

# Flyveaskes Puzzolane Reaktion

Projektrapport

Jette Brunnstrøm Jensen  
Eksamensprojekt 1992

## Forord

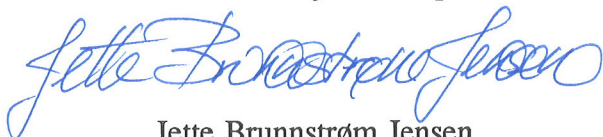
Denne tekniske rapport er udarbejdet på basis af et eksamensprojekt udført ved Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, foråret 1992.

Projektvejledere ved projektet har været lektor, lic. techn. Kurt Kielsgaard Hansen og Ph.D.-stud. Ole Mejlhede Jensen, som jeg takker for inspiration, gode råd og vejledning igennem hele projektforsøget.

Endvidere rettes en tak til Jens Villadsen (CBL, Aalborg Portland) for levering af materialer til projektet, Torben S. Knudsen (Institutet for Mineralindustri) for hjælp med udførelse af termogravimetriske analyser og Per Freiesleben Hansen (Danmarks Ingeniørakademis Bygningsafdeling) for inspiration og vejledning.

Endelig takkes familie og venner samt personalet ved Laboratoriet for Bygningsmaterialer for deres bistand til projektets gennemførelse.

Danmarks Tekniske Højskole, september 1992.



Jette Brunnstrøm Jensen

## Abstract

Formålet med rapporten er at beskrive flyveaskes puzzolane reaktion, d.v.s. reaktion med calciumhydroxid. Dette er søgt belyst ved eksperimentelle og teoretiske undersøgelser af hærdereaktioner i cement/flyveaske-systemet.

Grundlaget for projektet er en hypotese om, at det kun er flyveaskes indhold af amorft silikat og aluminat, der er reaktivt, at silikat reagerer på samme måde som mikrosilica, samt at systemer bestående af calciumhydroxid og h.h.v. silikat og aluminat kan angives ved de i tabel 3.2.1 (s.20) og 3.3.1 (s.23) opstillede reaktionsligninger.

Der er udført forsøg med tre pastatyper :

Cementpasta med  $v/c = 0.45$ .

Cement/flyveaske-pasta med samme udgangsporøsitet som for cementpasta og 30 % flyveaske (FA/Ce-vægtforhold = 0.30).

Calciumhydroxid/flyveaske-pasta med samme flydeegenskaber som cementpasta og CH/FA-vægtforhold = 1.2.

Ved forsøg med disse pastatyper er flyveaskes rene puzzolane reaktion, cements reaktion og kombinationen af disse reaktioner studeret.

Forsøgene har omfattet bestemmelse af pastaernes varmeudvikling under hydratisering ved 40°C og kemisk svind ved 20°C, 30°C og 40°C. Det kemiske svind er målt ved dilatometri, mens pastaernes varmeudvikling er målt ved isothermkalorimetri.

For cement/flyveaske- og calciumhydroxid/flyveaske-pasta er vægtforholdet mellem komponenterne varieret ved bestemmelse af kemisk svind ved 40°C - FA/Ce = 0.30, 0.45 og 0.60 og CH/FA = 1.2, 0.8 og 0.4.

Derudover er der udført termogravimetrisk analyse (TGA) af velhydratiseret (ca. 80 døgn ved 40°C) cement/flyveaske- og calciumhydroxid/flyveaske-pasta samt bestemt trykstyrke til forskellige tidsterminer for en calciumhydroxid/flyveaske-pasta.

Formålet med forsøgene har været at bestemme forskellige hydratiseringsegenskaber for flyveaske og derved få nogle indirekte mål for flyveaskes kemiske reaktion. Ved at sammenligne de fundne resultater med teoretiske beregninger på de opstillede reaktionsligninger er flyveaskes puzzolane reaktion forsøgt angivet ved reaktionsligninger.

Det er fundet, at flyveaskes puzzolane reaktion følger lineær kinetik ved beskrivelse med dispersionsmodellen, og at cement/flyveaske-reaktionen tilsyneladende kan opfattes som summen af to tidsmæssigt forskudte reaktioner - en cement- og en flyveaskereaktion. Endvidere er det konstateret, at flyveaskereaktionen er meget langsom, og dens akti-

veringsenergi er bestemt til ca. 75 kJ/mol. Kemisk svind ved flyveaskes reaktion er fundet til 10 - 19 ml/100 g flyveaske ved 40 - 20°C, mens den maksimale varmeudvikling under reaktionen overslagsmæssigt er skønnet til 400 J/g flyveaske.

Resultaterne indikerer, at der ved flyveaskereaktionen dannes calciumsilikathydrater samt andre hydrater, hvis sammensætning ikke er blevet bestemt i dette projekt. Det har ikke på baggrund af de fundne resultater været muligt at beskrive flyveaskes puzzolane reaktion direkte ved reaktionsligninger.



# Indholdsfortegnelse

1. INDLEDNING.....	1
2. FLYVEASKE OG BETON.....	3
2.0 Indledning.....	3
2.1 Definition af puzzolan og flyveaske.....	3
2.2 Kemisk og fysisk karakteristik af flyveaske.....	4
2.2.1 Kemisk sammensætning.....	4
2.2.2 Mineralogisk sammensætning.....	5
2.2.3 Morfologi og partikelstørrelsesfordeling.....	6
2.2.4 Finhed.....	7
2.2.5 Densitet.....	8
2.3 Reaktionsmekanismer i flyveaskesystemer.....	8
2.4 Puzzolanaktivitet.....	9
2.5 Flyveaskes indvirkning på beton.....	11
2.5.1 Frisk beton.....	11
2.5.2 Hærdnende beton.....	12
2.5.3 Hærdnet beton.....	12
3. REAKTIONSKEMI.....	14
3.0 Indledning.....	14
3.1 Portlandcements hydratisering.....	14
3.2 Puzzolane reaktioner.....	16
3.2.1 Calciumhydroxid/flyveaske-systemet.....	17
3.2.2 Cement/flyveaske-systemet.....	18
3.2.3 Calciumhydroxid/silikat-systemet.....	18
3.2.4 Calciumhydroxid/aluminat-systemet.....	21
3.3 Sammenfatning og opstilling af hypotese.....	22
4. MODELLERING.....	24
4.0 Indledning.....	24
4.1 Dispersionsmodellen.....	24
4.2 Arrheniusdiagram.....	28
5. PASTASAMMENSÆTNING.....	30
5.0 Indledning.....	30
5.1 Betingelser for pastasammensætning.....	30
5.2 Pastatyper.....	31
5.2.1 Cementpasta.....	31
5.2.2 Cement/flyveaske-pasta.....	32
5.2.3 Calciumhydroxid/flyveaske-pasta.....	33
5.3 Materialevalg.....	36
5.4 Forsøgsoversigt.....	36

6. KEMISK SVIND.....	37
6.0 Indledning.....	37
6.1 Formål.....	38
6.2 Forsøgsbeskrivelse.....	38
6.2.1 Apparatur/måleteknik.....	38
6.2.2 Forsøgsprocedure.....	40
6.3 Behandling og vurdering af resultater fra kemisk svind.....	41
6.3.1 Cementpasta.....	42
6.3.2 Calciumhydroxid/flyveaske-pasta.....	46
6.3.3 Cement/flyveaske-pasta.....	50
6.4 Konklusion for kemisk svind.....	55
7. VARMEUDVIKLING.....	56
7.0 Indledning.....	56
7.1 Formål.....	56
7.2 Forsøgsbeskrivelse.....	56
7.2.1 Apparatur/måleteknik.....	56
7.2.2 Forsøgsprocedure.....	58
7.3 Behandling og vurdering af resultater fra varmeudvikling.....	60
7.3.1 Cementpasta.....	61
7.3.2 Calciumhydroxid/flyveaske-pasta.....	63
7.3.3 Cement/flyveaske-pasta.....	64
7.4 Konklusion for varmeudvikling.....	65
8. TRYKSTYRKE.....	66
8.0 Indledning.....	66
8.1 Formål.....	66
8.2 Forsøgsbeskrivelse.....	66
8.2.1 Apparatur/måleteknik.....	66
8.2.2 Forsøgsprocedure.....	66
8.3 Behandling og vurdering af resultater fra trykstyrkeforsøg.....	68
8.4 Konklusion for trykstyrkeforsøg.....	70
9. TERMOGRAVIMETRISK ANALYSE.....	71
9.0 Indledning.....	71
9.1 Formål.....	71
9.2 Forsøgsbeskrivelse.....	71
9.3 Behandling og vurdering af resultater fra TGA.....	72
9.3.1 Calciumhydroxid/flyveaske-pasta.....	72
9.3.2 Cement/flyveaske-pasta.....	74
9.4 Konklusion for TGA.....	76
10. FLYVEASKES PUZZOLANE REAKTION.....	77
10.0 Indledning.....	77
10.1 Dekomponeringstemperatur.....	78

10.2 Komponentforhold.....	80
10.2.1 C/S- og H/S-forhold.....	80
10.2.2 C/A- og H/A-forhold.....	80
10.3 Kemisk svind.....	82
10.4 Varmedvikling.....	85
10.5 Sammenfatning.....	87
11. SAMLET KONKLUSION.....	90
12. REFERENCELISTE.....	91
SYMBOLFORTEGNELSE.....	95
CEMENTKEMISKE FORKORTELSER.....	97
MINERAL- OG STOFFORTEGNELSE.....	98
APPENDIX A : Fremstilling af flyveaske	
APPENDIX B : Udludning	
APPENDIX C : Luftudskillelse	
APPENDIX D : Termometereffekt	
APPENDIX E : Overslag over flyveaskes varmedvikling	

# Bilagsfortegnelse

## Materialebeskrivelse

Cement.....	1
Flyveaske.....	2

## Pasta

Afvejningsmængder.....	3
Afvejningsprocedure.....	3

## Kemisk svind

Kommentarer til måleresultater.....	4
Beregningseksempel.....	8
Måleresultater.....	9
Grafisk afbildninger.....	61
Calciumhydroxids kemiske svind.....	76
Vandtab fra pipetterne.....	80

## Varmeudvikling

Kommentarer og måleresultater.....	82
Grafiske afbildninger.....	87
Kalibrering.....	91

## Trykstyrke

Kommentarer og måleresultater.....	93
------------------------------------	----

# 1. Indledning

# 1. Indledning

Flyveaske er et restprodukt, som dannes ved forbrænding af kul i kraftværker. P.g.a. flyveaskens pozzolane egenskab, d.v.s. evne til at reagere med calciumhydroxid, anvendes den som erstatning for en del af cementen i beton. Erstatningen kan ske ved indblanding dels under cementfremstillingen (flyveaskecement) og dels direkte ved betonfremstillingen. Karakteristisk for beton, hvortil flyveaske er tilsat, er bl.a. lavere fremstillingspris, bedre bearbejdelighed af den friske beton, højere slutstyrke, mindre permeabilitet og dermed øget modstand mod f.eks. chloridindtrængning i den hærdnede beton.

I dag anvendes flyveaske i stor udstrækning i mange lande. I Danmark produceres almindelig portlandcement ikke længere. Den almindelige portlandcement er omdøbt til standardcement og indeholder ca. 25 % flyveaske - regnet i vægtprocent af den samlede mængde cement og flyveaske /2/.

Flyveaskes pozzolane reaktion i cement/flyveaske-systemer har optaget betonforskere i mange år, men der er endnu langt til en tilbundsgående forståelse af reaktionsprocesserne. Dette skyldes, at reaktionen er influeret af mange parametre, bl.a. reaktionstemperatur, flyveaskes finhed og sammensætning, det tilgængelige vand, pH-værdi og koncentration af ioner i porevæsken.

Ole Mejlhede Jensen beskrev i sit eksamensprojekt /1/ mikrosilicas pozzolane reaktion på baggrund af eksperimentelle bestemmelser af cement/mikrosilica-systemers hydratiseringsegenskaber og teoretiske beregninger på calciumhydroxid/silikat-systemer, idet mikrosilica hovedsagelig består af amorft og dermed reaktivt silikat.

Da flyveaske normalt indeholder ca. 50 % amorft silikat, må det antages, at den samme undersøgelsesmetodik, som Mejlhede anvendte, også kan anvendes ved beskrivelse af flyveaskes pozzolane reaktion.

*Med dette som udgangspunkt er det formålet med nærværende projekt at foretage en eksperimentel og teoretisk undersøgelse af hærdereaktioner i cement/flyveaske-systemet med henblik på beskrivelse af flyveaskes pozzolane reaktion.*

Der er udført forsøg med tre forskellige pastatyper :

Cementpasta  
Cement/flyveaske-pasta  
Calciumhydroxid/flyveaske-pasta

Ved forsøg med disse pastatyper kan flyveaskes rene pozzolane reaktion, cements reaktion og kombinationen af disse reaktioner studeres.

## 2. Flyveaske og beton

Den kemiske reaktion i en pasta kan ikke bestemmes direkte, men ved at bestemme hydratiseringsegenskaber for pastaen - f.eks. kemisk svind og varmeudvikling - fås nogle indirekte mål for pastaens kemiske reaktion. Observeres en acceleration i udviklingen af en pastas kemiske svind, betyder det, at pastaens kemiske reaktion er accelereret.

I det følgende nævnes kort de i projektet udførte forsøg.

Der bestemmes kemisk svind for pastaerne, d.v.s. volumenreduktion p.g.a. ændring af vands tilstandsform ved hydratisering. Pastaernes varmeudvikling under hydratiseringen bestemmes ved isothermkalorimetri, mens deres styrke fastlægges ved trykprøveforsøg. Endelig bestemmes pastaernes vægttab under opvarmning ved termogravimetrisk analyse (TGA).

Den teoretiske del af projektet falder i to dele :

Først en generel beskrivelse af flyveaske, opstilling af hypotese og opstilling af sandsynlige reaktionsligninger i flyveaskesystemer på baggrund af litteraturstudier.

Dernæst udføres dels en bestemmelse af reaktionskinetikker ved modellering med dispersionsmodellen, og dels en sammenligning af eksperimentelle resultater fra kemisk svind, varmeudvikling og TGA med teoretiske beregninger af de opstillede reaktionsligningers kemiske svind, entalpiændring m.v. Sammenligningen foretages med henblik på angivelse af reaktionsligninger, der kan beskrive flyveaskes puzzolane reaktion.



## 2. Flyveaske og beton

### 2.0 Indledning

Det er formålet med dette kapitel at forklare, hvad flyveaske er, hvorledes det er sammensat, samt hvordan det indvirker på den friske, hærdnende og hærdede beton. Hvordan flyveaske fremstilles er ikke beskrevet i kapitlet, men i stedet vedlagt som appendix - Appendix A.

### 2.1 Definition af puzzolan og flyveaske

Portlandcement, som man kender det i dag, er et forholdsvis nyt produkt, men allerede de gamle romere under Kejser Augustus kendte til et lignende materiale. De brugte fintformalet tegl eller vulkansk aske, som de bl.a. hentede i byen Pozzuoli. Når de blandede dette materiale med brændt eller læsket kalk og vand, fik de et bindemiddel, der svarer til vores cementpasta.

Betegnelsen puzzolan, opkaldt efter byen, er siden blevet fællesbetegnelse for en lang række finkornede og silikatholdige materialer, som opfører sig på lignende vis.

DIF-anvisningen /3/ definerer et puzzolan på følgende måde :

*" Ved puzzolan forstås kiselmateriale, der ikke i sig selv har bindemiddelkarakter, men som i findelt form ved normale temperaturer vil reagere med calciumhydroxid og danne svært opløselige produkter med bindemiddelegenskaber. "*

Flyveaske, der egentlig er et affaldsprodukt fra de kulfyrede kraftværker, anvendes som tilsætning til cement og beton, idet en del af betonens normale indhold af portlandcement erstattes med flyveaske. Derved opnås at betonens egenskaber forbedres, den bliver billigere, og et affaldsproblem fjernes, idet kraftværkernes affaldsprodukt ikke længere skal deponeres med fare for miljøet.

Flyveaske defineres i den danske norm DS-427 /4/ som :

*"Den forbrændingsrest, som opsamles i kulstøvsfyrede kraftværkers røggasfiltre. Flyveasken består overvejende af jern- og aluminiumsholdige silikatglasser, der optræder i asken som kugleformede eller afrundede partikler fortrinsvis med en størrelse på 0 - 1 mm."*

## 2.2 Kemisk og fysisk karakteristik af flyveaske

Flyveaskens kemiske og mineralogiske sammensætning afhænger i høj grad af kultypen og de driftforhold, der har hersket under forbrændingen, jvf. Appendix A. Da markedsprisen på kul er meget varierende, vil de enkelte kulfyrede kraftværker bruge kul fra forskellige steder i verden og ikke kun anvende kul, som stammer fra de nærmeste kulminer. Flyveaske bliver dermed et noget mere varierende produkt end f.eks. cement og mikrosilica.

ASTM C 618-85 inddeler flyveasker i to klasser : C og F. I klasse C optræder de flyveasker, som stammer fra forbrænding af brunkul. Disse flyveasker er ikke kun i besiddelse af puzzolane egenskaber, men p.g.a. et højt indhold af calciumoxid (CaO) er de også til en vis grad selv i stand til at hydratisere med vand.

Dette er i modsætning til klasse F flyveasker, som alene er i besiddelse af puzzolane egenskaber. Klasse F flyveasker stammer fra forbrænding af stenkul, og er den eneste form for flyveaske, der genereres i Danmark.

### 2.2.1 Kemisk sammensætning

Den typiske kemiske sammensætning af flyveaske i Danmark er angivet i tabel 2.2.1. Den stammer fra /5/ og /8/ og er sammenholdt med de tilsvarende kemiske ASTM krav, som de er angivet i /7/.

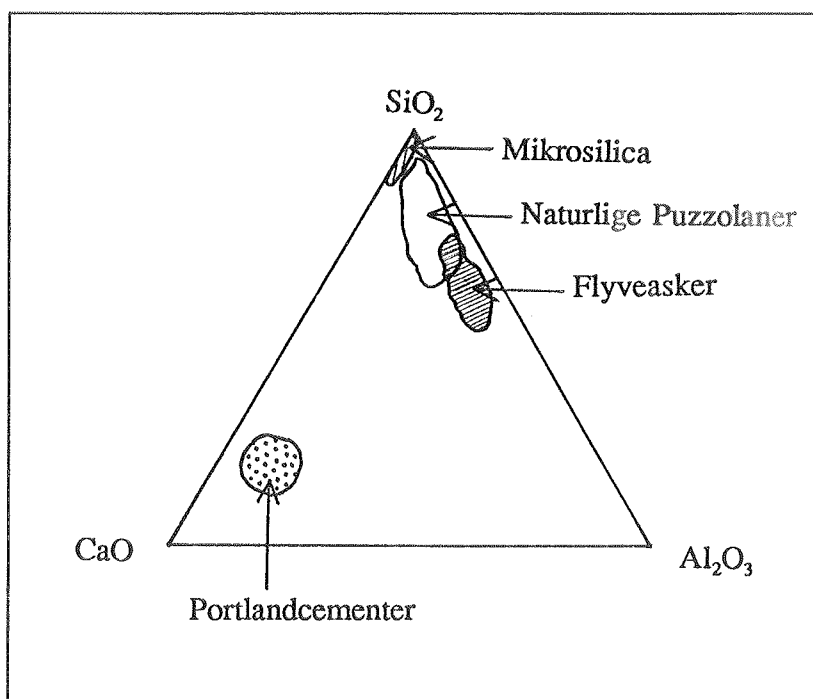
Bestanddele	Flyveaske indhold (%)	ASTM-krav klasse F (%)
SiO <sub>2</sub>	35 - 60	Sum min 70.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 - 35	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 - 30	
CaO	1 - 10	-
MgO	1 - 4	-
SO <sub>3</sub>	0 - 3	max 5.0
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	1 - 8	max 1.5
Glødetab	2 - 15	max 6.0
Fugtindhold	-	max 3.0

Tabel 2.2.1. Flyveaskes kemiske sammensætning /5/ og /8/ sammenholdt med ASTM krav for kemisk sammensætning /7/.

Det ses af tabel 2.2.1, at flyveaskes indhold af silikat ( $\text{SiO}_2$ ), aluminat ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) og ferrit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) er stort i forhold til de andre bestanddele. Det er derfor disse komponenters reaktioner, som dette projekt vil omhandle.

I tabel 2.2.1 er endvidere angivet glødetab og fugtindhold. Glødetabet svarer til den uforbrændte kulandel /5/, mens fugtindholdet stammer fra oplagring og transport af flyveasken /9/.

Der skelnes imellem naturlige og industrielt fremstillede puzzolaner. Flyveaske er industrielt fremstillet, men adskiller sig kun lidt fra de naturlige puzzolaner, jvf. figur 2.2.1. Bestanddelene er de samme som i cement og mikrosilica, men fordelingen af de enkelte komponenter er anderledes. Især indholdet af calciumoxid er meget højere i cement end i puzzolaner, hvilket medfører, at cement er i stand til at hydratisere alene ved tilsætning af vand, mens puzzolanerne yderligere kræver tilstedeværelse af calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).



Figur 2.2.1. Ternær afbildning af flyveaske, mikrosilica, naturlige puzzolaner og portlandcements sammensætning i  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -systemet [10].

## 2.2.2 Mineralogisk sammensætning

Flyveaske kan ifølge Fraay [6] opdeles i fire mineralogiske grupper :

### 1. Glasfasen :

Det er denne del af flyveasken, som reagerer med calciumhydroxid. Den består hovedsagelig af silikat og aluminat, men også af andre stoffer som ferrit, alkalier, calciumoxid.

### 2. Krystalfasen :

Følgende krystalfaser findes normalt i flyveaske : Mullit med en komposition fra  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  til  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\alpha$ -kvarts ( $\text{SiO}_2$ ), hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), diopsit ( $(\text{Ca}, \text{Mg}_2) \cdot \text{Si}_2\text{O}_6$ ), wollastonit ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) og mindre rester af ikke fuldt omdannede lerminerale. Disse findes som separate partikler eller indeholdt i glasfasen. Krystalfasen optræder kun i partikler i størrelsen 5 - 60  $\mu\text{m}$ . Helmuth /7/ refererer fra en undersøgelse, at der i flyveaske kun findes fire krystalliske komponenter, som forefindes i betydelige mængder - kvarts, hematit, magnetit og mullit. Denne konklusion når Massazza også frem til i sit indlæg /11/ ved Moskva Kongressen 1974. De krystallinske komponenter har hverken hydrauliske eller puzzolane egenskaber.

### 3. Sekundære komponenter :

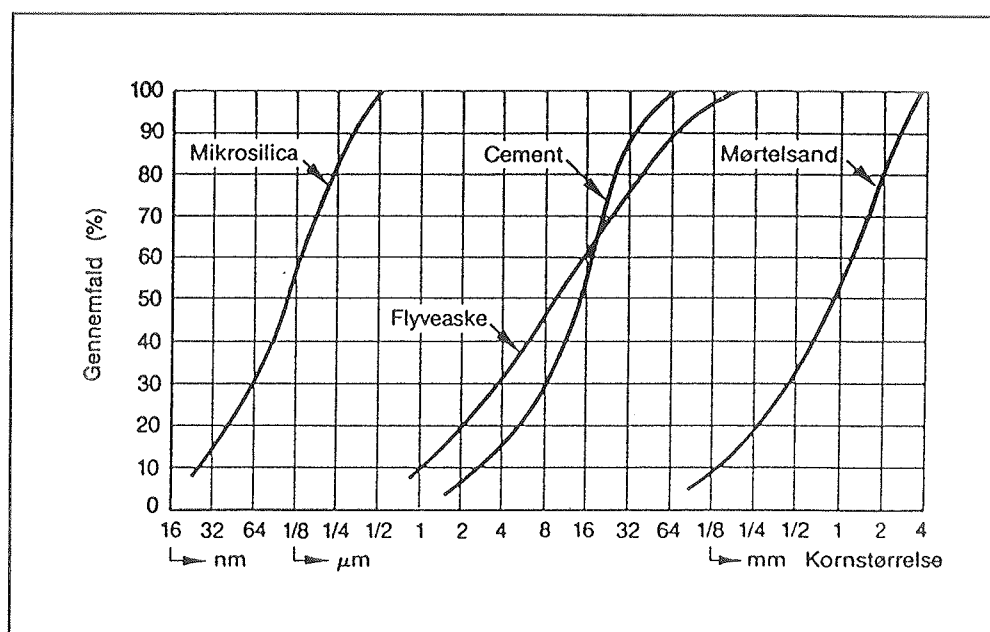
Udbrændt kul, frit kalk ( $\text{CaO}$ ), periclas ( $\text{MgO}$ ), opløselige metalsalte samt Ca-, K-, og Na-sulfater.

### 4. Radioaktive stoffer

Det er glasfasen, som giver flyveaske dens puzzolane egenskaber /7/. En undersøgelse /7/ af syv klasse F flyveasker viser, at glasfasen udgør mellem 71 - 88 vægtprocent (wt %) af flyveasken. Dette svarer til et gennemsnitlig glasindhold i en klasse F flyveaske på 81 wt %. Komponenterne silikat, aluminat og ferrit indeholder ifølge undersøgelsen h.h.v. 86 wt %, 76 wt % og 70 wt % glasfase.

## 2.2.3 Morfologi og partikelstørrelsesfordeling

Flyveaske er ikke et ensartet materiale, både materialet som helhed og de enkelte flyveaske partikler er inhomogene. Ifølge /7/ kan flyveaskepartiklerne opdeles i 8 typer, hvor de 3 dominerende typer er kuglerunde glaspartikler med en karakteristisk partikelstørrelse på 0 - 200  $\mu\text{m}$ .



v.h.a. Blaine apparatet /39/. Blaine overfladen for cement ligger typisk mellem 340 og 440 m<sup>2</sup>/kg /12/. På tilsvarende vis varierer finheden af flyveaske, men da flyveaske er et vidt begreb, spreder Blaine overfladen sig over et endnu større område. Således angiver /7/ flyveasketyper, hvis Blaine finhed spænder fra 240 m<sup>2</sup>/kg til 600 m<sup>2</sup>/kg, mens /9/ angiver, at Blaine finhed for almindelige flyveasker ligger i intervallet 250 - 550 m<sup>2</sup>/kg, og at der findes flyveasker med Blaine finhed så lavt som 180 m<sup>2</sup>/kg.

### 2.2.5 Densitet

Flyveaske har mindre partikeldensitet end cement. Densiteten ligger mellem 2000 og 2600 kg/m<sup>3</sup> /7/ mod cementens 3050 til 3150 kg/m<sup>3</sup> /12/. Flyveaskes densitet varierer meget, fordi de enkelte partikler er forskellige og i sig selv inhomogene. Variationen i densiteten skyldes bl.a. partiklernes forskellige indhold af luftbobler og hulrum samt mængder af jern og carbon. Fraay /6/ angiver, at densiteten f.eks. for amorft silikat er ca. 2200 kg/m<sup>3</sup>, for mullit ca. 3150 kg/m<sup>3</sup> og for magnetit ca. 5200 kg/m<sup>3</sup>.

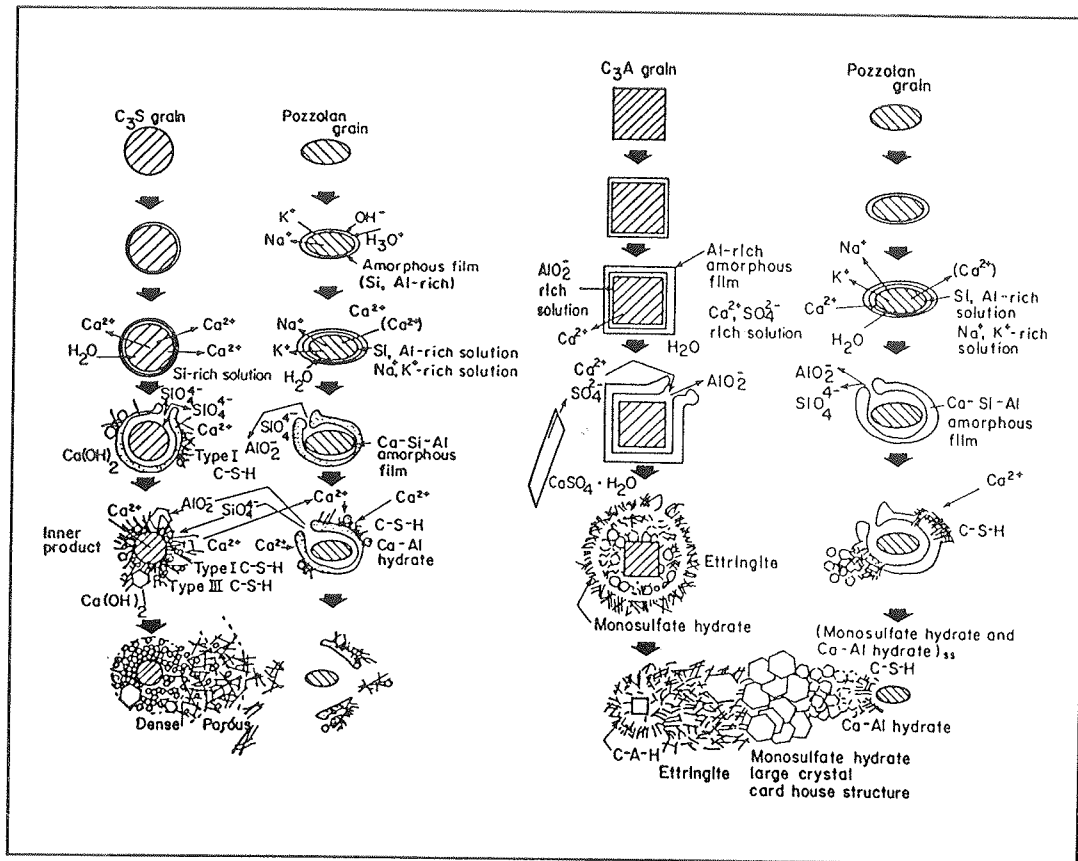
## 2.3 Reaktionsmekanismer i flyveaskesystemer

Flyveaske reagerer meget langsommere end både cement og mikrosilica. M.h.t. betonstyrken kan flyveaskens bidrag først iagttages efter nogle ugers forløb /6/.

