calculated if the values of constant  $k$  in different temperatures was measured.

The relation of  $\ln k$  versus  $1/T$  is a straight line, and its inclination to the x-axis determines the value of the coefficient  $A = \text{tg}\alpha$ , while the constant  $B$  can be found on the axis of ordinates by extrapolation.

Wykres zależności  $\ln k$  od  $1/T$  jest linią prostą, przy czym jej nachylenie do osi odciętych określa wartość współczynnika  $A = \lg a$ , natomiast wyraz wolny  $B$  znajduje się na osi rzędnych przez ekstrapolację. Ten „wzór Arrheniusa” i tok rozumowania można znaleźć we wspomniałym podręczniku profesora Bielańskiego „Podstawy Chemii Nieorganicznej” (7).

Proste równanie Arrhenius można więc zapisać w formie wzoru:

$$k = e^{\left(\frac{B-A}{T}\right)} \quad [8]$$

Z jakiego więc powodu przyjęto wzór Arrheniusa w formie jego zastosowania do reakcji dwucząsteczkowych gazów? I w tej formie jest powszechnie stosowany, pomimo że stała gazowa nie ma sensu w zastosowaniu do betonu. Energia aktywacji nie może być zastosowana do zmiennych reakcji, które towarzyszą hydratacji cementu i w dobry humor wprawia liczenie tej energii „na mol”. W praktyce ten mol to tylko „hasło”, może dla upodobnienia zastosowanych określeń do stosowanych w równaniu wykorzystanym dla reakcji cząsteczek w gazach, bowiem w żadnej pracy, a przede wszystkim w normie ASTM, nie podaje się co to jest ten „mol”. Aby pokazać popularność wzoru Freieslebena Hansena i Pedersena (4), którzy zastosowali „równanie Arrheniusa” w wersji odnoszącej się do gazów wystarczy podać amerykańską normę ASTM C1074 – 11.

Równocześnie jak wiadomo „betonową energię aktywacji” wyznacza się w różny sposób, najczęściej na podstawie oznaczenia wytrzymałości betonu, dojrzewającego w kilku temperaturach. Jest to zresztą najlepsza metoda pozwalająca znaleźć metodą korelacji krzywą przyrostu wytrzymałości betonu, dojrzewającego w „stałej” temperaturze. Trzeba jednak podkreślić, że przy omawianiu tego słynnego wzoru Arrheniusa autorzy często stosują jednostkę J/mol, np. w znanym wzorze Freieslebena Hansena – Pedersena (4). Nigdzie nie można jednak znaleźć wyjaśnienia jak „pozbywamy się” moli! Zniknięcie jouli można wyjaśnić prosto: iloraz  $E/R$  pięknie się upraszcza, gdyż jednostką  $R$  jest także J/mol.

### 3. Proponowane rozwiązanie

Takie podejście specjalistów z zakresu technologii betonu robi dziwne wrażenie bowiem chemicy zajmujący się technologią szkła również wykorzystywali równanie Arrheniusa, jednak w prawidłowej empirycznej formie, co pozwoliło im uniknąć szeregu pułapek. Do obliczenia lepkości szkła, które jak wiadomo zależy od składu chemicznego, zastosowano następujące równania:

$$\eta = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad [9]$$

przy czym  $A$  i  $B$  są parametrami niezależnymi od temperatury, a zależą od składu chemicznego szkła. Przekształcając to równanie w formę liniowej zależności od składu otrzymamy:

This “Arrhenius formula” and the way of reasoning can be found in the wonderful textbook written by professor Bielański „Basis of Inorganic Chemistry” (7).

Thus, the simple Arrhenius equation can be written as a following formula:

$$k = e^{\left(\frac{B-A}{T}\right)} \quad [8]$$

So, what is the reason of the Arrhenius formula adoption in the form of its application to the bimolecular gas reactions? And it is widely used in this form, despite that gas constant does not make sense in the case of concrete. Additionally, the activation energy cannot be used to the variable reactions, which include cement hydration and calculating of this energy “per mole” puts in a good mood. In practice, this mole is only “the password”, maybe for the assimilation of the used terms to the equation for the molecular reactions in gases, because no works, especially the ASTM Standard does not explain what this “mole” is. To show the popularity of Freiesleben Hansen and Pedersen formula (4), which used “Arrhenius equation” in version for gases, it is enough to give the American Standard ASTM C1074 – 11.

