

Model procesa hidratacije aluminatnog cementa

KUI – 1/2011
Prispjelo 17. ožujka 2010.
Prihvaćeno 13. srpnja 2010.

N. Ukrainczyk,^{a*} P. Dabić^b i T. Matusinović^a

^a Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 20, Zagreb, Hrvatska

^b Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

U ovome radu istražen je utjecaj temperature ($\vartheta = 5 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) i vodocementnog masenog omjera ($m_H/m_{AC} = 0,4; 0,5$ i $1,0$) na rano razdoblje hidratacije uzoraka komercijalnog aluminatnog cementa uporabom diferencijalnog mikrokolorimetra. Kemijski vezana voda u hidratiziranim uzorcima određena je termogravimetrijskom metodom. Rano razdoblje hidratacije opisano je pojednostavljenim stehiometrijskim modelom koji je temeljen na stehiometriji reakcija hidratacije glavnih minerala: monokalcijeva aluminata, majenita i feritne faze. Ukupni proces hidratacije nakon razdoblja indukcije uspješno je opisan predloženim kinetičkim modelom u obliku sume otpora pojedinačnih mehanizama: nukleacije i rasta kristala, interakcije na granici faza i prijenosa tvari. Ustanovljeni veliki utjecaj vodocementnog omjera na ukupno razvijenu toplinu hidratacije aluminatnog cementa, odnosno na stupanj hidratacije, ukazuje na važnost vode kao limitirajućeg reaktanta koji rano usporava hidrataciju. Stoga je predloženim kinetičkim modelom interakcija opisana bimolekulskom reakcijom vode i cementa, a prijenos tvari je opisan relativno prema mjerodavnomu reaktantu. Primjenom predloženog kinetičkog modela istražen je utjecaj temperature i vodocementnog omjera na mjerne veličine izdvojenih mehanizama procesa hidratacije.

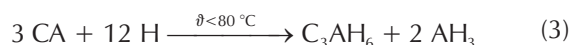
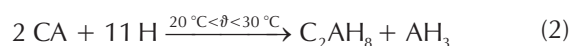
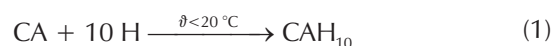
Ključne riječi: *Hidratacija, aluminatni cement, kalorimetrija, kinetika, stehiometrija, matematičko modeliranje*

Uvod

Primjena cementa kao graditeljskog materijala česta je i raznolika, a mora udovoljiti brojnim praktičnim zahtjevima u pogledu nosivosti konstrukcije, trajnosti^{1,2} i otpornosti cementnog materijala pri različitim uvjetima uporabe. Iako je hidratacija aluminatnog cementa (AC) proces od temeljne industrijske i komercijalne važnosti, kemijske reakcije (proces) pri hidrataciji nedovoljno su razjašnjene.³⁻⁶ AC je jedini specijalni cement koji se, uz portland cement (PC) kontinuirano proizvodi (u Puli se nalazi tvornica AC postupkom taljenja, *Istra Cement d. d.*, Pula, dio grupe CALUCEM).⁷ Skuplji je oko četiri puta od PC, ali prednosti su mu: visoka rana čvrstoća, vatrostalnost, otpornost na kemikalije i abraziju te mogućnost ugradnje pri niskim temperaturama.⁴⁻⁷

AC ima u usporedbi s PC znatno brži razvoj hidratacije, pa dolazi do oslobađanja znatne količine topline u kratkom vremenu.³ Velik dio topline oslobađa se između 3 – 6 h od početka dodatka vode, a oko 80 % topline⁵ se oslobađa unutar 24 h. Koliko će se osloboditi topline hidratacijom, ovisi ponajprije o uvjetima hidratacije te o sastavu cementnog materijala. Ovisno o temperaturi, hidratacija AC se može pojednostavljeno opisati hidratacijom minerala CaAl_2O_4

(CA)** iako i druge mineralne faze također sudjeluju u procesu očvršćivanja, a pogotovo pri dugotrajnom doprinosu čvrstoći:⁴



Temperatura materijala tijekom hidratacije aluminatnog cementa (AC) ključan je parametar koji određuje strukturu i morfologiju produkata hidratacije, a time i svojstva ugrađenog materijala. U početnom razdoblju hidratacije pri temperaturi nižoj od $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nastaju metastabilni slojeviti produkti hidratacije (1) i (2), koji pri povišenoj temperaturi i vlažnosti prelaze u stabilne kubične produkte C_3AH_6 i AH_3 . Tom naknadnom transformacijom povećava se poroznost materijala, te slabi čvrstoća i trajnost materijala pripremljenog od AC. Stoga je opis kinetike hidratacije AC važan u primjeni za simulaciju raspodjele temperatura u materijalu i za planiranje optimalnih uvjeta njegovanja u ranom tijeku hidratacije kako bi se postigla bolja trajnost i funkcionalnost ugrađenog materijala.

* Autor za korespondenciju: dr. sc. Neven Ukrainczyk
e-pošta: nukrainc@fkit.hr

** Označavanje oksidnih spojeva u kemiji cementa: C = CaO, A = Al_2O_3 , F = Fe_2O_3 , S = SiO_2 , H = H_2O

Znanstvena istraživanja kinetike hidratacije AC malobrojna su u usporedbi s istraživanjima hidratacije PC. Literatura oskudijeva modelima kinetike hidratacije AC. Tome pridonosi složeni proces hidratacije AC čije reakcije i produkti hidratacije (jed. (1–3)) znatno ovise o temperaturi, za razliku od PC, gdje je ta ovisnost manje izražena. Pri višim temperaturama, $\vartheta > 30$ °C hidratacija AC postaje izrazito temperaturno aktivirana ($E_a = 120$ kJ mol⁻¹),⁸ što u masi materijala uzrokuje naglo povišenje temperature (i do preko 100 °C). Međutim u literaturi nema podataka o energijama aktivacije hidratacije AC pri $\vartheta < 30$ °C. Razlog tome je nemogućnost istraživanja temperaturne osjetljivosti procesa hidratacije bez raščlambe kinetike hidratacije na osnovne mehanizme. Stoga je u ovome radu predložen kinetički model ranog razdoblja hidratacije AC u obliku sume otpora pojedinačnih mehanizama: nukleacije i rasta kristala (NR), interakcije na granici faza cementa i vode (l) i prijenosa tvari (k). Time je omogućena daljnja kinetička analiza utjecaja temperature i vodocementnog omjera, m_H/m_{AC} na hidrataciju AC.

Model procesa hidratacije aluminatnog cementa

Stehiometrijski model hidratacije AC

Kao polazište za dobivanje krivulja kinetike hidratacije AC uporabljen je približan stehiometrijski model³ ranog tijeka hidratacije temeljen na stehiometriji reakcija hidratacije glavnih minerala: CA, C₁₂A₇ i C₄AF.

Za AC bogat željezom najreaktivnije faze su CA i C₁₂A₇. Manje hidratno aktivne faze C₂AS, C₂S i C₄AF nemaju izrazitu reaktivnost tijekom ranog razdoblja hidratacije (prvih 48 h).⁴ Međutim, iako se reaktivnost C₄AF uobičajeno zanemaruje u istraživanjima hidratacije AC, zbog visokog udjela (do $w(AC) = 30\%$) treba biti oprezan glede njegova utjecaja, posebice pri višim temperaturama ($\vartheta > 30$ °C) te pri promatranju dugotrajne hidratacije ($t > 48$ h). Kako se uobičajeno 70–90 % topline hidratacije oslobodi tijekom prva 24 h hidratacije,⁵ razumno je postaviti pojednostavljeni stehiometrijski model³ ranog razdoblja hidratacije temeljen na stehiometriji reakcija hidratacija glavnih minerala:⁴ CA (1), C₁₂A₇ (4) i C₄AF (5).