At flyveaskereaktionen er langsom til at starte skyldes, at flyveaske først begynder at reagere kemisk, når pH i porevæsken er blevet tilstrækkelig høj /6/ og /7/. Helmuth /7/ angiver pH-grænseværdien til 12.7, mens Fraay /6/ angiver den til 13.2. Den puzzolane reaktion accelereres derefter med stigende pH-værdi.

Fraay /6/ har bl.a. ved porevandsudpresninger fra cementpasta fulgt udviklingen af pH med tiden. Det viser sig, at pH i porevæsken først når op på sit højeste niveau efter ca. 14 døgn. Dette maksimum afhænger af cementtype og -mængde. I nyudstøbt cementpasta er pH typisk omkring 12 /6/.

Når pH er høj nok, nedbrydes glasstrukturen i flyveasken, og silikat- og aluminatbestanddelene tvinges ud i porevæsken /6/. Således vil SiOH, som ligger på silikatoverfladen opløses i SiO<sup>-</sup> og H<sup>+</sup>, og de efterladte partikeloverflader bliver derved negative. Ca<sup>2+</sup>, der stammer fra calciumhydroxidens opløsning, adsorberes på de negative overflader, mens alkalierne i partiklerne opløses i porevæsken /7/. Dette medfører et tyndt amorft Si- og Al-holdigt lag på partiklernes overflader, jvf. figur 2.3.1. Laget opløses gradvist i SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> og AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, som sammen med Ca<sup>2+</sup> danner et fast hydratiseringsprodukt på partikelkornene. Laget bygges skiftevis op og nedbrydes p.g.a. det osmotiske tryk, således at reaktionen fortsætter /7/.



Figur 2.3.1. Skematisk optegning af reaktionsmekanismen for systemerne  $C_3S$ -pulver og  $C_3A$ -pulver [7].

I starten hæmmes flyveaskereaktioner i cement/flyveaske-systemet p.g.a. den høje  $Ca^{2+}$ -koncentration samt et lag calciumhydroxid og CSH-gel, der stammer fra cementshydratiseringen. [6]. Da aluminium diffunderer hurtigere igennem laget end silicium og normalt kræver en højere  $Ca^{2+}$ -koncentration end silicium for at danne hydrater, betyder det, at silikathydraterne dannes og aflejres umiddelbart i nærheden af flyveaskepartiklerne, mens aluminathydraterne dannes og aflejres længere borte [7].

Hydratiseringen af klinkerminerale  $C_3S$  og  $C_3A$  ved tilstedeværelse af pulveraner medfører mere komplekse reaktioner end reaktioner mellem portlandcement, flyveaske og vand. Helmuth [7] foreslår også en mere kompliceret reaktionsmekanisme for den pulverane reaktion ved tilstedeværelse af  $C_3S$  og  $C_3A$  end ved reaktioner kun med calciumhydroxid. Processerne er skematisk optegnet i figur 2.3.1.

## 2.4 Pulveranaktivitet

Ved proportionering af flyveaskebeton opereres med en såkaldt aktivitetsfaktor  $k$  for pulveraner, hvorved pulveranernes styrkebidrag medregnes i den totale betonstyrke [2].

Flyveaskes aktivitetsfaktor for styrke kan for 28 døgns hærkning ved 20°C regnes at være 0.3 - 0.5 /8/.

Desværre er denne aktivitetsfaktor ikke konstant for samme flyveaske. Den varierer med lagringsforholdene, lagringstiden og det aktuelle styrkeforløb /2/.

De vigtigste faktorer, der bestemmer flyveaskens aktivitet er dens indhold af amorft silikat og partiklernes finhed (specifikke overflade) /6/ og /7/.

Da silikat er den mængdemæssigt største komponent i flyveaske og endvidere den mest reaktive, virker det logisk, at desto mere amorft silikat flyveasken indeholder, desto større bliver puzzolanaktiviteten. Det er også forståeligt, at overfladearealet har stor betydning, fordi reaktionsprodukterne sætter sig på overfladen af flyveaskepartiklerne, jvf. afsnit 2.3. Desuden angriber den stærkt alkaliske porevæske den amorfe silikat. Derved opstår puzzolaneffekten, idet jo større overflade, der kan angribes desto større virkning.

Men også andre faktorer påvirker puzzolanaktiviteten. I en blanding med en given cementtype vil porevæskens pH spille en væsentlig rolle /6/, ligesom lagringsforhold og lagringstid er meget vigtige /2/.

Det er vist, at den totale mængde silikat og aluminat er af større betydning for flyveaskens reaktivitet end reaktiviteten af selve glasfasen /7/.

Flyveaskens densitet spiller også en vis rolle. Høj densitet giver mindre virkning. Høj densitet skyldes et højt indhold af jern, typisk i form af ureaktivt hematit og magnetit, og dermed et mindre indhold af reaktivt silikat og aluminat /7/.

Det lader til, at jern-indholdet i flyveaske har en negativ indvirkning på puzzolanaktiviteten /7/.

Endelig har flyveaskens indhold af calciumoxid også indflydelse på puzzolanaktiviteten. I klasse F flyveasker, d.v.s. flyveasker med lavt calcium indhold, findes det meste af calciummængden i glasfasen på nær noget frit calciumoxid. Det er umiddelbart klart, at glasfasens indhold af calcium har en positiv effekt på flyveaskens reaktivitet.

Hvis flyveasken anvendes i beton med henblik på udnyttelse af askens puzzolane egenskaber, kan det være rimeligt at stille krav til flyveaskens såkaldte puzzolanaktivitet - også kaldet puzzolanitet /5/. Denne evne er ikke en direkte målelig størrelse og afhænger derfor af hvilken parameter, som benyttes til at karakterisere den med. Nogle af de mest brugte parametre, der formuleres krav for, er indholdet af glasfase, det totale indhold af silikat, aluminat og ferrit, sigterester og specifik overflade.



## 2.5 Flyveaskes indvirkning på beton

Tilsætning af flyveaske vil påvirke så vel den friske som den hærdnede betons egenskaber.

### 2.5.1 Frisk beton

Normalt ved tilsætning af puzzolaner f.eks. mikrosilica til en betonblanding skal der også tilsættes større mængder vand /1/. Dette skyldes, at tilsætning af de ofte mindre puzzolanpartikler giver anledning til dannelse af en større samlet partikeloverflade, som skal dækkes af vand. Dette kaldes fillereffekten /1/, /2/ og /9/.

Flyveaske adskiller sig på dette område fra andre puzzolaner, idet flyveasketilsætning normalt øger betonblandingsens bearbejdelighed /7/, således at vandbehovet mindskes /6/, /9/ og /40/. Vandreduktionen øges med stigende flyveaskefinhed og indhold af kuglerunde partikler /7/. Den typiske vandreduktion ligger omkring 5 - 10 % /2/.

Der kan være flere grunde til flyveaskes gunstige indvirkning på vandbehovet, bl.a. den af Hedegård /2/ omtalte "kuglelejeeffekt", hvor flyveaskepartiklernes kuglerunde form tillægges stor betydning, idet friktionen mellem de mere kantede partikler nedsættes /6/ /9/ og /40/.

Denne effekt forklarer også, hvorfor tilsætning af flyveaske kun øger betons bearbejdelighed indtil en vis grænse, der ligger ved ca. 20 % erstatning af cement med flyveaske /6/ og /7/. Ifølge /7/ og /40/ skal forklaringen dog snarere søges i en virkning svarende til virkningen af vandreducerende stoffer.

Cement flokkulerer p.g.a. Van der Waalske kræfter. Plastificeringsstoffer neutraliserer partiklernes overflade og forhindrer derved flokkulering, således at en bedre dispergering sikres. Flyveaskepartikler ophæver ligeledes de Van der Waalske kræfter. Dette sker, fordi de negativt ladede flyveaskepartikler hæfter sig til de positivt ladede cementpartikler /7/.

Forklaring på flyveaskes vandreducerende egenskaber skal nok findes som en kombination af disse forskellige effekter.

Som allerede nævnt forbedres betons bearbejdelighed og dermed konsistens ved tilsætning af flyveaske. Derudover forbedres betons kohæsion - den indre sammenhæng øges - og risiko for vandseparation mindskes, idet flyveaske virker som fint tilslag /2/ og /9/.

Luftindholdet i frisk beton uden flyveaske er ca. 3 % afhængig af cementfinhed, partikelstørrelsesfordeling og -form. Undersøgelser viser, at luftindholdet i flyveaskebeton er så lavt, at det er nødvendigt at anvende luftindblandingsstoffer, hvis flyveaskebeton skal være frostbestandig /8/.

Endvidere angiver /9/, at det plastiske svind formindskes ved indblanding af flyveaske i beton, men ellers påvirkes svind og krybning ikke nævneværdigt /9/.

## 2.5.2 Hærdnende beton

I starten bidrager flyveaske kun til betons styrke ved sin fysiske tilstedeværelse, da flyveaske er at betragte som et fint tilslagsmateriale, der medfører bedre partikelpakning /6/. Partikelpakningen forbedres, fordi flyveaskepartiklerne generelt er mindre end cementpartiklerne, og derfor er i stand til at fylde hulrum ud - fillereffekt. På samme måde fungerer flyveaske og cement i fællesskab overfor traditionelle tilslagsmaterialer som sand og sten.

Men ikke kun den bedre fysiske pakning af tilslag, cement og flyveaske har betydning for, at flyveaskebetons styrke er højere end almindelig betons. Også det formindskede vandindhold, flyveaskens kemiske reaktioner og reaktionsprodukter spiller en rolle /6/.

Styrkebidraget p.g.a. det formindskede vandbehov skyldes følgende: Når vandbehovet er mindre, kan vand/cement-forholdet (v/c-forholdet) nedsættes, uden at bearbejdeligheden af betonen forringes. Nedsættes v/c-forholdet, øges styrken.

Reaktionsprodukterne fra flyveaske reaktion bidrager først til den sene styrke af betonen p.g.a. flyveaske langsomme reaktion. Flyveaskepartiklernes tilstedeværelse medfører dog, at hastigheden af cementreaktionen forøges i de tidlige stadier af hærdningen, fordi de små flyveaskepartikler fungerer som kim for cementens reaktionsprodukter /5/ og /9/.

Under hærdning vil varmeudviklingen være lidt mindre for flyveaskebeton end for almindelig beton /5/.

De puzzolane reaktioner i flyveaskebeton, dvs reaktionerne mellem flyveaske og calciumhydroxid, er meget temperaturfølsomme, idet de forløber hurtigere, jo højere hærdningstemperaturen er /5/ og /9/. Ved normale hærdetemperaturer (10 - 20°C) vil de puzzolane reaktioner først rigtigt bidrage til betonens styrke efter nogle uger (2 - 4). Dette kan fremskyndes ved at anvende højere hærdningstemperaturer /5/.

Beton svinder under hærdning bl.a. p.g.a. udtørring. Ifølge /5/ er udtørringssvindet for flyveaskebeton mellem 10 og 20 % mindre end svindet for almindelig beton.

## 2.5.3 Hærdnet beton

At beton bliver tættere og stærkere ved tilsætning af flyveaske, hænger for en stor del sammen med en reduktion af porøsiteten. Årsagen til den formindskede porøsitet ved tilsætning af flyveaske er dels et mindre vandbehov og dels en bedre pakning af partiklerne.

Normalt er flyveaskebeton sammensat og fremstillet, således at den vil have en styrkeudvikling, der i de første 2 - 4 uger stort set svarer til styrkeudviklingen for almindelig beton /5/. Derefter vil flyveaskebetonens styrke vokse mere.

Idet pakningen af materialerne er bedre i flyveaskebeton, og p.g.a. flyveaskens puzzolane egenskaber bliver permeabiliteten mindre, d.v.s. vandtætheden større.

Flyveaskebetons lavere permeabilitet medfører bedre modstand mod væskeindtrængning. Dette øger naturligvis betonens holdbarhed. Dertil kommer, at flyveaskens puzzolane egenskaber medfører øget modstand mod visse former for kemiske angreb /5/. Der kan nævnes sulfatangreb (p.g.a. lavere permeabilitet og frit CaO) /9/, syreangreb (mindre calciumhydroxid) /9/, chloridindtrængning (lavere permeabilitet) /8/ og /9/, samt alkaliselreaktioner /5/ og /9/.

Når flyveaske anvendes i beton falder luftindholdet som nævnt i afsnit 2.5.1. Hvis flyveaskebeton skal være frostbestandig, skal der anvendes luftindblandingsstoffer i en mængde, som er 3 - 4 gange større end ved almindelig beton /8/.

### 3. Reaktionskemi

### 3. Reaktionskemi

#### 3.0 Indledning

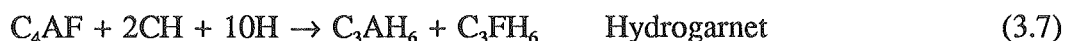
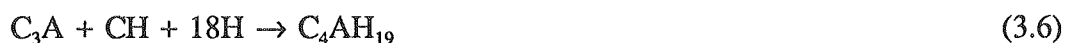
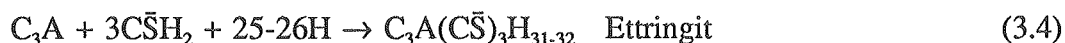
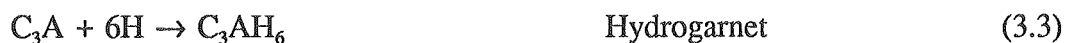
Det er formålet med dette kapitel, at beskrive de mulige reaktionsligninger og -produkter i systemer indeholdende flyveaske samt at opstille en hypotese for det videre arbejde med beskrivelse af flyveaskes puzzolane reaktion.

#### 3.1 Portlandcements hydratisering

Da flyveaskes bestanddele stort set er de samme som cements og mikrosilicas, kan det ikke undre, at flyveaskes reaktionsprodukter minder meget om disses produkter /13/.

Med dette for øje er det valgt at starte med en kort og stærkt forenklet beskrivelse af portlandcements hydratisering.

Almindelig portlandcements hydratisering beskrives normalt ved at angive de forskellige klinkermineralers reaktionsforløb. De fire vigtigste klinkermineraller er kendt som  $C_3S$  (alit),  $C_2S$  (belit),  $C_3A$  (tricalciumaluminat) og  $C_4AF$  (tetracalciumaluminatferrit). Klinkermineralernes reaktionsforløb kan opgives på følgende måde, hvor cementkemiens betegnelser er brugt ( $A = Al_2O_3$ ,  $C = CaO$ ,  $CH = Ca(OH)_2$ ,  $F = Fe_2O_3$ ,  $H = H_2O$ ,  $S = SiO_2$  og  $\bar{S} = SO_3$ ) :



Tabel 3.1.1. *Reaktionsligninger til beskrivelse af almindelig portlandcements hydratisering.*

Ud for hver reaktionsligning er anført den mineralogiske betegnelse på de dannede reaktionsprodukter.

Reaktionsligningerne (3.1) - (3.7) skal dog tages med et vist forbehold, da kendskabet til klinkermineralernes hydratisering, specielt de aluminat- og ferritholdige er noget mangelfuldt.

Ved reaktionen mellem cement og vand omdannes klinkermineralelementerne til calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) og nye komplekse forbindelser dannes, blandt hvilke de væsentligste er calciumsilikathydrater - angivet i (3.1) og (3.2). Deres sammensætning er nært beslægtet med et naturligt forekommende mineral tobermorit, hvorfor betegnelsen tobermorit-gel hyp- pigt anvendes for disse hydrater. Produkterne kaldes også CSH-I eller II, hvor I indikerer lav krystallisationsgrad og en tobermorit lignende struktur med C/S (molær) mellem 0.8 og 1.5, mens II indikerer en fiberstruktur med C/S (molær) mellem 1.5 og 2 /15/.

Reaktion (3.4) og (3.5) foregår ved tilstedeværelse af gips. Når gipsen er opbrugt - hvilket i cementblandingen almindeligvis sker indenfor de første 24 timer - starter reaktion (3.3). Derudover er ettringit ikke stabil og konverteres efterhånden til monosulfat.

Som det ses af (3.4), er der forskellige angivelser af, hvor mange hydrogenatomer ettringit indeholder - 31 eller 32. Freiesleben /14/, Lea /15/ og Mčedlov-Petrosjan /16/ angiver 31, mens Helmuth /7/ og Massazza /11/ angiver 32. Taylor /17/ angiver 31-32. Dette er valgt i denne rapport.

Ligesom tobermorit-gelen består af calciumsilikathydrater med forskellig sammensætning, kaldes calciumsulfataluminathydraterne AFm (analogt til monosulfat) og AFt (analogt til trisulfat i ettringit). Endvidere tilhører reaktionsprodukterne i (3.3) og (3.7) hydrogarnetserien, hvor  $\text{SiO}_4^{4-}$  i grossularit ( $\text{C}_3\text{AS}_3$ ) er erstattet med  $4\text{OH}^-$ , og  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eventuelt med  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ifølge /17/ er der uenighed blandt forskerne, om reaktionsprodukterne fra (3.3) og (3.6) optræder samtidig, samt om der dannes andre produkter så som  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ,  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  og  $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ . Taylor /17/ konkluderer dog ud fra sine undersøgelser, at det mest sandsynlige er, at begge produkter optræder samtidig i pastaen, at  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ,  $\text{CAH}_{10}$  og  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  er ustabile ved almindelige temperaturer, at disse omdannes til hydrogarnet, og at  $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$  kun dannes ved specielle forhold.

Derudover angiver Nikushchenko /20/, at  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  er ustabil ved  $25^\circ\text{C}$ , samt at  $\text{CAH}_{10}$  kun eksisterer under  $22^\circ\text{C}$ .

Freiesleben /14/, Lea /15/ og /8/ angiver, at  $\text{C}_3\text{A}$  via forskellige mellemprodukter omdannes til det stabile slutprodukt hydrogarnet, og at (3.3) derfor er grundligningen.

Hydratiseringsreaktionerne for  $\text{C}_4\text{AF}$  er i mange henseender analoge med de under  $\text{C}_3\text{A}$  omtalte /14/. Derfor omtales kun dannelsen af de stabile slutprodukter. Slutprodukterne

angives af /8/, /14/ og /15/ som i (2.7), mens /7/ angiver  $C_6AFH_{12}$ . Endeligt skal det nævnes, at der ved hydratisering af aluminatcement dannes gibbsit ( $AH_3$ ) /15/ og /17/.

Reaktionen af  $C_3S$  er af væsentlig betydning for cementpastas styrkeudvikling, specielt i den tidlige fase. Varmedvikling p.g.a. reaktionen mellem  $C_3S$  og vand er moderat - ca. 500 kJ/kg.

Ved fuldstændig hydratisering af  $C_2S$  udvikles der en varmemængde på ca. 260 kJ/kg. Klinkermineralet  $C_2S$  har således en lav varmedvikling og reagerer langsomt. Dette betyder, at  $C_2S$  først får betydning for de sene styrker.

Reaktionen mellem  $C_3A$  og vand er meget hurtig, hvilket medfører, at cementpastaen størkner i løbet af få minutter. For at forsinke denne reaktion indmales gips i cementen. Varmedviklingen ved hydratisering af  $C_3A$  er stor - ca. 870 kJ/kg.  $C_3A$  bidrager i forhold til de tre andre klinkerminerale kun begrænset til cementpastas styrkeudvikling.

Reaktionen af  $C_4AF$  medfører en moderat varmedvikling på ca. 420 kJ/kg. Dette indikerer en langsommere reaktion end  $C_3A$ .  $C_4AF$  bidrager ligesom  $C_3A$  kun begrænset til cementpastas styrkeudvikling.

### 3.2 Puzzolane reaktioner

På samme måde som cement hydratiserer, vil flyveaske reagere med calciumhydroxid og danne faste reaktionsprodukter /7/ og /13/.

I afsnit 2.2.1 blev det nævnt, at dette projekt hovedsagelig omhandler calciumhydroxids reaktion med de dominerende bestanddele i flyveaske - silikat, aluminat og ferrit.

En del forskere /7/, /15/ og /17/ er enige om, at komponenten ferrit m.h.t. den puzzolane reaktion er meget svag aktiv, og at reaktioner mellem puzzolaner og calciumhydroxid medfører calciumsilikat- og calciumaluminathydrater.

Lea /15/ har fundet, at der med tiden sker en stigning i mængden af opløst silikat og aluminat i calciumhydroxid/puzzolan-blandinger, som indikerer, at disse puzzolankomponenter har reageret med calciumhydroxid. Samtidig er det fundet, at mængden af opløst ferrit kun har ændret sig lidt.

Helmuth /7/ angiver dels det samme som /15/ og dels, at flyveaskes indhold af ferrit i glasfasen reagerer med calciumhydroxid. Alle observationer kan meget vel være rigtige, idet der er meget lidt ferrit i glasfasen, og eventuelt jern i glasfasen sænker flyveaskens reaktivitet. Flyveaskers indhold af jern er hovedsagelig bundet i de ureaktive krystaller hematit og magnetit.

Den amorfe ferrit, som trods alt reagerer med calciumhydroxid, danner produkter, der svarer til produkterne fra aluminats reaktion /15/.

På grundlag af ovenstående og fordi flyveaskes indhold af ferrit er lille i forhold til indholdet af silikat og aluminat, må det være rimeligt, at antage at ferrits reaktion med calciumhydroxid er uvæsentlig i forhold til silikats og aluminats reaktioner.

### 3.2.1 Calciumhydroxid/flyveaske-systemet

Som allerede nævnt kendes cements hydratiseringsprodukter ikke fuldstændigt. Dette gælder også for flyveaskes reaktionsprodukter. Det ligger dog fast, at der dannes et calciumsilikathydratbindemiddel ud fra det reaktive silikat i flyveasken /7/, /11/ og /15/.

Bindemidlet kan karakteriseres ved :



Hvor cementkemiens almindelige betegnelser er anvendt.  $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_{(x+z)}$  er et calciumsilikat-hydrat, hvor molforholdet mellem de enkelte komponenter er ukendt. Adskillige studier /7/ af calciumhydroxid/puzzolan-systemer indikerer, at  $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_{(x+z)}$  er af type CSH-I, jvf. afsnit 3.1.

Foruden calciumsilikathydraterne dannes der en mængde forskellige hydrater indeholdende aluminat. Der skal nævnes  $\text{C}_4\text{AH}_x$  /17/,  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  /11/, hydrogarnet /7/, gehlenit ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ), ettringit og monosulfat /7/ og /10/. Taylor /17/ angiver, at dannelsen af  $\text{C}_4\text{AH}_x$  hovedsagelig er  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  og  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ .

$\text{C}_4\text{AH}_x$  dannes på følgende generelle måde :



Hydrogarnet dannes i calciumhydroxid/flyveaske-systemet ud fra nedenstående grundligning :



Ifølge Roberts /18/ er hydrogarnet ustabilt under 20°C og stabilt ved temperaturer mellem 25 - 225°C. Mchedlov-Petrosjan /16/ og Ramachandran /19/ angiver, at hydrogarnet er stabilt h.h.v. ved temperaturer indtil 215°C og over 35°C.

Både /7/, /11/ og /17/ konkluderer, at de dominerende reaktionsprodukter i calciumhydroxid/puzzolan-blandinger er CSH-I og gehlenit, som kan beskrives ved nedenstående reaktionsligning /7/ :





Dannelsen af gehlenit alene kan beskrives på følgende måde :



Ettringit- og monosulfatdannelsen kræver tilstedeværelsen af  $\text{SO}_3$  ( $\bar{\text{S}}$ ). Ifølge /11/ kan ettringit dannes i calciumhydroxid/flyveaske-blandinger, blot flyveasken indeholder  $\text{SO}_3$ . Klasse F flyveasker indeholder normalt 0 - 3 %  $\text{SO}_3$ , og ASTM kravet er max. 5 %  $\text{SO}_3$ . Dannelsen af de to reaktionsprodukter kan beskrives således :



Som allerede nævnt er ettringit ustabil og omdannes med tiden til monosulfat /7/.

Endvidere nævnes gibbsit ( $\text{AH}_3$ ) /18/ som muligt reaktionsprodukt i  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ -systemer.

Det skal nævnes, at reaktionsprodukternes struktur og sammensætning er meget afhængig af temperaturen, af glasfasens sammensætning og af porevæskens koncentrationer af de forskellige komponenter /17/.

### 3.2.2 Cement/flyveaske-systemet

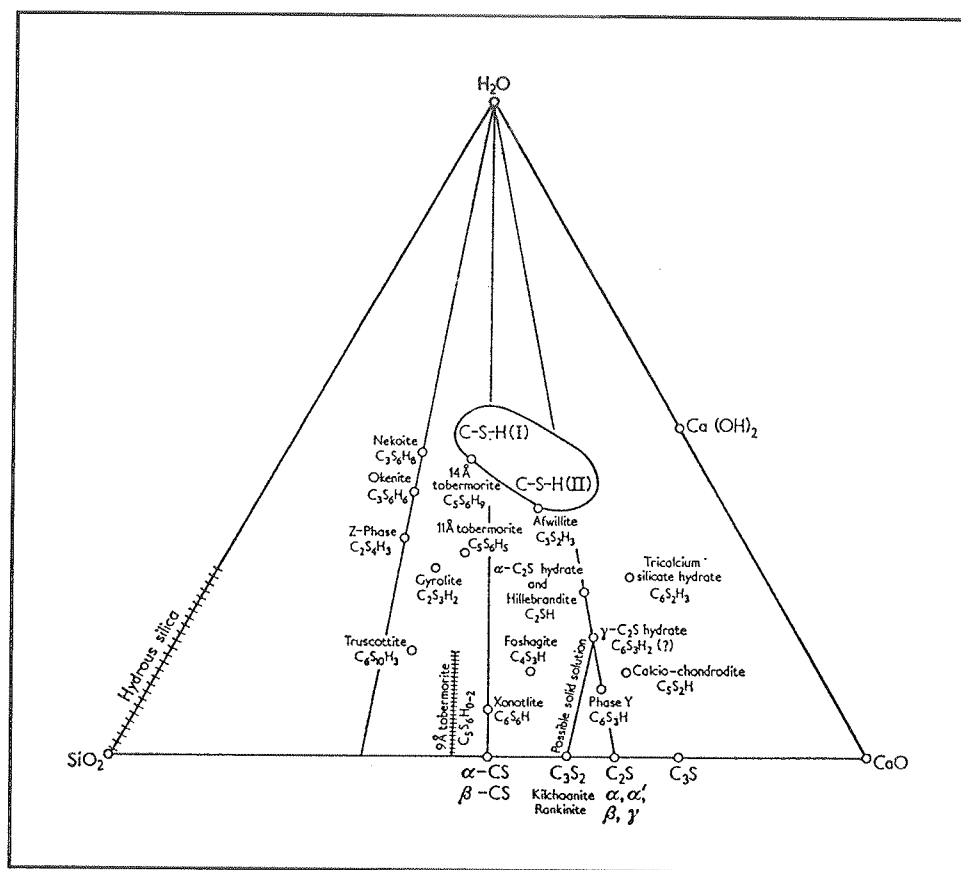
Cementhydratiseringen og de puzzolane reaktioner i cement/flyveaske-blandinger påvirker hinanden, men ifølge /7/ og /15/ er reaktionsprodukterne stort set de samme, som dannes ved portlandcements hydratisering, d.v.s. calciumsilikathydrater, calciumhydroxid,  $\text{C}_4\text{AH}_x$ , ettringit, monosulfat og hydrogarnet.

Disse reaktionsprodukters dannelse i cementpasta er angivet ved reaktionsligningerne (3.1) - (3.7) i afsnit 3.1. Dannelsen af calciumsilikat- og calciumaluminathydraterne i calciumhydroxid/flyveaske-systemet er omtalt i afsnit 3.2.1 sammen med dannelsen af gehlenit, ettringit, monosulfat, hydrogarnet og gibbsit.

### 3.2.3 Calciumhydroxid/silika-systemet

Dette afsnit er i væsentlige træk et uddrag fra Mejlhede's gennemgang af calciumhydroxid/mikrosilica-systemet i sit eksamensprojekt /1/ udført ved LBM i 1990.

Ifølge /17/ eksisterer der i  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -systemet 17 forskellige kendte krystallinske calciumsilikathydrater. Disse er optegnet i figur 3.2.1.



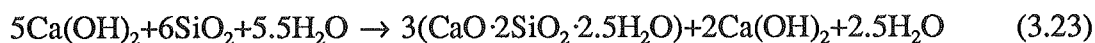
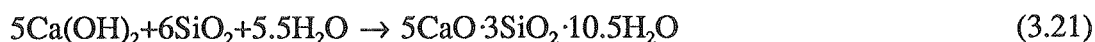
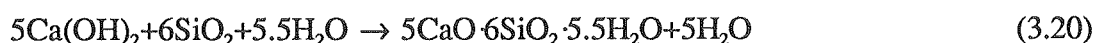
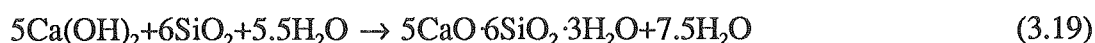
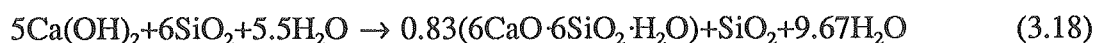
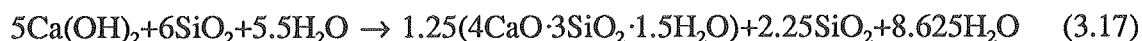
Figur 3.2.1. CSH-mineraler i ternær afbildning efter /17/.

I figur 3.2.1 er CSH-I opført som 14 Å tobermorit, hvilket er identisk med mineralet plombierit, mens CSH-II er opført som mineralet afwillit. Endvidere er 9 Å tobermorit og riversideit identiske. Tobermorit, plombierit og riversideit betegnes samlet som tobermoritgruppen. I det hele taget er mineralbetegnelserne rige på synonymer, f.eks. er  $C_2SH$  (B),  $C_2S$   $\beta$ -hydrat og dicalciumsilikathydrat (II) identiske med hillebrandit /1/.