Simultaneously, as is known, “the concrete activation energy” is determined in various ways, most frequently based on strength measurements of concrete, cured at few temperatures. Actually, it is the best method, which allows to find, by the correlation method, the curve of the strength development in concrete curing at “constant” temperature. However, it should be underlined, that during the discussion about this famous Arrhenius formula, the authors often use the unit J/mol, for example in known Freiesleben Hansen–Pedersen formula (4). However, the explanation how to “get rid” of these moles cannot be found anywhere! The disappearance of joules can be easily explained: the  $E/R$  quotient can be perfectly simplified, because the unit of  $R$  is also J/mol.

### 3. The proposed solution

This approach of specialists in the field of concrete technology makes the strange feeling, because the chemists involved in glass technology also used the Arrhenius equation, but in proper empirical form, which allows to avoid the number of the traps. The following equations were used to calculate the glass viscosity, which, as is known, depends on the chemical composition:

$$\eta = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad [9]$$

where  $A$  and  $B$  are the parameters independent from the temperature, and depend from the chemical composition of glass. By the conversion of this equation to linear relationship from the composition, we will obtain:

$$\ln \eta = \sum_{j=1}^N \left(A_j + \frac{B_j}{T}\right) x_j \quad [10]$$

$$\ln \eta = \sum_{j=1}^N \left( A_j + \frac{B_j}{T} \right) x_j \quad [10]$$

Podobnie jak chemicy zajmujący się lepkością szkła, którzy opracowali model wykorzystujący równanie Arrheniusa w prawidłowej formie, takie samo rozwiązanie można zastosować w przypadku betonu. Zostało ono już zresztą zaproponowane przez Carino (7), na dodatek z National Institute of Standards and Technology w roku 1992. Jest to wcześniej podany wzór [4], w formie:

$$t_e = \sum_0^t e^{\beta(T-T_r)} \Delta t \quad [4]$$

Trzeba więc stosować wzór [4] zaproponowany przez Carino (8), a jak podaje ten autor daje on takie same wyniki jak wzór Arrheniusa. Jest także możliwe zastosowanie oryginalnego równania empirycznego Arrheniusa w formie:

$$\ln k = B - \frac{A}{T} \quad [11]$$

i

$$k = e^{\left( B - \frac{A}{T} \right)} \quad [12]$$

Aby przejść od klasycznego równania Arrheniusa do funkcji dojrzałości betonu równanie to trzeba przekształcić uwzględniając odcinki krzywej o stałych wartościach współczynników  $B_j$  i  $A_j$ . Będzie to więc suma odcinków czasowych, wyrażonych następującym równaniem:

$$k = \sum_{j=1}^N e^{\beta_j \frac{A_j}{(T-T_r)}} \Delta t_j \quad [13]$$

To równanie jest na razie niesprawdzoną propozycją.

Trzeba także rozważyć jakie czynniki należy uwzględnić jako „energię aktywacji” lub zastosowany przez Carino (8) „współczynnik wpływu temperatury”. Naszym zdaniem najlepiej istotę tego współczynnika oddaje „aktywność hydrauliczna” cementu.

W wyznaczeniu tej aktywności najlepsze wyniki daje zmierzona wytrzymałość betonu w kilku temperaturach. Jest to jednak metoda długa i pracochłonna. Gdy zależy nam na czasie można wybrać inną metodę; nasuwa się przede wszystkim ciepło hydratacji, które jest związane z najważniejszymi czynnikami określającymi aktywność hydrauliczną cementu, a mianowicie ze składem fazowym klinkieru oraz stopieniem rozdrobienia cementu. Bardzo dobrą korelację ciepła hydratacji cementu, w oparciu o liczne badania kontrolne cementów prowadzone w CERIL w Paryżu, z wytrzymałością zaprawy wykazał Venuat (11). Jedną z tych korelacji pokazano na rysunku 1. Venuat (11) wykazał, że tę dobrą korelację można uzyskać porównując związek ciepła hydratacji po jednym dniu z wytrzymałością po trzech dniach, a ciepło hydratacji po trzech dniach z wytrzymałością po 7 dniach.

