

# Metode proračuna za određivanje prividne energije aktivacije

---

Štefanec, Petra; Gabrijel, Ivan

Source / Izvornik: **7. simpozij doktorskog studija građevinarstva 2021. : zbornik radova, 2021, 203 - 210**

Conference paper / Rad u zborniku

Publication status / Verzija rada: **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

<https://doi.org/10.5592/CO/PhDSym.2021.02>

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:237:826530>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Civil Engineering,  
University of Zagreb](#)



## Metode proračuna za određivanje prividne energije aktivacije

Petra Štefanec<sup>1</sup>, izv.prof.dr.sc. Ivan Gabrijel<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zavod za materijale, petra.stefanec@grad.unizg.hr

<sup>2</sup> Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zavod za materijale, ivan.gabrijel@grad.unizg.hr

### Sažetak

U suvremenoj znanosti o betonu, energija aktivacije koristi se za procjenu propusnosti, trajnosti i čvrstoće betona. Također koristi se za učinkovito predviđanje razvoja temperature u betonu prilikom stvrdnjavanja. Energija aktivacije izračunava se iz eksperimentalnih podataka o čvrstoći ili toplini hidratacije mješavina cementne paste, morta ili betona njegovanim na različitim temperaturama. U literaturi se često navode kontradiktorne vrijednosti prividne energije aktivacije jer se primjenjuju različite procedure izračunavanja iz podataka dobivenih mjerenjem. U ovom radu cilj je bio objasniti različite metode proračuna prividne energije aktivacije na temelju podataka dobivenih ispitivanjem izotermnom kalorimetrijom na temperaturama od 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C i 60 °C. Primijenjene su tri proračunske metode: metoda linearne aproksimacije, modificirana ASTM C 1074 metoda te inkrementalna metoda. Sve tri metode pokazale su prihvatljive vrijednosti s obzirom na literaturne podatke, međutim metoda linearne aproksimacije i modificirana ASTM C 1074 metoda vrlo su varijabilne i ovisne o osobi koja provodi proračun.

*Ključne riječi: prividna energija aktivacije, izotermna kalorimetrija, metode proračuna, Arrheniusov zakon, portland cement*

## Calculation methods for determining the apparent activation energy

### Abstract

In modern concrete science, activation energy is used to assess the permeability, durability and strength of concrete. It is also used to effectively predict the development of temperature of concrete during hardening. The activation energy is calculated from the experimental data of the strength or heat of the hydration of the cement paste, mortar or concrete mixture at different temperatures. In the literature, there is often the contradictory values of apparent activation energy because different procedures for calculating the data obtained by measurement are applied. In this paper, the aim was to interpret the various methods of apparent activation energy based on data obtained by testing isothermal calorimetry at temperatures of 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C and 60 °C. Three calculation methods were applied: linear approximation method, modified ASTM C 1074 method and incremental method. All three methods have shown acceptable values with regard to the literature data, but the linear approximation method and the modified ASTM C 1074 method are very variable and dependent on the person who performing the calculation.

*Key words: apparent activation energy, isothermal calorimetry, calculation methods, Arrhenius' law, portland cement*