Slijedi matematički opis uporabljenog stehiometrijskog modela hidratacije AC.

Stupanj uznapredovale hidratacije AC, α , se može izračunati iz omjera sume produkata masenog udjela, w , i stupnja hidratacije svakog pojedinog minerala ($i = CA, C_{12}A_7$ i C₄AF) i sume masenih udjela svih aktivnih minerala:

$$\alpha = \frac{\sum_i \alpha_i w_i}{\sum_i w_i} \quad (6)$$

Kako feritna faza (C₄AF) najsporije reagira s vodom od pretpostavljenih hidratno aktivnih minerala, relativna brzina odvijanja reakcija hidratacije pojedinih minerala određena je omjerima (α_i) stupnja reakcije minerala i prema stupnju hidratacije najsporije reakcije (5):

$$\alpha_{CA} = \alpha_{CA} / \alpha_{C_4AF}; \quad \alpha_{C_{12}A_7} = \alpha_{C_{12}A_7} / \alpha_{C_4AF} \quad (7)$$

Ovi omjeri definiraju koliko je puta reakcija hidratacije minerala CA i C₁₂A₇ brža u odnosu na brzinu hidratacije C₄AF.

U praksi hidratacija cementa nikad nije potpuna, već je često prilično manja ($\alpha < 1$). Teorijska količina vode za potpunu reakciju prema stehiometriji reakcija (1), (4) i (5) hidratno aktivnih minerala se izračuna prema:

$$(m_H / m_{AC})_{\text{steh}} = \sum_i (m_H / m_i)_{\text{steh}} w_i R_i \quad (8)$$

$$R_i = \alpha_i / \alpha \quad (9)$$

$$(m_H / m_i)_{\text{steh}} = M_H n_H / (M_i n_i) \quad i = CA, C_{12}A_7, C_4AF \quad (10)$$

gdje je:

$(m_H / m_i)_{\text{steh}}$ – maseni omjer vode i aktivnog minerala i za stehiometrijsku reakciju,

M – molarna masa,

n – množina tvari

R_i – omjer stupnja reakcije minerala

i prema ukupnom stupnju hidratacije α .

Za stehiometrijski model s više istodobnih reakcija hidratacije CA (1), C₁₂A₇ (4) i C₄AF (5) u prvom pojednostavljenju pretpostavlja se proporcionalno napredovanje njihove hidratacije. Pretpostavka jednolike (kongruentne) hidratacije faza CA i C₁₂A₇, tj. da u istom vremenu reagira jednaki relativni udjel C₁₂A₇ kao i CA, poduprta je činjenicom da je dostupnost C₁₂A₇ za hidrataciju ovisna o hidrataciji CA radi heterogenosti cementnih zrna i velike razlike u njihovim masenim udjelima. Stoga, C₁₂A₇ koji je zarobljen sraslim drugim fazama postaje aktivan kada zbog hidratacije CA dođe u doticaj s vodom. Na temelju rezultata³ istraživanja relativne usporedbe (površina ispod) difrakcijskih intenziteta hidratiziranog AC ustanovljeno je da hidratacija C₄AF napreduje tek oko 10 % od napredovanja hidratacije CA.

Kako u praksi hidratacija CA i C₁₂A₇ (koji pri prvom pojednostavljenom opisu reagiraju jednoliko: $\alpha_{CA} = \alpha_{C_{12}A_7}$, jed. (7)) nije potpuna ($\alpha_{CA} < 1$), omjer R_i se ne mijenja napredovanjem hidratacije. Uvrštavanjem jed. (6) i (7) u jed. (9), omjer R_i (uz uvjet da je α , koji je udovoljen tijekom prvih 30 h hidratacije, pri $\vartheta \leq 20$ °C)³ iznosi:

$$R_{CA} = \alpha_{CA} / \alpha = \frac{\sum_i w_i}{(w_{CA} + w_{C_{12}A_7} \alpha_{C_{12}A_7} / \alpha_{CA} + w_{C_4AF} / \alpha_{CA})} \quad (11)$$

$$R_{C_4AF} = \alpha_{C_4AF} / \alpha = R_{CA} / \alpha_{CA}$$

Na temelju količine vezane vode, $(m_H / m_C)_{\text{bond}}$ (normalizirane po gramu cementa), i stehiometrijski potrebne količine vode jed. (8) za potpunu hidrataciju, računa se stupanj hidratacije:

$$\alpha = (m_H / m_{AC})_{\text{bond}} / (m_H / m_{AC})_{\text{steh}} \quad (12)$$

Teorijski stupanj hidratacije pri potpunoj potrošnji početno dodane slobodne vode (u slučaju zatvorenog sustava, kada nema izmjene tvari s okolinom) je:

$$\alpha_{\text{teor}} = (m_H / m_{AC})_0 / (m_H / m_C)_{\text{steh}} \quad (13)$$

Tablica 1 – Vrijednosti veličina primijenjenog stehiometrijskog modela istodobnih reakcija hidratacija aktivnih minerala cementa: CA, C₁₂A₇ i C₄AF³

Table 1 – Values of quantities for employed stoichiometric model based on hydration of principal minerals: CA, C₁₂A₇ i C₄AF³

Mineraloški sastav AC Mineralogical composition of cement			Relativna brzina reakcija Relative reaction rate
w _{CA}	w _{C₁₂A₇}	w _{C₄AF}	$\alpha_{CA} = \alpha_{C_{12}A_7} = 10$
0,41	0,04	0,21	

Reakcija hidratacije Hydration reaction	$(m_H / m_i)_{steh}$	R_i
CA + 10 H → CAH ₁₀	1,1385	1,4013
C ₁₂ A ₇ + 60 H → 5 C ₂ AH ₈ + 2 CAH ₁₀	0,7785	1,4013
C ₄ AF + 16 H → C ₄ AFH ₁₆	0,5925	0,14013

Vrijednosti veličina uporabljenog pojednostavljenog stehiometrijskog modela prikazane su u tablici 1, a određene su na temelju rezultata istraživanja hidratacije rendgenskom difrakcijskom analizom.³

Na temelju eksperimentalnih rezultata o količini oslobođene topline hidratacije, $q(t)$, i kemijski vezane vode može se odrediti stupanj hidratacije prema:

$$\alpha(t) = q(t)/q_m \quad (14)$$

$$q_m = q(t_{kraj_exp})/\alpha(t_{kraj_exp}) \quad (15)$$

gdje se q_m dobiva prema jed. (15) iz vrijednosti eksperimentalno određene specifične topline, u trenutku prekida kalorimetrijskog mjerenja, t_{kraj_exp} i pripadnog stupnja hidratacije određenog iz mjerenja kemijski vezane vode prema stehiometrijskom modelu jed. (8) i (12) uz vrijednosti mjernih veličina danih u tablici 1.

Kinetika hidratacije AC

Brzina procesa hidratacije, r , u izoliranom sustavu cementnog materijala (model kotlastog reaktora) iznosi:

$$r = d\alpha(t)/dt \quad (16)$$

a uvrštavanjem jed. (16) u jed. (14) dobivamo:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{\phi(t)}{q_m} \quad (17)$$

gdje se q_m dobiva prema jed. (15), a ϕ je definiran kao specifična oslobođena toplina ($\phi/J h^{-1} g^{-1}$).