Ifølge /1/ kan det principielle reaktionsforløb ved mikrosilicas puzzolane reaktion kort beskrives som opløsning af calciumhydroxid til  $Ca^{2+}$  og  $OH^-$ ; og silikat til orthokiselsyre ( $H_4SiO_4$ ). Det skal bemærkes, at en høj pH-værdi fremmer protolysen af orthokiselsyren og dermed opløsning af  $SiO_2$ . Dette stemmer overens med Fraays /6/ og Helmuths /7/ angivelser omkring silikats reaktionsmekanismer i flyveaske, jvf. afsnit 2.3. Derefter bindes  $Ca^{2+}$  og  $OH^-$  ved kemisorption til orthokiselsyren, hvorved der dannes CSH-mineraler.

Mejlhede /1/ har som sagt undersøgt calciumhydroxid/mikrosilica-systemet. Da mikrosilica stort set kun indeholder en bestanddel nemlig silikat, må systemerne calciumhydroxid/mikrosilica og calciumhydroxid/silikat antages at reagere ens.

En omfattende gennemgang af termodynamik i silikatsystemer foretaget af Mchedlov-Petrosjan /16/ er udmundet i 9 forskellige mulige reaktionsprocesser i calciumhydroxid/silikat-systemet :



Samles komponenterne og normaliseres ligningerne m.h.t.  $\text{SiO}_2$  fås de i tabel 3.2.1 angivne reaktionsligninger.



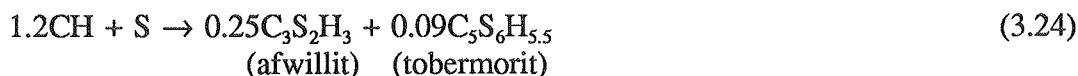
Tabel 3.2.1. Reaktionsligninger i calciumhydroxid/silikat-systemet efter /1/.

Der er anvendt de almindelige cementkemiske betegnelser, og ud for hver reaktionsligning er anført den mineralogiske betegnelse på det dannede calciumsilikathydrat /1/.

Bemærk at mineralernes sammensætning i figur 3.2.1 og tabel 3.2.1 ikke er helt ens. Dette skyldes, at de er delvis udefinerbare, d.v.s. den støkiometriske formel ikke kan angives eksakt /1/.

Hvilke reaktionsligninger, der er dominerende i et system, afhænger af mange forskellige faktorer : Temperatur, tryk, tid, komponenternes fasetilstand samt koncentration og mængde af reaktanter.

Ud fra undersøgelser af dekomponerings- og dannelsesstemperatur, forholdene mellem calciumoxid og h.h.v. silikat og vand, kemisk svind, varmeudvikling og trykstyrke for systemerne cement-vand, cement/mikrosilica-vand og calciumhydroxid/mikrosilica-vand fandt Mejlhede /1/, at den bedste beskrivelse af mikrosilicas puzzolane reaktion er følgende tilnærmede reaktionsligning :



Mejlhede /1/ har ved undersøgelserne antaget, at mikrosilica kun indeholder amorf silikat. Den anvendte mikrosilica i projektet indeholdt 92 % amorf silikat /1/.

### 3.2.4 Calciumhydroxid/aluminat-systemet

I modsætning til calciumhydroxid/silikat-systemet har calciumhydroxid/aluminat-systemet ikke haft forskernes store interesse, og der vides derfor ikke meget om systemets reaktioner.

Fra flere kilder /7/ og /15/ fås dog den opfattelse, at produkterne fra cements hydratisering og puzzolaners reaktion med calciumhydroxid minder meget om hinanden. Antages dette at være rigtigt, kan man ved at studere reaktionsprodukter indeholdende aluminat, dels i cement-systemer /15/, /17/ og /18/, dels i calciumhydroxid/aluminat-systemer /16/ og /20/ og dels i systemer indeholdende puzzolaner /7/ og /11/, finde følgende 5 mulige grundligninger til beskrivelse af reaktionsprodukterne fra reaktionen mellem calciumhydroxid og flyveaskes aluminat :





Tabel 3.2.2. *Reaktionsligninger i calciumhydroxid/aluminat-systemet.*

Ud for de reaktionsprodukter, der findes en mineralogisk betegnelse for, er denne anført.

Det bemærkes at ligning (3.10) og (3.25) er ens.

### 3.3 Sammenfatning og opstilling af hypotese

Som resultat af cements hydratisering dannes hovedsagelig calciumsilikathydrater (CSH-mineraler) og calciumhydroxid, jvf. afsnit 3.1. Dannelsen af CSH-mineraler medfører en styrkegivende gelstruktur i cementpastaen, mens calciumhydroxid i denne forbindelse er at betragte som et unyttigt biprodukt.

Ved tilsætning af puzzolaner f.eks. flyveaske og mikrosilica opnås bl.a. større styrke af cementpastaen, idet puzzolanerne reagerer med calciumhydroxid og danner reaktionsprodukter, som har bindemiddelkarakter, jvf. afsnit 2.1.

Reaktionsprodukterne ved flyveaskes puzzolane reaktion minder meget om reaktionsprodukterne fra cementhydratiseringen, jvf. afsnit 3.1.

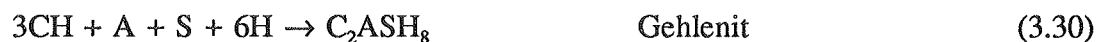
Af afsnit 2.2.1 fremgår det, at flyveaske hovedsagelig består af silikat, aluminat og ferrit. I den anvendte flyveaske er indholdet af silikat, aluminat og ferrit h.h.v. 59.94 %, 19.78 % og 7.71 %, jvf. bilag s.2.

Ferrits reaktion er i afsnit 3.2 fundet uvæsentlig i forhold til silikats og aluminats reaktioner, og i det videre projektforsøg antages det derfor, at flyveaskes puzzolane reaktion består af reaktioner mellem calciumhydroxid og flyveaskens indhold af silikat og aluminat.

Flyveaske indeholder flere forskellige mineralogiske faser, hvoraf det er glasfasen, som giver flyveasken dens puzzolane egenskaber, jvf. afsnit 2.2.2. Silikat og aluminat indeholder h.h.v. 86 % og 76 % glasfase.

Mikrosilicas puzzolane reaktion er behandlet i Mejlhede's eksamensprojekt /1/, hvor det er fundet, at mikrosilicas reaktioner med calciumhydroxid som udgangspunkt kan beskrives ved de i tabel 3.2.1 angivne reaktionsligninger, jvf. afsnit 3.2.3. Da mikrosilica næsten kun består af amorft silikat, må det antages, at mikrosilicas og silikats reaktioner med calciumhydroxid er meget ens.

Ud fra afsnit 3.2.1 og 3.2.4 er det muligt at opstille 7 reaktionsligninger til beskrivelse af den amorfes aluminats reaktion i flyveaskesystemer. Reaktionsligningerne er anført i tabel 3.3.1.



Tabel 3.3.1. Reaktionsligninger for aluminats reaktioner i flyveaskesystemer.

På grundlag af de foregående kapitler kan en hypotese for det videre arbejde med beskrivelse af flyveaskes puzzolane reaktion opstilles.

#### Hypotese :

- *Puzzolaner reagerer med calciumhydroxid og danner hovedsagelig hydrater, som ligner reaktionsprodukterne fra cements hydratisering.*
- *De væsentligste bestandele i puzzolanet flyveaske er silikat, aluminat og ferrit.*
- *Ferrits reaktion med calciumhydroxid er uvæsentlig i forhold til silikats og aluminats reaktioner.*
- *Det er flyveaskens glasfase d.v.s. den amorfe del, der reagerer med calciumhydroxid.*
- *Silikat og aluminat i flyveaske indeholder h.h.v. 86 % og 76 % glasfase.*
- *Flyveaskes indhold af silikat reagerer på samme måde som silikat i mikrosilica og kan beskrives ved de i tabel 3.2.1 angivne reaktionsligninger.*
- *Reaktioner mellem calciumhydroxid og flyveaskens indhold af aluminat kan beskrives ved de i tabel 3.3.1 angivne reaktionsligninger.*

## 4. Modelling

## 4. Modellering

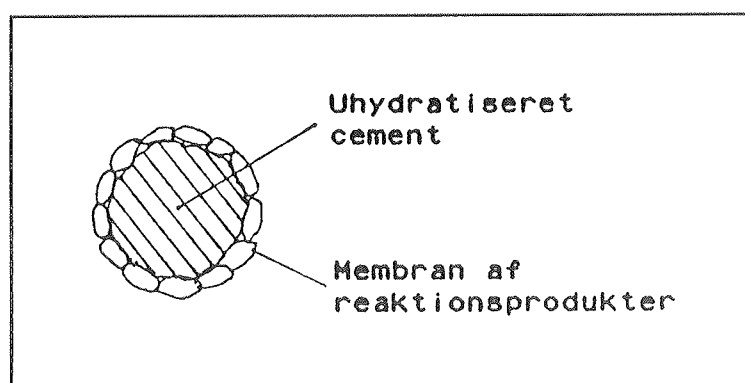
### 4.0 Indledning

Til analyse af måleresultater fra kemisk svind og varmeudvikling er dispersionsmodellen og Arrheniusdiagrammet anvendt. Det er derfor formålet med dette kapitel kortfattet at gennemgå dispersionsmodellens og Arrheniusdiagrammets grundlag og opbygning.

### 4.1 Dispersionsmodellen

Dispersionsmodellen er en matematisk beskrivelse af cements hydratisering udviklet af Knudsen /21/, men den gælder ikke kun for cement. Det har således vist sig, at flyveaskes puzzolane reaktion også kan beskrives med denne model /22/.

Udgangspunkt for dispersionsmodellen er "shrinking core-modellen" /22/ og /23/, der kvalitativt beskriver hydratiseringen af cementpartikler. En simplificeret fremstilling af denne model er, at der ved hydratisering af cementpartikler dannes en membran af reaktionsprodukter uden på de uhydratiserede cementkerner, jvf. figur 4.1.1. I modellen antages alle partikler at være kuglerunde og at reagere uden indflydelse fra hinanden /24/.



Figur 4.1.1. "Shrinking core-modellen." I midten er en kerne af uhydratiseret cement, som er omgivet af reaktionsprodukter /23/.

Cementpartiklernes hydratiseringshastighed styres således af de opløste ioners (jvf. afsnit 2.3) diffusion ud igennem membranen og af den egentlige kemiske reaktion på ydersiden af membranen /23/. I starten er det den kemiske reaktion, som er hastighedsbestemmende, men når membranen af reaktionsprodukter har nået en vis tykkelse, styrer diffusionen hastigheden /23/ og /24/.



En generel kinetisk ligning  $F(\alpha)$  for hydratisering af cementpartikler ved reaktionsgraden  $\alpha$  er følgende /23/ :

$$F(\alpha) = \frac{k t^i}{r} \quad (4.1)$$

Hvor  $F(\alpha)$  er værdien af den undersøgte hydratiseringsegenskab til tiden  $t$  og hydratiseringsgraden  $\alpha$  [diverse]

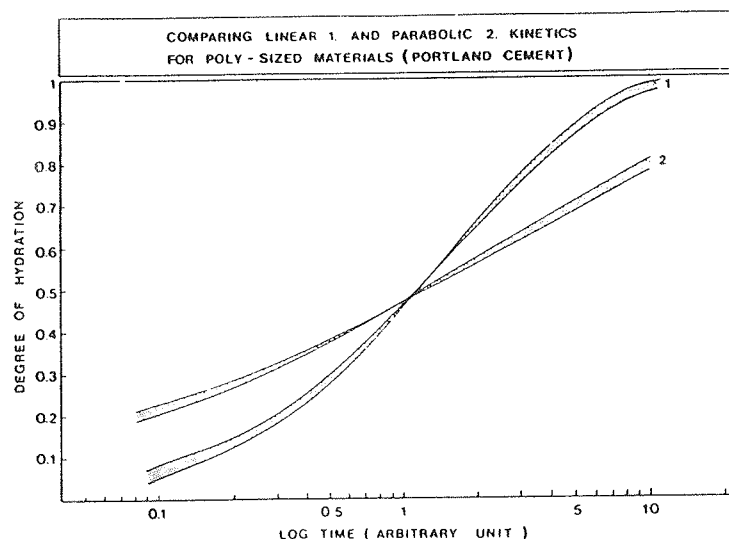
$r$  er cementpartiklernes radius [m]

$t$  er tiden [s]

$i$  er en parameter, der kan antage værdierne 1 og  $\frac{1}{2}$  alt efter hvilken kinetik, der er tale om.  $i = 1$  gælder for lineær kinetik, hvor den kemiske reaktion er hastighedsbestemmende, mens  $i = \frac{1}{2}$  er for parabolisk kinetik, hvor det er diffusionen gennem membranen, som bestemmer reaktionshastigheden

$k$  er en reaktionskonstant [diverse].

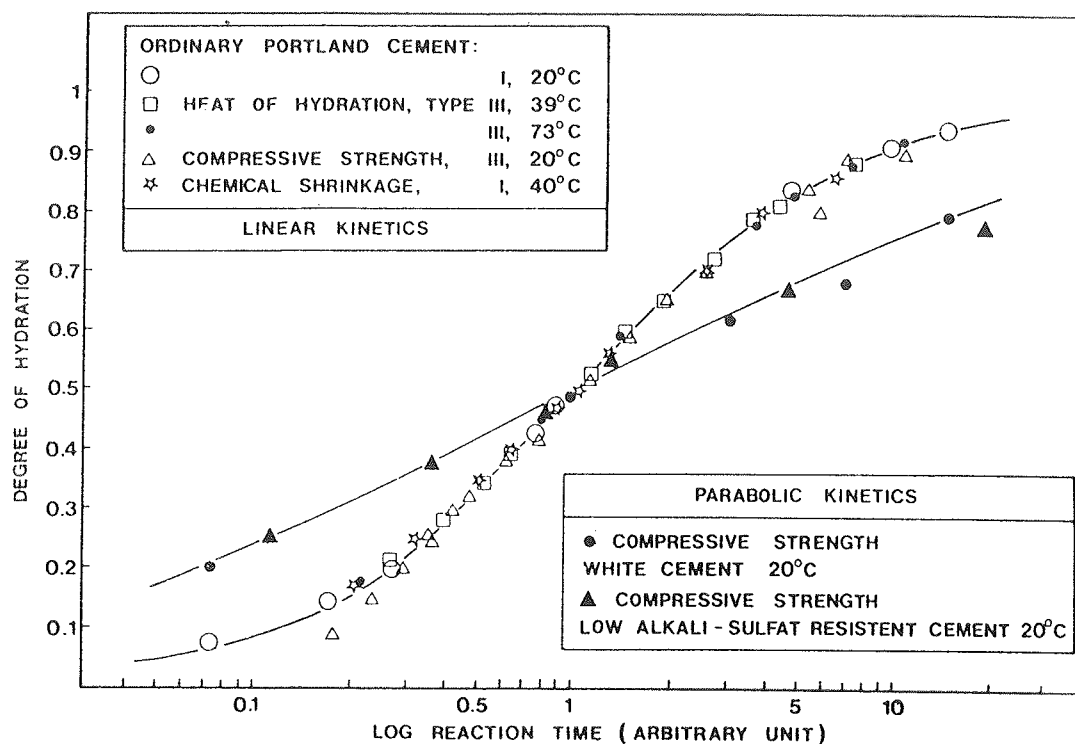
En analyse af (4.1) viser, at valget af funktionen  $F(\alpha)$  har underordnet betydning for beskrivelsen af hydratiseringen. Parameteren " $i$ " medfører derimod to afgrænsede tilfælde /23/ og /24/, jvf. figur 4.1.2.



Figur 4.1.2. De to linier mærket "1" afgrænser lineære kinetikker, og "2" paraboliske kinetikker for materialer med bred partikelstørrelsesfordeling.

Det fremgår af figuren, at det er vanskeligt at skelne mellem de forskellige  $F(\alpha)$  indeholdt i "1" og "2".

Ud fra eksperimentelle data er det vist, at  $F(\alpha) = -i/\ln(\alpha)$  giver den bedste beskrivelse af portlandcements kinetik /23/ og /24/, jvf. figur 4.1.3.



Figur 4.1.3. Almindelig portlandcement følger lineær kinetik, mens hvid cement og lavalkali-sulfatbestandig cement følger parabolisk kinetik. Som kinetisk udtryk er benyttet  $F(\alpha) = -i/\ln(\alpha)$  /24/.

Ifølge Geiker /24/ er partikelstørrelsesfordelingen afgørende for portlandcements hydratiseringsgrad og -tid, d.v.s. for hydratiseringskurven. Partikelstørrelsesfordelingen skal derfor medtages i en matematisk modellering af cementshydratiseringen.

Som partikelstørrelsesfordeling  $w(r)$  er i dispersionsmodellen benyttet :

$$w(r) = B \cdot \exp(-B \cdot r) \quad (4.2)$$

Hvor  $w(r)$  er størrelsen af partikelfordelingen for radius  $r$  [m]

$r$  er partikelradius [m]

B er en konstant [-].

Ved integration af partikelstørrelsesfordelingen (4.2) sammen med en reaktionskinetisk ligning (4.1) fremkommer følgende praktiske ligning /1/ :

$$\frac{1}{P} = \frac{t_1^i/P_\infty}{(t-t_0)^i} + \frac{1}{P_\infty} = \frac{a}{(t-t_0)^i} + \frac{1}{P_\infty} \quad (4.3)$$

Hvor P er en hydratiseringsegenskab f.eks. kemisk svind eller varmeudvikling [diverse]

$P_\infty$  er hydratiseringsegenskabens værdi for  $t \rightarrow \infty$  [diverse]

t er tiden fra start af blanding [s]

$t_0$  er dormantperioden [s]

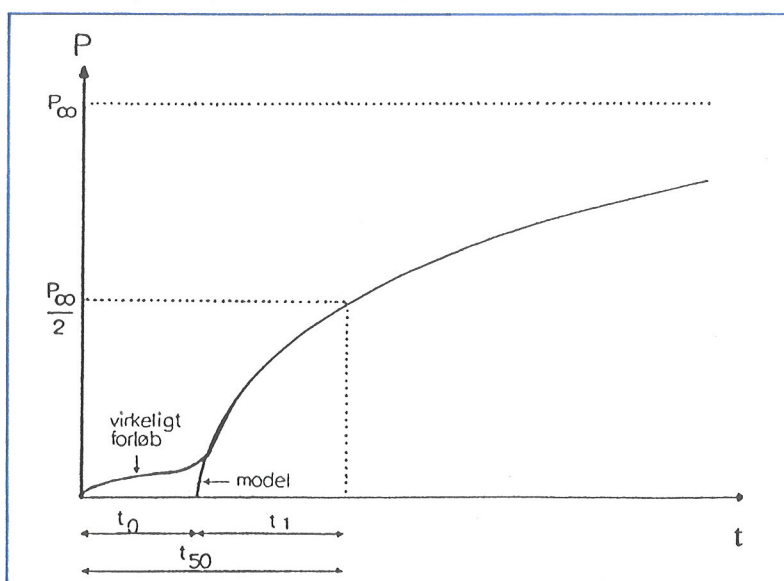
$t_1$  er den  $(t - t_0)$ -værdi, hvor 50 % reaktionsgrad er opnået [s]

$t_{50}$  er den t-værdi, hvor 50 % reaktionsgrad er opnået [s]

a er en hastighedskonstant [diverse]

i er en parameter, som kan antage værdierne 1 eller  $\frac{1}{2}$ .

Tidsparametrene's betydning fremgår af figur 4.1.4.



Figur 4.1.4. Dispersionsmodellen tilnærmer måleforløbet fra  $t = t_0$ . Figuren er fortegnet, idet  $t_1$  normalt er væsentlig større end  $t_0$ , således at  $t_1 \approx t_{50}$  [1].

Fitning af måleresultaterne efter dispersionsmodellen foretages med regressionsprogrammerne "LKIN" og "PKIN", der er udviklet af Preben Freiesleben Hansen, Danmarks Ingeniørakademis Bygningsafdeling. Som resultat angives parametrene  $P_{\infty}$ ,  $t_{50}$ ,  $t_0$ ,  $a$  og residualspredningen  $S_r$ . Beskrivelse af programmernes virkemåde findes i /1/ og /23/. Den bedste fitning af de forskellige måleresultater er den fitning, som medfører den laveste residualspredning.

## 4.2 Arrheniusdiagram

Den svenske fysiker og kemiker Svante Arrhenius opstillede i 1889 på baggrund af forsøg et udtryk for, hvorledes hastigheden af kemiske reaktioner afhænger af temperaturen /25/ :

$$v = v_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{(RT)}\right) \quad (4.4)$$

Hvor  $v$  er reaktionshastigheden ved temperaturen  $T$  [mol/s]

$E_a$  er aktiveringsenergien for reaktionen [J/K·mol]

$v_0$  er en konstant reaktionshastighed [mol/s]

$T$  er temperaturen, som reaktionen foregår ved [K]

$R$  er gaskonstanten [8.31 J/K·mol].

Aktiveringsenergien er den energi som et mol reaktanter skal have tilført for at reagere /23/. Problemstillingen er illustreret i figur 4.2.1 på næste side.

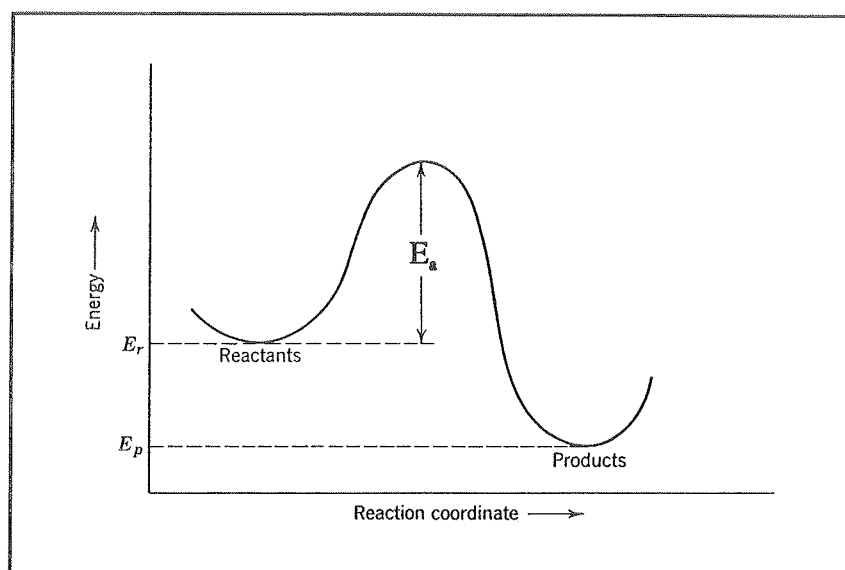
Ligning (4.4) er sidenhen verificeret teoretisk v.h.a. statistisk termodynamik /25/.

Ud fra ligning (4.4) /23/ haves :

$$\ln(v) = \ln\left(v_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{(RT)}\right)\right) = \ln(v_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.5)$$

Afbildes eksperimentelle værdier for en hydratiseringsegenskab som f.eks. kemisk svind i et  $(1/T, \ln(v))$ -diagram (Arrheniusdiagram), og fås en ret linie, kan  $E_a$  og  $v_0$  bestemmes ud fra liniens hældningskoefficient og skæring med  $\ln(v)$ -aksen.

Det bemærkes, at i cementsystemer og lignende systemer er det for at bestemme aktiveringsenergien korrekt nødvendigt, at systemernes hydratiseringsgrad er den samme.



Figur 4.2.1. Skematisk beskrivelse af aktiveringsenergi [25].

## 5. Pastasammensætning

## 5. Pastasammensætning

### 5.0 Indledning

Da dette projekt har til formål at fastlægge flyveaskes puzzolane reaktion, er der valgt følgende tre pastatyper :

CH-FA-H	= calciumhydroxid/flyveaske-pasta
Ce-H	= cementpasta
Ce-FA-H	= cement/flyveaske-pasta

Hvor CH er anvendt som forkortelse for calciumhydroxid, FA for flyveaske, Ce for cement og H for vand.

Ved forsøg med disse pastatyper er det muligt at studere flyveaskes rene puzzolane reaktion, cements reaktion og kombinationen af disse reaktioner.

Endvidere er det valgt at undersøge, om vægtforholdene CH/FA og FA/Ce influerer på reaktionerne i h.h.v. calciumhydroxid/flyveaske-pasta og cement/flyveaske-pasta.

Hvilke forsøg, det er valgt at udføre, er beskrevet i afsnit 5.4.

### 5.1 Betingelser for pastasammensætning

For at kunne undersøge om f.eks. cement/flyveaske-pastas kinetik består af en sum af cements og flyveaskes rene kinetikker, er det nødvendigt, at de tre pastatyper er så sammenlignelige som muligt. Dette bevirker :

- At plastificeringsstoffer o.lign. undgås, således at den rene kemiske reaktion kan studeres.
- At der anvendes samme udgangsporøsitet, d.v.s. samme vandindhold.

Hvis de valgte forsøg skal kunne udføres optimalt, medfører dette ifølge /1/ yderligere nogle begrænsninger :

- Pastaerne skal have gode flydeegenskaber, således at der kan opnås god udfyldning af forme til kemisk svind og mulighed for vacuumfjernelse af indblandet luft.
- Prøvecellernes virkemåde ved varmeudvikling kræver at  $v/c < 0.5$ , da der ellers dannes lunger i prøveemnet p.g.a. kompaktering ved vacuumpåvirkning.

- Både ved kemisk svind og varmeudvikling bør  $v/c > 0.35$  p.g.a. den såkaldte højdeeffekt. Pastaen bliver for impermeabel ved lave  $v/c$ , således at fri vand ind sugning hindres.

## 5.2 Pastatyper

### 5.2.1 Cementpasta

På baggrund af afsnit 5.1 vælges  $v/c = 0.45$  for cementpasta. Dette giver følgende ligninger for en blanding på  $1 \text{ cm}^3$  cementpasta :

Volumenbalance :

$$\frac{C_e}{\rho_{C_e}} + \frac{H}{\rho_H} = 1 \text{ cm}^3 \quad (5.1)$$

Massebalance :

$$\frac{H}{C_e} = 0.45 \quad (5.2)$$

Hvor  $H$  er massen af vand [g]

$C_e$  er massen af cement [g]

$\rho_H$  er densiteten af vand [ $\rho_H = 1.000 \text{ g/cm}^3$ ]

$\rho_{C_e}$  er densiteten af cement [ $\rho_{C_e} = 3.150 \text{ g/cm}^3$ ] - jvf. bilag s.1.

Ved løsning af (5.1) og (5.2) fås at  $1 \text{ cm}^3$  cementpasta indeholder  $1.3030 \text{ g}$  cement og  $0.5860 \text{ g}$  vand.

Dette medfører, at udgangsporøsiteten  $p$  bliver følgende :

$$p = \frac{\frac{H}{\rho_H}}{\frac{H}{\rho_H} + \frac{C_e}{\rho_{C_e}}} = 0.586$$



### 5.2.2 Cement/flyveaske-pasta

Ifølge /2/ og /7/ kan der forventes fuldstændig reaktion mellem flyveaske og den ved cementhydratiseringen producerede calciumhydroxid ved 0.3 - 0.5 kg flyveaske pr. kg almindelig portlandcement. Dette svarer til 23 - 33 wt % flyveaske i forhold til den samlede masse af cement og flyveaske.

Den danske norm for betonkonstruktioner /35/ samt /3/ angiver, at vægtprocent flyveaske i forhold til den samlede masse af cement og flyveaske skal være mindre end 35 wt %, hvilket svarer til ca. 0.55 kg flyveaske pr. kg cement.

For cement/flyveaske-pastaerne vælges samme udgangsporøsitet som ved cementpastaen ( $p = 0.586$ ), og FA/Ce-forholdet vælges til 0.30 ved alle de udførte forsøg undtagen for kemisk svind ved 40°C, hvor FA/Ce er valgt til 0.30, 0.45 og 0.60 for at undersøge FA/Ce-forholdets indflydelse på det kemiske svind.

Da erstatning af cement med flyveaske normalt medfører mindre vandbehov, betyder valget af samme udgangsporøsitet for de to pastatyper alt andet lige, at cement/flyveaske-pastaen skulle blive mere flydende end cementpastaen. Endvidere skulle cement/flyveaske-pastaen blive mere og mere flydende med stigende FA/Ce-forhold. For at sikre at pastaernes flydeegenskaber er i orden, er der udført nogle prøvestøbninger. Ved disse prøvestøbninger observeredes ingen nævneværdig forskel på cement- og cement/flyveaske-pastaernes flydeegenskaber.

Årsagen til dette kan være, at den mængdemæssige grænse for flyveaskes påvirkning af vandbehovet er overskredet, jvf. afsnit 2.5.1. Ifølge /7/ ligger denne grænse ved ca. 20 % erstatning af cement med flyveaske, d.v.s. ved FA/Ce = 0.25.

På baggrund af valget af udgangsporøsiteten til 0.586 og FA/Ce til 0.30, 0.45 og 0.60 fås følgende ligninger for en blanding på 1 cm<sup>3</sup> cement/flyveaske-pasta :

Volumenbalance :

$$\frac{Ce}{\rho_{Ce}} + \frac{FA}{\rho_{FA}} + \frac{H}{\rho_H} = 1 \text{ cm}^3 \quad (5.3)$$

Massebalance :

$$\frac{FA}{Ce} = 0.30; 0.45; 0.60 \quad (5.4) - (5.6)$$

Udgangsporøsitet :

$$p = \frac{\frac{H}{\rho_H}}{\frac{Ce}{\rho_{Ce}} + \frac{FA}{\rho_{FA}} + \frac{H}{\rho_H}} = 0.586 \quad (5.7)$$

Hvor H er massen af vand [g]

Ce er massen af cement [g]

FA er massen af flyveaske [g]

$\rho_H$  er densiteten af vand [ $\rho_H = 1.000 \text{ g/cm}^3$ ]

$\rho_{Ce}$  er densiteten af cement [ $\rho_{Ce} = 3.150 \text{ g/cm}^3$ ] - jvf. bilag s.1

$\rho_{FA}$  er densiteten af flyveaske [ $\rho_{FA} = 2.235 \text{ g/cm}^3$ ] - jvf. bilag s.2.