## 1 Uvod

Hidratacija cementa je kemijska reakcija cementa i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije, te dolazi do postupnog vezivanja i očvršćivanja. Kako se portland cement sastoji od različitih minerala, tijekom procesa hidratacije istodobno se odvija više reakcija i pri tome različiti sastojci hidratiziraju različitom brzinom [1]. Hidratacija je egzoterman proces, a važnost topline hidratacije u betonu je višestruk. Bez obzira ispituje li se hidratacija cementne paste, hidratacija cementa u mortu ili hidratacija u betonu, oslobađanje topline moguće je podijeliti u više faza. Te faze odvijaju se sljedećim redom: faza brzog oslobađanja topline, indukcijska faza, faza akceleracije, faza usporavanja, faza difuzije [2]. Proces hidratacije koji se javlja u fazi stvrdnjavanja betona ovise o brojnim čimbenicima koji u različitoj mjeri utječu na brzinu hidratacije. Metode koje se uobičajeno koriste za ocjenjivanje razvoja svojstava materijala u ranoj fazi su: metoda određivanja stupnja hidratacije i metoda zrelosti [3]. Stupanj hidratacije,  $\alpha$ , je parametar u rasponu od 0 do 1 koji opisuje stupanj proreagiranoosti cementnog sustava. Stupanj hidratacije pri starosti  $t$  ( $\alpha(t)$ ) definira se kao omjer količine hidratiziranog cementa ( $m_{hid}$ ) i početne mase cementa koja je ušla u reakciju  $m_0$  [3], odnosno  $\alpha(t) = m_{hid} / m_0$ . Stupanj hidratacije može se procijeniti direktnim ili indirektnim metodama. Jedna od najčešće korištenih indirektnih metoda procjene bazirana je na mjerenju topline hidratacije. U tom slučaju vrijedi:  $\alpha(t) = Q(t) / Q_{max}$ , gdje je  $Q(t)$  toplina oslobođena do starosti  $t$ , a  $Q_{max}$  ukupna količina topline koja se može osloboditi kada je u potpunosti izreagirao sav cement. Metoda zrelosti koristi se za izražavanje stupnja hidratacije betona [4], a najčešće u svrhu predviđanja razvoja čvrstoće. Ta metoda u obzir uzima istodobni utjecaj temperature i vremena na kinetiku hidratacije u betonu [3]. Ekvivalentna starost,  $t_{eq}$ , jednadžba (1), izravno je povezana s metodom zrelosti i odgovara vremenu tijekom kojeg se beton mora održavati na referentnoj temperaturi kako bi se dobila ista vrijednost zrelosti kao u stvarnim uvjetima stvrdnjavanja [4, 5].

$$t_{eq} = \int_0^t \frac{K(T(\tau))}{K(T_{ref})} d\tau \quad (1)$$

gdje je  $T_{ref}$  referentna temperatura, a  $t_{eq}$  je ekvivalentna dob pri  $T_{ref}$  [4].

Metoda ekvivalentne starosti temelji se na Arrheniusovom zakonu, jednadžba (2), koji se pokazao najtočnijim za opisivanje kinetičkog utjecaja temperature na mnoge kemijske i fizikalne procese [4, 6].

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

gdje je  $k$  konstanta brzine reakcije;  $A$  je faktor frekvencije (Hz);  $E$  je energija aktivacije (J/mol);  $R$  je plinska konstanta (8,314 J/mol K), a  $T$  je apsolutna temperatura (K).

U jednadžbi (2),  $E$  je parametar koji se odnosi na osjetljivost kinetike hidratacije na temperaturne promjene. Arrheniusova jednadžba opisuje homogenu kemijsku sustavu koji se odvijaju po jednoj, točno definiranoj kemijskoj reakciji. Cement je višefazni materijal, pa hidratacija cementa nije jednostavna reakcija, jer hidratacija različitih bezvodnih komponenata cementa uključuje nekoliko međusobno ovisnih kemijskih reakcija. Stoga se energija aktivacije naziva "prividnom" i označava kao  $E_a$  [6].

Vrijednost faktora frekvencije obično se ne uzima u obzir kod ispitivanja cementa ili betona, niti pri hidrataciji portland cementa, vrijednost prividne energije aktivacije stoga se može izračunati neovisno o  $A$ , izračunavanjem zrelosti. Prema Freiseleben Hansenu i Pedersenu, energija aktivacije je funkcija temperature betona samo za temperature ispod 20 °C [7].