Similarly as the chemists involved in glass viscosity, which elaborated the model using Arrhenius equation in the proper form, the same solution can be used in the case of concrete. It has been already proposed by Carino (7), moreover, coming from the National Institute of Standards and Technology, in 1992. It is the earlier given formula [4], in the form:

$$t_e = \sum_0^t e^{\beta(T-T_r)} \Delta t \quad [4]$$

Thus, Eq. [4] proposed by Carino (8) should be used, and the author provides, that it gives the same results as Arrhenius formula. It is also possible to use the original empirical Arrhenius equation in the form:

$$\ln k = B - \frac{A}{T} \quad [11]$$

and

$$k = e^{\left( B - \frac{A}{T} \right)} \quad [12]$$

In order to convert the classic Arrhenius equation to the maturity function, this equation should be converted taking into account the curve segments with constant values of  $B_j$  and  $A_j$  coefficients. Thus, it will be the sum of time intervals, expressed as follows:

$$k = \sum_{j=1}^N e^{\beta_j \frac{A_j}{(T-T_r)}} \Delta t_j \quad [13]$$

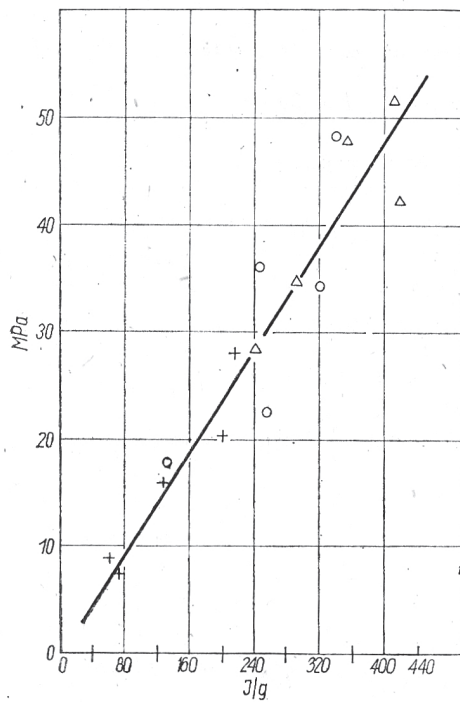
This equation is unproven proposition at this moment.

It is also necessary to consider, which factors should be taking into account as “the activation energy” or, used by Carino (8), “the temperature sensitivity factor”. In our opinion, the essence of this factor is the best reflected by “hydraulic activity” of cement.

In determining of this activity the best results are given by tested concrete strength at few temperatures. However, it is a long and laborious method. If we care about time, we can choose the another method; primarily the heat of hydration comes to mind, and it is associated with the most important factors determining the hydraulic activity of cement, i.e. with the phase composition of clinker and the fineness degree of cement. Venuat (11) found a very good correlation between the heat of hardening and strength of mortars, based on numerous control test conducted in CERIL in Paris. One of these correlations is shown on Fig. 1. Venuat (11) revealed, that this good correlation can be obtained by relation of the hydration heat after 1 day hardening with the strength after 3 days of hardening, while the heat after 3 days with the strength after 7 days, respectively.

The heat of hydration for determination of the apparent activation energy has been chosen relatively recently in 2002 by Wirquin et al. (9), giving very similar results to the apparent activation energy determined from the strength tests.





Rys. 1. Korelacja ciepła hydratacji z wytrzymałością zaprawy według Venuat (11)

Fig. 1. The correlation of the hydration heat and mortar strength according to Venuat (11)

Ciepło hydratacji do wyznaczenia pozornej energii aktywacji wybrali stosunkowo niedawno w roku 2002 Wirquin i in. (9), uzyskując bardzo zbliżone wyniki do wyznaczanej z pomiarów wytrzymałości.