Løsning af ligningerne (5.3) - (5.7) fører til, at  $1 \text{ cm}^3$  cement/flyveaske-pasta indeholder følgende masser ved de forskellige FA/Ce-forhold :

FA/Ce-forhold	0.30	0.45	0.60
Ce-indhold (g)	0.9160	0.7980	0.7066
FA-indhold (g)	0.2750	0.3591	0.4240
H-indhold (g)	0.5860	0.5860	0.5860
Udgangsporøsitet	0.586	0.586	0.586

Tabel 5.2.1. *Sammensætning af cement/flyveaske-pastaer -  $1 \text{ cm}^3$ .*

### 5.2.3 Calciumhydroxid/flyveaske-pasta

Det eksakte forbrug af calciumhydroxid ved flyveaske-puzzolane reaktion er ikke kendt.

Der vides dog, at de mest sandsynlige reaktionsprodukter ved flyveaske-puzzolane reaktion er CSH-gel,  $C_2ASH_8$  og  $C_3AH_6$ , jvf. afsnit 3.2.1 og 3.2.4. Endvidere har Mejlhede /1/ for calciumhydroxid/silikat-systemet fundet, at CH/S-forholdet er 1.1 mol/mol.

På grundlag af dette og hypotesen i afsnit 3.3 er CH/S-forholdet valgt til 1.3 mol/mol og CH/A-forholdet til 3 mol/mol. For at sikre tilstrækkeligt calciumhydroxid tilsættes dette i overskud. Haves molmasserne  $M(\text{SiO}_2) = 60.1 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101.9 \text{ g/mol}$  og  $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74.1 \text{ g/mol}$  fås følgende vægtforhold for CH/FA :

$$\frac{\text{CH}}{\text{FA}} = 0.86 \cdot 0.60 \cdot \frac{74.1}{60.1} \cdot 1.3 + 0.76 \cdot 0.20 \cdot \frac{74.1}{101.9} \cdot 3 = 1.15$$

Idet indholdet af silikat og aluminat i den anvendte flyveaske er h.h.v. 59.94 % ( $\approx 60\%$ ) og 19.78 % ( $\approx 20\%$ ); jvf. bilag s.1 - 2; og indholdet af glasfase i silikat og aluminat er h.h.v. 86 % og 76 %, jvf. afsnit 3.3.

Vægtforholdet CH/FA er på grundlag af dette valgt til 1.2 ved alle de udførte forsøg undtagen for kemisk svind ved  $40^\circ\text{C}$ , hvor CH/FA er valgt til 1.2, 0.8 og 0.4 for at kunne undersøge CH/FA-forholdets indflydelse på flyveaske kemiske svind.

Ifølge afsnit 5.1 er det nødvendigt, at pastaerne har gode flydeegenskaber, hvilket medfører, at vandindholdet og dermed udgangsporøsiteten i calciumhydroxid/flyveaskepastaen bliver anderledes end i cement- og cement/flyveaske-pastaerne. Dette skulle ikke have nogen betydning, da pastaernes styrke og porøsitet o.lign. ikke sammenlignes. De kemiske reaktioner influeres ikke af vandmængdens størrelse, så længe der er vand nok. Forsøgene, der udføres i nærværende projekt, undersøger de kemiske reaktioner, der foregår i pastablandinger.

Vandindholdet og dermed udgangsporøsiteten er bestemt ved forsøgsblandinger for alle tre CH/FA-forhold, således at calciumhydroxid/flyveaske-pastaerne har samme flydeegenskaber som cementpasta ved  $v/c = 0.45$ .

Derved fås følgende ligninger for en blanding på  $1 \text{ cm}^3$  calciumhydroxid/flyveaske-pasta :

Volumenbalance :

$$\frac{\text{CH}}{\rho_{\text{CH}}} + \frac{\text{FA}}{\rho_{\text{FA}}} + \frac{\text{H}}{\rho_{\text{H}}} = 1 \text{ cm}^3 \quad (5.8)$$

Massebalance :

$$\frac{\text{CH}}{\text{FA}} = 1.2; 0.8; 0.4 \quad (5.9) - (5.11)$$

Udgangsporøsitet :

$$p = \frac{\frac{H}{\rho_H}}{\frac{CH}{\rho_{CH}} + \frac{FA}{\rho_{FA}} + \frac{H}{\rho_H}} = 0.586 \quad (5.12)$$

Hvor H er massen af vand [g]

FA er massen af flyveaske [g]

CH er massen af calciumhydroxid [g]

$\rho_H$  er densiteten af vand [ $\rho_H = 1.000 \text{ g/cm}^3$ ]

$\rho_{FA}$  er densiteten af flyveaske [ $\rho_{FA} = 2.235 \text{ g/cm}^3$ ] - jvf. bilag s.2

$\rho_{CH}$  er densiteten af calciumhydroxid [ $\rho_{CH} = 2.230 \text{ g/cm}^3$ ].

Ved løsning af ligningerne (5.8) - (5.12) sammen med det ved forsøgsblandinger bestemte vandindhold fås, at  $1 \text{ cm}^3$  calciumhydroxid/flyveaske-pasta indeholder følgende masser ved de forskellige CH/FA-forhold :

CH/FA-forhold	1.2	0.8	0.4
CH-indhold (g)	0.4645	0.3910	0.2802
FA-indhold (g)	0.3871	0.4887	0.7004
H-indhold (g)	0.6185	0.6060	0.5610
Udgangsporøsitet	0.610	0.606	0.561

Tabel 5.2.2. *Sammensætning af calciumhydroxid/flyveaske-pastaer -  $1 \text{ cm}^3$ .*

Det skal bemærkes, at udgangsporøsiteten og vandindholdet falder med faldende CH/FA-forhold, d.v.s. med stigende flyveaske indhold.

Som det fremgår af Appendix B om udludning er calciumhydroxids opløselighed i vand lav. Der vil derfor være rigelig calciumhydroxid til stede til mætning af porevæsken selv efter fuldstændig omsætning af flyveasken.

### 5.3 Materialevalg

Cement : Hvid Portlandcement PC(R/HS/EA/W)

Flyveaske : Uformalet fra Aalborg Portland

Uddybende materialebeskrivelser findes i bilag s.1 - 2.

### 5.4 Forsøgsoversigt

I dette projekt er følgende forsøg udført :

Kemisk svind  
Varmeudvikling  
Trykstyrke

Derudover har Torben S. Knudsen, Institutet for Mineralindustri været behjælpelig med udførelse af termogravimetrisk analyse (TGA). Som allerede nævnt er der udført forsøg med tre forskellige pastatyper : cement-, cement/flyveaske- og calciumhydroxid/flyveaskepasta.

Kemisk svind er registreret for alle tre pastatyper ved temperaturerne 20°C, 30°C og 40°C. Varigheden af disse forsøg har været mellem 80 og 84 døgn.

For cement/flyveaske- og calciumhydroxid/flyveaske-pasta er vægtforholdene FA/Ce og CH/FA varieret ved måling af kemisk svind ved 40°C. I alle andre forsøg er disse vægtforhold holdt konstante - FA/Ce = 0.30 og CH/FA = 1.2.

Antallet af prøveemner ved kemisk svind er 3 for cementpasta og 5 for cement/flyveaske- og calciumhydroxid/flyveaske-pasta.

Isoterm varmeudvikling er målt for alle tre pastatyper ved temperaturen 40°C. Varigheden for cementpasta har været 8 døgn, for cement/flyveaske-pasta 17 døgn og for calciumhydroxid/flyveaske-pasta 6 og 22 døgn.

Trykstyrke er bestemt for calciumhydroxid/flyveaske-pasta lagret ved 40°C. Trykstyrken er bestemt ved følgende terminer : 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70 og 84 døgn.

Termogravimetrisk analyse er udført på en cement/flyveaske- og en calciumhydroxid/flyveaske-pasta. Pastaerne er hærdet i ca. 82 døgn ved 40°C inden analysen.

## 6. Kemisk svind



## 6. Kemisk svind

### 6.0 Indledning

Ved hydratisering af cement sker der en volumenreduktion /7/, /23/, /24/, /27/ og /28/, idet de dannede hydratiseringsprodukter udgør et mindre volumen end de oprindelige materialer - cement og vand - udgør inden blandingen. Dette kaldes kemisk svind.

Volumenkontraktionen er ikke en ydre deformation af cementpastaen, men en indre kontraktion i form af dannelse af luftfyldte porer. Når denne volumenkontraktion kaldes for kemisk svind, er det derfor misvisende, idet svind jo normalt defineres som en ydre skrumpning, der f.eks. kan observeres som revner i hærtnende og hærtnet beton. Årsagen til volumenkontraktionen antages ifølge Freiesleben /27/ hovedsaglig at bero på ændringer i vandets tilstandsform :

- ved kemisk binding af vand i hydrater sker der en reduktion af vandets molære volumen
- ved fysisk adsorption af vand på overfladen af de dannede reaktionsprodukter sker der en reduktion af vandets molære volumen.

Det kemiske svind medfører, at cementpastaen under hydratiseringen har en naturlig tendens til at optage vand fra omgivelserne. Forhindres denne optagelse af vand, kan der opstå kapillære trækspændinger. I praksis kan dette medføre revneproblemer under hærtningen, når v/c-forholdet er lavt /27/.

Ved at bestemme en pastas kemiske svind fås et indirekte mål for den kemiske reaktion i pastaen. Sker der f.eks. en acceleration i udviklingen af det kemiske svind, betyder det, at hastigheden af den kemiske reaktion er accelereret.

Kemisk svind kan måles på to principielt forskellige måder :

- dilatometri
- gravimetri

Ved dilatometri bestemmes cementpastaens volumenkontraktion som vandindsugning i en vandmættet prøve /1/ og /24/. Dette kan gøres ved at følge vandmenisken i en målepipette tilsluttet et præparatglas indeholdende pastaprøven /1/, således at prøven er vandmættet, og der er overskud af vand tilstede.

Gravimetri bestemmer det kemiske svind ved f.eks. densitetsbestemmelse for vandmættede overfladetørre pastaprøver. Denne måde omfatter både vægtmåling og volumenbestemmelse /1/.



Ifølge Geiker /24/ influerer v/c-forhold, hærdningstemperatur og cements finhed på det kemiske svind, hvilket ikke er overraskende, da det kemiske svind er udtryk for den kemiske reaktion. En stigning i v/c-forholdet og temperaturen medfører h.h.v. højere totalt kemisk svind og hurtigere udvikling af det kemiske svind. Foruden accelerering af det kemiske svind ved forhøjede temperaturer, bliver det totale kemiske svind mindre, desto højere temperaturen er. Der er fundet en lineær afhængighed imellem det totale kemiske svind for cementpasta og temperaturen /1/ og /24/, jvf. afsnit 6.3.1. Endelig lader det til at, jo større specifik overflade cement har, desto hurtigere reaktion og udvikling af det kemiske svind.

## 6.1 Formål

Formålet med bestemmelse af kemisk svind for de tre pastatyper er at bestemme et mål for pastaernes kemiske reaktion, således at cements og flyveaskes aktiveringsenergi kan bestemmes, og flyveaskes puzzolane reaktion kan beskrives.

Derudover ønskes det undersøgt, om cement/flyveaske-pastas kinetik er en forholds-mæssig sum af cements og flyveaskes kinetikker, samt om vægtforholdene FA/Ce og CH/FA influerer på det kemiske svind.

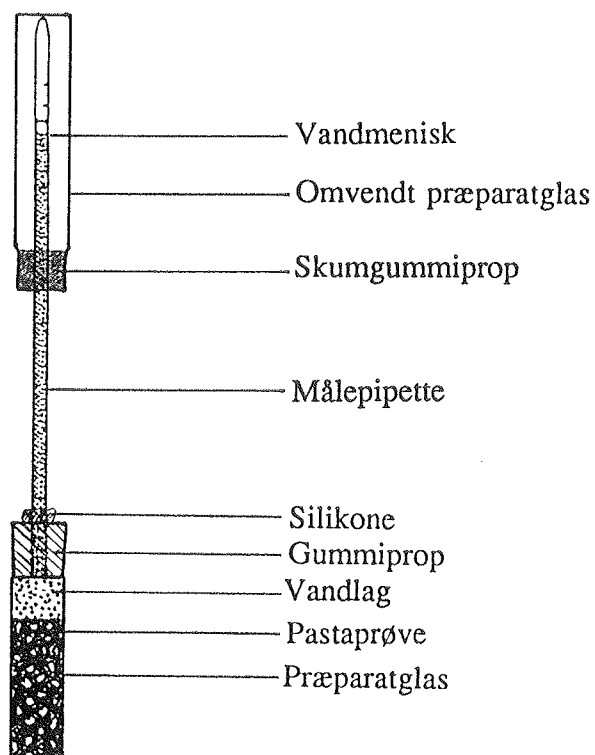
## 6.2 Forsøgsbeskrivelse

### 6.2.1 Apparatur/måleteknik

Det kemiske svind er bestemt ved dilatometri. Der er benyttet dilatometre bestående af præparatglas med påmonterede målepipetter. Pipetterne er fikseret med tætsluttende gummipropper, jvf. figur 6.2.1. For at være sikker på at gummipropperne slutter tæt omkring målepipetterne, er der tætnet med et lag silikone.

Det kemiske svind følges ved 3 forskellige prøvehøjder for cementpasta og ved 5 forskellige prøvehøjder for cement/flyveaske- og calciumhydroxid/flyveaske-pasta. Der ved er det muligt at kontrollere repeterbarhed og prøvehøjdens indflydelse samt at frasortere eventuelle afvigende målinger. Den valgte prøvehøjde er sammen med pasta-type bestemmende for valg af pipette/glas-kombination, jvf. bilag s.5 - 6. Prøvehøjder m.v. er fastsat på grundlag af Mejlhede's erfaringer og forforsøg udført i dette projekt.

For at kunne bestemme reaktionernes aktiveringsenergier følges det kemiske svind ved tre forskellige temperaturer: 20°C, 30°C og 40°C.



Figur 6.2.1. Dilatometre til måling af kemisk svind [1].

Der er anvendt tre typer målepipetter, to størrelser præparatglas og gummipropper, jvf. tabel 6.2.1 og 6.2.2.

Benævnelse	Max. volumen (ml)	Aflæsningsnøjagtighed (ml)
A	1.0	0.01
B	0.2	0.002
C	0.1	0.001

Tabel 6.2.1. Målepipettetyper.

Benævnelse	Indvendig diameter af præparatglas (mm)
stor	35.5
lille	17.0

Tabel 6.2.2. Præparatglas.

Gummipropperne er med hul og er naturligvis valgt i størrelser, der passer til præparatglassene. Endvidere er præparatglassene skåret til i højden således, at der maksimalt er plads til ca. 5 mm vand oven over pastaen. Derved er der sikret et tilstrækkeligt vandvolumen til erstatning af volumenkontraktionen i pastaprøven samtidig med, at udludnings- og luftudskillelsesproblemer er minimeret mest muligt, jvf. Appendix B og C.

For at forhindre vandfordampning fra pipetterne, er der i pipettetype A placeret et par dråber paraffinolie ovenpå vandmenisken. Dette er ikke muligt for de andre pipettetyper p.g.a. for lille lysning. I stedet er der placeret et præparatglas omvendt over pipetternes spids med en fugtig skumgummiprop, jvf. figur 6.2.1. Ved jævnlig opfugtning af skumgummipropperne sikres 100 % luftfugtighed over vandmeniskerne i målepipetterne. Vandtab fra dilatometre med pipettetype B og C er undersøgt sideløbende med måling af det kemiske svind, jvf. bilag s.80 - 81. Det fundne vandtab ved disse forsøg er lavt i forhold til det samlede forbrug af vand ved de kemiske reaktioner.

Mejlhede /1/ har beregnet, at luftudskillelse fra vand i og over pastaen kan være en væsentlig fejlkilde ved bestemmelse af det kemiske svind. Derfor er der anvendt afluftet destilleret vand i pastablandingerne og til opfyldning af præparatglas og målepipetter. Beregning af luftudskillelse er vedlagt i Appendix C, hvor også afluftningsproceduren er beskrevet.

Dilatometrene er anbragt i termobade med temperaturer på 20°C, 30°C og 40°C. Indstillingsnøjagtigheden af disse bade er konstateret til at være ca.  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Det skal bemærkes, at vands volumen varierer med temperaturen. Ændres temperaturen i termobadet, ændres vandmeniskernes niveau også, uden at det reelt er kemisk svind. Denne termometereffekt er vurderet i Appendix D, hvor det er fundet, at den er ubetydelig i forhold til det totale kemiske svind. Effekten er dog så stor, at den kan influere på de enkelte aflæsninger, og temperaturvariationer i termobadene er derfor så vidt muligt undgået. De maksimale temperaturvariationer, som er observeret, ligger inden for  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Ved blanding af pastaerne er der anvendt en blandemaskine af typen "Whip-mix" /29/. Denne har mulighed for tilslutning af vacuum således, at luftbobler i pastaen kan undgås. Blandemaskinens maksimale volumen er 875 cm<sup>3</sup> /29/. Mindste volumen er ikke opgivet, men for at sikre at pastaerne bliver homogene, er der valgt et pastavolumen på 200 cm<sup>3</sup>. Mængden af komponenter ved fremstilling af 200 cm<sup>3</sup> pasta og afvejningsprocedure er angivet i bilag s.3.

## 6.2.2 Forsøgsprocedure

Efter afvejning og blanding af faststofkomponenterne samt afluftning af vandet er følgende procedure fulgt :

- a - Præparatglassene vejes tomme
- b - Blandeskål vædes med vand, og overskydende vand tørres af med en fugtig klud
- c - Luftfattigt vand afvejes og hældes i blandeskål
- d - De blandede faststofkomponenter tilsættes i 5 portioner, som hver blandes i 2 minutter
- e - Der blandes i  $2 \cdot 3$  minutter med 1 minuts pause. I de sidste 3 minutter blandes under vacuum
- f - Pastaen overføres til præparatglassene
- g - Præparatglas med pasta vibreres, vejes, vibreres og tilføres luftfattigt vand
- h - Målepipetter med gummipropper isættes, og prøveemnerne anbringes i termobadene umiddelbart herefter
- i - Første måling foretages 1 time efter blandestart.

Temperaturligevægt mellem prøveemnerne og termobadene er i praksis indtrådt efter ca. ét kvarter, hvorefter væskehøjden i målepipetterne er konstant.

Målingerne består i regelmæssige aflæsninger af vandmeniskernes niveau i målepipetterne. De første 10 timer aflæses hver time. Derefter nedsættes aflæsningerne gradvist, således at der til sidst i forsøgsperioden aflæses én gang om ugen. Ved hver aflæsning registreres tiden og termobadenes temperaturer.

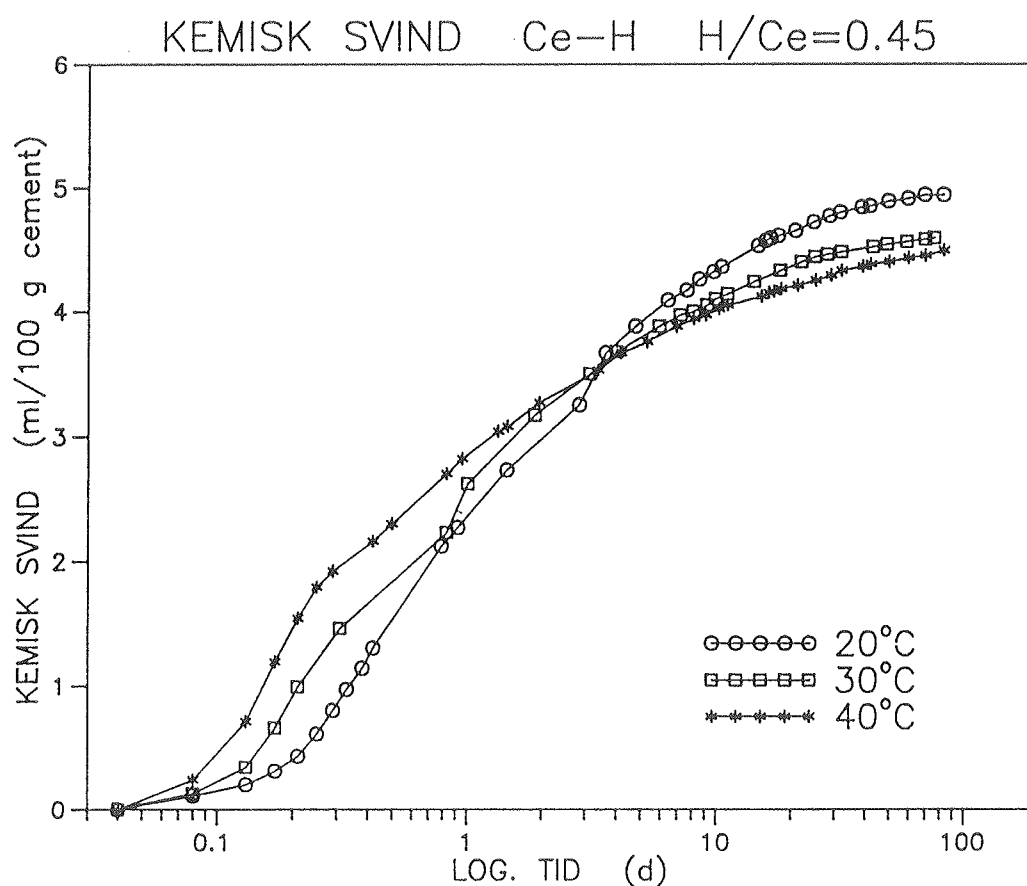
### 6.3 Behandling og vurdering af resultater fra kemisk svind

De registrerede måldata er v.h.a. regnearksprogrammet "LOTUS SYMPHONY" omregnet til kemisk svind. Måldata og kemisk svind for alle prøveemnerne er vedlagt i bilag s.9 - 60. Grafiske afbildninger af de enkelte prøveemners kemiske svind og af det gennemsnitlige kemiske svind for hver temperatur/pasta-kombination (måleserie) er vedlagt i bilag side 61 - 75.

Ved regression v.h.a. EDB-programmerne "LKIN" og "PKIN" er pastaernes kinetikker bestemt efter dispersionsmodellen. Regressionen er gennemført både for lineær og parabolisk kinetik. Parametre bestemt efter dispersionsmodellen er angivet i tabel 6.3.1 og 6.3.2 for h.h.v. cementpasta og calciumhydroxid/flyveaske-pasta.

### 6.3.1 Cementpasta

Cementpastas kemiske svind som funktion af logaritmen til tiden er afbildet i figur 6.3.1, hvorved cementshydratiseringens typiske S-form /12/ kan observeres. Hver kurve er midelværdi af 3 måleserier. Der er altså ikke fraseret måleresultater for cementpasta, jvf. bilag s.9 - 20.



Figur 6.3.1. Kemisk svind for cement ved 20°C, 30°C og 40°C.

Reaktionerne ved de tre temperaturer er alle ved at have reageret til ende, hvilket også fremgår af figur 6.3.1 og tabel 6.3.1.

Som det fremgår af tabel 6.3.1, er parabolisk kinetik ( $i = \frac{1}{2}$ ) den rigtige beskrivelse af måleresultaterne for cementpasta, idet residualspreddingen  $S_r$  er lav, og den maksimale værdi af det kemiske svind  $P_{\max}$  ikke overstiger den estimerede uendelighedsværdi  $P_{\infty}$ . Det bør bemærkes, at  $P_{\max}/P_{\infty}$ -værdien er udtryk for, hvor langt reaktionen er nået, d.v.s. reaktionsgraden.

Geiker /24/ og Mejlhede /1/ har bestemt hvid portlandcement til at følge parabolisk kine-

tik.

Kinetik	Parabolsk $i = \frac{1}{2}$			Lineær $i = 1$		
Temperatur; T	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
$P_{\infty}$	5.86	5.16	4.82	4.92	4.52	4.27
$t_0$	5.76	4.18	2.83	1.56	0.82	0.55
$t_{50}$	41.40	21.79	12.96	29.04	19.66	10.33
$t_1 = t_{50} - t_0$	35.64	17.61	10.13	27.48	18.84	10.42
a	1.019	0.813	0.661	5.582	4.165	2.436
$S_r$	0.13	0.08	0.02	0.09	0.11	0.16
$P_{\max}/P_{\infty}$	0.84	0.89	0.93	1.00	1.02	1.05

Tabel 6.3.1. Regressionsparametre i dispersionsmodel for hvid portlandcement, hvor  $[P_{\infty}, S_r] = \text{ml}/100\text{g cement}$ ,  $[t_0, t_{50}, t_1] = h$  og  $[a] = h^i (\text{ml}/100\text{g cement})^{-1}$ .

Hvis en reaktion følger Arrhenius ligning vil afbildning af  $\ln(t_1)$  som funktion af  $1/T$  give en ret linie, jvf. afsnit 4.2. Reaktionens aktiveringsenergi kan bestemmes ud fra liniens hældningskoefficient.

Figur 6.3.2 på næste side viser et Arrheniusdiagram, hvor cementpastas  $t_1$ -værdi for parabolsk kinetik er indtegnet sammen med tilsvarende værdier for hvid portlandcement og almindelig portlandcement fundet af Mejlhede /1/ og Geiker /24/. Det skal bemærkes, at den almindelige portlandcement anvendt i /24/ ikke indeholder flyveaske, som standardcement gør i dag. I figur 6.3.2 er ligeledes indtegnet værdier for calciumhydroxid/flyveaske-pasta og calciumhydroxid/mikrosilica-pasta /1/. De sidstnævnte behandles i afsnit 6.3.2.

Beskrives punkterne med rette linier, kan aktiveringsenergien for de forskellige materialer bestemmes til følgende :

△△△△ : 29 kJ/mol

†††† : 32 kJ/mol

○○○○ : 47 kJ/mol

◇◇◇◇ : 79 kJ/mol

□□□□ : 83 kJ/mol

\*\*\*\* : 75 kJ/mol

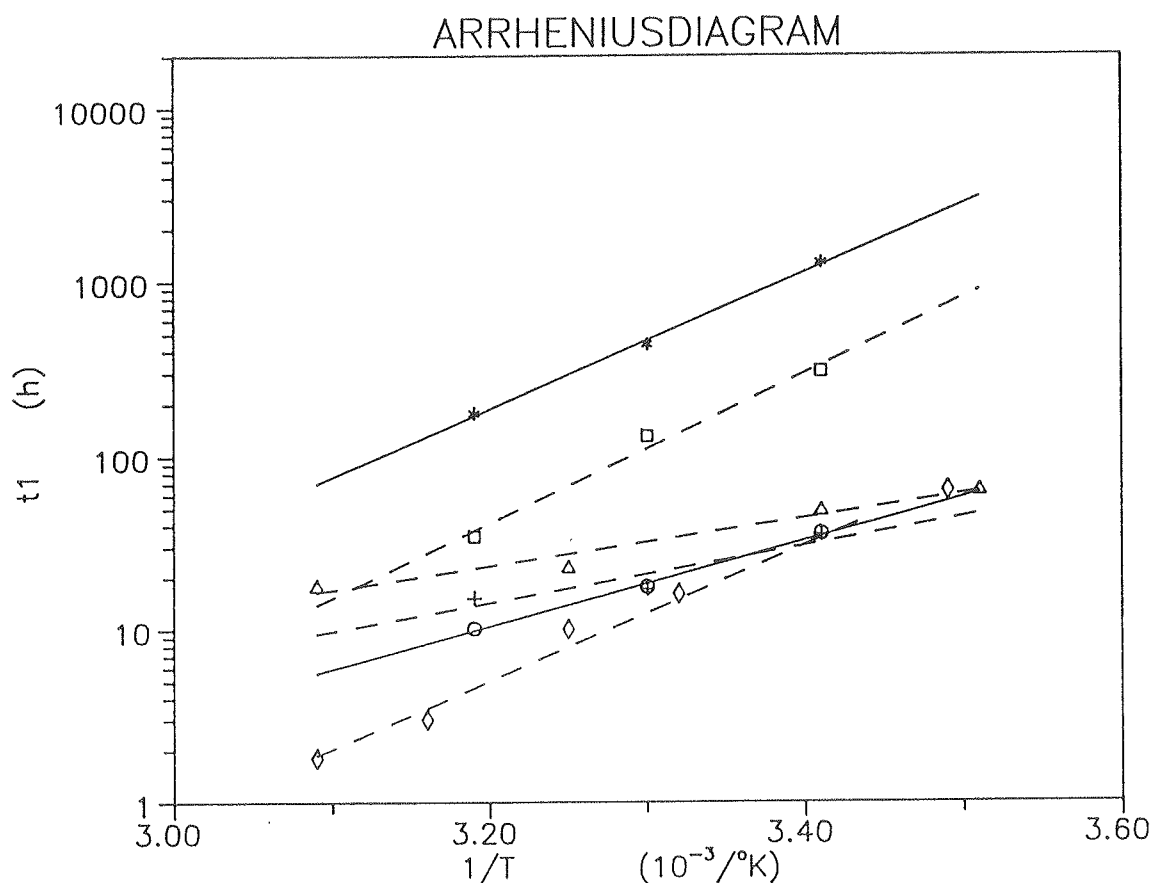
Den i dette projekt estimerede aktiveringsenergi for cementpasta stemmer ikke overens med /1/ og /24/. Dette fremgår af figur 6.3.2, idet liniernes hældninger ikke er ens. Det ses, at det kun er  $t_1$ -værdien ved 40°C, som afviger fra /1/, og derved medfører en anden aktiveringsenergi.

Aktiveringsenergien i /24/ er bestemt på grundlag af måledata fra et større temperaturinterval (12 - 50°C) end i dette projekt og i /1/, hvilket betyder, at bestemmelsen af aktiveringsenergien i /24/ er mindre følsom overfor enkelte afvigende værdier. Derudover

er prøveantallet i /24/ langt større end i dette projekt og i /1/.

Da Mejlhedes /1/ og Geikers /24/ estimerede aktiveringsenergier stemmer overens, og den anvendte cement i dette projekt er den samme, som er anvendt i /1/, er den bestemte  $t_1$ -værdi ved 40°C i dette projekt tilsyneladende ikke helt korrekt.

Forklaringen kan være, at afvigende måledata i tidsintervallet 29 - 76 timer (1.20-3.15 døgn) efter start fører til, at måleforløbet tilnærmes for "stejlt" ved regressionen, jvf. figur 6.3.1. Derved bliver  $t_{50}$ -værdien for lav, mens  $t_0$ -værdien ikke påvirkes specielt. Dette medfører at  $t_1$ -værdien bliver for lav.



