

**VURDERING AF PORESTRUKTUR I HÆRDNET CEMENTPASTA MED
LAVTEMPERATUR KALORIMETRI**

KURT KIELSGAARD HANSEN
Laboratoriet for Bygningsmateriale, DTH

JENS VILLADSEN
Aalborg Portland

DIRCH BAGER
Aalborg Portland

Oktobre 1989

Kurt Kielsgaard Hansen
Jens Villadsen
Dirch Bager

Vurdering af porestruktur i hærdnet
cementpasta med lavtemperatur kalorimetri

Laboratoriet for Bygningsmateriale
Danmarks Tekniske Højskole
Teknisk Rapport 205/89
Oktober 1989

Stikord

Porestruktur, hærdnet cementpasta,
lavtemperatur kalorimetri, temperatur

Resumé

Rapporten beskriver lavtemperatur kalorimetri til vurdering af porestruktur i hærdnet cementpasta. Der vises målte isdannelseskurver for vandmættede, aldrig udtørrede cementpastaprøver som er fremstillet af hvid Portland cement med og uden mikrosilica ved hædetemperaturer 20°C, 45°C og 70°C og fastholdt hydratiseringsgrad. Isdannelseskurvvens brug til vurdering af cementpastas porestruktur diskutes.

Forord

Ved Laboratoriet for Bygningsmaterialer (LBM), Danmarks Tekniske Højskole, har der i mange år foregået en intensiv forskning på forståelsen af sammenhængen mellem adsorberet vands egenskaber, porestrukturen af hærdnet cementpasta og isdannelse.

Denne forskning er bl.a. udført ved hjælp af laboratoriets lavtemperatur CALVET mikrokalorimeter. Der er opnået en række resultater, som løbende er publiceret. Dette er den første nyere, kortfattede beskrivelse på dansk af udstyret og dets muligheder for vurdering af porestruktur i hærdnet cementpasta.

Udstyret blev oprindeligt indkøbt i 1975 af Erik Sellevold. I 1987-88 blev udstyret renoveret. Deter nu forsynet med temperaturstyring og dataopsamling via PC. Der er imidlertid ikke ændret på Sellevolds oprindelige idé med udstyret.

Efter renoveringen har udstyret været brugt i samarbejdsprojekter med Norges Byggeforskningsinstitut ved Erik Sellevold (nu professor ved Norges Tekniske Højskole) og med Aalborg Portland ved Dirch Bager (tidligere LBM). Senest har udstyret været anvendt ved Jens Villadsens eksamensprojekt "Hærdetemperaturens indflydelse på hærdnet cementpastas porestruktur" /1/, hvorfra kurverne i denne rapport er hentet. Jens Villadsen er nu erhvervsforsker ved Aalborg Portland.

Arbejdet indgår i FTU-projektet "Fugt i byggematerialer" (J.nr. 5.17.3.6.13), som udføres ved Laboratoriet for Bygningsmaterialer i perioden 1987-89.

Anders Nielsen
Projektleader

INDHOLDSFORTEGNELSE

	Side
Sammenfatning	1
Indledning	2
Isdannelse i porøse materialer	2
Lavtemperatur kalorimeter	2
Ismængdeberegninger	4
Prøvepræparation	6
Eksperimentelle resultater	6
Diskussion	11
Konklusion	13
Andre undersøgelser i eksamensprojektet	13
Litteratur	15

Sammenfatning

I hærdnet cementpasta, der er et mikroporøst materiale med porer af mange forskellige størrelser, fryser porevandet ikke ved én temperatur, men derimod successivt over et større temperaturområde, når frysning sker under kontinuerlig afkøling. Med kendskab til sammenhængen mellem frysepunktssænkning og porestørrelse er det således muligt at vurdere porefordelingen i hærdnet cementpasta.

Til forsøg med frysning under kontinuerlig afkøling bruges et CALVET lavtemperatur mikrokalorimeter, hvor den ved isdannelsen afgivne varmemængde bestemmes som en varmestrøm. Normalt udføres forsøgene i temperaturintervallet +10°C til -60°C med en afkølingshastighed på 3.3°C/h og en opvarmningshastighed på 4.1°C/h. Dataopsamlingen sker med samme PC, som anvendes til temperaturstyringen. I programmet bliver den målte varmestrøm omregnet til en tilsvarende varmekapacitet, hvori der indgår bidrag fra vand-is fasetransformationen, varmekapaciteten af tør cementpasta, ufrosset vand og evt. is, samt nogle negligible bidrag fra vanddamp og luft i systemet. I denne forbindelse er det varmeafgivelsen/-optagelsen fra vand-is/is-vand fasetransformationerne, der har interesse. Disse varmemængder kan bestemmes på to måder, der kaldes henholdsvis total- og incrementmetoden. For hvert forsøg beregnes den samlede dannede ismængde nedtil -60°C således fire gange; to gange ved frysningen og to gange ved smeltringen.

Der vises aktuelle måleresultater for hærdnet cementpasta. I et afsluttet eksamenprojekt ved LBM er hærdetemperaturens indvirkning på porestrukturen i hærdnet cementpasta undersøgt på pastaprøver af hvid cement alene og på pastaprøver af hvid cement iblandet 8% mikrosilica. Hydratiseringsgraden har ligget omkring 0.73 ved de tre anvendte temperaturniveauer 20°C, 45°C og 70°C med tilsvarende hærdetider på 28 døgn, 10 døgn og 4 døgn. Vand/pulverforholdet er i alle tilfælde 0.4. Pastaprøverne er kørt i mikrokalorimeteret umiddelbart efter hærdetidens afslutning. De målte isdannelseskurver vises og bruges til vurdering af porestruktur. Resultaterne viser, at højere hærdetemperatur giver øget primærisdannelse. Mikrosilicaindblanding gør effekten fra både hærdetemperatur og udtørring/genmætning mindre.

Indledning

Det er velkendt, at porestrukturen i hærdnet cementpasta primært afhænger af vand/cementtallet og hydratiseringsgraden. Det er ligeledes velkendt, at den første udtørring af hærdnet cementpasta medfører irreversible forandringer i strukturen, der tydeligst observeres som stort irreversibelt svind og krybning. Irreversibiliteten ses endvidere af, at desorptionsisothermen for den første udtørring er forskellig fra de efterfølgende udtørringer.

Det har således været naturligt at foretage undersøgelser af isdannelse i cementpastaer med forskellige vand/cementtal, hvor de varierende parametre har været henholdsvis hydratiseringsgrad og fugthistorie. Disse undersøgelser er foretaget i to licentiatprojekter af henholdsvis Carl le Sage de Fontenay /2/ og Dirch Bager /3/. Der er desuden løbende blevet publiceret resultater med andre varierende parametre /5 - 10/. Undersøgelserne er primært udført ved brug af laboratoriets lavtemperatur CALVET mikrokalorimeter.

I et afsluttet eksamensprojekt ved LBM /1/ er resultaterne fra ovennævnte projekter suppleret med undersøgelser af hærdetemperaturens indvirkning på strukturen af hærdnet cementpasta. Temperaturens indvirkning er undersøgt på pastaprøver af hvid cement alene og på pastaprøver af hvid cement iblandet 8% mikrosilica. Nogle af resultaterne fra disse undersøgelser er medtaget i denne rapport for at vise aktuelle målinger på hærdnet cementpasta.

Isdannelse i porøse materialer

Defay m.fl. /4/ angiver en sammenhæng mellem meniskradius (poreradius) i det adsorberede vand og frysepunktssænkningen. Mindre meniskadius medfører øget frysepunktssænkning. Figur 1 viser sammenhængen mellem porestørrelse, frysepunktssænkning og det relative damptryk ved hvilket en pore af given størrelse netop kapillært fyldes. Årsagen til, at der er angivet to kurver for sammenhængen mellem meniskadius og frysepunktssænkningen i figur 1 er, at det adsorberede vands spændingstilstand, og dermed dets frysepunktssænkning, enten kan være bestemt af is-vand eller af vand-luft faseovergangen.