W Instytucie zebrano dużo materiału dotyczącego ciepła hydratacji i wytrzymałości różnych cementów i pokażemy jaką one znajdują korelację z wytrzymałością. Wybraliśmy normowe ciepło hydratacji po 41 h cementów CEM I różnych klas i ich wytrzymałość po 2 oraz po 28 dniach. Uzyskaliśmy zupełnie dobrą korelację liniową, którą można wyrazić wzorami:  $y_2 = 0,2014x - 40,466$  oraz  $y_{28} = 0,2279x - 22,803$ , z wysokim współczynnikiem determinacji.

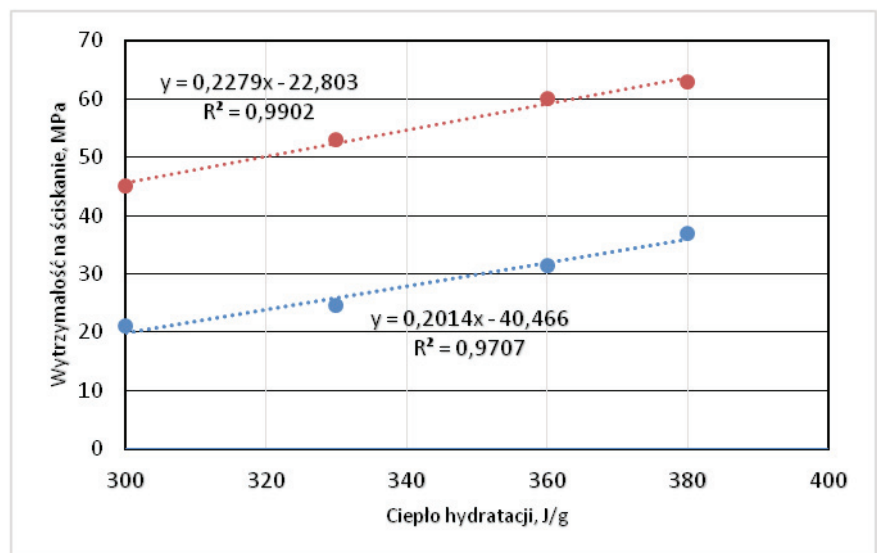
Obok ciepła hydratacji trzeba jeszcze uwzględnić możliwość oceny aktywności hydraulicznej cementu w oparciu o zawartość alitu oraz powierzchni właściwej. Przecież wiadomo, że krzywa przyrostu wytrzymałości betonu w czasie zależy przede wszystkim od składu fazowego cementu, głównie od alitu, i stopnia rozdrobnienia cementu. Jak wykazały liczne dane doświadczalne zebrane w Instytucie Przemysłu Wiążących Materiałów Budowlanych w okresie 1960 do 1980, wpływ tych dwóch czynników jest decydujący. Pokazują to krzywe na rysunkach 3 i 4.

Dla potwierdzenia tych przypuszczeń weźmy dane zawarte w pracy Wawrzeńczyka i Kotwy (14), które pokazują wytrzymałość po 2 dniach

In the Institute of the Ceramics and Building Materials, a lot of results concerning the heat of hydration and the strength of various cements were collected and we will show the correlation with the strength in this case. We chose the standard heat of hydration after 41 h for cements CEM I with different classes and their compressive strength after 2 and 28 days. We obtained pretty good linear correlation, which can be expressed by following formulas:  $y_2 = 0.2014x - 40.466$  and  $y_{28} = 0.2279x - 22.803$ .