**Signaturforklaring :**

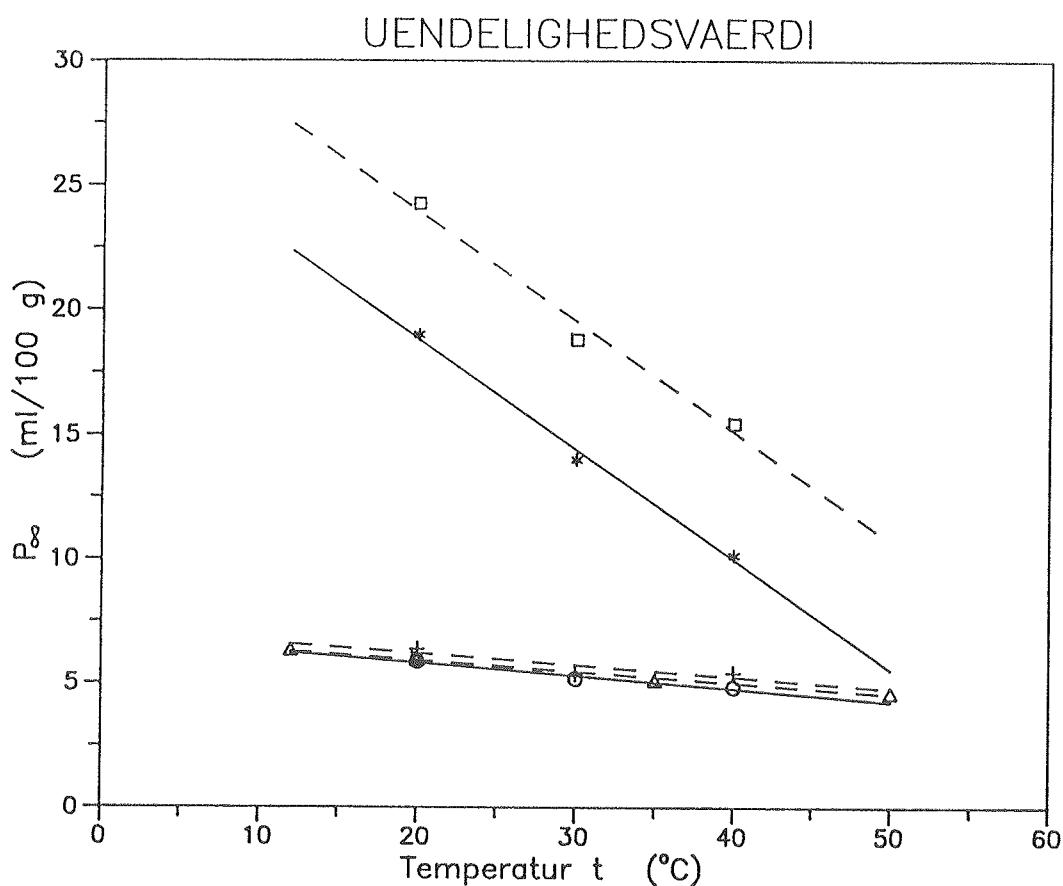
△△△△	Ce-H	hvid portlandcement	v/c=0.5 /24/
++++	Ce-H	hvid portlandcement	v/c=0.45 /1/
○○○○	Ce-H	hvid portlandcement	v/c=0.45 /dette projekt/
◇◇◇◇	Ce-H	almindelig portlandcement	v/c=0.5 /24/
□□□□	CH-S-H	mikrosilica	/1/
****	CH-FA-H	flyveaske	/dette projekt/

Figur 6.3.2. Arrheniusdiagram.

Af figuren ses, at den fundne  $t_1$ -værdi i /1/ også er mindre end i /24/, d.v.s. cementen har reageret hurtigere. Afvigelserne er ikke store og skyldes hovedsaglig usikkerhed på måledata, men de kan også skyldes, at formalingsgraden for den hvide portlandcement er ændret. Blaineoverfladen for cement anvendt i dette projekt og i /1/ er ca.  $430 \text{ m}^2/\text{kg}$ , mens /24/ opgiver  $380 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Finere formaling medfører hurtigere reaktion /24/.

Endvidere er indholdet af det hurtigt reagerende  $C_3A$  anvendt under dette projekt og i /1/ ca. dobbelt så stort i cementen anvendt i /24/.

I figur 6.3.3 er de estimerede uendelighedsværdier  $P_\infty$  for det kemiske svind afbildet som funktion af temperaturen. Det fremgår tydeligt af figuren, hvilket niveau  $P_\infty$  for hvid portlandcement er beliggende i. Afvigelserne mellem resultaterne fra dette projekt, /1/ og /24/ skyldes sandsynligvis måleusikkerhed.



Figur 6.3.3. Uendelighedsværdi  $P_\infty$  af kemisk svind. M.h.t. signaturforklaring henvises til figur 6.3.2.

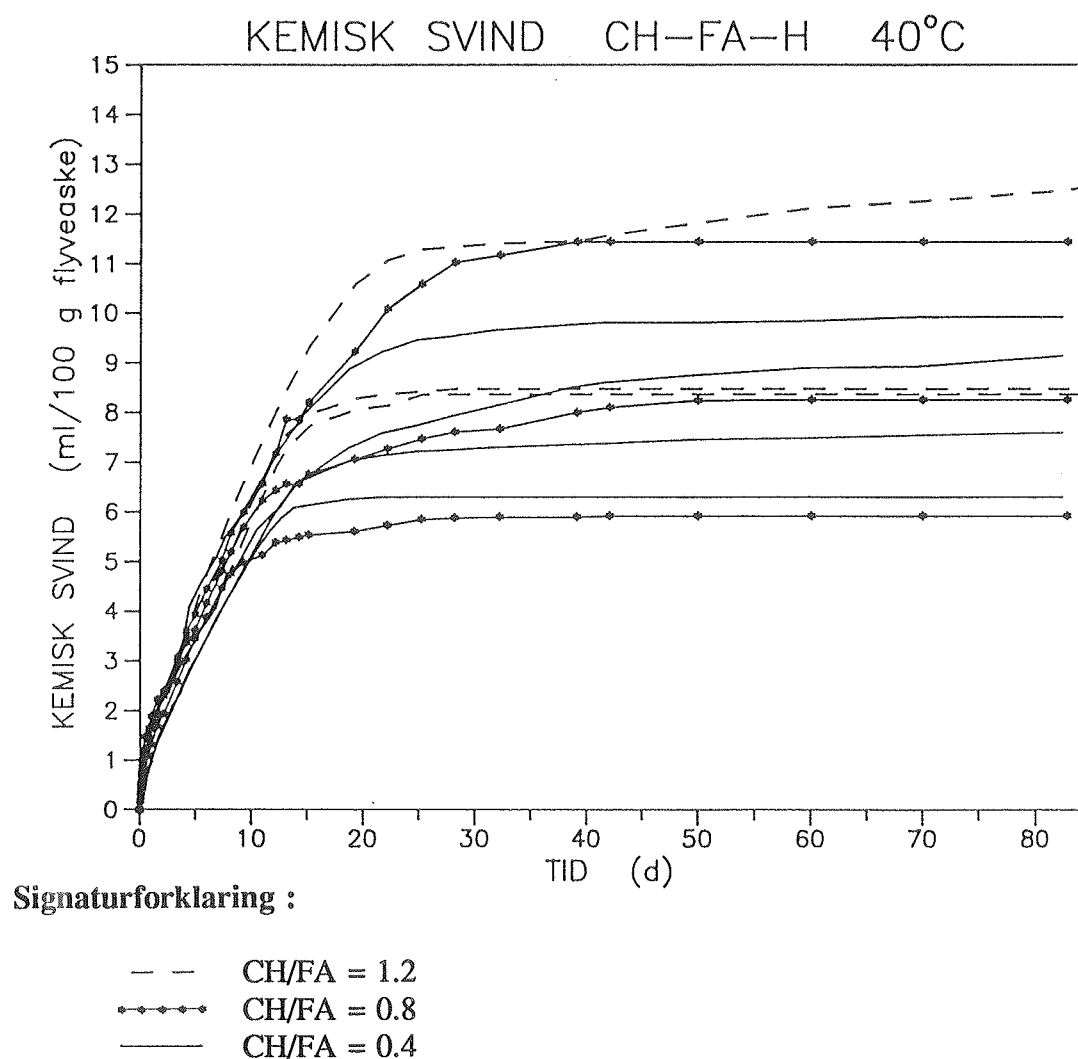
Det bemærkes, at de indlagte linier kun tjener til illustration af den kraftige temperaturfølsomhed for mikrosilica- og flyveaskepasta. I det betragtede temperaturområde udgøres det korrekte forløb sandsynligvis af konkave kurver /1/.



### 6.3.2 Calciumhydroxid/flyveaske-pasta

Calciumhydroxid/flyveaske-pastas kemiske svind er registreret ved forskellige temperaturer (20°C, 30°C og 40°C) samt ved forskellige vægtforhold af CH/FA (1.2, 0.8 og 0.4). CH/FA-forholdet er varieret ved måling af kemisk svind ved 40°C, mens forholdet ved variation af temperaturen er fastholdt til 1.2.

I figur 6.3.4 er det kemiske svind ved 40°C for calciumhydroxid/flyveaske-pasta for CH/FA = 1.2, 0.8 og 0.4 afbildet som funktion af tiden. Ved CH/FA = 1.2 og CH/FA = 0.8 er h.h.v. to ud af fem og ét ud af fire måleserier fraserteret, mens alle fire måleserier for CH/FA = 0.4 er medtaget. Der er kun fire måleserier for CH/FA = 0.8 og 0.4, fordi to præparatglas knækkede under støbningen, jvf. bilag s.29 - 39.

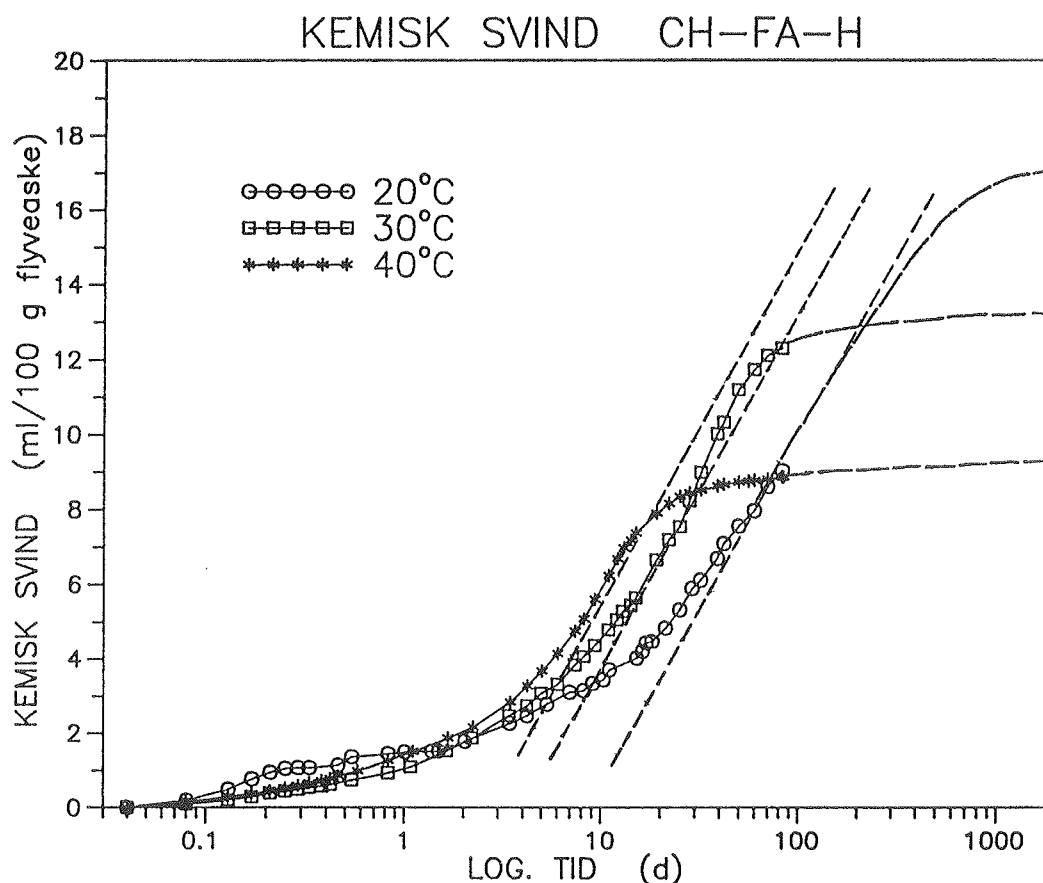


Figur 6.3.4. Kemisk svind ved 40°C for flyveaske med forskellige CH/FA-forhold.

Som det fremgår af figuren, har CH/FA-forholdet ingen indflydelse på det kemiske svind, idet kurveforløbene for de forskellige CH/FA-forhold har næsten samme usikkerhedsintervaller. Resultatet er ikke overraskende, da den totale mængde flyveaske, der reagerer, ikke forøges, fordi der er ekstra calciumhydroxid til rådighed. Det eneste, der med hensyn til komponentmængderne vil kunne observeres, vil være at reaktionen stopper p.g.a. mangel på calciumhydroxid eller, fordi al flyveasken har reageret.

På grundlag af ovenstående må det derfor konkluderes, at indenfor intervallet 0.4 - 1.2 har CH/FA-forholdet ingen indflydelse på det kemiske svind, og efter 85 døgn ved 40°C er der stadig ureageret flyveaske og calciumhydroxid tilbage i prøveemnerne. Reaktionen er således endnu ikke forløbet til ende.

Ved den videre behandling af resultaterne er der derfor anvendt et gennemsnitligt kemisk svind for calciumhydroxid/flyveaske-pasta ved 40°C, som er beregnet ud fra de fundne måleforløb i intervallet 0.4 - 1.2. Dette gennemsnit er sammen med det kemiske svind ved 20°C og 30°C afbildet som funktion af logaritmen til tiden i figur 6.3.5.



Figur 6.3.5. Kemisk svind for flyveaske ved 20°C, 30°C og 40°C.

Af figur 6.3.5 ses, at flyveaske reagerer meget langsomt. Efter 84 døgn hældning udviser kurven for reaktionen ved 20°C ingen tegn på afbøjning, mens afbøjningen af

kurveforløbet ved 30°C først lige er startet. Betragtes kurveforløbet for reaktionen ved 40°C, ses det, at flyveaske reaktion først rigtig kommer i gang efter tre døgn.

Det skal bemærkes, at de stiplede dele af kurveforløbet i figur 6.3.5 ikke er baseret på måleresultater, men er et skøn af det videre reaktionsforløb. Af skønnet fremgår det, at flyveaske reaktion ved 20°C først vil have reageret til ende efter ca. 3 år. Dette forklarer, hvorfor der i flyveaskebeton observeres styrketilvækster adskillige år efter udstøbningen.

Endvidere kan det af figuren konstateres, at størrelsen af det kemiske svind ligesom for cementpasta bliver mindre, desto højere hærdningstemperaturen er.

Kinetik	Parabolsk $i = \frac{1}{2}$		
Temperatur	20°C	30°C	40°C
$P_{\infty}$	66.04	163.95	15.69
$t_0$	-5.76	15.91	7.75
$t_{50}$	76762	251778	734.76
$t_1$	76768	251762	727.01
$a$	4.195	3.060	1.719
$S_r$	0.21	0.36	0.66
$P_{\max}/P_{\infty}$	0.14	0.08	0.5

Kinetik	Lineær $i = 1$		
Temperatur	20°C	30°C	40°C
$P_{\infty}$	12.39	17.17	10.14
$t_0$	-66.82	-16.51	-1.94
$t_{50}$	760.06	703.49	173.93
$t_1$	836.88	720.00	175.87
$a$	66.746	41.935	17.344
$S_r$	0.29	0.23	0.32
$P_{\max}/P_{\infty}$	0.73	0.72	0.87

Tabel 6.3.2. Regressionsparametre i dispersionsmodel for flyveaske, hvor  $[P_{\infty}, S_r] = \text{ml}/100 \text{ g flyveaske}$ ,  $[t_0, t_{50}, t_1] = h$  og  $[a] = h^i (\text{ml}/100 \text{ g flyveaske})^{-i}$ .

Residualspredningen  $S_r$  udpeger ikke entydigt  $i = 1$  eller  $i = 1/2$ . Ved  $40^\circ\text{C}$  og  $30^\circ\text{C}$  er  $S_r$  mindst for lineær kinetik ( $i = 1$ ), mens parabolisk kinetik ( $i = 1/2$ ) medfører lavest  $S_r$  ved  $20^\circ\text{C}$ .  $P_\infty$  og  $t_{50}$  er dog urealistisk høje, mens reaktionsgraden er urealistisk lille i det parabolske tilfælde, hvorfor lineær kinetik anses for at give den bedste beskrivelse af måleresultaterne.

Da reaktionsgraden for reaktionerne ved  $20^\circ\text{C}$  og  $30^\circ\text{C}$  ved lineær kinetik kun er omkring 72 %, beskriver dispersionsmodellen reaktionsforløbene dårligt, hvilket også kan ses, hvis  $P_\infty$ -værdierne for lineær kinetik sammenlignes med kurveforløbene i figur 6.3.5. Ved videre behandling af måleresultaterne anvendes regressionsparametrene derfor ikke for reaktionerne ved  $20^\circ\text{C}$  og  $30^\circ\text{C}$ . Ud fra de skønnede kurveforløb i figur 6.3.5 og  $P_\infty$ -værdien for reaktionen ved  $40^\circ\text{C}$ , skønnes  $P_\infty$  for reaktionerne ved  $20^\circ\text{C}$  og  $30^\circ\text{C}$  til at være h.h.v. 19 og 14 ml/100 g flyveaske.

Det bør bemærkes, at  $t_0$  for lineær kinetik er estimeret negativ - urealistisk. Dette skyldes, at reaktionen i starten forløber hurtigere end dispersionsmodellen foreskriver.

Aktiveringsenergien for flyveaskereaktionen må ligeledes beregnes på grundlag af  $t_1$ -værdier fundet grafisk i figur 6.3.5. Der indlægges tre parallelle rette linier, som beskriver reaktionsforløbet bedst, og  $t_1 \approx t_{50}$  aflæses for  $P_\infty/2$ , d.v.s. for 50% reaktionsgrad:

$$\begin{aligned} 20^\circ\text{C} : t_1 \approx t_{50} &= 53 \text{ døgn} = 1272 \text{ timer} \\ 30^\circ\text{C} : t_1 \approx t_{50} &= 18 \text{ døgn} = 432 \text{ timer} \\ 40^\circ\text{C} : t_1 \approx t_{50} &= 7 \text{ døgn} = 168 \text{ timer} \end{aligned}$$

Det ses, at  $t_1$ -værdien fra regression af reaktionen ved  $40^\circ\text{C}$  er i overensstemmelse med den grafisk fundne  $t_1$ -værdi for reaktionen ved  $40^\circ\text{C}$ .

I figur 6.3.2 er resultaterne indtegnet i Arrheniusdiagram. Aktiveringsenergien for flyveaske beregnes ud fra den rette linie til 75 kJ/mol. Flyveaske og mikrosilica har således næsten samme aktiveringsenergi. Det fremgår også, at flyveaskereaktionen ved normale hærdningstemperaturer ( $20 - 40^\circ\text{C}$ ) forløber betydeligt langsommere end både mikrosilica- og cementreaktionen.

Den estimerede aktiveringsenergi er i overensstemmelse med /24/, som har vist, at cementprodukter, der følger lineær kinetik (rapidcement, og almindelig portlandcement), har aktiveringsenergier af denne størrelsesorden. Dette gælder også for mikrosilica /1/. Lineær kinetik svarer til, at det er en kemisk reaktion, der er hastighedsbestemmende /23/, jvf. afsnit 4.1.

Forløbet af kurverne i figur 6.3.2 forklarer bl.a. hvorfor /5/ og /8/ angiver, at flyveaskebeton er velegnet til varmhærdning.

Mejlhede /1/ angiver, at mikrosilica ved forhøjede temperaturer ( $> 50^\circ\text{C}$ ) vil have en reaktionshastighed på niveau med cements p.g.a. mikrosilicas store aktiveringsenergi. For flyveaskes vedkommende skal temperaturen forhøjes endnu mere ( $> 70^\circ\text{C}$ ) for at nå

samme reaktionsniveau som cement. Hvis linierne for flyveaske og hvid portlandcement i figur 6.3.2 forlænges, vil de skære hinanden ved en temperatur på ca. 70 °C. Derfor er flyveaskebeton velegnet til varmhærdning.

Grunden til, at flyveaske reagerer langsomt i forhold til mikrosilica, kan være, at flyveaskepartiklerne er meget større end mikrosilicapartiklerne eller, at materialernes kemiske sammensætning er forskellige. Mikrosilica består f.eks. overvejende af silikat, mens flyveaske både indeholder store mængder af silikat, aluminat og ferrit.

Aktivitetsfaktorens tidslige variation hænger også sammen med flyveaskes langsomme reaktion. Efter nogle ugers hærdning ved 20°C vil hovedparten af cementreaktionen være forløbet, mens flyveaskereaktionen stadig er virksom. Aktivitetsfaktoren for flyveaske stiger derfor.

Calciumhydroxid/flyveaske-reaktionens uendelighedsværdi  $P_{\infty}$  (skønnede værdier fra side 49) varierer med temperaturen :

20°C	: 19	ml/100 g flyveaske
30°C	: 14	ml/100 g flyveaske
40°C	: 10.1	ml/100 g flyveaske

Temperaturvariationen af  $P_{\infty}$  er illustreret i figur 6.3.3. Det bemærkes, at mikrosilica og flyveaske lader til at være lige temperaturfølsomme, men også at mikrosilicareaktionen medfører større kemisk svind end flyveaskereaktionen.

Temperaturvariationen kan ifølge /1/ bl.a. skyldes :

1. Ændring i gelvandslagets tykkelse
2. Forskel i det indre overfladeareal
3. Forskydning af den kemiske reaktion
4. Modifikation af reaktionsprodukternes sammensætning.

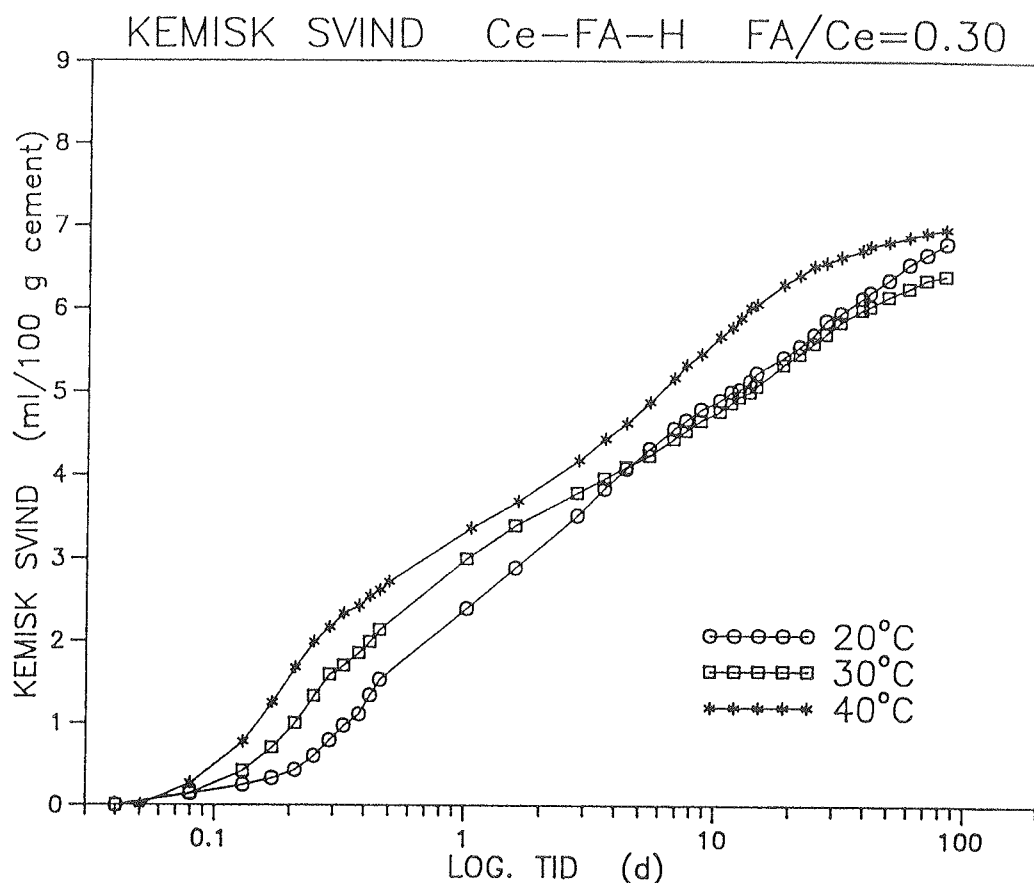
Det kemiske svind består af bidrag dels fra volumenændring af de faste komponenter og dels fra kompaktering af vand ved adsorption på de indre overflader - gelvandet. Punkt 1 og 2 knytter sig til gelvandets andel og 3 og 4 til det faste stof /1/.

### 6.3.3 Cement/flyveaske-pasta

Cement/flyveaske-pastas kemiske svind er registreret ved forskellige temperaturer (20°C, 30°C og 40°C) samt ved forskellige vægtforhold af FA/Ce (0.30, 0.45 og 0.60). FA/Ce-forholdet er varieret ved måling af kemisk svind ved 40°C, mens forholdet ved variation af temperaturen er fastholdt til 0.30.

I figur 6.3.6 er det kemiske svind ved de forskellige temperaturer og FA/Ce = 0.30 afbildet som funktion af logaritmen til tiden. Kurverne for kemisk svind ved 20°C og

40°C er en middelværdi af h.h.v. 3 ud af 5 og 4 ud af 5 måleserier, mens kurven for kemisk svind ved 30°C er en middelværdi af alle 5 måleserier.

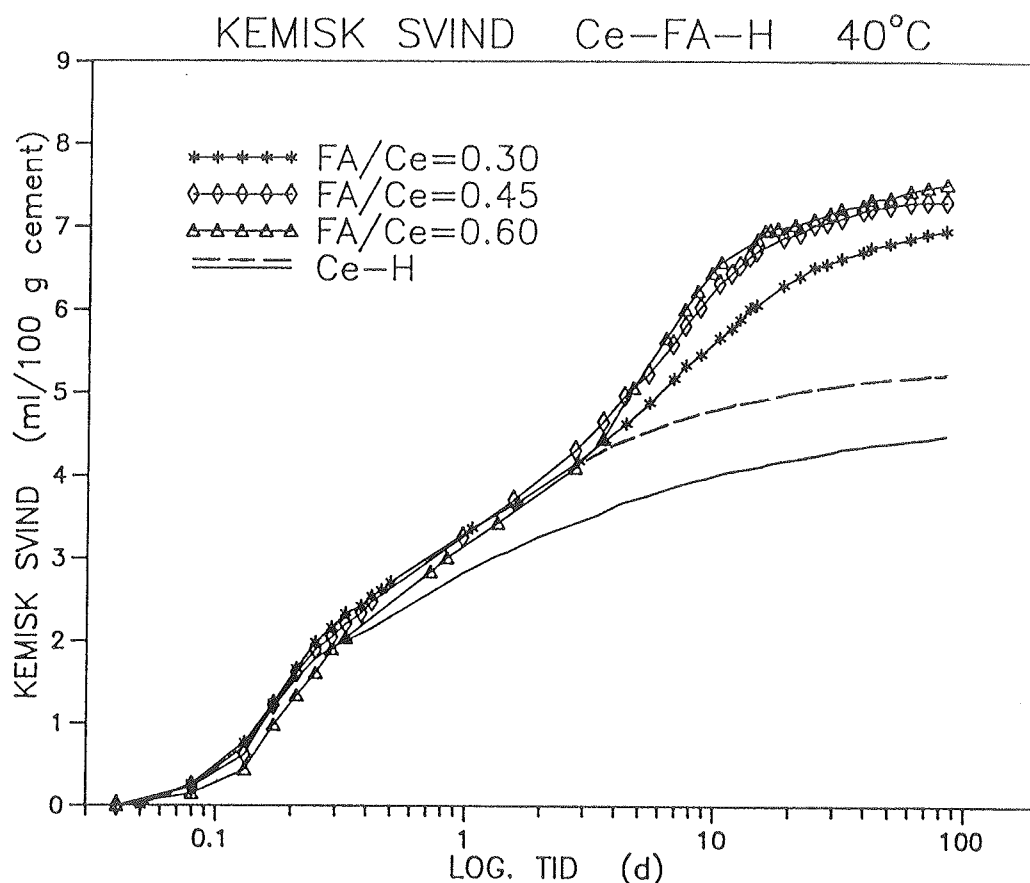


Figur 6.3.6. Kemisk svind for cement/flyveaske med FA/Ce = 0.30.

Det fremgår tydeligt af figur 6.3.6, at reaktionen accelereres ved stigende hærdnings-temperatur, da kurverne er "stejlere" jo højere temperaturen er. Reaktionen ved 40°C er ved at have reageret til ende, mens reaktionerne ved 20°C og 30°C stadig er i fuld gang. Dette er ikke uventet, da både cement- og flyveaskereaktionen accelereres ved stigende temperatur, og den samlede reaktion i høj grad domineres af cementen, der efter 7 døgn ved 40°C stort set har reageret til ende /30/. Det skal bemærkes, at reaktionen ved 40°C gennem hele måleperioden har udvist størst kemisk svind.

Figur 6.3.7 på næste side angiver det kemiske svind ved forskellige FA/Ce-forhold som funktion af logaritmen til tiden. I figuren er kurverne for FA/Ce = 0.30 og 0.60 baseret på middelværdi af 4 ud af 5 måleserier og kurven for FA/Ce = 0.45 på middelværdi af 3 ud af 5 måleserier. Det bemærkes, at kurven for 40°C i figur 6.3.6 og kurven for FA/Ce = 0.30 i figur 6.3.7 er ens.