Proces hidratacije sastoji se od niza uzastopnih reakcija, koje uključuju otapanje cementa, nukleaciju i rast produkta hidratacije, reakciju između čvrste i tekuće faze i prijenos tvari kroz sloj hidratacijskog produkta. Svaki od tih procesa zbiva se po određenom kinetičkom zakonu, s time da ukupna brzina reakcije ponajviše ovisi o kinetici najsporijeg procesa. Konačni učinci takvih procesa rezultanta su međudjelovanje svih pojedinačnih procesa.

Postoje modeli hidratacije cementa predloženi za PC koji se temelje na kemijskim reakcijama pojedinih minerala, no oni su suviše kompleksni za djelotvornu primjenu u praksi. U ovome radu težilo se da kinetički model bude jednostavan, a opet dovoljno pouzdan da bi opisao utjecaj bitnih veličina (m_H/m_{AC} , mineraloški sastav, temperatura).

Kinetika hidratacije cementa je vrlo složen proces, te reakcija n -tog reda ili Avrami-Erofe'evov model nukleacije i rasta kristala ne može opisati trenutnu promjenu brzine hidratacije tijekom cijelog procesa hidratacije AC. Niti empirijski autokatalitički model ne daje zadovoljavajući opis kinetike hidratacije AC.

Za opis kinetike hidratacije primjenjuju se modeli koji polaze od geometrijskog opisa čestica cementa, *modeli jezgre*.^{9–11} Međutim takvi modeli s fizikalnom slikom i dalje su vrlo idealizirani (monodisperzne i monomineralne sferne cementne čestice zbog hidratacije mijenjaju dimenzije). Proširenje takvog modela za opis utjecaja raspodjele veličine čestica koristi se složenim simulacijskim programima i nije od praktične primjene za inženjere. Utjecaj poliminerálnosti zrna još nije uzet primjereno u obzir pri modeliranju iako čini bitan čimbenik. Pretjerana parametrizacija takovih složenih, a opet približnih modela procesa hidratacije ne udovoljava zadanim ciljevima primjene. S druge strane primjenjuju se jednostavni analitički empirijski kinetički modeli,^{8,12,13} ali koji uzimaju u obzir samo jedan režim procesa hidratacije (većinom proces kemijske reakcije).

Uporabom predloženog modela moguće je naknadno istražiti utjecaj mineraloškog sastava, raspodjele veličine čestica te opisati postojećim modelima^{11,14,15} geometrijsku promjenu mikrostrukture cementne paste tijekom hidratacije.

Sveobuhvatna kinetika hidratacije nakon razdoblja indukcije je opisana je kinetičkim modelom koji obuhvaća istodobno odvijanje ovih mehanizama procesa hidratacije: nukleacije i rasta kristala (NR), interakcije na granici faza (I) i prijenosa tvari (k). Kako je pri reakciji nastajanja CAH₁₀ ($\vartheta < 25$ °C) limitirajući reaktant voda,³ interakcija (I) opisana je bimolekularskom reakcijom vode i cementa. Obuhvaćanjem tih triju procesa u jednu matematičku jednadžbu dobiveni model opisuje rezultatno istodobno djelovanje pojedinih procesa s različitim brzinama.

Nukleacija i rast kristala, NR

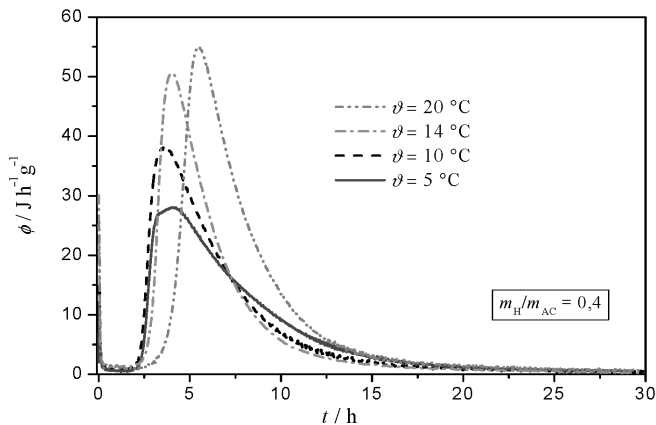
Porast brzine hidratacije nakon završetka indukcijskog razdoblja, određen je naknadnom nukleacijom i rastom produkta hidratacije.^{9,10} U ovome radu predložena je linearna ovisnost brzine toga procesa o stupnju hidratacije:

$$r_{NR} = k_{NR} (\alpha - \alpha_0) \quad (18)$$

gdje je:

k_{NR} – koeficijent procesa nukleacije i rasta kristala (NR), h⁻¹
 α_0 – parametar procesa NR koji približno odgovara stupnju hidratacije pri kraju indukcijskog razdoblja tj. vremenu početka vezivanja.

Brzina hidratacije se zatim usporava (slika 1), jer proces hidratacije prelazi u režim kemijske reakcije.



Slika 1 – Utjecaj temperature na tok oslobađanja specifične topline tijekom hidratacije pri $m_H/m_{AC} = 0,4$

Fig. 1 – Heat generation during hydration at water-to-cement ratio $m_H/m_{AC} = 0,4$; influence of temperature

Interakcija na granici faza, I

Kinetiku hidratacije PC moguće je opisati bimolekulskim izrazom^{12,13} kemijske reakcije, gdje brzina hidratacije cementa ovisi o količini reaktanata, cementa i vode. *Wojcik i sur.*¹² uvjeravaju da je takav model razuman na temelju analogije reakcije hidratacije i reakcije bimolekulske nukleofilne supstitucije pri sol-gel procesima u proizvodnji keramike. Kod hidratacije AC voda je izrazito limitirajući reaktant,³ pa hidratacija glavnih minerala nije potpuna ako nema dovoljno vode za stehiometrijsku reakciju. Time brzina hidratacije opada zbog potrošnje vode kao reaktanta, da bi prestala pri potpunom nestanku slobodne vode. Stoga se interakcija vode i aktivnih minerala cementa na granici faza opisuje bimolekulskom reakcijom:

$$r_1 = k_1(1-\alpha)(1-\alpha_H) \quad (19)$$

gdje je:

k_1 – koeficijent interakcije, h^{-1}

α_H – stupanj izreagiralog reaktanta vode.

U ovome radu ovisnost stupnja reakcije izraženog u odnosu na aktivne minerale cement (α) i na vodu (α_H) dana je prema:

$$\alpha_H = \alpha/\alpha_{teor} \quad (20)$$

gdje je $\alpha_{teor} = \alpha_{(\alpha_H=1)}$ teorijski stupanj hidratacije pri potpunoj potrošnji slobodne vode (u zatvorenom sustavu) koji se računa prema jed. (13) i (8).

Prijenos tvari, k

U zadnjem razdoblju hidratacija je određena brzinom prijenosa tvari kroz cementnu matricu (neizreagirani cement i produkte hidratacije). Za opis smanjenja propusnosti (permeabilnosti) cementne matrice uveden je promjenjivi efektivni koeficijent prijenosa tvari, k_e koji se smanjuje sa stupnjem hidratacije.¹¹ Proces prijenosa tvari je proporcionalan stupnju hidratacije ograničavajućeg reaktanta:

$$r_k = k_e(1-\alpha/\alpha_{teor}) \quad (21)$$

$$k_e = k_k \left(\ln \frac{\alpha_{teor}}{\alpha} \right)^d \quad (22)$$

gdje je:

k_e – efektivni koeficijent prijenosa tvari koji se mijenja sa stupnjem hidratacije, h^{-1}

k_k – koeficijent prijenosa tvari, h^{-1}

d – eksponent za opis ovisnosti $k_e = f(\alpha)$.