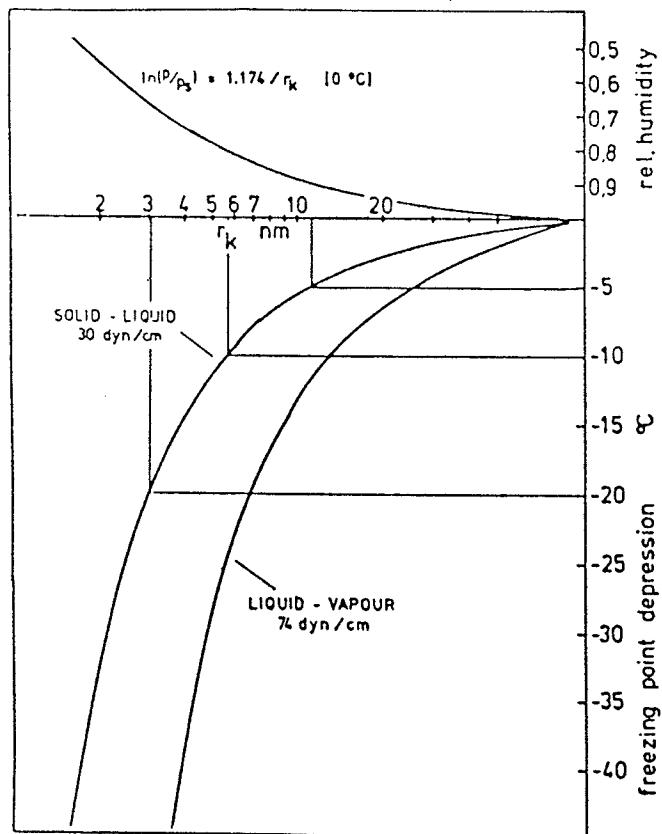
Det er væsentligt at bemærke, at en bestemmelse af meniskadier (porestørrelser) ved hjælp af figur 1 i bedste fald kan give størrelsесordenen af porerne. Udoer tvivlen om, hvilken faseovergang der bestemmer vandets spændingstilstand og dermed frysepunktssænkningen, er den angivne sammenhæng mellem meniskadius og frysepunktssænkningen baseret på simpel kapillærteori. Problemet er, at kapillærteorien i princip kun bør anvendes, når poreradius er stor i forhold til størrelsen af de enkelte vandmolekyler.

I hærdnet cementpasta, der er et mikroporøst materiale med porer af mange forskellige størrelser, betyder den nævnte sammenhæng mellem frysepunktssænkning og porestørrelse, at porevandet i hærdnet cementpasta ikke fryser ved én temperatur, men derimod successivt over et større temperaturområde, når frysning sker under kontinuerlig afkøling.

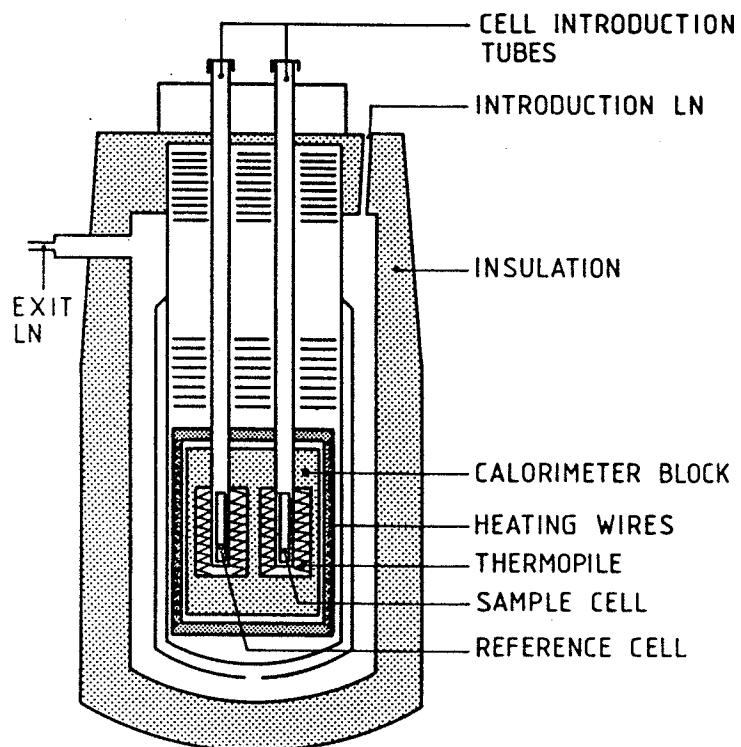
Ved anvendelse af lavtemperatur kalorimetri vil det derfor være muligt at estimere porefordelingen i hærdnet cementpasta, ligesom man vil kunne opnå en større forståelse for isdannelsesmekanismen. Der er i /10/ foretaget en sammenligning af kumulative kurver for porestørrelsесfordeling for en ASTM standard mørtel beregnet ud fra måleresultater fra henholdsvis lavtemperatur kalorimetri og kviksølvporøsimetri (MIP). Brug af lavtemperatur kalorimetri har den meget store fordel frem for andre målemetoder, at der kan foretages målinger på vandmættede og aldrig tidligere udtørrede prøver.

Lavtemperatur kalorimeter

Til bestemmelse af den ved isdannelsen afgivne varmemængde anvendes et lavtemperatur CALVET mikrokalorimeter af fabrikatet SETARAM, hvor den afgivne varmemængde bestemmes som en varmestrøm. Figur 2 viser opbygningen af kalorimeteret, der indeholder to tyndvæggede beholdere til prøvecelle og referencecelle. Disse beholdere er symmetrisk beliggende i aluminiumkalorimeterblokken. Forbindelsen mellem beholdene og kalorimeterblokken er termobatterier, der hver består af 516 serie forbundne termoelementer. Disse er fordelt over beholderens overflade, således at prøvens form og placering normalt ikke er kritisk for nøjagtigheden af målinger. Normalt foretages målingerne som en differensmåling, d.v.s. for-



Figur 1 Sammenhaengen mellem porestørrelse, frysepunktssænkning og relativt damptryk (r_k er meniskeradius). Kelvins ligning er vist øverst. Fra ref. /10/.



Figur 2 Lavtemperatur CALVET mikrokalorimeter. Fra ref. /2/

skellen mellem de elektromotoriske kræfter mellem de to celler, prøvecellen og den tomme referencecelle. (For optimal udnyttelse af kalorimeteret skal der placeres et inert materiale med samme varmekapacitet, som det der undersøges, i referencecellen. Med den nøjagtighed, der er ønskelig for disse målinger, er dette ikke nødvendigt). Den målte elektromotoriske kraft bliver dermed proportional med varmestrømmen fra prøven.

Kalorimeteret afkøles med flydende nitrogen (LN_2) og afkølings- og opvarmningshastigheden styres via en PC med en temperaturregulator, der er i forbindelse med varmetrædene omkring kalorimeterblokken. For at sikre konstante forhold omkring prøvecellerne gennemstrømmes kalorimeteret af tør nitrogengas med meget lille overtryk og meget lille gennemstrømningshastighed. For at hindre, at temperatursvingninger i omgivelserne gennem varmeledning via indføringsrørene kan påvirke målingerne, holdes toppen af kalorimeteret konstant på $+30^\circ\text{C}$. Figur 3 viser forsøgsopstillingen.

Ved forsøg /2,5/ er det fundet, at der ikke forekommer nogen isdannelse ved temperaturer under -55°C . Standardforsøg er derfor udført i temperaturintervallet $+10^\circ\text{C}$ til -60°C . Forsøgene er udført som scanningforsøg med en afkølingshastighed på $3.3^\circ\text{C}/\text{h}$ og opvarmningshastighed på $4.1^\circ\text{C}/\text{h}$. Valget af afkølings- og opvarmningshastighed skyldes, dels at $3.3^\circ\text{C}/\text{h}$ er en af de højest målte afkølingshastigheder af beton i naturen, dels at det gav en formuelt døgnrytme, idet et fuldt forsøg tager knap to døgn.

En fuldstændig beskrivelse af kalorimeteret, dets opbygning, virkemåde og kalibrering er givet i /2/ og /5/.