Af figur 6.3.7 ses, at kurverne følges ad indtil omkring 3 døgn. Dette er udtryk for, at cement/flyveaske-reaktionen de første døgn er totalt domineret af cementreaktionen, og at flyveaskereaktionen først kommer rigtigt i gang derefter. Observationerne er i overensstemmelse med det fundne reaktionsforløb for calciumhydroxid/flyveaske-pasta, jvf. afsnit 6.3.2.



Figur 6.3.7. Kemisk svind for cement/flyveaske ved 40°C med forskellige FA/Ce-forhold. Derudover er kemisk svind for hvid portlandcement medtaget.

Sammenløbet af kurveforløbene helt op til 3 døgn indikerer, at det fundne kurveforløb for cements kemiske svind burde ligge højere, som det er antydnet med den stiplede linie i figur 6.3.7. Forklaringen på dette kan være måleusikkerhed, at cementreaktionen i cement/flyveaske-systemet bliver accelereret af flyveaskens tilstedeværelse eller, at flyveaskereaktionen også bidrager, men først rigtigt efter 3 døgn.

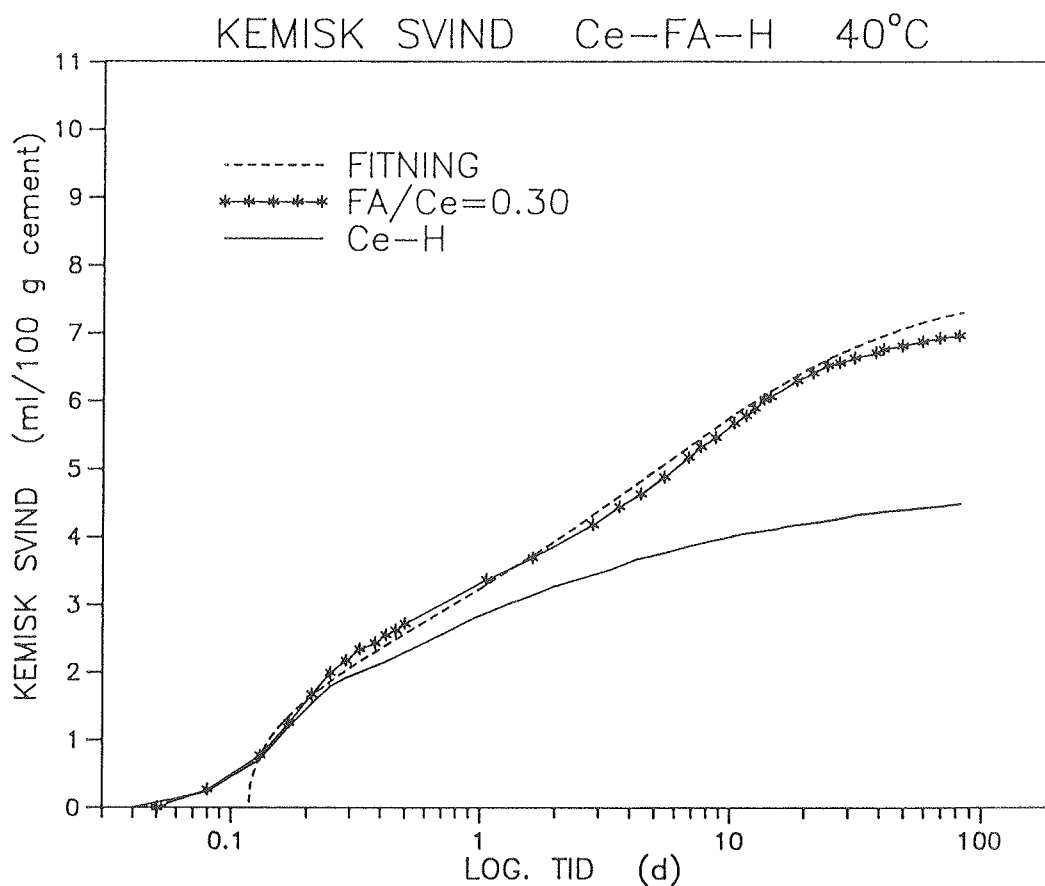
Cementens hydratisering er stort set ophørt efter ca. 7 døgn ved 40°C /30/ og producerer derefter ikke mere calciumhydroxid. Flyveaskereaktionen starter senere end cementreaktionen, men fortsætter også længere tid. Efterhånden forbruges al den producerede calciumhydroxid. Når dette sker stopper flyveaskereaktionen naturligvis, selv om der er mere ureageret flyveaske tilstede i pastaen. Dette forklarer, at kurveforløbene for FA/Ce

= 0.45 og 0.60 har samme kemiske svind - ca. 7.5 ml/100 g cement. Endvidere bemærkes det, at når mængden af flyveaske forøges forløber reaktionen hurtigere - kurveforløbet bliver "stejlere", indtil calciumhydroxiden er opbrugt.

På grundlag af disse observationer kan det konstateres, at med de anvendte materialer er den optimale mængde flyveaske i pastaen mindre end 45 % af cement mængden, hvis fuldstændig reaktion m.h.t. flyveaske ønskes.

Det er ikke rimeligt, at beskrive cement/flyveaske-reaktionen med dispersionsmodellen direkte, da modellen end ikke kan beskrive en sum af to uforstyrrede kinetikker. Desuden er cement- og flyveaskereaktionerne ikke uforstyrrede i cement/flyveaske-systemet. Reaktionen påvirker hinanden - cementreaktionen accelereres af flyveaskepartiklernes tilstedeværelse /5/, og flyveasken reagerer først efterhånden som cementreaktionen ændrer porevæskens pH-værdi /6/. I stedet er reaktionsforløbet forsøgt tilnærmet med en sum af cementens paraboliske kinetik og flyveaskens lineære kinetik, jvf. ligning (6.1) på næste side.

Modellering af cement/flyveaske-reaktionens kinetik foretages kun på måleresultaterne fra 40°C, da reaktionerne ved 20°C og 30°C endnu har for lav reaktionsgrad til, at modelleringen kan beskrive reaktionsforløbene ordentligt, jvf. figur 6.3.6.



Figur 6.3.8. "Fitnings"-resultater for kemisk svind i cement/flyveaske-systemet.



I figuren er afbildet "fitningskurve" sammen med kurveforløbet for cement/flyveaske-pasta med FA/Ce = 0.30 og cementpasta ved 40°C. "Fitningskurven" er beregnet som summen af 100 % af cementens paraboliske kinetik og 30 % af flyveaskens lineære kinetik :

$$\Delta V = \left( \frac{1}{\frac{a}{(t-t_0)^i} + \frac{1}{\Delta V_{\infty}}} \right)_{Ce} + 0.30 \cdot \left( \frac{1}{\frac{a}{(t-t_0)^i} + \frac{1}{\Delta V_{\infty}}} \right)_{FA} \quad (6.1)$$

Hvor  $\Delta V$  er cement/flyveaske-pastaens kemiske svind til tiden  $t$

$a$ ,  $t_0$ ,  $i$  og  $\Delta V_{\infty}$  er karakteristiske parametre for h.h.v. cementens og flyveaskens kinetikker. Index Ce og FA refererer til, at parametrene stammer fra h.h.v. cements og flyveaskes kinetik.

Parameterværdierne for cement er følgende:  $a = 0.661 \text{ h}^i \cdot (\text{ml}/100 \text{ cement})^{-1}$ ,  $t_0 = 2.83 \text{ h}$ ,  $i = \frac{1}{2}$  og  $\Delta V_{\infty} = 4.82 \text{ ml}/100 \text{ g cement}$ , mens de tilsvarende værdier for flyveaske er:  $a = 17.344 \text{ h}^i \cdot (\text{ml}/100 \text{ g flyveaske})^{-1}$ ,  $t_0 = -1.94 \text{ h}$ ,  $i = 1$  og  $\Delta V_{\infty} = 10.14 \text{ ml}/100 \text{ g flyveaske}$ . Parameterværdierne er også angivet i tabel 6.3.1 og 6.3.2.

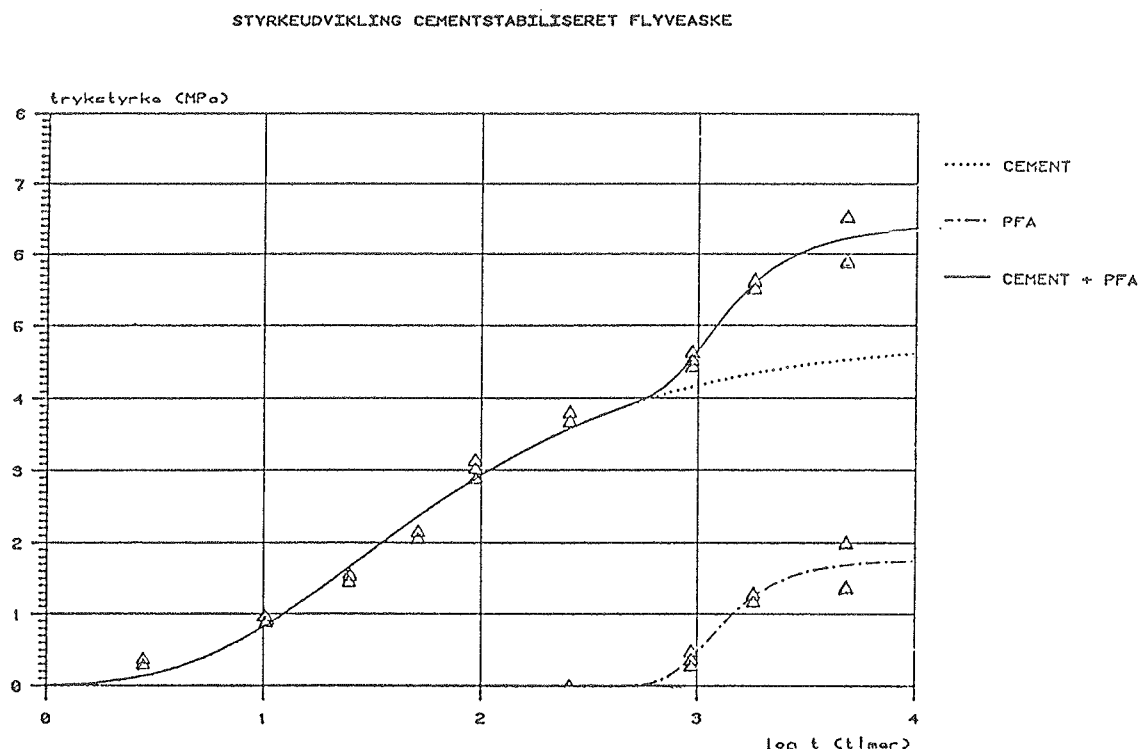
"Fitningskurven" følger ikke det eksperimentelt fundne kurveforløb fuldstændigt. Afvigelsen de første timer skyldes modellens begrænsning, jvf. figur 4.1.4 og 6.3.8. Endvidere ligger måleresultaterne det første døgn over "fitningskurven", hvilket sandsynligvis skyldes, at cementshydratisering accelereres af flyveaskepartiklernes tilstedeværelse. Senere i forløbet kan det modsatte observeres - fitningen beregner det kemiske svind større, end det er målt. Årsagen til denne observation kan være, at cementreaktionen på dette tidspunkt næsten er ophørt.

Alt i alt fremgår det af figur 6.3.8, at denne sum af materialernes kinetikker beskriver det eksperimentelt fundne reaktionsforløb udmærket. D.v.s. cement/flyveaske-reaktionen i realiteten kan opdeles i to dele - en cementreaktion og en flyveaskereaktion, som forløber med en vis tidsforskel. Schou og Freiesleben /30/ har fundet lignende resultater for cementstabiliseret flyveaskes styrkeudvikling, jvf. figur 6.3.9 på næste side. Af denne figur ses, at styrkeudviklingen kan opdeles i en cementreaktion og en efterfølgende flyveaskereaktion.

Ifølge resultater fra /30/ kan arealet mellem cement- og cement/flyveaske-kurven opfattes som flyveaskens bidrag til det kemiske svind.

På grundlag af ovenstående resultater er det muligt at komme med et grafisk bestemt skøn af den mængde flyveaske, der kan reagere fuldstændigt med 100 g hvid portlandcement. Idet afstanden mellem cement- og cement/flyveaske-kurven for FA/Ce = 0.30 i figur 6.3.7 opfattes som bidraget fra 30 % flyveaske, og det kemiske svind i cement/

flyveaske-pasta med hvid portlandcement er 7.5 ml/100 g cement, fås det, at op til 36 g flyveaske kan reagere fuldstændigt med 100 g hvid portlandcement.



Figur 6.3.9. Styrkeudvikling for cementstabiliseret flyveaske ved 30°C /30/.

#### 6.4 Konklusion for kemisk svind

Det er fundet, at mængden af calciumhydroxid ikke influerer på flyveaskes reaktion, så længe der er nok calciumhydroxid tilstede til flyveaskereaktionen. D.v.s. vægtforholdet CH/FA ikke har nogen indflydelse på flyveaskereaktionen.

På grundlag af måleresultaterne for kemisk svind er det v.h.a. dispersionsmodellen fundet, at cementreaktionen kan beskrives med en parabolisk kinetik og flyveaskereaktionen med en lineær kinetik, samt at cement/flyveaske-reaktionen tilsyneladende kan opfattes som summen af to tidsmæssigt forskudte reaktioner - en cement- og en flyveaskereaktion.

Aktiveringsenergien for flyveaske er bestemt til omkring 75 kJ/mol, og flyveaskereaktionen har vist sig at være meget temperaturfølsom og utrolig langsom.

Endelig er den maksimale tilsætning af flyveaske til hvid portlandcement fundet til 36% af cementmængden, hvis fuldstændig reaktion af flyveasken ønskes.

## 7. Varmedudvikling

## 7. Varmeudvikling

### 7.0 Indledning

Ved reaktion mellem cement og vand udvikles varme, idet processen er exoterm. Som allerede nævnt i afsnit 3.1 er varmeudviklingen ikke lige stor for alle cementens komponenter. For cement som helhed er varmeudviklingen ca. 500 J/g /8/.

Af væsentlig større interesse end varmeudviklingens totale størrelse er dens tidsmæssige forløb, idet det er dette sidste, som er bestemmende for temperatur og temperaturgradienter i beton, hvilket er af stor betydning ved opførelse af massive betonkonstruktioner.

Tilsætning af flyveaske til beton medfører, at varmeudviklingen i de første døgn vil foregå langsommere end for en tilsvarende ren cementbeton - en del af cementen er således erstattet med en komponent, hvis reaktioner først for alvor går i gang på et senere tidspunkt end cementreaktionen, og hvis styrkegivende strukturdannelse de første døgn, er ledsaget af mindre varmeudvikling end rene cement-vand-reaktioner /5/.

Ved bestemmelse af en pastas varmeudvikling fås ligesom ved bestemmelse af det kemiske svind et indirekte mål for den kemiske reaktion i pastaen.

### 7.1 Formål

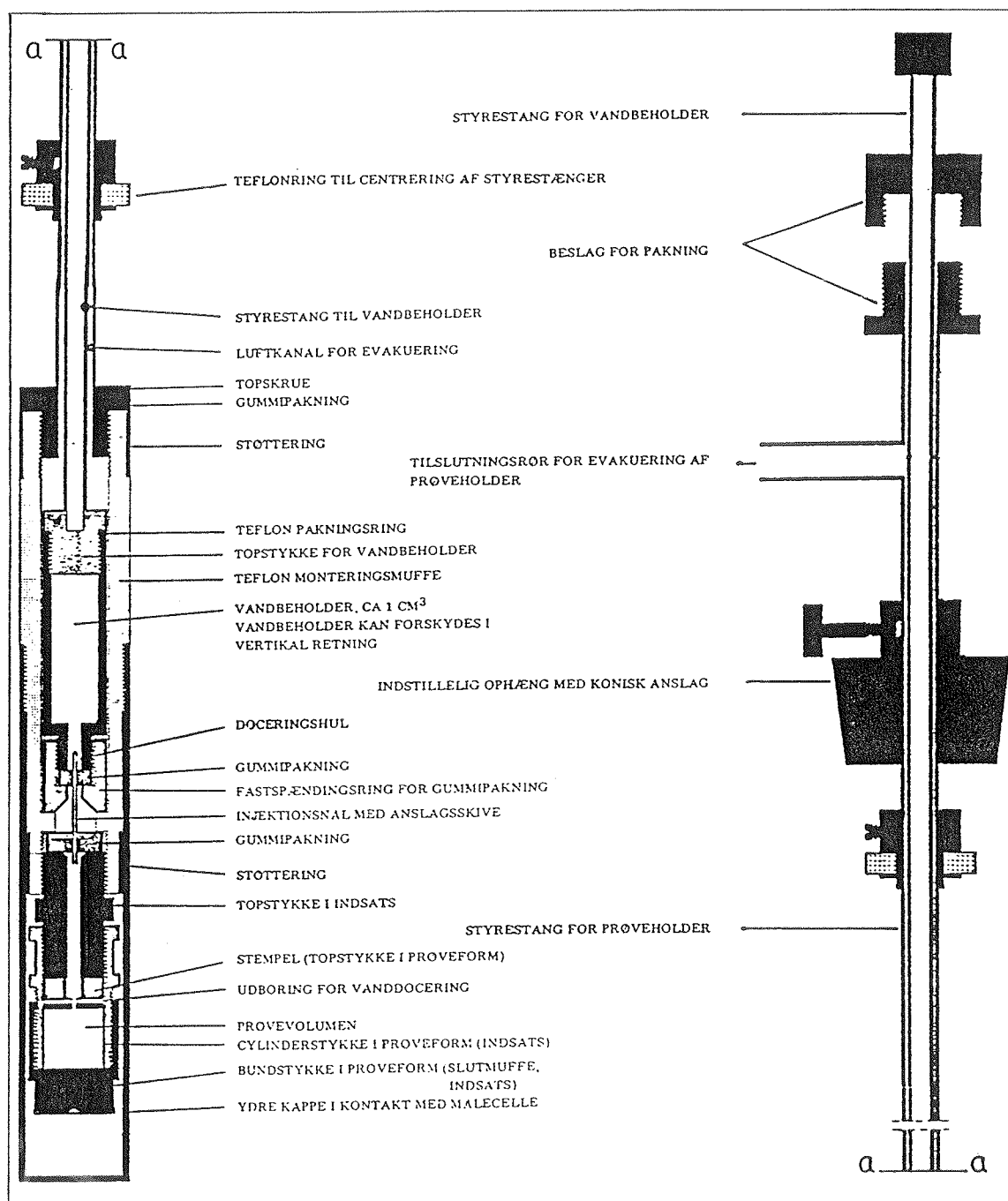
Formålet med forsøget er at bestemme den isoterme varmeudviklingen for flyveaskes rene puzzolane reaktion, for hvid portlandcements reaktion og for kombinationen af disse reaktioner.

### 7.2 Forsøgsbeskrivelse

#### 7.2.1 Apparatur/måleteknik

Den isoterme varmeudviklingen er målt for alle tre pastatyper ved 40°C. Varigheden var planlagt til h.h.v. 1½, 3 og 6 uger, men p.g.a. apparaturproblemer blev det til h.h.v. 8, 17 og 22 døgn. Det skal bemærkes, at varmeudviklingen for calciumhydroxid/flyveaskepasta blev målt to gange med varighed af h.h.v. 22 og 6 døgn.

Varmeudviklingen er bestemt ved isothermkalorimetri. Målingerne foregår på et ledningskalorimeter af fabrikat CALVET fra SETARAM /31/.



Figur 7.2.1. *Prøvebeholder til isothermkalorimetriske målinger [32].*

Til isothermkalorimetrisk måling af cements varmeudvikling på CALVET mikrokalorimetre er der udviklet en speciel prøvebeholder. Dennes opbygning og virkemåde er beskrevet i [32], hvortil der henvises. Prøvebeholderen er vist i figur 7.2.1 på foregående side.

Den anvendte prøvebeholder er udformet således, at det er muligt at variere prøvehøjden og dermed prøvevolumenet :

Prøvehøjde (mm)	Prøvevolumen (mm <sup>3</sup> )
3.0	190
6.4	405
8.1	515

Tabel 7.2.1. *Prøvevolumener og -højder [1].*

Af hensyn til målenøjagtighed er det ønskværdigt, at benytte det størst mulige prøvevolumen. Det er for alle tre pastatyper muligt at benytte det største prøvevolumen, da forforsøg i forbindelse med kemisk svind viste, at ingen af prøveemnerne med prøvehøjde på 1 cm og under var påvirket af prøvehøjdeeffekt.

Inden der blev foretaget målinger med mikrokalorimetret, blev dette kalibreret som beskrevet i [31]. Kalibreringsresultaterne er beskrevet i bilag s.91 - 92.

## 7.2.2 Forsøgsprocedure

Pastaernes sammensætning er som angivet i kapitel 5. Mængder til afvejning er angivet i bilag s.82 - 86. Følgende procedure er fulgt ved udførelse af forsøgene :

### Klargøring af prøvebeholder :

- a - Bundstykke og cylinderstykke samles med teflontape og nøgle
- b - Prøveform vejes
- c - De tørre materialer afvejes og blandes sammen til en homogen blanding
- d - Blandingen placeres i prøveformen v.h.a. en lille papirstragt. Der må ikke sidde noget i prøveformens gevind
- e - Prøveform med indhold vejes
- f - Der placeres en filterskive over indholdet, efter dette er pakket let ved at støde beholderen nogle gange i bordet

- g - Stemplet placeres forsigtigt i prøveformen med det lille hul nedad. Der er anvendt det mindste stempel, således at prøvevolumenet bliver størst muligt
- h - Stempelskruen (topstykket) pakkes med teflontape og skrues på plads i prøveformen v.h.a. nøgle. Stemplet skal skrues helt i bund. Stempel vendes således, at prøvevolumenet bliver størst muligt
- i - Prøveform vejes samlet
- j - Nål med poleringsskive af gummi anbringes i teflonholder (monteringsmuffe) med nålens lange ende op mod vandbeholderen. Det bemærkes, at gummipakningen skal sidde på nålens korte ende
- k - Teflonform med nål vejes
- l - Prøveformen pakkes med teflontape og skrues fast i teflonholder
- m - Der anbringes en ny gummipakning i vandbeholderens nederste del, inden denne skrues sammen med den øvre del. Der skal pakkes med teflontape og "spændes til med fingrene", indtil pakningen "buler op"
- n - Vandbeholder vejes (tom)
- o - Der afmåles ca.  $0.4 \text{ cm}^3$  destilleret vand i en sprøjte, og vandbeholderen fyldes op
- p - Vandbeholder vejes (fuld)
- q - Vandbeholderen pakkes med teflontape og skrues på styrestang. Der sikres tæthed ved brug af nøgle
- r - Teflonholderen med prøveholder skrues fast på styrestang. Vandbeholderen skal indtage øverste placeringsmulighed således, at nålen ikke bryder gummipakningen i vandbeholderen
- s - Den ydre kappe skrues udenpå teflonholderen.

#### Kørsel af forsøg :

- a - Prøveholder monteres i kalorimeter.

Procedure for isætning/udtagning af prøver i/fra mikrokalorimetret er beskrevet i /33/, hvor også styring og kørsel er beskrevet udførligt.

- b - Mikrokalorimetret opstartes. Når termisk ligevægt er indtrådt, evakueres prøven, og vandet tilsættes v.h.a. styrestangen.

Ved evakueringen pumpes i 30 sekunder.

M.h.t. benævnelser anvendt ved ovenstående beskrivelser henvises til figur 7.2.1.

### 7.3 Behandling og vurdering af resultater fra varmeudvikling

De registrerede måledata er bearbejdet v.h.a. regnearksprogrammet "LOTUS SYMPHONY". Måledata og resultater er kun præsenteret som grafer i nærværende projekt, fordi datamaterialet er meget omfattende. De grafer, som ikke er medtaget i dette afsnit, er vedlagt i bilag s.89 - 90. Måledata samt beregninger forefindes på disketter ved Laboratoriet for Bygningsmaterialer, DTH.

Ved kalibrering i foråret 1990 blev der registreret en baggrundsstøj og drift på h.h.v. 20  $\mu\text{W}$  og 10  $\mu\text{W}$  /31/. Senere samme år blev der desværre registreret abrupte spring på målingerne af størrelsesorden 400  $\mu\text{W}$  samt en drift svarende til 100  $\mu\text{W}$  /1/. Driften og målestøjen har muligvis samme årsag /1/, men kilden til forstyrrelserne er endnu ikke lokaliseret.

I dette projekt er der ligeledes registreret målestøj - ca. 150  $\mu\text{W}$ , specielt i den sidste del af måleperioden for cementpasta, jvf. bilag s.87. Baggrundsstøjen er registreret til ca. 30  $\mu\text{W}$ .

Mikrokalorimetret måler den differentielle varmeudvikling  $dq/dt$  under pastaernes hydratisering, jvf. figur 7.3.1. Varmeudviklingen  $q$  fremkommer ved integration af de fundne differentielle værdier, jvf. figur 7.3.2.

Det bemærkes, at kurverne i figur 7.3.1 og 7.3.2 er korrigeret for drift. Ved integration af de fundne differentielle resultater viste det sig, at der er drift i apparaturet. Den ukorrigerede varmeudviklingskurve for cementpasta i bilag s.87 fortsætter tilsyneladende asymptotisk mod en ret linie.

Idet asymptoten antages at repræsentere driften, kan målingerne korrigeres for denne. Dette svarer til, at differentialmålingerne fratrækkes en konstant varmemstrøm. Værdien kan med nogen usikkerhed bestemmes grafisk /1/. Varmestrømmen kan opfattes som en nulpunktsforskydning af den differentielle kurve i bilaget.

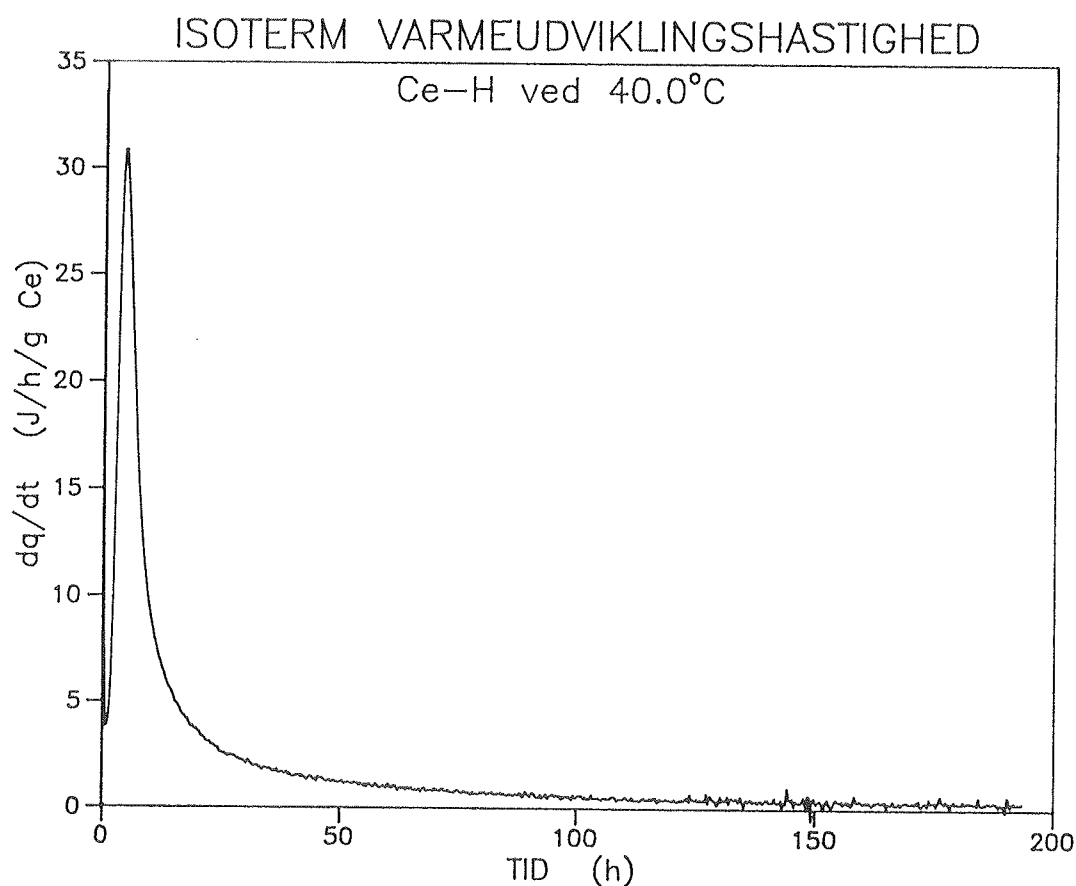
Korrektionen mindsker residualspredningen ved beskrivelse af resultaterne med dispersionsmodellen. Det grafiske skøn viser sig at svare til, at residualspredningen antager minimum. Dette anvendes derfor i stedet som kriterium for bestemmelse af driften /1/. Driften er bestemt til ca. 0.7 J/h/g cement, hvilket svarer til 140  $\mu\text{W}$ .