U ovome radu, na temelju optimaliziranja cijelog skupa eksperimentalnih rezultata metodom pokušaja i pogreške, određena je konstantna vrijednost empirijskog parametra $d = 4$.

Kinetički model procesa hidratacije

Ovisnost ukupne brzine hidratacije o stupnju hidratacije nakon razdoblja indukcije opisuje se modelom koji obuhvaća istodobno zbivanje mehanizama procesa, jed. (18), (19) i (21):

$$r = \frac{1}{\frac{1}{r_{NR}} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_k}} \quad (23)$$

gdje je stupanj hidratacije α izračunat prema jed. (14), a brzina hidratacije prema jed. (16).

Eksperimentalni dio

Istražen je utjecaj temperature ($\vartheta = 5 - 20$ °C) i vodoce-mentnog omjera ($m_H/m_{AC} = 0,4; 0,5$ i $1,0$) na rano razdoblje hidratacije AC uporabom diferencijalnog mikrokolorimetra. Kemijski vezana voda u hidratiziranim uzorcima određena je termogravimetrijskom metodom. Pri istraživanju uporabljen je aluminatni cement ISTR A 40 proizvođača *Istra Cement d. d.*, Pula (dio grupe CALUCEM).⁷ Cement je uzet iz redovne proizvodnje (gustoća $\rho = 3,20$ g cm^{-3} , Blaine $s = 3401$ cm^2 g^{-1} , 3,7 % čestica < 90 μm te 80,5 % < 40 μm) spremljen je u najlonske vreće i čuvan na suhom. Maseni udjeli minerala CA, $C_{12}A_7$ i C_4AF u AC su određeni kvantitativnom rendgenskom analizom³ (QXRD) i iznose $w(CA) = 41$ %, $w(C_{12}A_7) = 4$ % i $w(C_4AF) = 21$ %. Za hidrataciju cementa upotrijebljena je demineralizirana voda.

Diferencijalni mikrokolorimetar

Razvoj topline hidratacije cementa određen je pomoću diferencijalnog mikrokolorimetra laboratorijske izvedbe.¹⁶ Sastoji se iz dvije ćelije, mjerne i referentne koje su međusobno spojene s 18 termoparova. Spojeni termoparovi čine termoslog, čija se elektromotorna sila, proporcionalna toku topline, mjeri svakih 10 s pomoću mikrovoltmetra rezolucije 1 μV (*Data logger Almemo-2390-8, DC Millivolt Connectors, resolution 1 μV*). Za ovaj mikrokolorimetar, koji pokazuje značajke i izoperibolnog i kondukcijskog mikrokolorimetara, oslobađanje topline u kalorimetrijskoj ćeliji u vremenu t računa se prema Tianu:^{16,17}

$$\phi = \frac{dq}{dt} = \frac{C_{p,k}}{mg} \left(\frac{d\Delta\phi}{dt} + \beta \Delta\phi \right) \quad (24)$$

gdje je:

- $\Delta\varphi$ – razlika potencijala (referentno prema baznoj liniji), μV ,
 $C_{p,k}$ – efektivni toplinski kapacitet kalorimetra, ($C_{p,k} = 43,4368 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$)
 g – konstanta proporcionalnosti termosloga, ($g = 303 \mu\text{V } ^\circ\text{C}^{-1}$)
 β – konstanta hlađenja kalorimetra, ($\beta = 1,32 \text{ h}^{-1}$)
 m – masa cementa, ($m = 4,0000 \text{ g}$).

Uzorak cementa kvantitativno se prenese u mjernu ćeliju, te nakon termostiranja tijekom noći (više od 12 h) mjerenje započinje dodavanjem redestilirane vode pomoću šprice. Prije dodatka vode kroz uzorak cementa u mječnoj ćeliji staklenim štapićem promjera 2 mm napravi se šupljina, radi dobrog močenja cijelog uzorka u trenutku dodavanja vode ($m_{\text{H}}/m_{\text{AC}} \geq 0,4$). Rezultati razvoja topline hidratacije su srednja vrijednost najmanje dviju izmjerenih eksperimentalnih vrijednosti. Mjerna nesigurnost mikrokolorimetrijskog mjerenja oslobođene specifične topline ($q / \text{J g}^{-1}$, s 95 %-tnom pouzdanošću) nakon 30 h hidratacije procijenjena je na $\pm 3 \%$.

Određivanje kemijski vezane vode u hidratiziranom uzorku

Uzorak za određivanje vezane vode pripremljen je usitnjavanjem u tarioniku uz dodatak acetona u suvišku, čime je uklonjena slobodna voda te prekinuta hidratacija. Udjel vezane vode (g g^{-1}) određen je kao gubitak žarenjem pri $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ podijeljen s masom žarenog uzorka te korigiran za gubitak žarenjem ishodnog uzorka AC.

Rezultati

Dio rezultata mjerenja mikrokolorimetrom prikazan je na slici 1, koja prikazuje tok oslobađanja specifične topline u ovisnosti o vremenu hidratacije.

Na slici 1 vidi se početno oslobađanje specifične topline zbog miješanja AC s vodom čiji je kumulativni učinak (J g^{-1}) znatno manji od portland cementa. Ubrzo započinje indukcijsko razdoblje s vrlo malim tokom oslobađanja specifične topline ($\phi \approx 1 \text{ J h}^{-1} \text{ g}^{-1}$), čije je trajanje (2 – 4 h) određeno temperaturom, sastavom te omjerom $m_{\text{H}}/m_{\text{AC}}$. Vrijeme vezivanja, tj. kraj obradljivosti materijala AC približno odgovara vremenu završetka indukcije kada započinje nagli porast toka oslobađanja specifične topline zbog masivne precipitacije hidrata. Maksimalno oslobođene specifične topline pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ postiže se već nakon nekoliko sati od početka vezivanja, a iznosi do $\phi = 55 \text{ J h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. U usporedbi s PC to je oko šest puta veća vrijednost toka oslobođene specifične topline u znatno kraćem vremenu. Pet sati nakon postignutog maksimuma toka oslobađanja specifične topline pada na $\phi \approx 1 \text{ J h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. To je posljedica smanjenja količine reaktanata (uglavnom vode) te smanjenja permeabilnosti cementne matrice.

U tablici 2 prikazani su rezultati određivanja kemijski vezane vode te razvijene specifične topline nakon 30 h hidratacije.