## 2 Metode za određivanje prividne energije aktivacije

Bilo koja metoda kojom se mjeri svojstvo osjetljivo na napredak reakcija hidratacije, može se koristiti za prikupljanje kinetičkih podataka, ali najčešće su metode razvoj tlačne čvrstoće i razvoj topline [8]. Mehanička metoda za određivanje prividne energije aktivacije obično se temelji na ispitivanju tlačne čvrstoće uzoraka morta ili betona. Kada-Benamure, Wirquin i Duthoit (2000) zaključili su kako: "... mehanička čvrstoća, za razliku od topline hidratacije, ne odražava čisto kemijski mehanizam i stoga ne može u potpunosti udovoljiti Arrheniusovom zakonu." [5] Također, ta metoda je složenija od kalorimetrijskih zbog velikog broja mjerenja potrebnih za određivanje  $E_a$ .

Određivanje  $E_a$  kalorimetrijskom metodom može se provesti u izotermnim ili u adijabatskim uvjetima [5]. S obzirom na to da su kemijske reakcije termički aktivirane, poželjno je raditi u izotermnim uvjetima [7, 9].  $E_a$  za hidrataciju cementa najčešće se izračunavaju usporedbom kinetičkih podataka paralelnih uzoraka, izotermno hidratiziranih na različitim temperaturama. U ovom radu prikazat će se tri različite proračunske metode primijenjene na podatke koji su dobiveni iz ispitivanja izotermne kalorimetrije.

*Metodom linearne aproksimacije* izračunava se konstanta brzine reakcije na temelju brzine oslobađanja topline u periodu akceleracije prema jednadžbi (3):

$$k = \frac{dQ(t)}{d(t)} \cdot \frac{1}{Q_{max}} \quad (3)$$

Uz normiranu ASTM C 1074 metodu, koja opisuje postupak određivanja  $E_a$  ispitivanjem tlačne čvrstoće, postoji i takozvana *modificirana ASTM C 1074 metoda* koja se primjenjuje na rezultate kalorimetrijskih mjerenja. U ovoj metodi provodi se regresijska analiza krivulje razvoja stupnja hidratacije  $\alpha(t)$  nekim od pogodnih matematičkih modela. U ovom radu primijenjen je troparametarski eksponencijalni model (jednadžba 4):

$$\alpha(t) = \alpha_u \cdot e^{-\left(\frac{\tau}{t}\right)^\beta} \quad (4)$$

gdje je  $\alpha_u$  najveći stupanj hidratacije koji se može postići;  $\tau$  vremenski parametar;  $\beta$  parametar oblika. Konstanta brzine reakcije jednaka je  $1/\tau$ .

Prividna energija aktivacije izračunava se iz nagiba regresijskog pravca u koordinatnom sustavu  $\ln(k)-1/T$  prema jednadžbi (5):

$$E_a = -\frac{n \sum_1^n \ln(k) - \sum_1^n \frac{1}{T_n} \sum_1^n \ln(k)}{n \sum_1^n \left(\frac{1}{T_n}\right)^2 - \left(\sum_1^n \frac{1}{T_n}\right)^2} \cdot R \quad (5)$$

gdje je  $T_n$  izotermna ispitna temperatura, a  $n$  je broj temperatura pri kojima je provedeno mjerenje.

*Inkrementalna metoda* temelji se na istim principima kao i linearna metoda aproksimacije te pokazuje kako razvoj hidratacije utječe na vrijednost  $E_a$ . Kako bi se izračunala  $E_a$  za bilo koji  $\alpha$ , potrebne su inkrementalne brzine reakcije pri jednakim stupnjevima hidratacije za sve ispitne temperature.

### 3 Analiza $E_a$ iz rezultata ispitivanja izotermnom kalorimetrijom

Mjerenje topline hidratacije u izotermnim uvjetima provedeno je na cementnoj pasti vodo-cementnog omjera (v/c) 0,4. Za izradu cementne paste korišten je industrijski proizveden cement CEM I 52,5 N-SR3 CE PM-CP2 NF HRC, *Lafarge*. Cementna pasta je izrađena s vodom iz vodovoda te uz dodatak plastifikatora *Sikaplast Techno 80*, *Sika* (0,45% na masu cementa). Ispitivanja su provedena pri temperaturama: 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C i 60 °C.