Ismængdeberegninger

Dataopsamlingen sker med samme PC, som bruges til temperaturtyringen. I programmet bliver den målte varmestrøm omregnet til en tilsvareladende varmekapacitet $c_{p,\text{nominal}}$ efter formlen

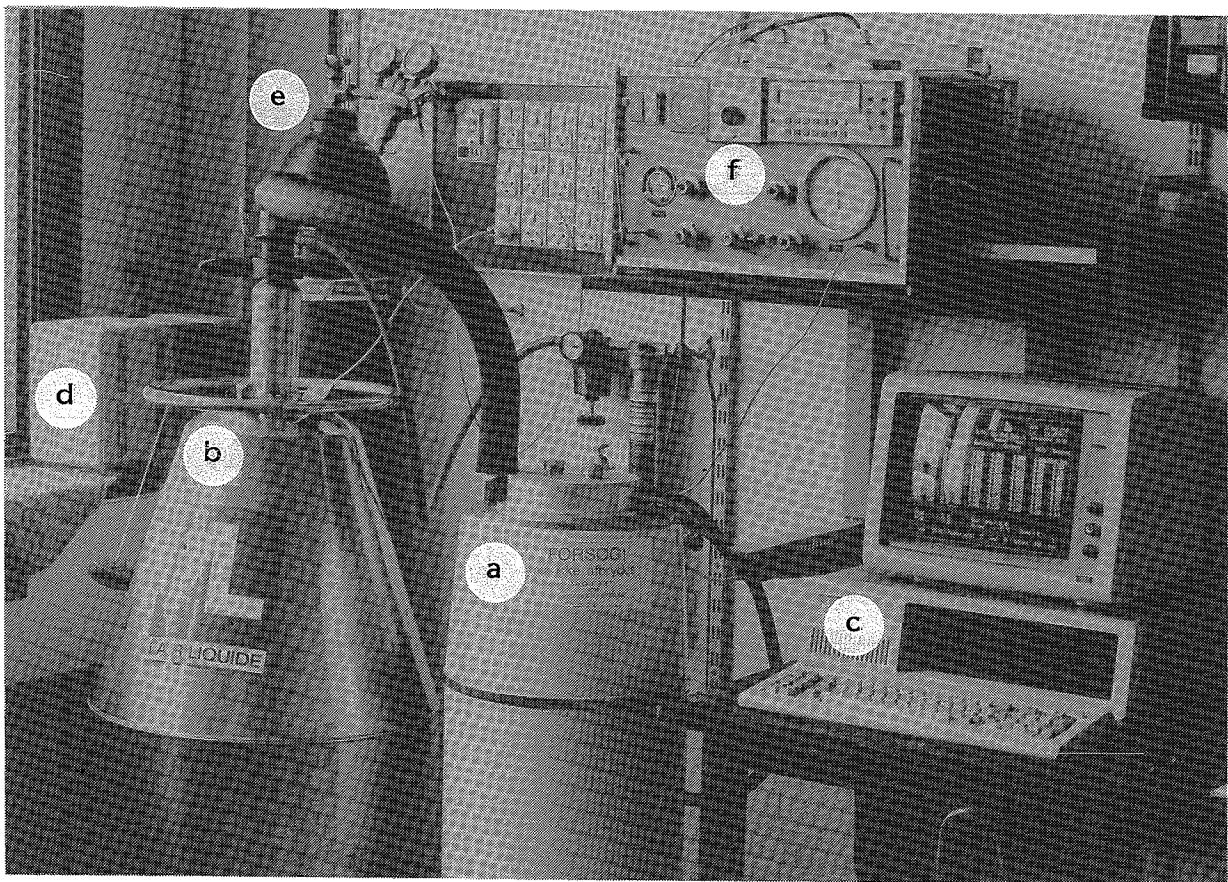
$$c_{p,\text{nominal}} = \frac{q}{S \cdot T \cdot w_{\text{ssd}}}$$

hvor q er signalet fra termobatterierne i kalorimeteret (μV)
 S er kalorimeterets følsomhed ($\mu\text{V}/(\text{cal}/\text{s})$)
 T er afkølings-/opvarmningshastighed ($^\circ\text{C}/\text{s}$)
 w_{ssd} er prøvens vandmættede overfladetørre vægt (g)

Data opsamles og behandles løbende og lagres enten ved hver centigrad eller i perioder med stor aktivitet med ca. 10/min. Der lagres tidspunkt, løbende tid, bloktemperatur, målt differensspændingssignal fra termobatterierne, prøvens varmeudvikling per tid, tilsvareladende og sand varmekapacitet, totalt integreret varmeeffekt og afkølings-/opvarmningshastighed.

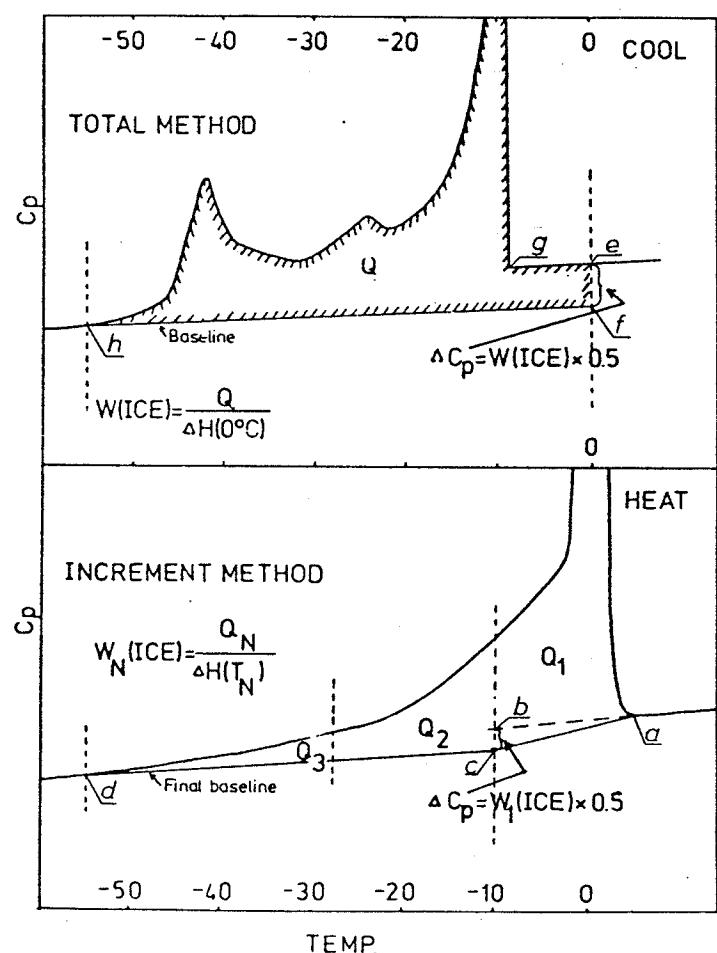
Den målte tilsvareladende varmekapacitet indeholder bidrag fra: vand-is fasetransformationen, varmekapaciteten af tør cementpasta, ufrosset vand og evt. is samt nogle negligible bidrag fra vanddamp og luft i systemet. I denne forbindelse er det varmeafgivelsen/-optagelsen fra vand-is/is-vand fasetransformationerne, der har interesse. Disse varmemængder kan bestemmes på to måder, der kaldes henholdsvis total- og increment metoden. Princippet i disse metoder er vist på figur 4, hvor de markerede arealer angiver varmeafgivelsen/-optagelsen ved frysning/smeltning. Figur 4 viser endvidere hysteresen mellem isdannelsen under afkøling og smeltingen under opvarmning.

Ved totalmetoden udnyttes det faktum, at entalpi er en tilstandsfunktion, hvilket betyder, at en entalpiændring er uafhængig af den måde på hvilken entalpiændringen sker. Det er således ligegyldigt om isdannelsen sker koncentreret ved 0°C , med den dertil hørende sænkning af varmekapaciteten af hele prøven, eller om den sker kontinuert over hele temperaturområdet. Den dannede ismængde kan derfor beregnes som varmemængden svarende til det skraverede areal i figur 4 divideret med frysevarmen ved 0°C .



Figur 3 Forsøgsopstillingen (fra ref. /1/). Væsentlige komponenter er:

- | | |
|----------------------|--------------------|
| a) Mikrokalorimeter | d) Netstabilisator |
| b) Flydende nitrogen | e) Nitrogengas |
| c) PC | f) Kontrolpanel |



Figur 4

Typiske varmekapacitetskurver for afkøling og opvarmning af cementpastaprøve ved standard-scanningsforsøg. Fra ref. /2/.

Ved incrementmetoden beregnes den afgivne varmemængde i successive temperaturintervaller startende ved maximumtemperaturen (normalt 4 intervaller). Ismængden i de enkelte temperaturintervaller beregnes som varmemængden svarende til de markerede arealer divideret med frysevarmen ved de vægtede middeltemperaturer i de enkelte intervaller. I /3/ er frysevarmen givet ved

$$\Delta H_f(t) = 79.73 + 0.53 \cdot t \quad \text{cal/g}$$

Temperaturen er angivet i centigrader. Beregningen af denne frysevarme er dog baseret på flere antagelser, jvf. /6/ og /7/. For delvist udtørrede prøver i ligevægt med relative vanddammptryk lavere end 1 sker der en reduktion af frysevarmen.