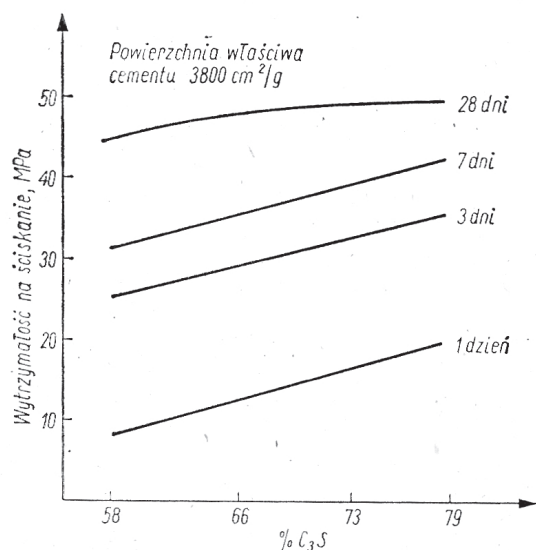
Apart of the hydration heat, the evaluation possibility of the hydraulic activity of cement based on the alite content and specific surface area should be also taken into account. It is known, that the curve of the concrete strength development versus time depends primarily on the phase composition of cement, mainly on alite and the fineness of cement. As it has been shown by numerous experimental data collected in the Institute of the Industry of Binding Materials for Building from 1960 to 1980 [now Institute of Ceramics and Building Materials], the influence of these two factors is decisive. The curves on Figs. 3 and 4 show these correlations.

To confirm these suppositions, let's take the data contained in work of Wawrzeńczyk and Kotwa (14), which show the compressive strength of three cements after 2 days:  $\alpha = 21.1$  MPa,  $\beta = 26.4$  MPa and  $\gamma = 32$  MPa. Estimated [because from the chemical composition of cement] alite content is 63%, 73% and 73%, and specific surface area is 325, 332 and 409 m<sup>2</sup>/kg, respectively. By multiplying the ratios between the alite content and the specific surface area, in relation to the fourth cement with the compressive strength of 25.3 MPa, we obtain the compressive strength, in the case  $\alpha = 22.6$  MPa,  $\beta = 27.1$  MPa and  $\gamma = 33.4$  MPa. It can be seen, that this estimation is similar to the experimental results. As is apparent from this small experiment, decisive influence on the compressive strength after 2 days will have the alite content and the specific surface area.



Rys. 2. Korelacja ciepła hydratacji CEM I z wytrzymałością zapraw po 2 i 28 dniach

Fig. 2. The correlation of the heat of hydration and the compressive strength of the mortars from CEM I after 2 and 28 days



Rys. 3. Wpływ zawartości alitu w CEM I na wytrzymałość zaprawy normowej

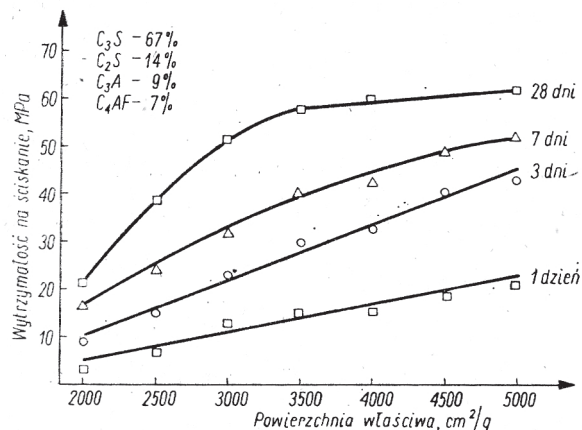
Fig. 3. The influence of the alite content in CEM I on the compressive strength of standard mortar

trzech cementów:  $\alpha = 21,1$  MPa,  $\beta = 26,4$  MPa i  $\gamma = 32$  MPa. Oszacowana [bo z analizy cementu] zawartość alitu wynosi odpowiednio 63%, 73% i 73%, a powierzchnia kolejno 325, 332 i 409 m<sup>2</sup>/kg. Mnożąc przez stosunki alitu i powierzchni właściwej, w stosunku do czwartego cementu o wytrzymałości 25,3 MPa, otrzymujemy wytrzymałość, w przypadku  $\alpha = 22,6$  MPa,  $\beta = 27,1$  MPa i  $\gamma = 33,4$  MPa. Widać, że szacunek nie jest zbyt odległy od wyników doświadczalnych. Jak wynika z tego małego doświadczenia na wytrzymałość po 2 dniach będą miały decydujący wpływ zawartość alitu i stopień rozdrobnienia cementu.