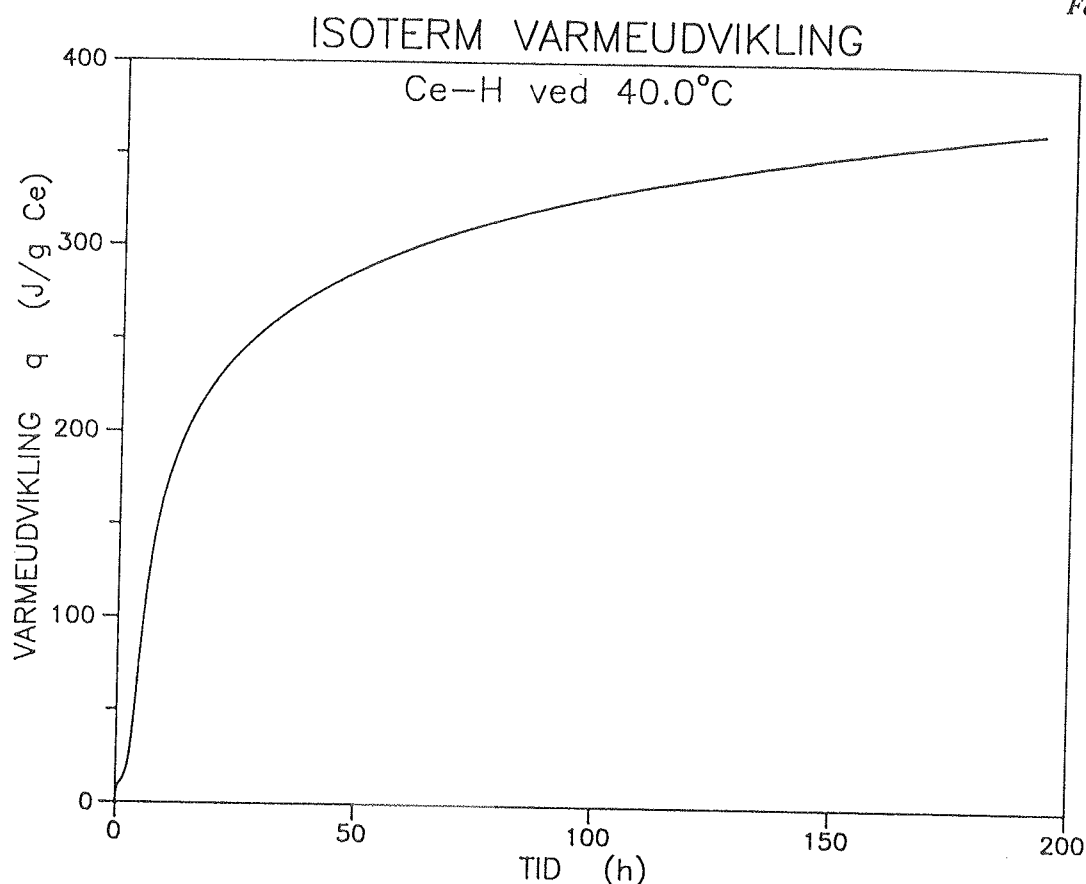
Cementpastas kinetik er bestemt efter dispersionsmodellen, mens dette er undladt for de to andre pastatyper. Cement/flyveaske-pasta kan som nævnt ved kemisk svind ikke beskrives med en enkelt kinetik, og varmeudviklingen fra calciumhydroxid/flyveaske-pasta har vist sig at være mindre end driften, hvilket medfører, at det, der registreres af mikrokolorimetret, lige så vel kan være drift. Parametre for cementpastas kinetik er angivet i tabel 7.3.1.

### 7.3.1 Cementpasta

Cementpastas isoterme varmeudvikling og varmeudviklingshastighed gennem 8 døgn korigeret for drift er angivet i figur 7.3.1 og 7.3.2.



Figur 7.3.1. Isoterm varmeudviklingshastighed  $dq/dt$  for cementpasta ved  $v/c = 0.45$  og  $40^\circ\text{C}$ .



Figur 7.3.2. Isoterm varmeudvikling  $q$  for cementpasta ved  $v/c = 0.45$  og  $40^\circ\text{C}$ .

Som Mejlhede angiver i /1/, udviser kurverne følgende karakteristiske perioder, der tydeligst fremgår af  $dq/dt$ -kurven :

- En kortvarig initial reaktion, der skyldes adsorptions- og opløsningsvarme samt ettringitdannelse fra reaktionen mellem  $\text{C}_3\text{A}$  og gips. Varigheden er ca. 30 minutter, og den udviklede varme er ca. 10 J/g cement. Den maksimalt målte hydratiseringseffekt på ca. 34 J/h/g cement må tages med forbehold p.g.a. kalorimetrets tidskonstant på omkring 3 minutter.
- Dormantperioden, der sandsynligvis domineres af kimdannelsesprocesser og langsomt forløbende hydratiseringsreaktioner. Denne periode fremtræder som et minimum på  $dq/dt$ -kurven og som skrå vendetangent på  $q$ -kurven. Perioden afsluttes indenfor ca. én time.
- Hovedreaktionen, hvor  $\text{C}_3\text{S}$ 's og  $\text{C}_2\text{S}$ 's hydratisering finder sted. Efter en hastig acceleration retarderes processerne langsomt, fordi de udfældede hydrater hæmmer den videre reaktion. Hovedreaktionspeaket er på ca. 31 J/h/g cement.

Det bemærkes, at Mejlhede /1/ for samme cementpasta målte en maksimal hydratiseringseffekt på 50 J/h/g cement og et hovedreaktionspeak på 35 J/h/g cement. Årsagen

til, at den fundne maksimale hydratiseringseffekt i dette projekt og i /1/ er forskellige, er at mikrokalorimetret logger hvert tyvende minut samt, hvis det registrerer en ændring i varmeudviklingen, der er større end en bestemt værdi. Derved bliver de registrerede værdier tilfældige.

Beskrivelse af cementpasta med dispersionsmodellen viser, at cementen følger parabolisk kinetik ( $i = \frac{1}{2}$ ), idet residualspredningen  $S_r$  er lavest, og reaktionsgraden  $P_{\max}/P_{\infty}$  ikke er urealistisk høj som for lineær kinetik ( $i = 1$ ). Faktisk er reaktionsgraden så lav for den paraboliske kinetik, at dispersionsmodellen ikke beskriver måleresultaterne særlig godt.

Kinetik	Parabolisk ( $i = \frac{1}{2}$ )	Lineær ( $i = 1$ )
$P_{\infty}$	490.22	376.41
$t_0$	3.38	0.64
$t_{50}$	26.66	14.40
$a$	0.010	0.037
$S_r$	2.45	7.69
$P_{\max}/P_{\infty}$	0.74	0.96

Tabel 7.3.1. *Regressionsparametre i dispersionsmodel for hvid portlandcement ved 40°C, hvor  $[P_{\infty}, S_r] = \text{J/g cement}$ ,  $[t_0, t_{50}] = \text{h}$  og  $[a] = \text{h}^i (\text{J/g cement})^{-1}$ .*

Ifølge /1/ og /24/ kan hvid portlandcement beskrives med parabolisk kinetik. Mejlhede /1/ har ved isothermkalorimetri bestemt den totale varmeudvikling til 490 J/g cement, samt  $t_{50}$  og  $t_0$  til h.h.v. 19 og 3 timer. /12/ angiver overslagsmæssigt den totale varmeudvikling til 450 J/g cement for hvid portlandcement. Ved kemisk svind ved 40°C (afsnit 6.3.1) blev  $t_{50}$  og  $t_0$  bestemt til h.h.v. 13 og 3 timer. Disse iagttagelser er i overensstemmelse med værdierne i tabel 7.3.1 undtagen m.h.t.  $t_{50}$ . Den store forskel på bestemmelse af  $t_{50}$  i dette projekt skyldes sandsynligvis måleusikkerhed. Det skal dog nævnes, at  $t_{50}$  bestemt ved kemisk svind er for lav, jvf. afsnit 6.3.1.

### 7.3.2 Calciumhydroxid/flyveaske-pasta

Kurver for calciumhydroxid/flyveaske-pastas isoterme varmeudvikling og varmeudviklingshastighed er vedlagt i bilag s.88 - 89, idet de ikke er særlig interessante.

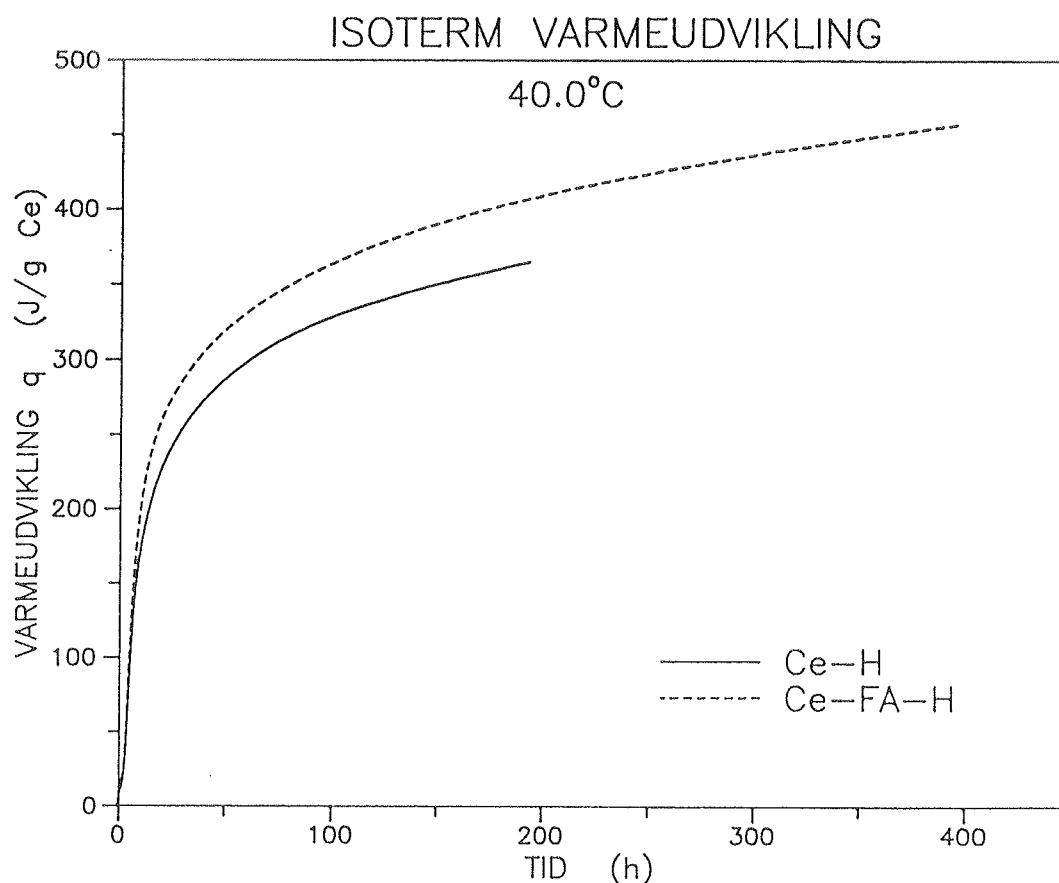
De målte differentielle værdier er af en størrelsesorden på 3.3 J/h/g flyveaske, hvilket svarer til 190  $\mu\text{W}$ . D.v.s. den registrerede varmeudvikling fra flyveaskereaktionen lige så godt kan være drift.

Det må derfor konstateres, at isothermkalorimetri ikke er velegnet til måling af flyveaskes varmeudvikling, da flyveaskereaktionens varmeudviklingshastighed er meget lav. I stedet kunne anvendes opløsningskalorimetri. Dette er ikke forsøgt i projektet.

I Appendix E er flyveaskes maksimale varmeudvikling  $q$  og varmeudviklingshastighed  $dq/dt$  overslagsmæssigt skønnet til h.h.v 400 J/g flyveaske og 0.9 J/h/g flyveaske. Over-slaget er behæftet med stor usikkerhed.

### 7.3.3 Cement/flyveaske-pasta

Måleresultaterne for cement/flyveaske-pasta er som for cementpasta korrigeret for drift. De korrigerede måleresultater er optegnet som varmeudviklings- og varmeudviklings-hastighedskurver og vedlagt i bilag s.90.



Figur 7.3.3. Varmeudvikling  $q$  for cement- og cement/flyveaske-pasta ved 40°C.

Kurverne i bilaget har samme karakteristika som kurverne for cementpasta. Dormant-perioden er dog lidt længere - ca. ½ time, og hovedreaktionspeaket kraftigere - ca. 35 J/h/g cement.

I figur 7.3.3 er varmeudviklingen for både cement- og cement/flyveaske-pasta afbildet. Af figuren ses, at den totale varmeudvikling for cement/flyveaske-pasta er større (400 J/g cement) end for den rene cementpasta (360 J/g cement) - værdierne er aflæst ved 200 timer. Forskellen svarer til 90  $\mu\text{W}$ , som er mindre end driften. Dette medfører, at det ikke med sikkerhed kan siges, om kurverne er forskellige eller ens.

Umiddelbart lader det til, at tilstedeværelse af flyveaske forøger cementreaktionens hastighed og dermed dens varmeudvikling, jvf. figur 7.3.3.

Det bemærkes, at når varmeudviklingen opgøres pr. g pasta, vil kurverne bytte plads, fordi cements varmeudvikling er større end flyveaskes samt, at der selvfølgelig er en større cementmængde pr. g pasta i cement- end i cement/flyveaske-pasta.

## 7.4 Konklusion for varmeudvikling

Der er konstateret forstyrrelser og drift ved måling af pastaernes isoterme varmeudvikling. Forstyrrelserne er af en størrelsesorden på 150  $\mu\text{W}$ , mens driften er fundet til ca. 140  $\mu\text{W}$ .

Det er fundet, at cementreaktionen kan beskrives med en parabolisk kinetik med parametre svarende til den ved kemisk svind fundne kinetik.

P.g.a. drift har det ikke været muligt at bestemme flyveaskes varmeudvikling, da denne er meget lille. Overslagsmæssigt er flyveaskes varmeudvikling og varmeudvikling hastighed skønnet til h.h.v. 400 J/g flyveaske og 0.9 J/h/g flyveaske (50  $\mu\text{W}$ ).

Endelig er der ikke påvist nogen signifikant forskel på varmeudvikling i ren cement og i en blanding af cement og flyveaske.

## 8. Trykstyrke

## 8. Trykstyrke

### 8.0 Indledning

Betons trykstyrke afhænger af det svageste led i tokomponentssystemet pasta og tilslag. Da det anvendte tilslag normalt er meget stærkt, vil det sandsynligvis være pastaens styrke, som er afgørende for betonens styrke, selv om pastaen er af høj kvalitet.

Tilsætning af flyveaske til beton medfører, som nævnt i afsnit 2.5, at betonens slutstyrke forøges. Dette skyldes bl.a. at betonens vandbehov mindskes, at dens tæthed øges og at flyveaskens reaktionsprodukter har styrkegivende egenskaber.

### 8.1 Formål

Formålet med forsøget er at undersøge styrkeudviklingen for calciumhydroxid/flyveaske-pasta med CH/FA = 1.2.

### 8.2 Forsøgsbeskrivelse

#### 8.2.1 Apparatur/måleteknik

Trykstyrken er bestemt for cylindriske prøver af calciumhydroxid/flyveaske-pasta. Trykstyrken er bestemt på grundlag af 6 - 7 prøveemner ved følgende terminer : 0, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70, og 84 døgn.

Prøverne er udstøbt i ca. 100 mm lange teflonforme med en indvendig diameter på ca. 14 mm. De er i forsøgsperioden opbevaret vandlagret, evakueret i eksikator ved 40°C. Opbevaringstemperaturen holdes med  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Den anvendte trykprøvemaskine betjenes manuelt og virker ved olietryk. I det benyttede måleområde er den maksimale belastning 500 kg og aflæsningsnøjagtigheden ca. 0.5 kg. Jævnt voksende belastning til brud varer ca. 1 minut /1/.

#### 8.2.2 Forsøgsprocedure

Calciumhydroxid/flyveaske-pastas sammensætning er som angivet i afsnit 5.2.3 og blandedepceduren som angivet i afsnit 6.2.2. Der blandes 500 cm<sup>3</sup> pasta pr. støbning, og der støbes ad to omgange med 14 dages mellemrum.

Efter blandingen af pastaen er følgende procedure fulgt :

- a - Teflonformene fyldes ad tre omgange. Formene vibreres under fyldningen og hver omgang efterfølges af vacuumpumpning i eksikator
- b - Formene lukkes med gummipropper og placeres ét døgn i rotator ved 40°C, således at bleeding undgås
- c - Formene anbringes derefter i lodret stilling i vandbeholder med mættet kalkvand. Vandbeholderen placeres i 6 døgn i varmeskab ved 40°C
- d - Afformning foretages v.h.a. et pneumatisk stempel, og prøverne vandlagres derefter yderligere 7 døgn i evakueret eksikator ved 40°C.

Pastaen har først opnået tilstrækkelig styrke til afformning efter 7 døgns hældning ved 40°C. Men selv efter 7 døgn er pastaen stadig så styrkemæssig svag, at det er umuligt at skære prøveemnerne ud. Opskæringen sker derfor først efter yderligere 7 døgns hældning ved 40°C, jvf. punkt d.

- e - Prøverne opskæres i et højde/diameter-forhold på 2:1 og vandlagres evakueret i eksikator.

Ved evakueret vandlagring i eksikator sikres vandmættede prøver og dermed ens prøvebetingelser ved de forskellige trykterminer. Endvidere forhindres karbonatisering af prøverne, som vil forøge styrken /1/.

- f - Ved hver tryktermin udtages tilfældigt det bestemte antal prøveemner (6 - 7 stk). Disse placeres i vand umiddelbart indtil trykprøvningen foretages, idet udtørring forøger styrken.

Det skal bemærkes, at ved trykprøvning til de sidste tre terminer er anvendt prøveemner, der ikke er behandlet fuldstændigt som angivet i forsøgsproceduren. Disse emner stammer fra den første støbning. Følgende har været forskelligt :

- a - Ingen vacuumpumpning
- b og c - Placering i rotator i 7 døgn ved 40°C.

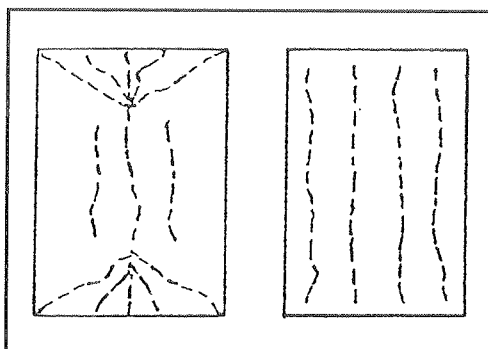
Ved afformningen af disse blev mange ødelagt, fordi de enten var tørret ud eller havde store luftblærer. Disse observationer medførte ændring af forsøgsproceduren.



### 8.3 Behandling og vurdering af resultater fra trykstyrkeforsøg

De registrerede måldata er v.h.a. regnearksprogrammet "LOTUS SYMPHONY" omregnet til trykstyrker. Endvidere er den gennemsnitlige trykstyrke  $\bar{\sigma}$  og tilhørende spredning  $\bar{s}$  beregnet for hver termin. Måldata og beregninger er vedlagt i bilag s.93 -95.

De observerede brud er skøre med typiske udseender som angivet i figur 8.2.1.



Figur 8.2.1. Typiske udseender af trykbrud //.

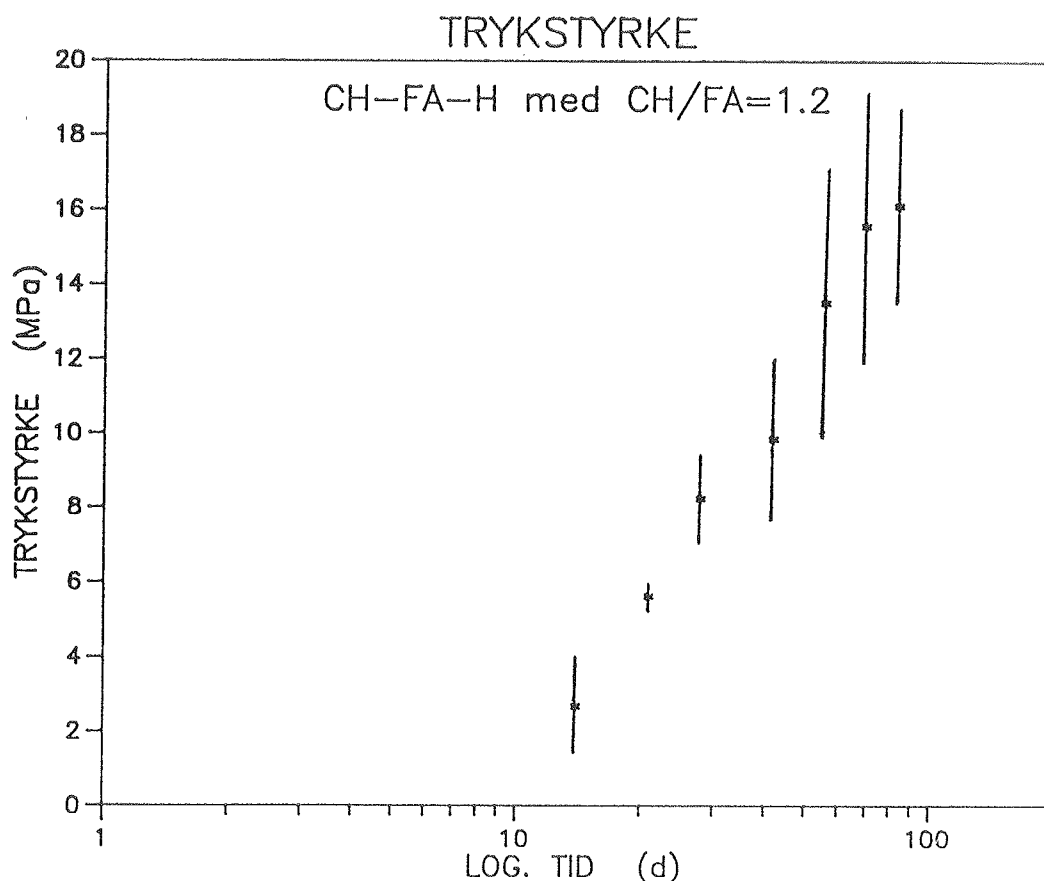
I tabel 8.2.1 er den beregnede gennemsnitlige trykstyrke  $\bar{\sigma}$ , spredningen  $\bar{s}$  og det målte kemiske svind  $\Delta V$  angivet. Det kemiske svind til terminerne er bestemt ud fra værdier for calciumhydroxid/flyveaske-pasta ved 40°C, jvf. figur 6.3.5.

Termin (døgn)	$\bar{\sigma}$ (MPa)	$\bar{s}$ (MPa)	$\Delta V$ (ml/100 g FA)
0	0	0	0
7	0	0	4.6
14	2.66	1.29	7.2
21	5.60	0.36	8.1
28	8.23	1.21	8.5
42	9.83	2.11	8.7
56	13.50	3.59	8.8
70	15.56	3.67	8.8
84	16.10	2.61	8.9

Tabel 8.2.1. Trykstyrke og kemisk svind for calciumhydroxid/flyveaske-pasta ved 40°C, hvor FA refererer til flyveaske.

Det fremgår af tabellen, at spredningerne sammenlignet med de gennemsnitlige trykstyrker er store. Dette gælder specielt for de sidste tre terminer. Grunden til, at spredningen er større ved de sidste tre terminer er, at de anvendte prøveemner stammer fra den første støbning - jvf. afsnit 8.2.2 - og således er meget inhomogene.

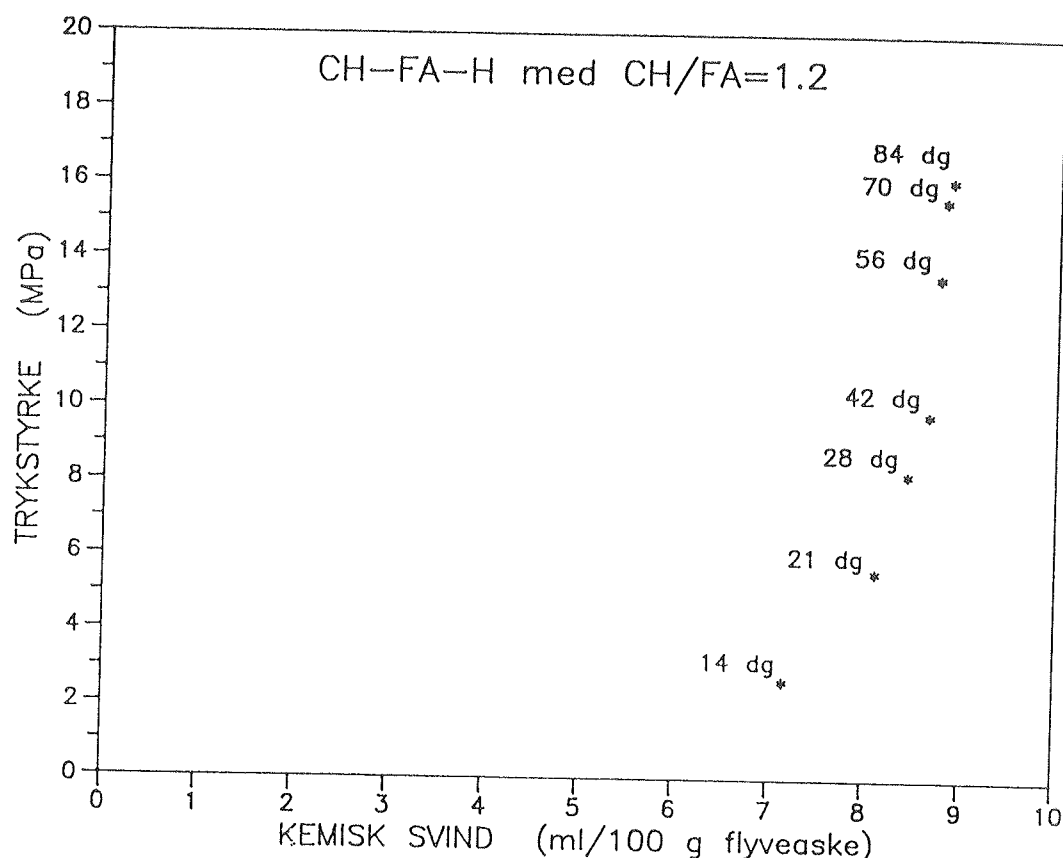
Afbildes trykstyrken som funktion af logaritmen til tiden - figur 8.2.2 - fås ikke som forventet et kurveforløb, der ligner styrkeudviklingsforløbet fundet af /6/ og /30/, hvor styrketilvæksten efterhånden bliver mindre. Ifølge resultaterne fra kemisk svind skulle der ligeledes forventes en afbøjning af kurven.



Figur 8.2.2. Trykstyrken af calciumhydroxid/flyveaske-pasta. De lodrette streger på figuren markerer spredning.

Eneste forklaring på den fundne styrkeudvikling er, at måleusikkerhedens størrelse fuldstændig dominerer resultaterne.

Modellering af måleresultaterne efter dispersionsmodellen er ikke rimelig, da antallet af målepunkter er for lille, og spredningen på disse er for stor. I stedet sammenlignes trykstyrkerne med det kemiske svind til samme termin. Dette er afbildet i figur 8.2.3.



Figur 8.2.3. Sammenhæng mellem trykstyrke og kemisk svind for calciumhydroxid/flyveaske-pasta ved 40°C.

For mikrosilica har Mejlhede /1/ vist, at der er en lineær sammenhæng mellem trykstyrken og det kemiske svind. Af figur 8.2.3 ses, at det tilsvarende ikke gælder flyveaske. Dette skyldes måske, at der er forskellige forhold mellem trykstyrke og kemisk svind samt forskellige reaktionshastigheder for de enkelte komponenter i flyveasken.

#### 8.4 Konklusion for trykstyrkeforsøg

Resultaterne viser, at calciumhydroxid/flyveaske-reaktionen medfører en styrkegivende gelstruktur. Bestemmelserne af pastaens trykstyrke er præget af stor usikkerhed.

Ud fra de udførte trykforsøg må det konstateres, at det fundne forløb for styrkeudviklingen af calciumhydroxid/flyveaske-pasta ikke er overensstemmende med det fundne forløb for pastaens kemiske svind og tidligere fundne styrkeudviklingsforløb /6/ og /30/.

Endvidere er der ikke påvist nogen umiddelbar sammenhæng med flyveaskes trykstyrke og kemiske svind.

## 9. Termogravimetrisk analyse

## 9. Termogravimetrisk analyse

### 9.0 Indledning

Ved ligevægt vil reaktioner af typen  $A \rightleftharpoons B + \text{flygtige stoffer}$  i ideelle tilfælde finde sted ved en given temperatur - tryk konstant. Dette kan registreres som en vægtændring og udnyttes ved termogravimetrisk analyse (TGA) /1/.

I praksis måles vægtændringen af en pulverprøve som funktion af temperaturen ved opvarmning fra stuetemperatur til omkring  $1000^{\circ}\text{C}$  /41/.

Vægttabene skyldes frigørelse af bundet vand fra prøvematerialet /41/. For calciumhydroxid finder dette vægttab teoretisk sted ved ca.  $460^{\circ}\text{C}$ , hvor det dekomponeres efter følgende ligning /1/.



I praksis er calciumhydroxid ikke ideal krystallinsk, og reaktionen foregår ikke under ligevægt, hvorved partikelstørrelsen influerer. Det registrerede vægttab sker i intervallet  $410 - 560^{\circ}\text{C}$  /1/.

På baggrund af de ved TGA fundne kurver for en pastas vægttabshastighed kan der afsløres temperaturintervaller, hvor vægttabet accelereres. De fundne temperaturintervaller kan ved sammenligning med eventuelle reaktionsprodukters dekomponeringstemperaturer give information om, hvad pastaen består af.

### 9.1 Formål

Formålet med udførelse af termogravimetrisk analyse på pastatyperne er at få oplysninger om deres reaktionsprodukter.

### 9.2 Forsøgsbeskrivelse

Analyserne er foretaget af Institut for Mineralindustri, DTH på 2 nedknuste, tørrede - 1 døgn ved  $105^{\circ}\text{C}$  - pastaprøver fra kemisk svind. Udførelsen beskrives ikke yderligere. Der henvises til /41/.