For hvert forsøg beregnes den samlede dannede ismængde ned til en temperatur på -55°C således fire gange; to gange under frysningen og to gange under smeltingen. Der er udarbejdet et PC-program "IS1988" i Lotus Symphony til ismængdeberegningen, der tager udgangspunkt i ovennævnte metoder. PC-programmet er nærmere beskrevet i /11/.

Prøvepræparation

Alle cementpastaprøver, der har været anvendt ved eksamensprojektets undersøgelser, er fremstillet af hvid dansk Portland cement eller af hvid dansk Portland cement iblandet 8% mikrosilica. Blandingen blev foretaget i en WHIP-MIX blandemaskine med vacuumpumpe. Prøverne blev udstøbt i cylindriske teflonrør med en indvendig diameter på 14.6 mm. Indtil afformningstidspunktet, der var afhængigt af temperaturniveaueret, blev rørene langsomt roteret omkring en akse parallel med deres egen akse for at undgå vandseparation. De afformede prøver blev derefter placeret i mættet kalkvand. Længden af de anvendte prøver er mellem 50 og 70 mm. Udstøbningsteknikken er i øvrigt nærmere beskrevet i /12/. I det følgende angives måleværdierne for hvert prøvesæt som middelværdier af to prøver.

I de aktuelle undersøgelser af hærdetemperaturens indvirkning på porestrukturen i hærdnet cementpasta har man forsøgt at holde hydratiseringsgraden konstant ved de tre anvendte temperaturniveauer 20°C, 45°C og 70°C ved hjælp af termostatregulerede vandbade. De anvendte hærdetider for de tre temperaturniveauer er beregnet ved hjælp af P. Freisleben Hansens temperaturfunktion /13/ til 28 døgns, 10 døgns og 4 døgns alder. Der benyttes samme hærdetider til pastaprøver med og uden mikrosilica. Hydratiseringsgraderne bestemmes ved opvarmning til 1000°C. Vand/pulverforholdet er i alle tilfælde 0.4. Pastaprøverne er undersøgt i mikrokalorimeteret umiddelbart efter hærdetidens afslutning.

Eksperimentelle Resultater

De ved opvarmning til 1000°C bestemte hydratiseringsgrader α har ligget omkring 73% idet man har antaget, at der medgår 0.23 g vand til fuldstændig hydratisering af 1 g cement. ($\alpha = w_n/0.23$, hvor w_n er den kemisk bundne vandmængde). Desuden er de fundne glødetab for cementen korrigert for det vand, der er knyttet til gipsen i cementen.

Densiteten for prøverne i vandmættet, overfladetør tilstand, ρ_{ssd} , har varieret imellem 1.976 og 2.020 g/cm³ med de højeste værdier ved de laveste hærdetemperaturer. De her omtalte karakteristika for prøverne er vist i tabel 1.

	ρ_{ssd}	ϵ	w_n	α
SÆT	g/cm ³	%	g/g _{cem}	%
400/20	2.020	40.0	0.174	75.6
400/45	2.006	40.1	0.170	73.9
400/70	1.980	40.1	0.164	71.3
408/20	2.004	41.7	0.168	73.0
408/45	1.983	43.1	0.153	66.5
408/70	1.976	41.1	0.164	71.3

Tabel 1. Karakteristika for prøverne. ρ_{ssd} er densiteten i mættet, overfladetør tilstand, ϵ er porøsiteten, w_n er den kemisk bundne vandmængde målt ved brænding korrigert for det vand, der er knyttet til gipsen, og α er hydratiseringsgraden.

På figur 5a og 6a ses, hvordan den tilsyneladende varmekapacitet ($c_{p,nominal}$), "isdannelseskurven", varierer med temperaturen for vandmættede, aldrig tidligere udtrørrede (jomfruelige) cementpastaprøver. Toppene på kurverne repræsenterer områder med øget isdannelse. Figur 5b og 6b viser de tilsvarende opvarmningskurver.

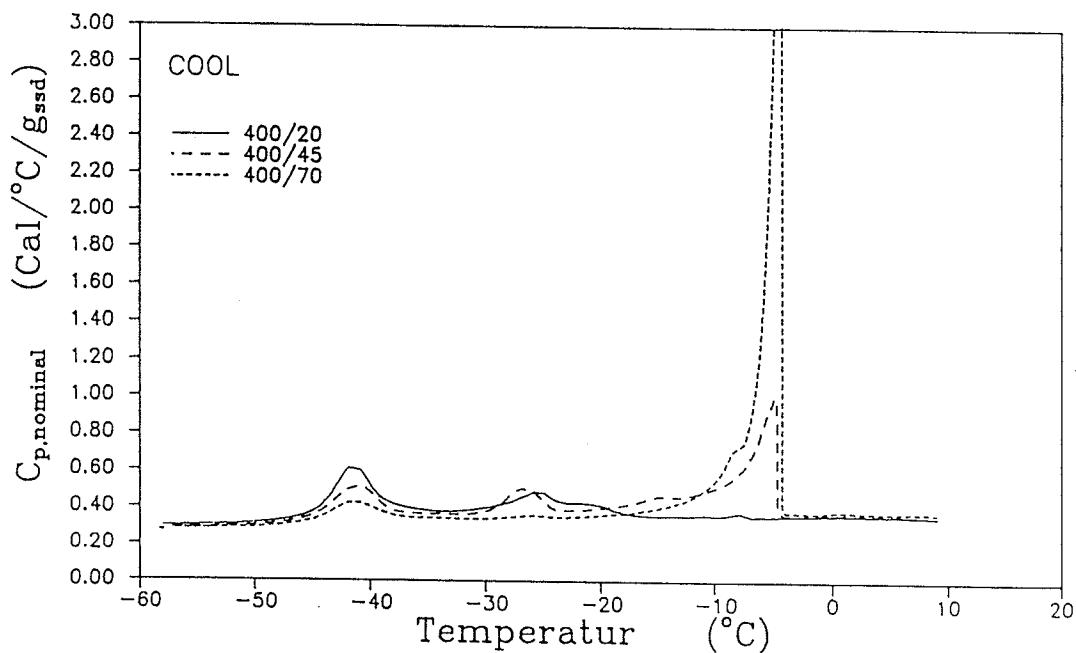
Figur 5a viser isdannelseskurver for en cementpasta med $v/c = 0.4$ med hærdetemperaturer på 20°C, 45°C og 70°C. Figur 6a viser isdannelseskurver for cementpasta med 8% mikrosilica med vand/pulverforhold = 0.4 ligeledes for hærdetemperaturer på 20°C, 45°C og 70°C.

I figur 7 og 8 er vist isdannelseskurver for de to ovennævnte tilfælde ved hærdetemperaturen 20°C henholdsvis 70°C, dvs. pastaprøver med 8% mikrosilica og uden mikrosilica for vand/pulverforhold = 0.4. Dette for at vise indflydelsen af mikrosilicatilsætningen ved de to temperaturer.