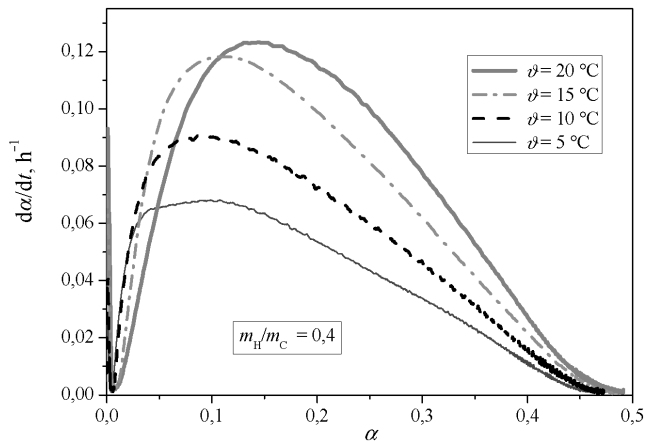
Utjecaj temperature na brzinu hidratacije prikazan je na slici 2. Povišenjem temperature s 5 na $10 \text{ }^\circ\text{C}$ povećava se brzinu nastajanja CAH_{10} , dok se iznad $14 \text{ }^\circ\text{C}$ usporava vrijeme vezivanja i brzina hidratacije zbog spore brzine nukleacije CAH_{10} .^{18,19} Iznos glavnog maksimuma toka razvijanja specifične topline ϕ_{max} raste s temperaturom hidratacije (slika 1 i 2).

Utjecaj omjera $m_{\text{H}}/m_{\text{AC}}$ na tijek hidratacije prikazan je na slici 3. Porastom omjera $m_{\text{H}}/m_{\text{AC}}$ povećava se ukupno oslobođena specifična toplina (tablica 2). Taj fenomen nije toliko izražen pri hidrataciji portland cementa,²⁰ kod kojeg u prvih 24 h omjer $m_{\text{H}}/m_{\text{AC}}$ gotovo da nema utjecaja na razvoj topline. Velik utjecaj omjera $m_{\text{H}}/m_{\text{AC}}$ na ukupno oslobođenu specifičnu toplinu hidratacije AC i vezanu vodu, pokazuje važnost vode kao ograničavajućeg reaktanta koji zbog potrošnje rano usporava reakciju hidratacije. U tablici 1 prikazana je stehiometrijska količina vode potrebna za hidrataciju glavnih minerala AC.

Tablica 2 – Rezultati mjerenja kemijski vezane vode, topline hidratacije te procjene veličina kinetičkog modela

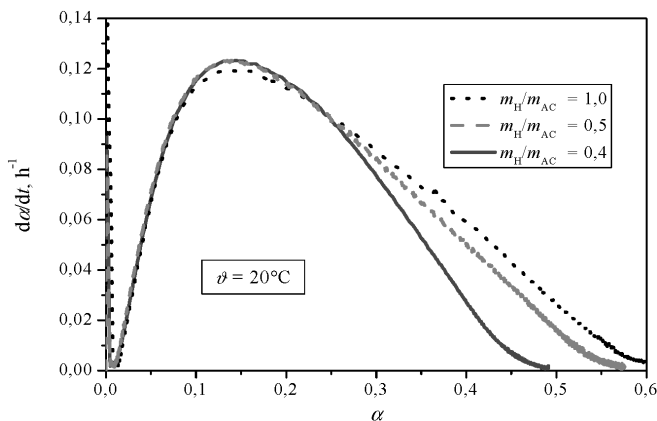
Table 2 – Results of the measurements (chemically bound water and heat of hydration) and of the kinetic modeling

$m_{\text{H}}/m_{\text{AC}}$	ϑ °C	$(m_{\text{H}}/m_{\text{AC}})_{\text{bond}}$ $\text{g g}^{-1} \text{ AC}$	$q_{t=30\text{h}}$ $\text{J g}^{-1} \text{ AC}$	α_{teor}	σ^2 10^{-6} h^{-1}	r^2	Ugođene kinetičke veličine Estimated kinetic quantities			
							α_0	k_{NR}	k_i	k_k
								h^{-1}	h^{-1}	h^{-1}
0,400	5	0,3278	190,6	0,5593	2,1093	0,99562	0,0041	5,06	0,1096	8,6
0,500	5	0,3783	216,6	0,6991	1,0276	0,99780	0,0560	6,14	0,0973	1,20
0,400	10	0,3450	199,5	0,5593	0,8381	0,99905	0,0057	5,05	0,1531	11,6
0,500	10	0,3980	229,9	0,6991	1,2296	0,99854	0,0070	6,48	0,1346	2,78
1,000	10	0,4412	257,3	0,85	0,8445	0,99894	0,0074	6,29	0,1311	1,07
0,400	14	0,3498	207,5	0,5593	2,9882	0,99810	0,0111	4,74	0,2199	12,8
0,400	20	0,3462	214,4	0,5593	3,7266	0,99789	0,0134	2,72	0,2944	16,0
0,500	20	0,4049	255,1	0,6991	5,9026	0,99639	0,0138	3,18	0,2493	7,36
1,000	20	0,4330	286,0	0,85	6,4198	0,99588	0,0152	3,06	0,2380	1,75



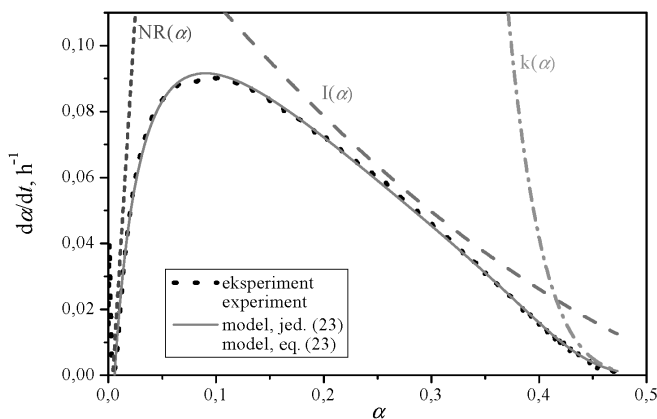
Slika 2 – Utjecaj temperature na kinetiku hidratacije pri $m_H/m_{AC} = 0,4$

Fig. 2 – Influence of temperature on hydration kinetics at water-to-cement ratio $m_H/m_{AC} = 0.4$



Slika 3 – Utjecaj vodocementnog omjera (m_H/m_{AC}) na kinetiku hidratacije pri $\vartheta = 20^\circ\text{C}$

Fig. 3 – Influence of the water-to-cement ratio (m_H/m_{AC}) on hydration kinetics at $\vartheta = 20^\circ\text{C}$



Slika 4 – Usporedbe modela i eksperimenta za hidrataciju AC pri $\vartheta = 10^\circ\text{C}$ i $m_H/m_{AC} = 0,4$

Fig. 4 – Comparison between modelling and experimental results for hydration at water-to-cement ratio $m_H/m_{AC} = 0.4$ and $\vartheta = 10^\circ\text{C}$