Bardziej skomplikowane jest uwzględnienie wpływu temperatury, jednak także w tym przypadku można zebrać trochę wyników z dotychczas przeprowadzonych badań. Można także w przyszłości przeprowadzić odpowiednie doświadczenia. Jest także sporo wyników dotyczących wpływu dodatku żużla i krzemionkowych popiołów lotnych.

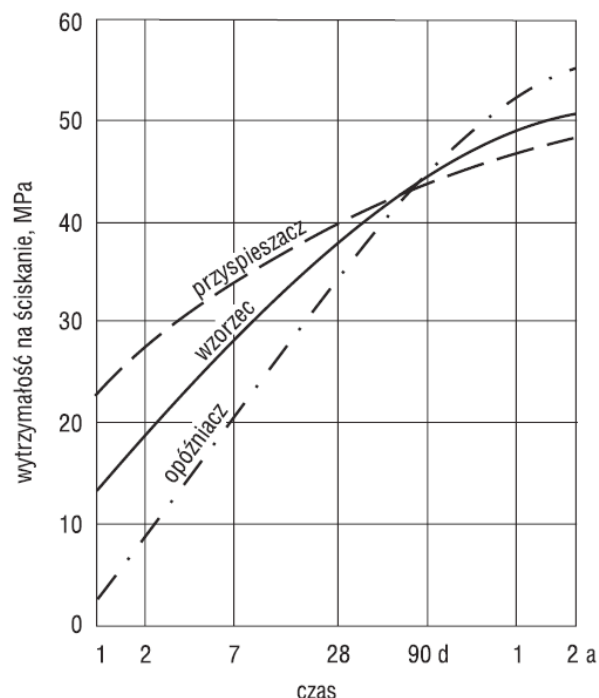
Zebrane doświadczenie uczy, że każdy cement ma określoną energię, która wyraża się polem pod krzywą wytrzymałość – czas twardnienia rysunek 5. Ostatnio natrafiliśmy na podobną opinię Lafuma (13), który nazywa ją aktywnością hydrauliczną cementu. W pewnym zakresie temperatur, który nie ma wpływu na trwałość faz występujących w zaczynie, można także oszacować wpływ temperatury na przebieg tej krzywej, przy czym pole pod nią w funkcji czasu nie ulegnie zmianie.

Następna sprawa to w/c i stopień hydratacji cementu. Powszechne stosowanie superplastyfikatorów i małego stosunku w/c powoduje zmianę krzywej wytrzymałość-czas, który jednak można skorygować oznaczając udział niezhydratyzowanych ziaren cementu w matrycy cementowej w betonie. Ten stopień można oznaczyć na podstawie analizy mikroskopowej zglądów z próbek betonu (10). Na rysunku 5 pokazano wpływ przyspieszaczy i opóźniaczy



Rys. 4. Wpływ stopnia rozdrobnienia CEM I na wytrzymałość zaprawy normowej

Fig. 4. The influence of the CEM I fineness on the compressive strength of standard mortar



Rys. 5. Stała „energia” cementu (11), d – dni, a - rok

Fig. 5. Constant cement “energy” (11), d – days, a - year

It is more difficult to take into account the influence of temperature; it is necessary in this case to carry out the measurements. However, there is quite a lot of results concerning the slag and siliceous fly ash additions. But also in this case, further studies will be necessary.

Collected experimental data learn, that each cement has specified energy, which is expressed as the area under the curve of strength–hardening time [Fig. 5]. In a some temperature range, which does not cause the changes type of phases in the cement paste, the temperature influence on this curve can be also estimated, and the area under this curve vs. time will not change.

na krzywej wzrostu wytrzymałości według Venuat (11). Te krzywe potwierdzają hipotezę o energii cementu.