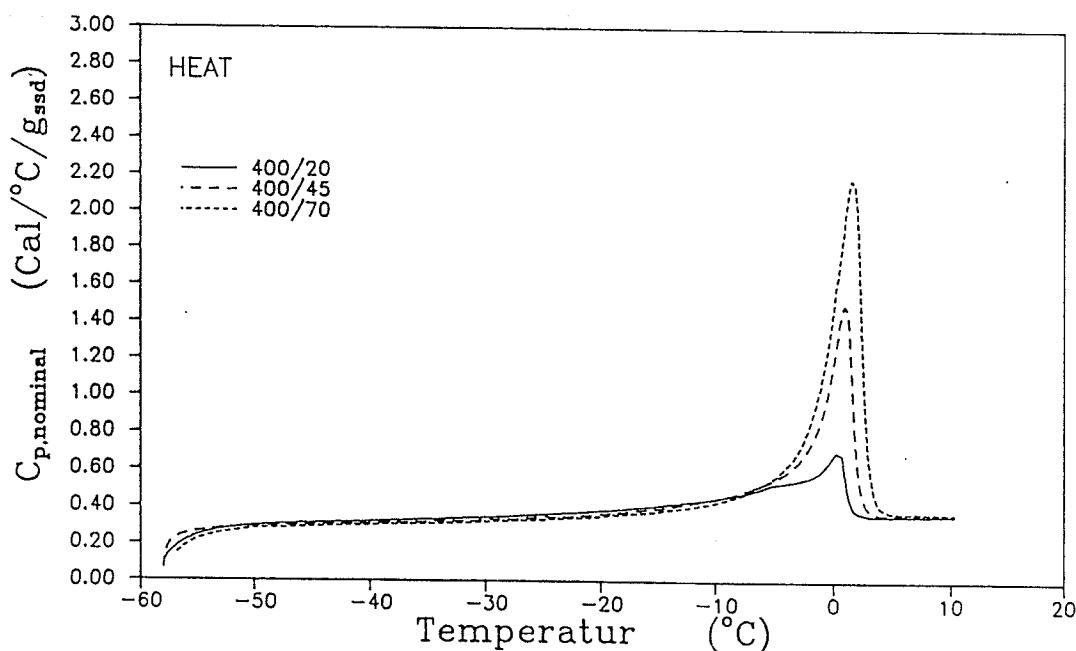
De ved kalorimeterkørslerne dannede ismængder (w_f) og de ikke-frosne vandmængder (w_{nf}) ved temperaturerne -10°C, -20°C, -35°C og -55°C ved afkøling er beregnet i tabel 2. Desuden angiver tabellen ismængder og ikke-frosne vandmængder ved -10°C ved opvarmning, foruden totalt fordampeligt vand w_{es} . Den endelige udtrørring efter kalorimeterkørsel af alle prøverne blev foretaget under vacuum ved 92.5°C i ligevægt med en mættet lithiumchlorid opløsning ved 20°C. Dette svarer til ovntørring ved 105°C, men er mere reproducerbart og karbonatisering undgås.

SÆT	ISDANNELSE						IKKE-FROSSET VAND						TOTALT FORDAM PELIGT VAND w_{es}	
	$w_f(-55)$		$w_f(-35)$	$w_f(-20)$	$w_f(-10)$	$W_f(-10)$	COOL		HEAT		COOL			
	COOL		HEAT		COOL	COOL	COOL	HEAT	$w_{nf}(-55)$	$w_{nf}(-35)$	$w_{nf}(-20)$	$w_{nf}(-10)$		
	total	incr.	total	incr.										
400/20	65	75	97	93	37	5	0	39	172	210	242	246	208	247
400/45	99	103	116	108	77	51	30	75	147	173	199	220	175	250
400/70	139	136	177	170	119	108	94	121	118	135	146	160	133	254
408/20	71	65	97	93	12	0	0	28	198	251	263	263	235	263
408/45	116	108	150	142	29	0	0	62	170	249	278	278	216	278
408/70	150	141	156	146	91	44	7	96	122	172	219	256	167	263

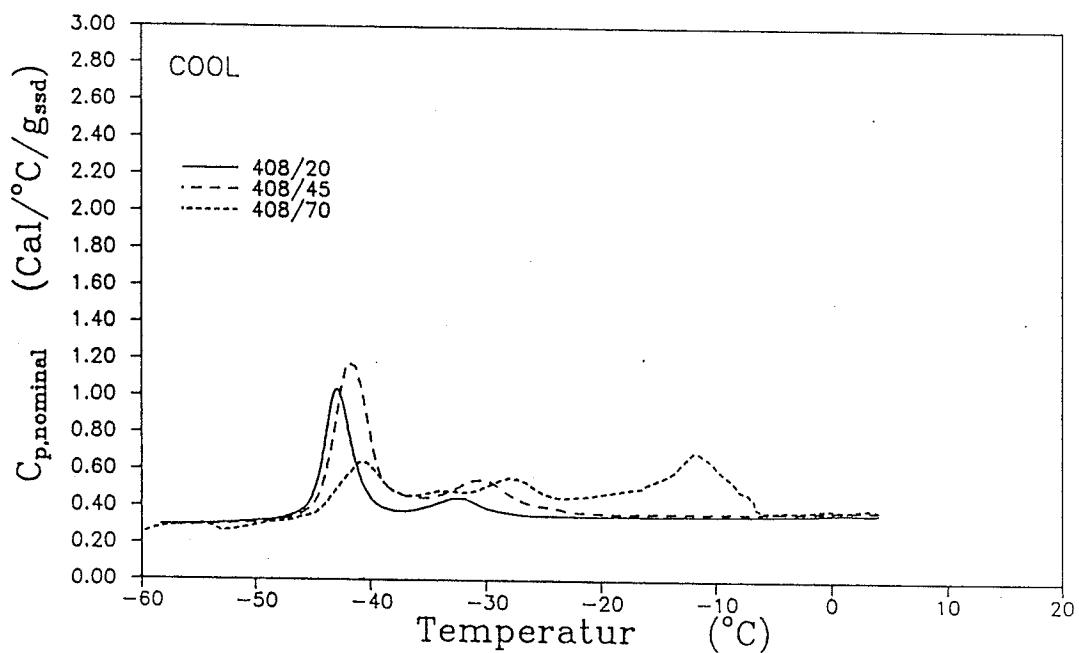
Tabel 2. De ved kalorimeterkørslerne dannede ismængder (w_f) og de ikke-frosne vandmængder (w_{nf}) ved temperaturerne -10°C, -20°C, -35°C og -55°C ved afkøling (COOL). Desuden er angivet ismængder og ikke-frosne vandmængder ved -10°C ved opvarmning (HEAT) foruden totalt fordampeligt vand w_{es} . Alle vand- og ismængder er i mg/g_{tør}.



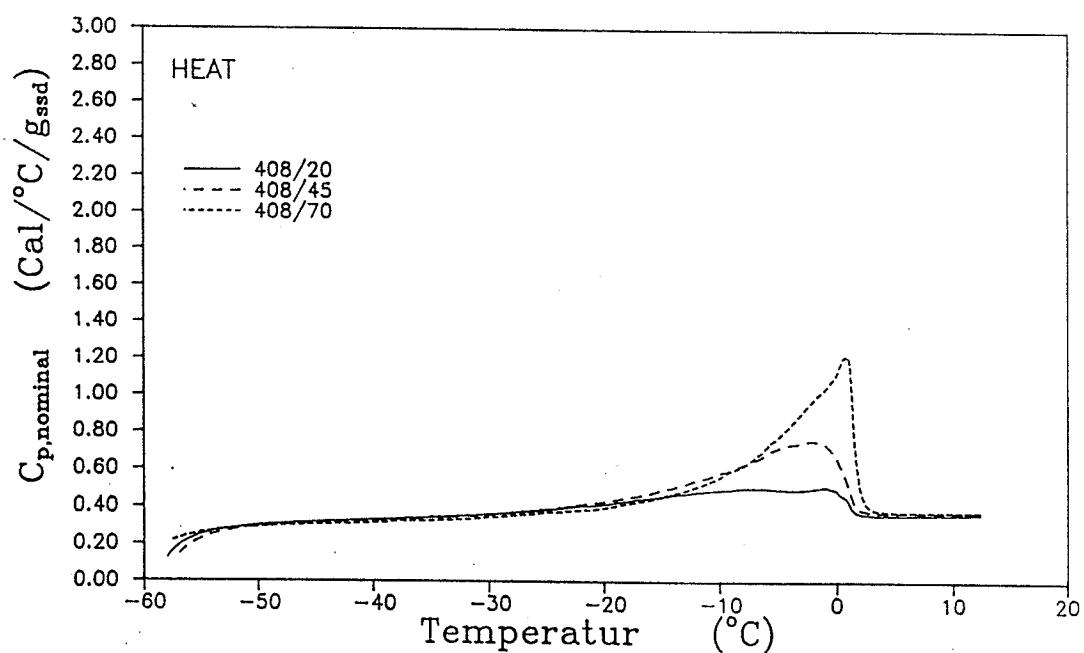
Figur 5a Tilsyneladende varmekapacitet under afkøling for jomfruelig hærdnet cementpastaprøve med $v/c = 0.40$ som funktion af hærdetemperaturen.