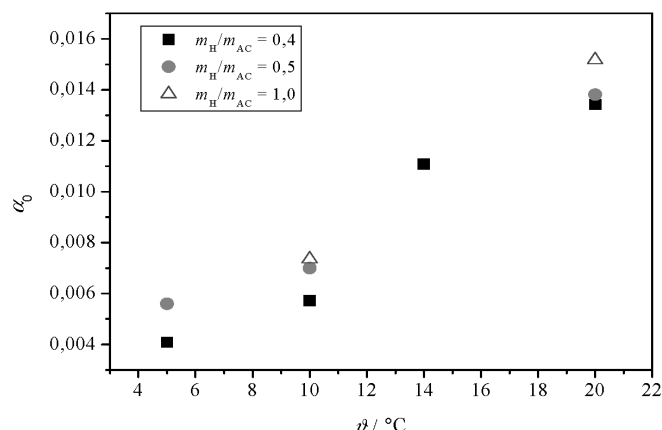
Rasprava

Procjena veličina kinetičkog modela

Na slici 4 prikazana je modelna krivulja hidratacije izračunata prema kinetičkom modelu hidratacije, jed. (23), u usporedbi s eksperimentalno dobivenom krivuljom hidratacije AC. Na slici su prikazane i kinetičke krivulje za svaki pojedinačni mehanizam procesa izračunate prema jed. (18), (19) i (21). Veličine modela su ugođeni *Levenberg-Marquardt*ovom metodom optimiranja u računalnom programu *OriginPro 7.5 SRO*, a rezultati su prikazani u tablici 2. Ugađanje mjernih veličina obavljeno je na interpoliranim eksperimentalnim kinetičkim krivuljama (slika 2 i 3) u 600 točaka radi ujednačenja broja točaka po pomaku stupnja hidratacije. Vrijednosti teorijskog stupnja hidratacije uz uporabljenu količinu vode u cementnom uzorku izračunate prema stehiometrijskom modelu (jed. (13) i (8)) iznose: $\alpha_{\text{teor}(m_H/m_{AC}=0,4)} = 0,5593$ te $\alpha_{\text{teor}(m_H/m_{AC}=0,5)} = 0,6991$. Na slici 4 vidimo odlično slaganje eksperimentalnih podataka s modelom za ukupnu brzinu hidratacije. Početno razdoblje močenja i otapanje cementa (tijekom prvih 15 min hidratacije) te razdoblje indukcije nije opisano predloženim modelom, a u primjeni se zadovoljavajuće može opisati konstantno niskom vrijednošću brzine hidratacije (reda veličine $3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$). U razdoblju do kraja perioda indukcije oslobodi se samo oko 1 % topline u odnosu na 30 h hidratacije.

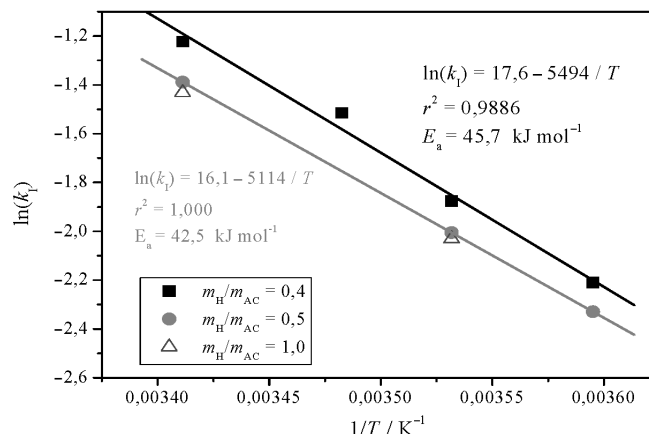
Iako je slaganje još uvijek zadovoljavajuće (koeficijenti determinacije: $r_{10^\circ\text{C}}^2 = 0,99753$, $r_{20^\circ\text{C}}^2 = 0,99432$), model uz vrijednost parametra $\alpha_{\text{teor}(m_H/m_{AC}=1)} = 1$ slabije opisuje kraj procesa hidratacije, tj. mehanizam prijenosa tvari. Model procesa prijenosa tvari precjenjuje brzinu hidratacije³ tj. usporeva presporo u odnosu na eksperimentalne podatke (nije prikazano u ovome radu). Visoki omjer m_H/m_{AC} ($m_H/m_{AC} = 1$) osigurava uvjete zasićenosti vodom (tj. otvoreni sustav). Zbog početne sedimentacije cementne paste²¹ iznad uzorka se formira *bistra* otopina, koja se usisava u cementnu pastu zbog kemijskog skupljanja, te omogućava daljnju hidrataciju. Međutim, potpuna hidratacija je ograničena prijenosom tvari kroz cementnu matricu i/ili zbog zarobljenosti aktivnih minerala u polimineralnom zrnju cementa. Nadalje zbog kemijskog skupljanja i relativno velike debljine uzorka cementne paste u kalorimetrijskoj ćeliji (oko 2 cm) dolazi do stvaranja unutarnje poroznosti koja je ispunjena vodenom parom. Naime protok usisavanja vanjske (bistre) otopine u cementnu matricu je ograničen prijenosom tvari te je pri dnu uzorka dotok dobave vode sporiji od brzine kemijskog skupljanja. Stoga je pretpostavljena granica $\alpha_{\text{teor}(m_H/m_{AC}=1)} = 1$, tj. da brzina hidratacije postiže vrijednost nula kada aktivni minerali cementa potpuno hidratiziraju, pretjerana. Model uz vrijednost $\alpha_{\text{teor}(m_H/m_{AC}=1)} = 0,85$ u jed. (19–22) pokazuje znatno bolje slaganje (tablica 2) pa je na temelju prethodnog obrazloženja za modeliranje predložena ova niža vrijednost.

Slijedi pregledna analiza ugođenih kinetičkih veličina predloženog modela. Promjena parametra α_0 s temperaturom pri $m_H/m_{AC} = 0,4$; $0,5$ i $1,0$ prikazana je na slici 5. Porastom temperature završetak indukcijskog razdoblja se zbiva pri većem stupnju hidratacije. Na slici 6 prikazana je temperaturna promjena koeficijenta brzine nukleacije i rasta (k_{NR}) pri $m_H/m_{AC} = 0,4$; $0,5$ i $1,0$. Niska prezasićenost, spora brzina



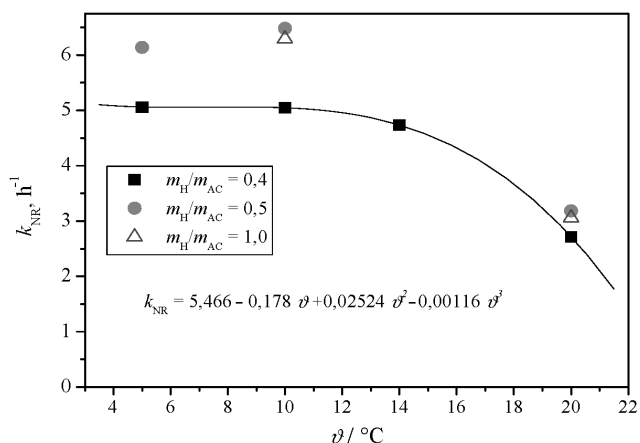
Slika 5 – Promjena parametra α_0 s temperaturom pri $m_H/m_{AC} = 0,4; 0,5$ i $1,0$

Fig. 5 – Influence of temperature and water-to-cement ratio on parameter α_0



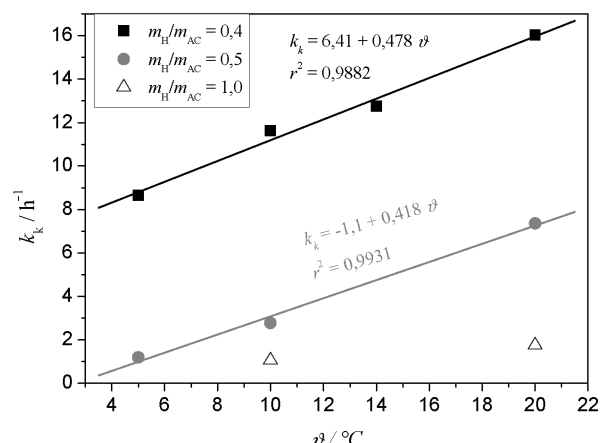
Slika 7 – Određivanje energije aktivacije bimolekulske reakcije (I) pri $m_H/m_{AC} = 0,4; 0,5$ i $1,0$