Ciekawe krzywe zmian właściwości cementu podaje Idorn (13); pozwalają oszacować przypuszczalne zmiany wytrzymałości cementu w zależności od temperatury dojrzewania. Te krzywe oraz zmiany ciepła twardnienia (14) pozwalają przypuszczać, że można znaleźć metodę na ocenę wpływu temperatury dojrzewania betonu na krzywą przyrostu wytrzymałości, jest bowiem sporo prac na ten temat (12, 13).

#### 4. Wniosek

Z przeprowadzonych krótkich rozważań można wyciągnąć następujący wniosek: najwyższy czas aby w modelowaniu dojrzałości betonu stosować prawidłowe empiryczne równanie Arrheniusa i wprowadzać jako stałą  $A$  rzeczywiste dane dotyczące właściwości cementu. Obok krzywych wzrostu wytrzymałości betonu w czasie można przede wszystkim korzystać z pomiarów ciepła hydratacji cementu, a następnie ze składu fazowego cementu i stopnia jego rozdrobnienia.

#### Literatura / References

1. N. J. Carino, H. S. Lew, National Institute of Standards and Technology, Reprinted from the Proceedings of the 2001 Structures Congress & Exposition, May 21-23, 2001, Washington, D.C., American Society of Civil Engineers, Reston, Virginia, Peter C. Chang, p. 19, 2001.
2. R. W. Nurse, Mag. Concr. Res., **1**, 2, 79-88 (1949).
3. A. G. A. Saul, Mag. Concr. Res., **2**, 6, 127-140 (1951).
4. P. Freisleben Hansen, J. Pedersen, "Maturity Computer for Controlled Curing and Hardening of Concrete" Nordisk Betong, **1**, pp. 19-34 (1977).
5. N. J. Carino, "Maturity Functions for Concrete" Proceedings, RILEM, Int. Conf. on Concrete at Early Ages, vol. I, p. 123, Paris 1982.
6. R. J. Tank, N. J. Carino, ACI Materials J., **88-M11**, 74 (1991).
7. A. Bielański, "Podstawy Chemii Nieorganicznej", PWN, Warszawa 2010.
8. N. J. Carino, Adv. Concr. Techn., **6**, p. 281, 1992.
9. E. Wirquin, M. Broda, B. Duthoit, Cem. Concr. Res. **32**, 1207 (2002).
10. W. Kurdowski, A. Wittek, J. Śliwiński, Cement Wapno Beton, **83**, 27, (2016).
11. M. Venuat, Rev. Mat. Constr., (550-551), 333; (552), 393; (553), 434 (1961).
12. H. Lafuma, Liantes Hydrauliques, Dunod, Paris 1965.
13. G. N. Idorn, 5th ICCO Tokyo, t. III, s. 411, Tokyo 1968.
14. J. Wawrzęńczyk, A. Kotwa, Cement Wapno Beton, **80**, 145 (2013).

The next issue is w/c ratio and hydration degree of cement. Common usage of superplasticizers and low w/c ratio causes the modification of the strength-time curve, which can be corrected by determination of the unhydrated cement grains degree in cement matrix in concrete. This degree can be determined based on the microscopic analysis of the concrete polished sections (10). The effect of retarders and accelerators on the strength development curves according to Venuat (11) is shown on Fig. 5. These curves confirm the hypothesis about the cement energy. Lafuma (12) reached the similar conclusions, calling it as hydraulic activity; this information have been found relatively recently.

Idorn (13) presents the interesting curves of cement properties changes; these curves allow to estimate the supposed changes of cement strength depending on the curing temperature. These curves and the heat of hydration changes (14) allow to supposed, that the method on the evaluation of the curing temperature influence on the curve of strength development can be found, because quite a lot of works about this issue is published (12, 13).

#### 4. Conclusion

The following conclusion can be drawn from these short considerations: it is high time to use the proper empirical Arrhenius equation in modelling of concrete maturity and to introduce the real data of cement properties as  $A$  constant. The measurements of the heat of hydration, and then the cement phase composition, as well as the cement fineness can be used in parallel to the curves of the concrete strength development with time.