Ukupna količina topline  $Q_{\max} = 471,5$  J/g izračunata je iz podataka o kemijskom i mineraloškom sastavu prema jednadžbi (6), a koji su navedeni u tablici 1.

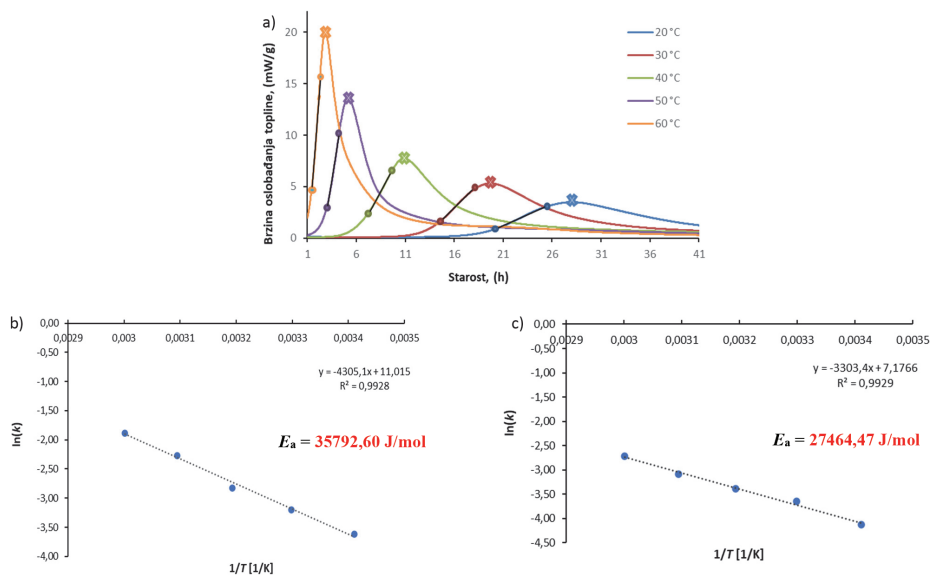
$$Q_{\max} = 500p_{C_3S} + 260p_{C_2S} + 866p_{C_3A} + 420p_{C_4AF} + 624p_{SO_3} + 1186p_{N-CaO} + 850p_{MgO} \quad (6)$$

gdje  $p_i$  predstavlja masu određenih komponenti.

Tablica 1. Kemijski sastav CEM I 52,5 N-SR3 CE PM-CP2 NF HRC [10]

Sastojak	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	MgO	SO <sub>3</sub>
Količina [%]	67	12	2	13	1,9	2,7