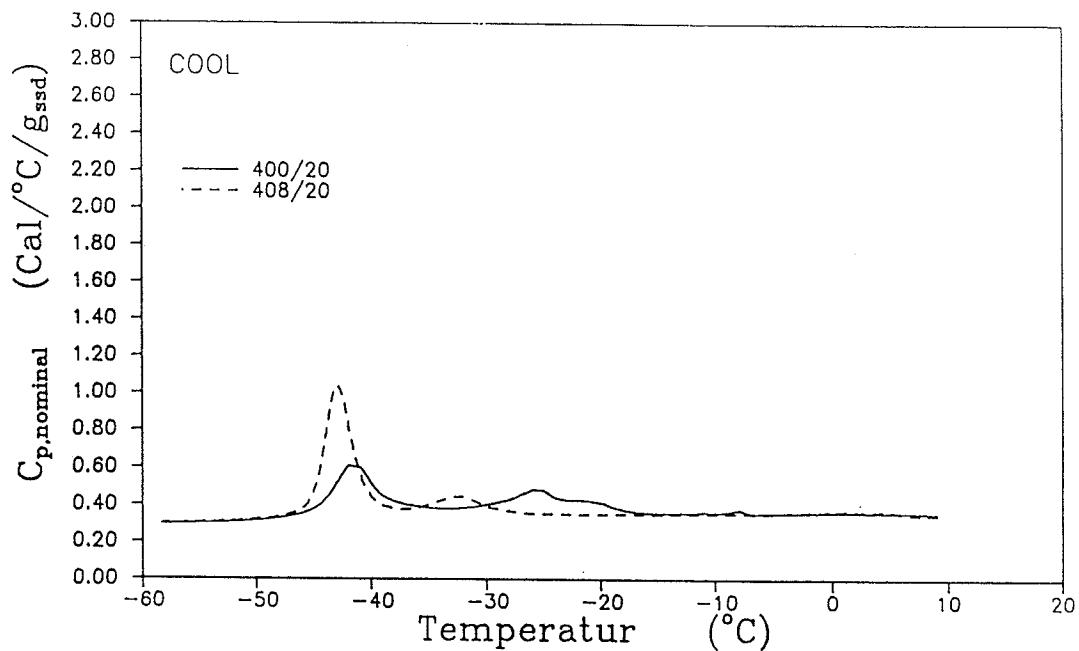
Figur 5b Tilsyneladende varmekapacitet under opvarmning for jomfruelig hærdnet cementpastaprøve med $v/c = 0.40$ som funktion af hærdetemperaturen.



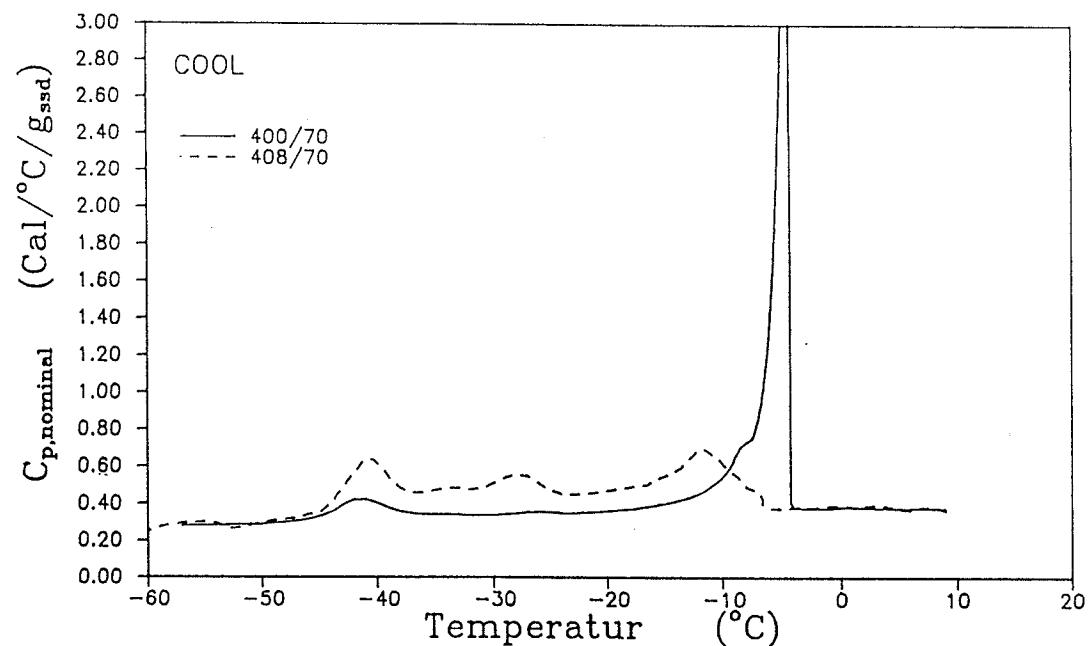
Figur 6a Tilsyneladende varmekapacitet under afkøling for jomfruelig hærdnet cementpastaprøve $v/(c+s) = 0.40$ som funktion af hærdetemperaturen.



Figur 6b Tilsyneladende varmekapacitet under opvarmning for jomfruelig hærdnet cementpastaprøve med $v/(c+s) = 0.40$ som funktion af hærdetemperaturen.



Figur 7 Tilsyneladende varmekapacitet under afkøling for jomfruelig hærdnet cementpastaprøve. Hærdetemperatur 20°C . Indflydelse fra mikrosilicatsætning.



Figur 8 Tilsyneladende varmekapacitet under afkøling for jomfruelig hærdnet cementpastaprøve. Hærdetemperatur 70°C . Indflydelse fra mikrosilicatsætning.

Diskussion

På figur 9 er porøsiteten optegnet som funktion af hærdetemperaturen. Det fremgår, at prøvesæt 408/45 falder udenfor. Hvis prøvesæt 408/45 udelades, ligger porøsiteten for de øvrige prøvesæt på 40.0-41.7%. På figur 10 er det kemisk bundne vand w_n og dermed hydratiseringsgraden optegnet som funktion af hærdetemperaturen. Hvis prøvesæt 408/45 igen udelades, ligger w_n i området 0.164-0.174 g/g_{cem}.

I det følgende forudsættes, at de forskellige sæt kan sammenlignes indbyrdes uden forbehold. Det er klart, at afkølingskurverne for jomfruelige cementpastaer er meget følsomme for mindre variationer i v/c-tal, hydratiseringsgrad og sandsynligvis også overfor andre variable. Af brændingsresultaterne i tabel 1 ses det, at hydratiseringsgraden har ligget på 71.3-75.6%, hvis prøvesæt 400/45 igen udelades. Denne variation i hydratiseringsgrad antages imidlertid at være så lille, at sammenligninger er tilladelige under hensyntagen til at porestrukturen, alt andet lige, bliver mere finporøs med alderen.

Isdannelseskurverne på figur 5a, 6a 7 og 8 viser, at porestrukturen indeholder to til tre karakteristiske porestørrelser (jvf. figur 1). Dette kan ses ved, at frysetoppene ligger ved ca. -5°C, -28°C og -42°C. Der er samtidig en stor hysterese mellem afkølings- og opvarmningskurven. Dette indikerer forsævringer eller "halse" i poresystemet. Opvarmningskurverne er mere jævnt stigende, og det antyder porer med samme geometriske udformning.

På figur 5a kurve 400/20 for hærdetemperaturen 20°C ses ingen frysetop ved -5°C. Det betyder, at der ingen kapillarporer forefindes. De finere porer, gelporerne, viser sig i form af to frysetoppe ved -26°C og -42°C. På kurve 400/45 er vist resultatet for hærdetemperaturen 45°C. Det ses, at der nu er målt en frysetop ved -5°C. Samtidig er frysetoppene ved -26°C og -42°C blevet mindre. Der er tilsyneladende dannet et kontinuerligt netværk af store porer på bekostning af den finere del af poresystemet. Dette er tilfældet, fordi isen breder sig som en front gennem pastaen. På kurve 400/70 ses, at denne effekt er yderligere forstærket. De således iagttagede porestruktur-forskelle må hovedsageligt tilskrives hærdetemperaturen.