Fig. 7 – Influence of temperature and water-to-cement ratio on quantity k_f



Slika 6 – Promjena koeficijenta brzine nukleacije i rasta, k_{NR} s temperaturom pri $m_H/m_{AC} = 0,4; 0,5$ i $1,0$

Fig. 6 – Influence of temperature and water-to-cement ratio on parameter k_{NR}



Slika 8 – Temperaturna osjetljivost koeficijenta brzine prijenosa tvari, k_k pri $m_H/m_{AC} = 0,4; 0,5$ i $1,0$

Fig. 8 – Influence of temperature and water-to-cement ratio on quantity k_k

na nukleacije CAH_{10} i nastanak veće količine gela (AH_3) usporava vrijeme vezivanja i brzinu nukleacije i rasta (NR)^{18,19} U području 5 – 10 °C koeficijent brzine procesa NR je približno konstantan da bi daljnjim povišenjem temperature počeo naglo padati. Proizlazi da su vrijednosti koeficijenta procesa NR nešto manje pri hidrataciji uz $m_H/m_{AC} = 0,4$. Na slici 7 prikazano je određivanje energije aktivacije bimolekulske reakcije pri $m_H/m_{AC} = 0,4; 0,5$ i $1,0$. Analiza koeficijentata prijenosa tvari, k_k s temperaturom pri $m_H/m_{AC} = 0,4; 0,5$ i $1,0$ prikazana je na slici 8. Vidimo da je koeficijent prijenosa tvari veći za manje omjere m_H/m_{AC} . Smanjenjem omjera m_H/m_{AC} prijenos tvari raste jer limitirajući reaktant (voda) relativno brže reagira, odnosno njegov nestanak je relativno brži te se hidratacija zaustavlja relativno sve bliže teorijskom doseg, α_{teor} . Nasuprot, pri visokim omjerima m_H/m_{AC} reakcija se zaustavlja prilično daleko od teorijskog stupnja hidratacije cementa. Za veće omjere m_H/m_{AC} može se očekivati relativno bolji prijenos tvari zbog više slobodnog prostora (porastom omjera m_H/m_{AC} raste poroznost), no treba uzeti u obzir i sedimentaciju cementne paste kao i daljnji stupanj hidratacije koji čini kompaktniji sloj produkata i time manju dostupnost aktivnog minerala u polimineralnom zrnju cementa. Stoga je u

ovome radu prijenos tvari opisan relativno prema maksimalnom stupnju hidratacije, α_{teor} koji ovisi o omjeru m_H/m_{AC} , a ne kako je uobičajeno u literaturi prema potpunij hidrataciji cementa. Time je proces prijenosa tvari opisan proporcionalno stupnju hidratacije limitirajućeg reaktanta, vidi jed. (19–22). Dakle, za istu vrijednost k_k i različite omjere m_H/m_{AC} imamo srodne krivulje procesa prijenosa tvari (jed. (21) i slika 4), koje su samo međusobno pomaknute za određenu vrijednost u smjeru napredujuće hidratacije (apscise). Linearna ovisnost prijenosa tvari o temperaturi pokazala je bolje slaganje od Arrheniusove relacije. Na slici 8 vidljiva je i različita osjetljivost procesa prijenosa tvari pri različitim omjerima m_H/m_{AC} .

Zaključak

U usporedbi s PC početna oslobođena toplina pripisana moćenju i otapanju AC znatno je manja, a razdoblje indukcije izraženije. Najveće oslobađanje specifične topline pri hidrataciji AC nastupa već za oko 3 h nakon početka vezivanja AC, a iznosi $\phi = 28 - 55 \text{ J h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ AC}$, što je za oko šest puta veća vrijednost nego kod hidratacije PC.

Porastom omjera m_H/m_{AC} povećava se stupanj reakcije hidratacije pa time i hidratacijom ukupno oslobođena toplina, daleko izraženije nego za PC. Takav utjecaj omjera m_H/m_{AC} na tijek hidratacije AC objašnjava se činjenicom da je ograničavajući reaktant slobodna (nevezana) voda, koja nestaje kemijskim reakcijama hidratacije. U kasnijem razdoblju hidratacije, brzina hidratacije znatno se smanjuje zbog sporog procesa prijenosa tvari kroz cementnu maticu.

Kvazi-izotermna kinetika hidratacije nakon razdoblja indukcije uspješno je opisana predloženim kinetičkim modelom u obliku sume otpora triju izdvojenih mehanizama procesa. Porastom temperature od 5 do 20 °C proces nukleacije i rasta kristala (NR) se usporava, interakcija (I) na granici faza cementa i vode se ubrzava prema Arrheniusovom zakonu ($E_a \approx 43$ kJ/mol), a proces prijenosa tvari (k) linearno ubrzava.

ZAHVALA

Rad je izrađen financijskom potporom Ministarstva znanosti obrazovanja i športa Republike Hrvatske u sklopu projekta br. 125-1252970-2983: "Razvoj modela procesa hidratacije" i projekta br. 011-1252970-2254 "Cementni kompoziti i stabilizacija štetnih otpada". Autori se zahvaljuju mr. A. Blažini iz Istra Cement d. d., Pula, Croatia (dio grupe CALUCEM) na uzorcima cementa.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

A	– Al ₂ O ₃
AC	– aluminatni cement – calcium aluminate cement
C	– CaO
$C_{p,k}$	– efektivni specifični toplinski kapacitet kalorimetra, J kg ⁻¹ K ⁻¹ – effective specific heat capacity of calorimeter, J kg ⁻¹ K ⁻¹
E_a	– prividna energija aktivacije, kJ mol ⁻¹ – apparent activation energy, kJ mol ⁻¹
F	– Fe ₂ O ₃
g	– konstanta proporcionalnosti termosloga, μV °C ⁻¹ – thermopile sensitivity, μV °C ⁻¹
H	– H ₂ O
I	– interakcije na granici faza cementa i vode – chemical interaction mechanism at the cement-water phase boundary
k	– proces prijenosa tvari – mass transfer process
k_I	– koeficijent brzine interakcije na granici faza, h ⁻¹ – interreaction rate coefficient, h ⁻¹
k_{NR}	– koeficijent nukleacije i rasta kristala, h ⁻¹ – nucleation and growth coefficient, h ⁻¹
k_k	– koeficijent prijenosa tvari, h ⁻¹ – mass transfer coefficient, h ⁻¹
k_e	– efektivni koeficijent prijenosa tvari, h ⁻¹ – effective mass transfer coefficient, h ⁻¹
m	– masa cementa, g – cement mass, g

$(m_H/m_{AC})_{steh}$	– stehiometrijska količina vode za potpunu reakciju, g g ⁻¹ – stoichiometric water requirement for complete reaction, g g ⁻¹
$(m_H/m_{AC})_{bond}$	– količina vezane vode po gramu AC, g g ⁻¹ – chemically bound water per gram of AC, g g ⁻¹
m_H/m_{AC}	– omjer mase vode i cementa – water-to-cement mass ratio
M	– molarna masa, g mol ⁻¹ – molar mass, g mol ⁻¹
n	– množina tvari, mol – amount of substance, mol
NR	– nukleacija i rast kristala – nucleation and growth of crystals
o	– omjer stupnja reakcije hidratacije pojedinog minerala prema stupnju C ₄ AF – ratio of reaction degree of partial mineral hydration relative to C ₄ AF
PC	– portland cement
q	– specifična toplina hidratacije AC, J g ⁻¹ – specific heat of hydration AC, J g ⁻¹
r ²	– koeficijent determinacije – determination coefficient
R	– omjer stupnja reakcije hidratacije pojedinog minerala prema ukupnom stupnju hidratacije – ratio of reaction degree of partial mineral hydration relative to overall hydration degree
r	– brzina reakcije hidratacije, h ⁻¹ – rate of hydration reaction, h ⁻¹
S	– SiO ₂
s	– specifična površina, cm ² g ⁻¹ – specific area, cm ² g ⁻¹
t	– vrijeme, h – time, h
T	– temperatura, K – temperature, K
w	– maseni udjel – mass fraction