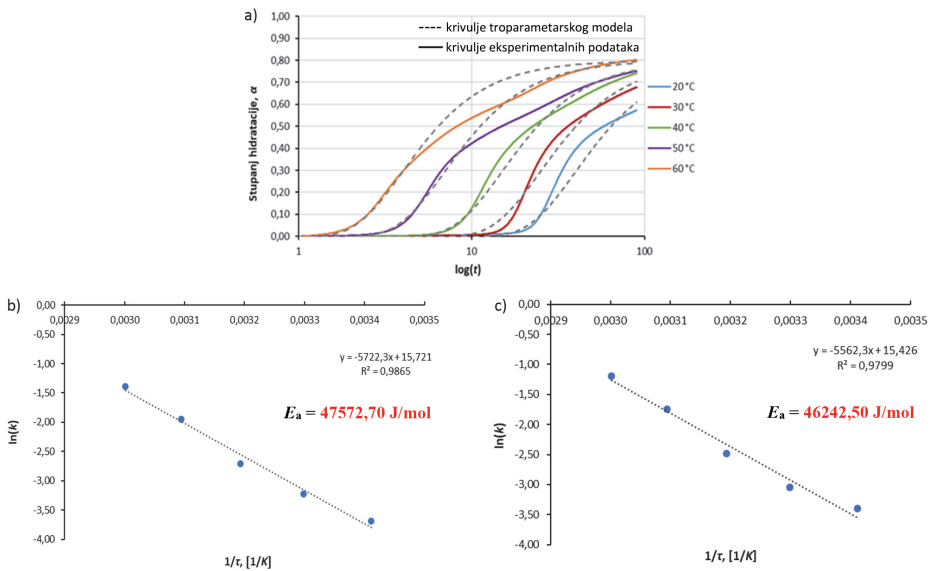
Rezultati mjerenja topline hidratacije izotermnim kalorimetrom prikazani su na slici 1(a). Sa slike 1(a) vidljivo je da se brzina oslobađanja topline povećava kako raste temperatura odvijanja reakcije. Na istom dijagramu označeno je i područje unutar kojega je procijenjeno da se brzina oslobađanja topline hidratacije linearno mijenja, a koje je relevantno za primjenu metode linearne aproksimacije. Unutar linearnog područja odredi se prosječna vrijednost brzine oslobađanja topline hidratacije ( $dQ/dt$ ) te se uz primjenu jednadžbe (3) odredi vrijednost  $k$ . Na slici 1(b) prikazan je dijagram  $\ln(k)-1/T$  za metodu linearne aproksimacije te je navedena vrijednost  $E_a$ . Na slici 1(c) prikazani su rezultati analize  $E_a$  ako se umjesto prosječne vrijednosti  $k$  u linearnom području koristi najveća vrijednost dosegnuta tijekom hidratacije.



Slika 1. Rezultati mjerenja izotermnom kalorimetrijom i grafički prikaz linearanog dijela krivulja (a); Određivanje  $E_a$  u ovisnosti o najvećoj brzini hidratacije,  $\ln(k)$ , o  $1/T$  (b); Određivanje  $E_a$  ovisno o prosječnoj brzini hidratacije,  $\ln(k)$ , o  $1/T$  (c)

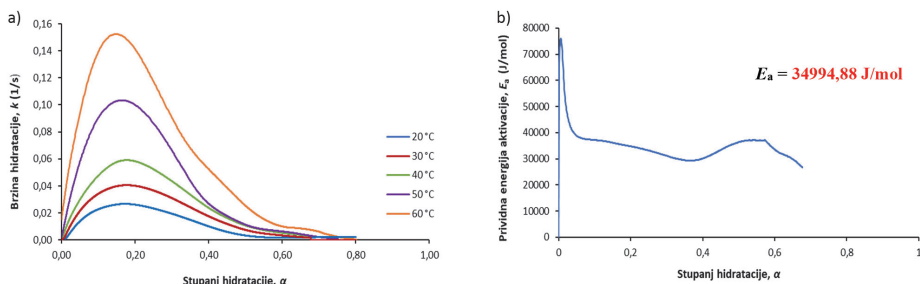
Modificiranom ASTM C 1074 metodom predviđa se razvoj hidratacije, a usporedba razvoja stupnja hidratacije dobivenog eksperimentalno i rezultata dobivenih troparametarskim eksponencijalnim modelom pomoću regresijske analize, prikazana je na slici 2(a). Na slici 2(b) prikazani su dijagrami  $\ln(k)-1/T$ , gdje je  $E_a$  određena pri

uvjetima kada je parametar  $\tau$  varijabilan, a  $\alpha$  i  $\beta$  konstante. Na slici 2(c) prikazani su rezultati određivanja  $E_a$  ako su  $\beta$  i  $\tau$  varijabilni, a  $\alpha$  konstanta.



**Slika 2.** Predviđanje razvoja hidratacije regresijskom analizom (a); Određivanje  $E_a$  ovisno o brzini hidratacije, kada je parametar  $\tau$  varijabilan, a  $\alpha$  i  $\beta$  konstante (b); Određivanje  $E_a$  u ovisnosti o brzini hidratacije, kada su  $\beta$  i  $\tau$  varijabilni, a  $\alpha$  konstanta (c)

Na slici 3(a) prikazana je ovisnost brzine reakcije o stupnju hidratacije koji se primjenjuju kao ulazni podaci za inkrementalnu metodu te se za svaki stupanj hidratacije određuje  $E_a$ . Rezultat proračuna prikazan je na slici 3(b) na kojoj je navedena i prosječna vrijednost  $E_a$ .