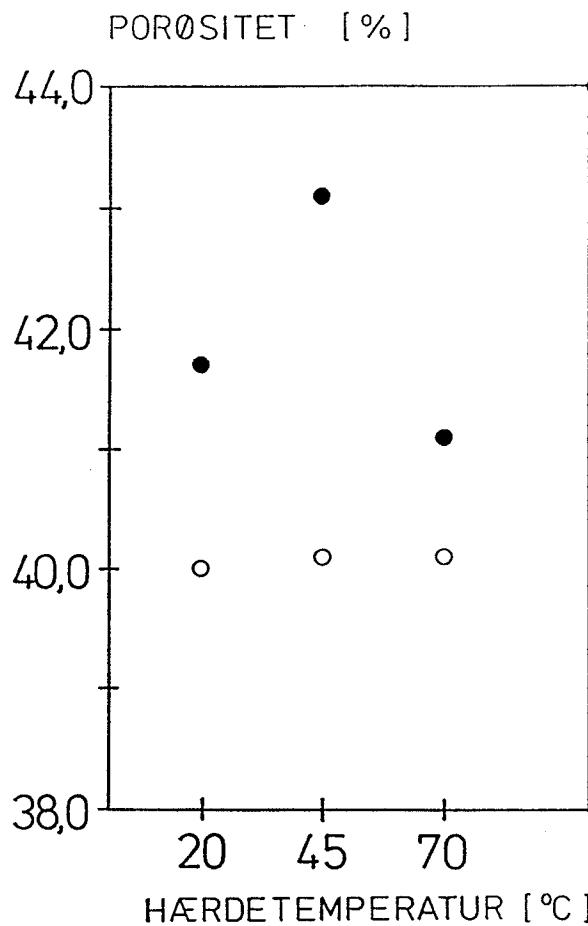
På figur 6a kurve 408/20 ses to frysetoppe, en stor top ved -42°C og en lille top ved -33°C. Det bemærkes, at den lille top er forskudt 5-6° mod lavere temperatur i forhold til de tilsvarende toppe på figur 5a. Porestrukturen består således i dette tilfælde udelukkende af meget fine porer, gelporer. På kurve 400/45 er vist resultatet for hærdetemperaturen 45°C. Det ses her, at der stadig kun er to frysetoppe. Dog er arealerne under kurven ved de to toppe blevet lidt større, og yderligere er den lille top forskudt 3°C mod højere temperatur. På kurve 408/70 ses tre frysetoppe med en stor top ved -12°C, og der er igen dannet store porer.

Opvarmningskurverne figur 5b og 6b viser klart, at øget hærdetemperatur fører til øget total isdannelse, idet toppen ved ca. 0°C stiger med hærdetemperaturen.

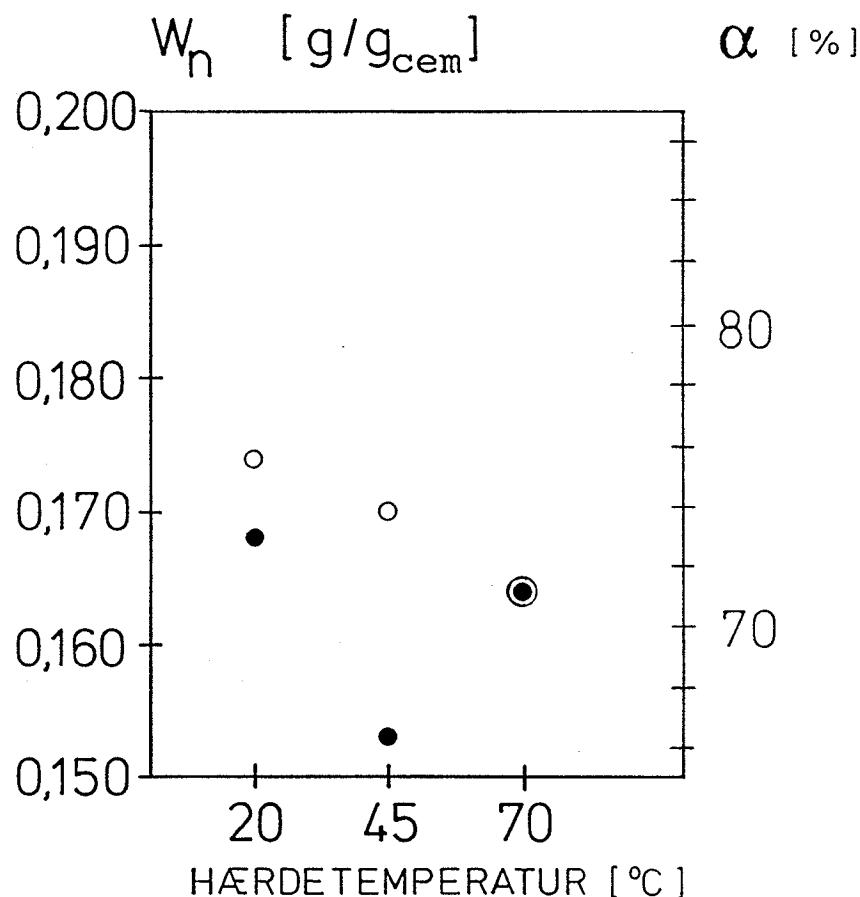
Sammenlignes afkølings- og opvarmningskurverne ses det klart, at den kraftige hysterese, der forekommer mellem disse kurver for prøver lagret ved 20°C aftager med stigende hærdetemperatur. Ifølge /3/ indikerer dette, at der er dannet et mere kontinuerligt netværk af større porer på bekostning af små porer og de såkaldte "ink-bottle" porer (porer, hvor indgangsdiameteren til poren er mindre end middeldiameteren inde i poren).

På figur 7 og 8 er der for temperaturkurverne 20°C og 70°C optegnet de på figur 5a og 6a viste afkølingskurver for begge prøvesæt. Dette er gjort for at vise indflydelsen af mikrosilicatilsætning, henholdsvis temperatur.

På figur 7 viser begge isdannelseskurver kun to frysetoppe. Den største top findes ved pastaprøven med mikrosilica ved -42°C, så de fineste porer findes altså i pastaprøven med mikrosilica. Men begge kurver viser, at poresystemet består af fine porer. Kurverne på figur 8 er derimod meget forskellige. Kurven for prøvesæt 400/70 viser næsten kun store kapillarporer, idet frysetoppen ved -5°C er meget stor og frysetoppen ved -42°C er meget lille. Kurven for prøvesæt 408/70 viser, at poresystemet ved 70°C og for prøver med mikrosilicatilsætning er blevet en lille smule grovere end ved 20°C, men at der ikke er dannet nær så mange kapillarporer som for prøvesæt 400/70 uden mikrosilicatilsætning.



Figur 9 Porositeten optegnet ved hærdetemperaturerne 20°C, 45°C og 70°C for:
 (○) prøvesæt 400 (●) prøvesæt 408



Figur 10 Kemisk bundne vand, w_n , og hydratiseringsgrad α optegnet ved hærdetemperaturerne 20°C, 45°C og 70°C for: (○) prøvesæt 400 (●) prøvesæt 408

De i tabel 2 beregnede ismængder for opvarmning (HEAT) er generelt større end de tilsvarende for afkøling (COOL). Dette skyldes, at der for at spare flydende kvælstof ikke blev kølet helt ned til -60°C , og at der i forbindelse med vendeproceduren ikke blev givet tilstrækkeligt med varmeindput, således at vendingerne kunne foregå hurtigt. Derfor blev c_p (-55°C) for lav, hvilket medførte at basisliniens placering også blev for lav, således at den beregnede ismængde blev for stor. Af disse grunde lægges der i det følgende ikke nævneværdig vægt på de kvantitative resultater fra HEAT-kørslerne.

De akkumulerede ismængder i tabel 2 for afkøling er optegnet i figur 11, der viser det frosne vand (w_f) ved -10°C , -20°C , -35°C og -55°C som funktion af hærdetemperaturen. For serie 400 ses en tydelig stigning i w_f ved -10°C for højere hærdetemperatur, mens denne stigning for serie 408 først sker ved lavere temperaturer, og det viser generelt en finere porestruktur for serie 408. Det ses også, at den totalt dannede ismængde ved -55°C stiger med stigende hærdetemperatur, der igen indikerer en grovere porestruktur med stigende hærdetemperatur. Beregningen af w_f (-55) ved både COOL og HEAT viser en god overensstemmelse mellem total- og incrementmetoden.

Det fremgår også af tabel 2, at det ikke-frysebare vand (w_n) ved -55°C falder med stigende hærdetemperatur for alle sættene. Dette er også en indikation på, at mængden af små porer og dermed den indre overflade af strukturen falder med stigende hærdetemperatur.