Grčki znakovi

Greek symbols

α	– doseg hidratacije – degree of hydration
α_{teor}	– doseg hidratacije pri potpunoj potrošnji dodane slobodne vode – hydration degree at complete reaction of available free water
β	– konstanta hlađenja kalorimetra, h ⁻¹ – cooling constant of calorimeter, h ⁻¹
ϕ	– specifični toplinski tok, J h ⁻¹ g ⁻¹ – specific heat flow rate, J h ⁻¹ g ⁻¹
$\Delta\varphi$	– razlika potencijala, μV – potential difference, μV
ϑ	– temperatura, °C – temperature, °C
σ	– korijen srednjeg kvadratnog odstupanja – root mean squared deviation

Literatura**References**

1. N. Ukrainczyk, V. Ukrainczyk, A neural network method for analysing concrete durability, *Mag. Concr. Res.* **60** (2008) 475–486.
2. N. Ukrainczyk, I. B. Pečur, N. Bolf, Evaluating rebar corrosion damage in rc structures exposed to marine environment using neural network, *Civ. Eng. Environ. Syst.* **24** (2007) 15–32.
3. N. Ukrainczyk, Doktorski rad: Razvoj modela procesa hidratacije cementa, Sveučilište u Zagrebu, 2009.
4. J. Bensted, Calcium Aluminate Cements, in *Structure and Performance of Cements*, 2nd ed., (ed. J. Bensted, P. Barnes), London, 2002, str. 114–138.
5. C. M. George, Industrial aluminous cements, in *Structure and Performance of Cements* (ed. P. Barnes), Applied Science, London, 1983, str. 415–470.
6. K. L. Scrivener, J. L. Cabiron and R. Letourneux, High-performance concretes from calcium aluminate cements, *Cem. Concr. Res.* **29** (1999) 1215–1223.
7. URL: <http://www.calucem.com/> (31. 5. 2010.)
8. P. F. G. Banfill, Superplasticizers for cement fondu. Part 2; Effect of temperature on the hydration reactions, *Adv. Cement Res.* **7** (1995) 151–157.
9. A. Bezjak, Kinetic analysis of cement hydration including various mechanistic concepts. I. Theoretical development, *Cem. Concr. Res.* **13** (1983) 305–318.
10. P. Dabić, R. Krstulović, D. Rušić, A new approach in mathematical modelling of cement hydration development, *Cem. Concr. Res.* **30** (2000) 1017–1021.
11. K. B. Park, T. Noguchi, J. Plawsky, Modeling of hydration reactions using neural networks to predict the average properties of cement paste, *Cem. Concr. Res.* **35** (2005) 1676–1684.
12. G. S. Wojcik, J. L. Plawsky, D. R. Fitzjarrald, The utility of a bi-molecular expression to describe the heat generation and temperatures in curing Class HP concrete, *Cem. Concr. Res.* **31** (2001) 1847–1858.
13. D. P. Bentz, influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: Simple models based on spatial considerations, *Cem. Concr. Res.* **36** (2006) 238–244.
14. H. M. Jennings, S. K. Johnson, Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound, *J. Amer. Ceram. Soc.* **69** (1986) 79–95.
15. D. P. Bentz, Three-dimensional computer simulation of portland cement hydration and microstructure development, *J. Amer. Ceram. Soc.* **80** (1997) 3–21.
16. R. Krstulović, P. Krolo, T. Ferić, Microcalorimetry in the cement hydration process, *Period. Polytech., Chem. Eng.* **33** (1982) 315–321.
17. E. Calvet, H. Prat, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Ed. H. A. Skinner, Oxford, 1963, str. 30–57.
18. S. M. Bushnell-Watson, J. H. Sharp, The effect of temperature on the setting behaviour of refractory calcium aluminate cement, *Cem. Concr. Res.* **16** (1986) 875–884.
19. D. Damidot, A. Rettel, D. Sorrentino, A. Capmas, Action of admixtures on Fondu cement: Part II Effect of lithium salts on the anomalous setting time observed for temperatures ranging from 18 to 35 °C, *Adv. Cem. Res.* **9** (1997) 127–134.
20. D. P. Bentz, M. A. Peltz, J. Winpigler, Early-age properties of cement-based materials: II influence of water-to-cement ratio, *J. Mater in Civil Eng.* **21** (2009) 512–517.
21. A. King, J. F. Raffle, Studies on the settlement of hydrating cement suspensions, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9** (1976) 1425–1443.

SUMMARY

Calcium Aluminate Cement Hydration Model

N. Ukrainczyk,^{a*} P. Dabić,^b and T. Matusinović^a

Calcium aluminate cement (AC) is a very versatile special cement used for specific applications. As the hydration of AC is highly temperature dependent, yielding structurally different hydration products that continuously alter material properties, a good knowledge of thermal properties at early stages of hydration is essential. The kinetics of AC hydration is a complex process and the use of single mechanisms models cannot describe the rate of hydration during the whole stage.

This paper examines the influence of temperature ($\vartheta = 5 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) and water-to-cement mass ratio ($m_w/m_{AC} = 0.4; 0.5$ and 1.0) on hydration of commercial iron-rich AC *ISTRA 40* (producer: Istra Cement, Pula, Croatia, which is a part of *CALUCEM* group), Figs 1–3. The flow rate of heat generation of cement pastes as a result of the hydration reactions was measured with differential micro-calorimeter. Chemically bonded water in the hydrated cement samples was determined by thermo-gravimetry.

Far less heat is liberated when cement and water come in contact for the first time, Fig. 1, than in the case for portland cement (PC). Higher water-to-cement ratio increases the heat evolved at later ages (Fig. 3) due to higher quantity of water available for hydration. A significant effect of the water-to-cement ratio on the hydration rate and hydration degree showed the importance of water as being the limiting reactant that slows down the reaction early. A simplified stoichiometric model of early age AC hydration (eq. (8)) based on reaction schemes of principal minerals, nominally CA, C₁A, and C₄AF (Table 1), was employed. Hydration kinetics after the induction period ($\vartheta < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) had been successfully described (Fig. 4 and Table 2) by a proposed model (eq. (23)) which simultaneously comprised three main mechanisms: nucleation and growth, interaction at phase boundary, and mass transfer. In the proposed kinetic model the nucleation and growth is proportional to the amount of reacted minerals (eq. (18)), the interaction at phase boundary was described by a bimolecular consumption of both reactants (eq. (19)), cement and free water, while the mass transfer mechanism was described relative to the limiting reactant (eq. (21)).

Increasing temperature from 5 to 20 °C decreases the rate of nucleation and growth (NR) (Fig. 6), increases the rate of interaction (I) according to Arrhenius law ($E_a \approx 43\text{ kJ mol}^{-1}$) (Fig. 7), and increases the rate of mass transfer (k) linearly (Fig. 8).

^a Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

^b Faculty of Chemistry and Technology,
Teslina 10/V, Split, Croatia

Received March 17, 2010

Accepted July 13, 2010