Slika 3. Ovisnost brzine hidratacije i stupnja hidratacije (a); Ovisnost prividne energije aktivacije o stupnju hidratacije (b)

## 4 Zaključak

Provedena je izotermna kalorimetrijska analiza na uzorcima cementne paste u temperaturnom intervalu od 20 °C do 60 °C. U ovom radu primjenjene su tri različite metode za proračun prividne energije aktivacije. U metodi linearne aproksimacije za određivanje maksimalne brzine hidratacije koriste se podaci iz faze akceleracije. Također, mogući nedostatak ove metode nastaje zbog vrlo subjektivnog odabira podataka za proračun prividne energije aktivacije. Modificirana ASTM C 1074 metoda također se temelji na subjektivnom odabiru podataka i time može varirati konačna vrijednost proračuna. Međutim, pomoću te metode može se vrlo dobro i praktično preko troparametarskog eksponencijalnog modela izračunati prividna energije aktivacije. Inkrementalna metoda sama po sebi jest najkompliciranija za izvedbu, ali je nesubjektivna pri odabiru podataka i pri pravilnom slijedu u proračunu može se reći kako daje najtočnije rezultate i uvid u prividnu energiju aktivacije određenog sustava. S obzirom na sve pozitivne i negativne strane ovih modela, cilj daljnjih istraživanja je na temelju znanja i iskustava pokušati na alternativni način odrediti podatke potrebne za određivanje prividne energije aktivacije, a pri tome određivanju koristiti se novim proračunskim modelom.

## Literatura

- [1] Bjegović, D., Štirmer, N., Teorija i tehnologija betona, Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, 2015., p. 73.
- [2] Bijelić, N., Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskozno u kruto stanje elastičnim valovima, Zagreb; Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, 2009.
- [3] Morabito, P., "APPARENT ACTIVATION ENERGY An example of determination from adiabatic hydration tests," Lulea University of Technology, Lulea, 2001.



- [4] Wirquin, E., Broda, M. and Duthoit, B., "Determination of the apparent activation energy of one concrete by calorimetric and mechanical means - Influence of a superplasticizer," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 8, pp. 1207-1213, 2002.
- [5] Kada-Benameur, H., Wirquin, E. and Duthoit, B., "Kada-Benameur, H., Wirquin, E. and Duthoit, B. (2000) Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry," *Cement and Concrete Research.*, vol. 30, pp. 301-305, 2000.
- [6] D'aloia, L. and Chanvillard, G., "Determining the "apparent" activation energy of concrete E a-numerical simulations of the heat of hydration of cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp. 1277-1289, 2002.
- [7] Poole, J. L., Riding, K. A., Folliard, K. J., Juenger, M. C. G. and Schindler, A. K., "Methods for calculating activation energy for portland cement," *ACI Materials Journal*, vol. 104, no. 1, pp. 303-311, 2007.
- [8] Thomas, J. J., "The instantaneous apparent activation energy of cement hydration measured using a novel calorimetry-based method," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 10, pp. 3291-3296, 2012.
- [9] Broda, M., Wirquin, E. and Duthoit, B., "Conception of an isothermal calorimeter for concrete - Determination of the apparent activation energy," *Materials and Structures*, vol. 35, no. 251, pp. 389-394, 2002.
- [10] Gabrijel, I., Skazlić, M., Estimating rate of hydration in ultrasonic tests from temperature measurements, *Proceedings of the International Conference on Sustainable Materials, Systems and Structures (SMSS2019): Novel Methods for Characterization of Materials and Structures Paris: RILEM Publications S.A.R.L.*, pp. 264-271, 2019.