Konklusion

Der er lagt vægt på undersøgelser vedrørende isdannelse i hærdnet cementpasta bestemt ved lavtemperaturkalorimetri. Det kan konkluderes at:

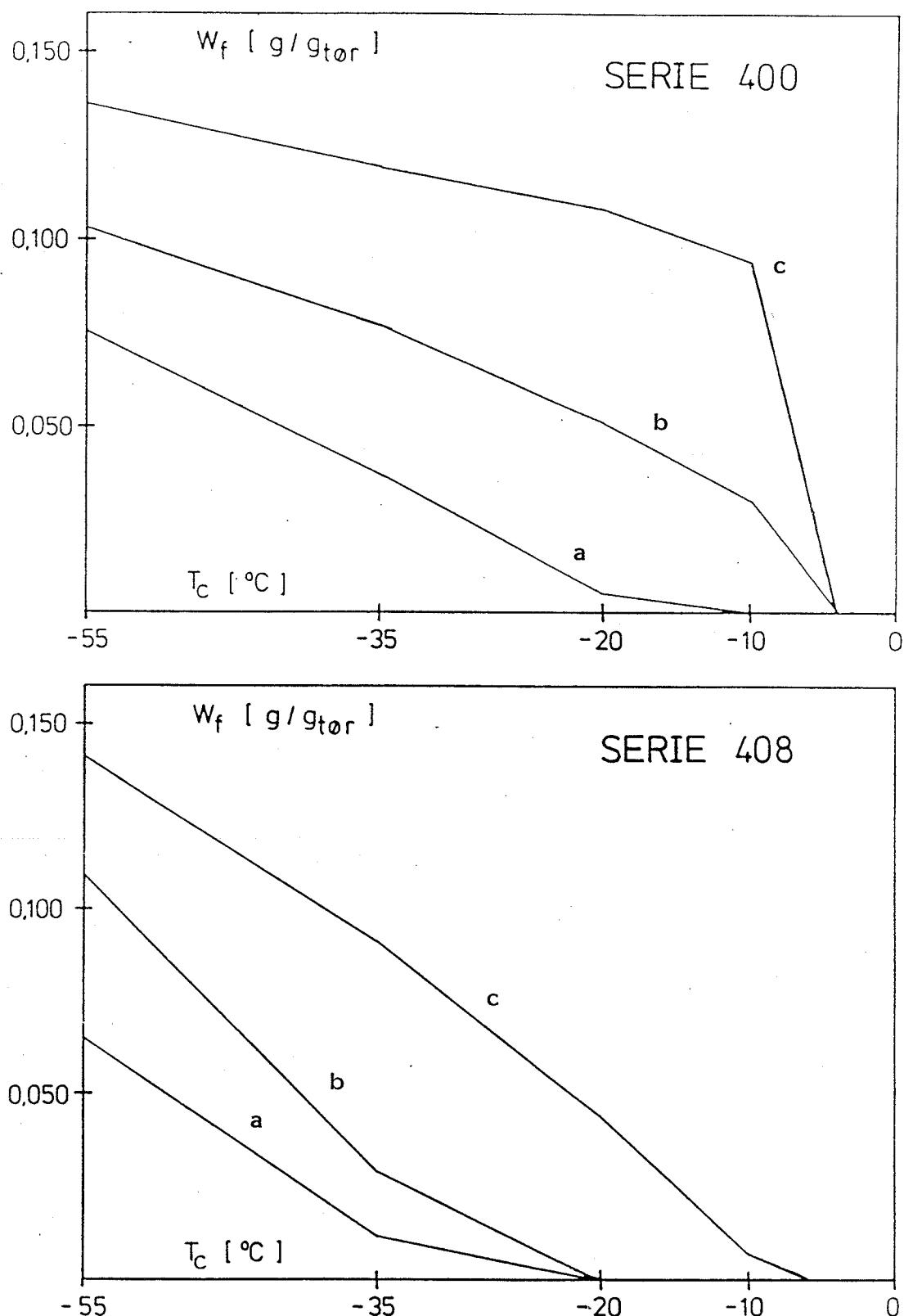
- lavtemperaturkalorimetri har en fordel fremfor andre metoder, idet den kan bruges på vandmættede, aldrig tidligere udørtede prøver
- lavtemperaturkalorimetri er en meget nøjagtig målemetode, hvor selv små ændringer i isdannelse og porestruktur kan konstateres
- isen breder sig som en front gennem materialet
- cementpasta indeholder porer med karakteristiske størrelser uafhængige af hærdetemperaturen
- højere hærdetemperatur giver grovere porestruktur. Det gælder især pastaprøver uden mikrosilica.

Andre undersøgelser i eksamensprojektet

Fugthistorien i form af delvis udørring og genmætning har væsentlig indflydelse på cementpastas porestruktur /8,9/, som er hærdnet ved stuetemperatur. Disse referencer viser isdannelseskurver for prøver, der har været delvist udørtet, og som dernæst er blevet genmættede. Det fremgår, at stigende grad af udørring medfører øget isdannelse ved høj temperatur, dvs. i større porer. Sådanne isdannelseskurver viser, at poresystemet består af et kontinuert netværk af store porer. Denne forøgelse af de store porers kontinuitet sker på bekostning af den finere del af poresystemet. Selv en relativ mild udørring af hærdnet cementpasta introducerer flere kontinuerte porer. Dette må have betydning for væske- og damptransport gennem materialet, ligesom det vil påvirke frostbestandigheden.

Udørringsgrader svarende til f.eks. fugtligevægt ved et relativt vanddammptryk på 0.58 kan let opnås i praksis. Betydningen af dette er, at ved praktisk prøvning af betons frostholdbarhed og væsketransport i beton bør prøverne udsættes for en fugthistorie som svarer til den fugthistorie som betonen i praksis vil blive udsat for.

I eksamensprojektet /1/ er fugthistoriens betydning også undersøgt ved hjælp af lavtemperaturkalorimetri for cementpastaprøver med og uden mikrosilica ved de tre nævnte hærdetemperaturer. Der er desuden undersøgt relative diffusionskoefficienter m.h.t. vanddamp (relativ i forhold til en cementpasta uden mikrosilica hærdet ved 20°C og aldrig tidligere udørtet).



Figur 11 Den akkumulerede isdannelse (w_f) under afkøling for serierne 400 og 408 ved hærdetemperaturerne: (a) 20°C (b) 45°C (c) 70°C.

Litteratur

- /1/ Villadsen, Jens: Hærdetemperaturens indflydelse på hærdnet cementpastas porestruktur. Teknisk Rapport 218/90. Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby, 1989.
- /2/ le Sage de Fontenay, C.: Isdannelse i hærdnet cementpasta. (Licentiatafhandling.) Teknisk Rapport 101/82, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby, 1982.
- /3/ Bager, D.H.: Ice Formation in Hardened Cement Paste. (Ph.D. Thesis.) Technical Report 141/84, Building Materials Laboratory, The Technical University of Denmark, Lyngby, 1984.
- /4/ Defay, R.; Prigogine, I.; Bellemans, A.; Everett, D.H.: Surface Tension and Adsorption. Longmans, Green & Co Ltd. London, 1966.
- /5/ le Sage de Fontenay, C.; Sellevold, E.J.: Ice Formation in Hardened Cement Paste - I. Mature Water Saturated Pastes. Durability of Building Materials and Components. ASTM STP 691, 1980.
- /6/ Bager, D.H.; Sellevold, E.J.: Ice Formation in Hardened Cement Paste - II. Steam-Cured Pastes with Variable Moisture Contents. Durability of Building Materials and Components. ASTM STP 691, 1980.
- /7/ Bager, D.H.; Sellevold, E.J.: Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part I - Room Temperature Cured Pastes with Variable Moisture Contents. Cement and Concrete Research. Vol. 16, no. 5, 1986.
- /8/ Bager, D.H.; Sellevold, E.J.: Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part II - Effect of Drying and Resaturation on Room Temperature Cured Pastes. Cement and Concrete Research. Vol. 16, no. 6, 1986.
- /9/ Bager, D.H.; Sellevold, E.J.: Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part III - Slow Resaturation of Room Temperature Cured Pastes. Cement and Concrete Research. Vol. 17, no. 1, 1987.
- /10/ Sellevold, E.J.; Bager, D.H.: Low Temperature Calorimetry as a Pore Structure Probe. Proceedings, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, vol. 4, pp. 349-354, Paris, 1980.
- /11/ Villadsen, Jens; Hansen, Kurt Kielsgaard: Mikrokalorimeter: Brugerdokumentation til ismængdeberegningsprogrammet IS1988. Teknisk Rapport 234/91, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, 1988.
- /12/ Villadsen, Jens: Mikrokalorimeter: Udstøbningsteknik for prøver af cementpasta. Teknisk Rapport 237/91. Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, 1988.
- /13/ B.K.F.-centralen: Temperaturfunktionen. Blad B5. 12/78, ejp/pfh.