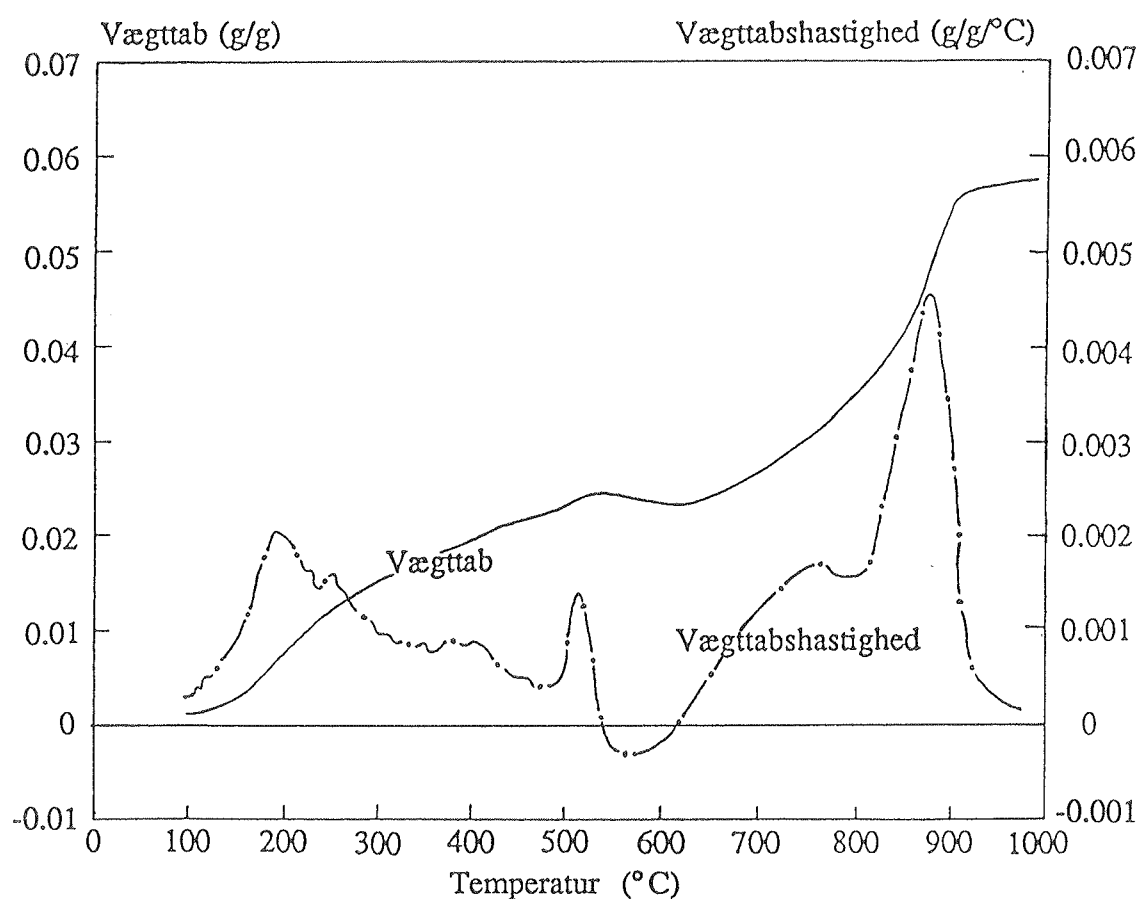
Der er udført en analyse for calciumhydroxid/flyveaske-pasta og cement/flyveaske-pasta.

### 9.3 Behandling og vurdering af resultater fra TGA

Analyseresultaterne er optegnet i figur 9.3.1 og 9.3.2. De originale dataplot forefindes på Laboratoriet for Bygningsmaterialer, DTH.

#### 9.3.1 Calciumhydroxid/flyveaske-pasta

I figur 9.3.1 er optegnet det fundne vægttab (g/g) og vægttabshastighed (g/g/°C) for en calciumhydroxid/flyveaske-pasta med CH/FA = 1.2, der er hærdet 83 døgn ved 40°C. Vægttabshastigheden er fundet ved differencering af vægttabet.



Figur 9.3.1. TGA for calciumhydroxid/flyveaske-pasta.

Af figuren fremgår, at vægttabshastigheden accelereres i temperaturområdet 150 - 300°C, samt at pastaen er stærkt carboniseret. Det ses, at vægttabskurven er konveks i temperaturintervallet 600 - 900°C, hvilket er udtryk for carboniseringen. Hvis pastaen ikke var carboniseret, ville vægttabskurven i det nævnte temperaturinterval være konkav. Carbonatisering er sket under nedknusning og tørring af pastaprøverne, idet dette ikke er foretaget i kuldioxid fri luft.

Vægttabet i temperaturområdet 150 - 300°C er udtryk for, at det kemisk bundne vand i de dannede calciumsilikathydrater og -aluminathydrater fordamper.

Det skal bemærkes, at flyveaskens indhold af uforbrændt kul sandsynligvis medfører den lille pukkel på væggtabskurven, da kul ved forbrænding udvikler kuldioxid, som medfører dannelse af carbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) og dermed et negativt vægttab.

Efter opvarmning til 1000°C indeholder pastaen kun flyveaske og calciumoxid, der således udgør den brændte vægt  $m_{ig}$ . Ud fra denne og blandingsforholdet i pastaen kan den oprindelige mængde calciumhydroxid og flyveaske i prøven beregnes.

Der gælder at :

$$m_{ig} = m_{FA} + m_C = m_{FA} + \frac{M_C}{M_{CH}} \cdot m_{CH} \quad (9.2)$$

og

$$\frac{m_{CH}}{m_{FA}} = 1.2 \Leftrightarrow m_{CH} = 1.2 m_{FA} \quad (9.3)$$

Hvilket medfører :

$$m_{ig} = \frac{m_{CH}}{1.2} + \frac{M_C}{M_{CH}} \cdot m_{CH} \Leftrightarrow m_{CH} = \frac{m_{ig}}{\frac{1}{1.2} + \frac{M_C}{M_{CH}}} \quad (9.4)$$

Hvor  $m_{ig}$  er den brændte vægt [g];  $m_{ig} = 0.222$  g - jvf. figur 9.3.1

$m_{FA}$  er massen af flyveaske [g]

$m_C$  er massen af calciumoxid [g]

$m_{CH}$  er massen af calciumhydroxid [g]

$M_C$  er molmassen for calciumoxid [ $M_C = 56.1$  g/mol]

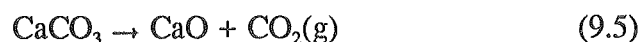
$M_{CH}$  er molmassen for calciumhydroxid [ $M_{CH} = 74.1$  g/mol].

Den oprindelige masse calciumhydroxid og flyveaske i analyseprøven kan ud fra dette beregnes til h.h.v.  $m_{CH} = 0.140$  g og  $m_{FA} = 0.116$  g.

Endvidere kan vægtforholdet H/FA - hvor meget vand der kemisk er bundet i reaktionsprodukterne - beregnes, idet vandtabet direkte kan aflæses til 0.022 g i figur 9.3.1. Vægttabet aflæses som niveauforskelle i væggtabskurven i temperaturintervallet 100 -

500°C. Dermed fås at  $H/FA = 0.022/0.116 = 0.189$  g vand pr. g flyveaske (0.189 g H/g FA). Beregningen er behæftet med stor usikkerhed.

Carbonat dekomponeres efter følgende ligning :



D.v.s. vægttabet for dekomponering af carbonat udgøres af kuldioxid.

Kurven for vægttabshastighed angiver, at der næsten ikke er noget calciumhydroxid tilbage i pastaen efter 83 døgn ved 40°C. Der kan kun observeres et meget lille peak i temperaturintervallet for dekomponering af calciumhydroxid. Ved proportionering af pastaen er calciumhydroxid tilsat i overskud. Dette sammen med ovenstående observation antyder, at det er calciumhydroxid, der er carbonatiseret.

Hvis det antages, at det kun er calciumhydroxid, der er carbonatiseret, svarer vægttabet i temperaturområdet 600 - 900°C til massen af udviklet kuldioxid.

Af ovenstående reaktionsligning ses, at antallet af dannet mol kuldioxid og calciumoxid er det samme.

Massen af uforbrugt calciumoxid fås derfor til :

$$m_C = m_{\bar{C}} \cdot \frac{M_C}{M_{\bar{C}}} \quad (9.6)$$

Hvor  $m_{\bar{C}}$  er massen af kuldioxid [ $m_{\bar{C}} = 0.033$  g] - jvf. figur 9.3.1

$m_C$  er massen af calciumoxid [g]

$M_{\bar{C}}$  er molmassen for kuldioxid [ $M_{\bar{C}} = 44.0$  g/mol]

$M_C$  er molmassen for calciumoxid [ $M_C = 56.1$  g/mol].

Massen af uforbrugt calciumhydroxid kan beregnes på tilsvarende måde. Resultaterne bliver  $m_C = 0.042$  g og  $m_{CH} = 0.056$  g.

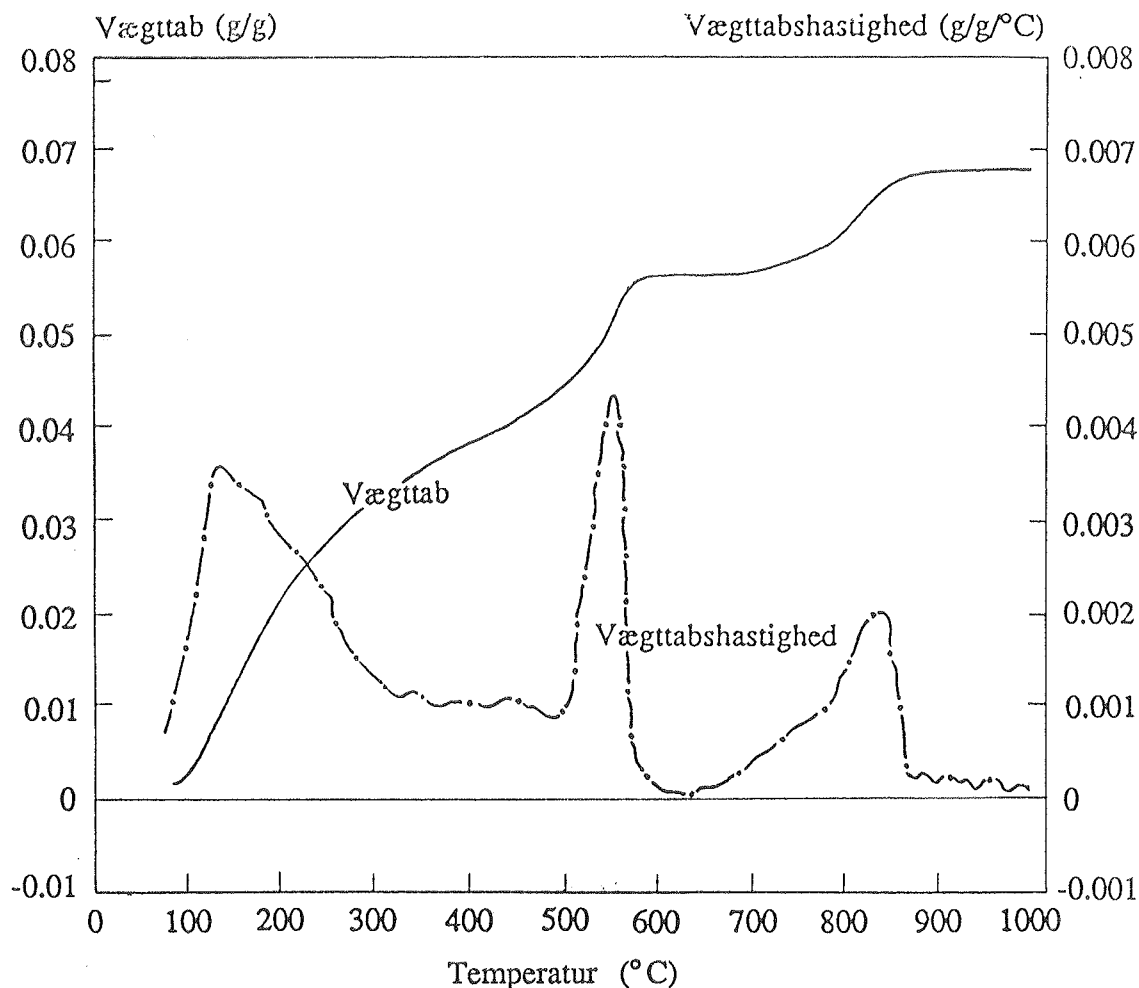
Reaktionsgraden ved kemisk svind blev bestemt til 0.87, og derfor vil flyveasken totalt forbruge  $(0.140 - 0.056)/0.116 \cdot 0.87 = 0.83$  g calciumhydroxid pr. g flyveaske (0.83 g CH/g FA). Beregningerne er behæftet med stor usikkerhed.

### 9.3.2 Cement/flyveaske-pasta

Det fundne vægttab (g/g) og vægttabshastighed (g/g°C) for en cement/flyveaske-pasta

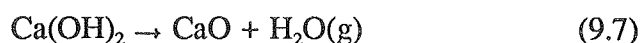


med  $FA/Ce = 0.30$  er afbildet i figur 9.3.2. Pastaen er hærnet i 82 døgn ved  $40^\circ\text{C}$ .



Figur 9.3.2. TGA for cement/flyveaske-pasta.

Af kurven for vægttabshastigheden afsløres et accelereret vægttab i temperaturområdet  $150 - 350^\circ\text{C}$ , hvilket er udtryk for fordampning af det kemisk bundne vand fra reaktionsprodukterne. Pastaprøven har været udsat for carbonatisering. Den nederste del af vægttabskurven i temperaturintervallet  $550 - 850^\circ\text{C}$  udgør dekomponeringen af carbonat, mens vægttabskurven i intervallet omkring  $550^\circ\text{C}$  udgør dekomponeringen af calciumhydroxid. Vægttabet i det sidst nævnte interval svarer således til massen af vand, der er fordampet ved calciumhydroxids dekomponering. Denne dekomponering foregår efter følgende ligning :



Deraf kan massen af calciumoxid og calciumhydroxid beregnes på samme måde som angivet i afsnit 9.3.1, idet vandtabet af figur 9.3.2 kan aflæses til  $0.01 \text{ g}$ . Dermed fås  $m_C = 0.03 \text{ g}$  og  $m_{\text{CH}} = 0.041 \text{ g}$ .

Den oprindelige masse af cement og flyveaske i analyseprøven kan ligeledes beregnes som angivet i afsnit 9.3.1. Masserne fås til 0.243 g cement og 0.073 g flyveaske. Massen af uforbrugt calciumhydroxid i cementen er derfor  $0.041/0.243 = 0.169$  g calciumhydroxid pr. g cement (0.169 g CH/g Ce).

Mejlhede /1/ angiver, at hvid portlandcement producerer 0.307 g calciumhydroxid pr. g cement (0.307 g CH/g Ce). D.v.s. der ifølge TGA-analysen i dette projekt mindst er  $0.169/0.307 \cdot 100 \approx 55$  % calciumhydroxid tilbage efter 82 døgn ved 40°C, hvilket svarer til at  $0.55/0.81 \cdot 100 \approx 68$  % flyveaskeerstatning vil medføre fuldstændig reaktion og en opnået reaktionsgrad på  $0.68/0.30 \approx 0.44$  %, idet flyveaske indeholder ca. 81 % glasfase, jvf. afsnit 2.2.2, og FA/Ce-forholdet er 0.30. I afsnit 6.3.3 blev det på grundlag af resultater fra kemisk svind fundet, at ca. 36 % flyveaskeerstatning gav fuldstændig reaktion, hvilket ligger indenfor intervallet 30 - 50 % flyveaske, som Helmuth /7/ angiver for fuldstændig reaktion af flyveaske, jvf. afsnit 5.2.2.

De fundne resultater for kemisk svind og TGA stemmer ikke overens, selv om de er præget af stor usikkerhed. Det har ikke været muligt at finde en forklaring på denne uoverensstemmelse.

## 9.4 Konklusion for TGA

Kurven for vægttabshastighed afslører accelereret vægttab i temperaturområde 150 - 300°C for både calciumhydroxid/flyveaske-pasta og cement/flyveaske-pasta.

Det er fundet, at flyveaske ved fuldstændig reaktion i en calciumhydroxid/flyveaske-pasta totalt vil forbruge ca. 0.83 g CH/g FA.

Endelig antyder analyseresultaterne for cement/flyveaske-pasta, at reaktionsgraden efter 82 døgn ved 40°C kun er ca. 0.44, og at 68 % flyveaskeerstatning vil medføre fuldstændig reaktion af flyveasken.

# 10. Flyveaskes puzzolane reaktion



## 10. Flyveaskes puzzolane reaktion

### 10.0 Indledning

Formålet med dette kapitel er at foretage en sammenligning og vurdering af teoretiske beregninger på de opstillede reaktionsligninger i tabel 3.3.1 og de fundne eksperimentelle resultater. Dette foretages med henblik på at beskrive flyveaskes puzzolane reaktion.

Grundlaget for bestemmelse af flyveaskes puzzolane reaktion er opstillet i hypotesen i afsnit 3.3. I hypotesen blev det antaget, at flyveaskes reaktion udgøres af den amorf del af flyveaskens indhold af silikat og aluminat, samt at disse reaktioner kan beskrives ved de i tabel 3.2.1 og tabel 3.3.1 opstillede reaktionsligninger.

Den følgende gennemgang af termodynamikkens anden hovedsætning, og de deraf afledede relationer er en direkte gengivelse fra [1].

Ifølge termodynamikkens anden hovedsætning er der for ethvert system under givne betingelser netop ét bestemt kriterium, som bestemmer mulighed, retning og grænser for spontane reaktioner i det. For systemer ved konstant tryk og temperatur er dette kriterium Gibbs energi  $G$ , og betingelsen for spontane processer er uligheden  $\Delta_r G < 0$ . Større negativ værdi af  $\Delta_r G$  medfører større termodynamisk sandsynlighed for reaktionen.

Således kan f.eks. de optimale forhold for en proces bestemmes ved at sammenligne  $\Delta_r G$ -værdier ved forskellige kombinationer af tryk, temperatur og koncentrationer af reaktanter. Ligesom Gibbs-energiens temperaturafhængighed viser, hvordan en reaktion kan fremmes eller undertrykkes.

Hvilke reaktionsprodukter, der dannes i et system, hvordan deres konfiguration bliver og hvilke reaktionsligninger, der er dominerende, afhænger af adskillige faktorer så som tryk, temperatur, tid, koncentration og mængde af reaktanter.

Desværre er hydratiseringsreaktionerne i cementpasta og lignende systemer særdeles komplicerede :

- De foregår ved kombineret væske/faststof integration.
- De er langt fra termodynamisk ligevægt - kræver geologiske tidsperioder.
- Flere forskellige reaktionsmønstre og -produkter er mulige.

Beregning af hvilke reaktionsprodukter, der vil dannes på baggrund af Gibbs-energi-betragtninger kan således ikke gennemføres for disse systemer.

Som allerede nævnt i afsnit 3.2.1, ligning (3.8), dannes med sikkerhed et calciumsilikat-hydratbindemiddel af typen CSH-I ved flyveaskes reaktion. CHS-gelen har lav krystallisationsgrad og udefinerbar sammensætning. Mejlhede /1/ angiver, at dette betyder, at et traditionelt optisk studium heller ikke er muligt, og at indirekte målemetoder derfor må anvendes.

Følgende undersøgelser kan bidrage til bestemmelsen :

- Dekomponeringstemperatur
- Komponentforhold
- Kemisk svind
- Varmeudvikling
- Trykstyrke

Disse undersøgelser blev anvendt i /1/ til bestemmelse af mikrosilicas puzzolane reaktion ved undersøgelse af calciumhydroxid/silikat-systemet. Da calciumhydroxid/silikat-systemet således allerede er belyst, vil der ikke blive foretaget teoretiske beregninger for dette. Vigtige resultater vil i stedet blive refereret sideløbende med gennemgang af aluminats reaktioner.

Calciumhydroxid/flyveaske-pastas trykstyrkeresultater gennemgås ikke videre i projektet, idet de er behæftet med stor usikkerhed, jvf.kapitel 8.

## 10.1 Dekomponeringstemperatur

Ved termogravimetrisk analyse af velhydratiseret calciumhydroxid/flyveaske-pasta er det fundet, at vægttabshastigheden accelereres i temperaturområdet 150 - 300° C, jvf. afsnit 9.3.1.

Dette temperaturområde er det samme som Mejlhede /1/ fandt for en velhydratiseret calciumhydroxid/mikrosilica-pasta, og som den termogravimetriske analyse for cement/flyveaske-pasta indikerer, jvf. afsnit 9.3.2.

I tabel 10.1.1 er angivet dekomponeringstemperaturer for CSH-mineralerne i tabel 3.2.1 /1/ og /17/ og for reaktionsprodukterne fra tabel 3.3.1 /17/. Af tabel 10.1.1 fremgår det, at det ikke har været muligt, at finde dekomponeringstemperaturer for særlig mange af de aluminatholdige reaktionsprodukter.

Komponent	Dekomponeringstemp. °C	Mineralbetegnelse
$C_2SH_{1.7}$	520 - 540	Hillebrandit
$C_3S_2H_3$	275 - 285	Afwillit
$C_4S_3H_{1.5}$	650 - 750	Foshangit
$C_6S_6H$	680 - 700	Xonolit
$C_5S_6H_3$	300 - 800	Riversideit
$C_5S_6H_{5.5}$	100 - 300	Tobermorit
$C_5S_6H_{10.5}$	55 - 60	Plobient
$C_2S_3H_{2.5}$	20 - 300 og 600 - 800	Gyrolit
$CS_2H_2$	?	Okenit
$C_2ASH_8$	?	Gehlenit
$C_3AH_6$	225 - 400	Hydrogarnet
$C_4AH_{19}$	?	
$C_4AH_{13}$	150 - 400	Hydrocalumit
$C_2AH_8$	< 200	
$CAH_{10}$	-	
$AH_3$	?	Gibbsit

Tabel 10.1.1. *Dekomponeringstemperaturer [1] og [17].*

Ved sammenligning af det fundne temperaturområde med reaktionsprodukternes dekomponeringstemperatur i tabel 10.1.1, ses det, at temperaturområdet harmonerer med dekomponeringstemperaturer for afwillit, tobermorit, hydrogarnet, hydrocalumit og  $C_2AH_8$  og  $CAH_{10}$ . Desværre medfører de manglende værdier i tabellen, at nogle af disse produkter ikke kan udelukkes som reaktionsprodukter i flyveaskereaktionen.

Da endvidere peak på flyveaskes kurve for vægttabshastighed er sammenfaldende med peak på den tilsvarende kurve for mikrosilica, er der ikke mulighed for at skelne mellem aluminat- og silikatpeak, og således ud fra silikats reaktioner i mikrosilicasystemet, at sige noget om aluminats reaktioner i flyveaskesystemet.

## 10.2 Komponentforhold

Forholdene mellem de enkelte komponenter i flyveaskes reaktionsprodukter kan ikke bestemmes direkte ud fra de udførte forsøg, men på basis af Mejlhede /1/ samt resultater fra kemisk svind og TGA i dette projekt er det muligt at bestemme nogle overslagsmæssige værdier for komponentforholdene.

### 10.2.1 C/S- og H/S-forhold

Antages flyveaskens indhold af amorft silikat at reagere på samme måde som den amorfe silikat i mikrosilica (jvf. hypotesen i afsnit 3.3), kan de af Mejlhede /1/ bestemte molforhold mellem h.h.v. calciumoxid/silikat (C/S) og calciumoxid/vand (C/H) anvendes i dette projekt.

Mejlhede /1/ har på grundlag af forsøg og litteraturstudier fundet C/S-forholdet til ca. 1.1. mol/mol og C/H-forholdet til ca. 1 mol/mol, hvilket medfører, at molforholdet mellem vand og silikat (H/S) er ca. 1.1 mol/mol.

### 10.2.2 C/A- og H/A-forhold

Flyveaske indeholder som allerede nævnt ikke kun reaktivt silikat men også betydelige mængder reaktivt aluminat, der ved reaktion med calciumhydroxid giver aluminatholdige reaktionsprodukter, jvf. afsnit 3.2.

Det har ikke ud fra litteraturen været muligt at finde oplysninger om molforholdene mellem calciumoxid/aluminat (C/A) og vand/aluminat (H/A).

Mejlhede /1/ angiver, at 1 g cement ved fuldstændig reaktion producerer 0.3070 g calciumhydroxid (0.3070 g CH/g Ce), mens det i afsnit 6.3.3 blev fundet, at flyveasken i en pasta bestående af 0.36 g flyveaske og 1 g cement (0.36 g FA/g Ce) reagerer fuldstændigt. Dette betyder, at der forbruges  $0.3070/0.36 = 0.85$  g calciumhydroxid pr. g flyveaske (0.85 g CH/g FA) ved fuldstændig reaktion af flyveasken.

Flyveaske indeholder 59.94 % silikat og 86 % af dette er amorft. Tilsvarende størrelser for aluminat er 19.78 % og 76 %.

Mejlhede /1/ angiver vægtforholdet mellem calciumhydroxid og silikat (CH/S) til 1.36 g calciumhydroxid pr. g amorft silikat (1.36 g CH/g amorf S). Antages det, at hele mængden af amorft silikat reagerer fås, at der er  $0.85 - (1.36 \cdot 0.5994 \cdot 0.86) = 0.15$  g calciumhydroxid pr. g flyveaske (0.15 g CH/g FA) tilovers til det reaktive aluminats reaktion.

Vægtforholdet mellem calciumhydroxid og aluminat bliver derfor  $0.15/0.1978 \cdot 0.76 =$



1.0 g calciumhydroxid pr. g aluminat (1.0 g CH/g A). Omregnes dette til molforhold fås direkte molforholdet mellem calciumoxid og aluminat (C/A) baseret på resultater fra kemisk svind. C/A-forholdet bliver  $1.0 \cdot 101.97/74.1 = 1.4$  mol/mol, idet molmasserne for calciumhydroxid og aluminat er h.h.v. 74.1 g/mol og 101.97 g/mol.

På basis af resultater fra termogravimetrisk analyse (TGA) blev vægtforholdet mellem calciumhydroxid og flyveaske i afsnit 9.3.1 bestemt til 0.83 g CH/g FA. Ved tilsvarende beregning som foretaget i det ovenstående kan molforholdet mellem calciumoxid og aluminat (C/A) bestemmes til 1.2 mol/mol.

C/A-forholdet er på basis af resultater fra kemisk svind fundet til 1.4 mol/mol, mens det samme forhold på basis af TGA er fundet til 1.2 mol/mol. I betragtning af den usikkerhed, der præger disse størrelser, må de siges at stemme godt overens. C/A-forholdet for flyveaskes reaktionsprodukter i dette projekt er således fundet til 1 - 1.5 mol/mol.

Ifølge Mejlhede /1/ er molforholdet mellem vand og silikat 1.1 mol/mol, hvilket medfører, at det tilsvarende vægtforhold er  $1.1 \cdot 18.02/60.09 = 0.33$  g vand pr. g amorft silikat (0.33 g H/g amorf S). Molmasserne for vand og silikat er h.h.v. 18.02 g/mol og 60.09 g/mol. Antages det, at flyveaskens indhold af amorft silikat reagerer fuldstændigt fås, at 1 g amorft silikat forbruger  $0.5994 \cdot 0.86 \cdot 0.33 = 0.17$  g vand (0.17 g H/g amorf S).

I afsnit 9.3.1 er vægtforholdet mellem vand og flyveaske i reaktionsprodukter fundet til 0.189 g H/g FA, hvilket betyder at der  $0.189 - 0.17 = 0.02$  g vand pr. g flyveaske (0.02 g H/g FA) bundet i reaktionsprodukter indeholdende aluminat. Det vil igen sige, at molforholdet mellem vand og aluminat (H/A) bliver :

$$H/A = (0.02/0.1978 \cdot 0.76) \cdot (101.97/18.02) = 0.7 \text{ mol/mol.}$$

Beregningerne er behæftet med stor usikkerhed, d.v.s.  $H/A \approx 1$  mol/mol.

Det fremgår af tabel 3.3.1, at kun  $CAH_{10}$  af de foreslåede reaktionsprodukter indeholdende aluminat har et C/A-forhold tæt på 1 - 1.5 mol/mol. Endvidere ses af tabellen, at alle de foreslåede reaktionsprodukter har et H/A-forhold, der er langt større end 1 mol/mol.

Der kan således ikke på baggrund af de fundne komponentforhold foreslås nogle sandsynlige aluminatholdige reaktionsprodukter ved flyveaskes puzzolane reaktion.

### 10.3 Kemisk svind

Kemisk svind ved cements hydratisering betyder, at reaktionsprodukterne fylder mindre end reaktanterne. Dette viser sig ikke som en ydre volumenkontraktion, men som en indre poredannelse, jvf. afsnit 6.0.

Med kendskab til densiteter og molmasser for komponenterne i en reaktionsligning, kan det kemiske svind for processen beregnes teoretisk.

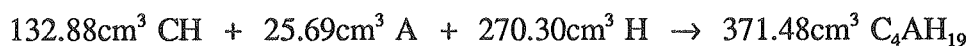
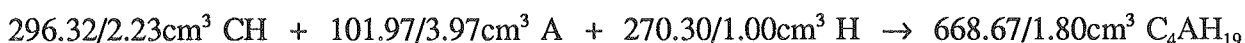
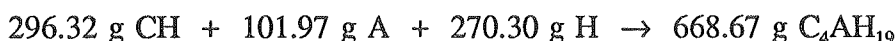
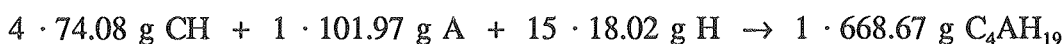
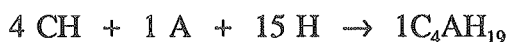
I tabel 10.3.1 er anført densitet og molmasser for komponenterne i reaktionsligningerne i tabel 3.3.1.

Komponent	Molmasse (g/mol)	Densitet (g/cm <sup>3</sup> )
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> (s)	418.37	1.98
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (s)	378.33	2.52
C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub> (s)	668.67	1.80
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> (s)	560.55	2.02
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> (s)	358.29	1.95
CAH <sub>10</sub> (s)	338.26	1.72
AH <sub>3</sub> (s)	156.03	2.42
CH (s)	74.10	2.23
H (l)	18.02	1.00
A (amorft)	101.97	3.97

Tabel 10.3.1. Molmasser og densiteter for komponenter i calciumhydroxid/aluminat-systemer [15], [17], [26], [36], [37] og [38].

Beregning af det kemiske svind  $\Delta V$  for reaktionsligningerne kan foretages på følgende måde :

Reaktionsligningen for dannelse af C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> er anvendt som eksempel :



D.v.s. 101.97 g aluminat efter denne reaktionsligning giver anledning til et kemisk svind på  $132.88 + 25.69 + 270.30 - 371.48 = 57.39 \text{ cm}^3$ , hvilket svarer til  $57.39 \cdot 100/101.97$

= 56.3 ml/100 g amorph aluminium. Da flyveaske indeholder 19.78% aluminium og ca. 76% af dette er amorph, fås det kemiske svind til  $56.3 \cdot 0.1978 \cdot 0.76 = 8.5$  ml/100 g flyveaske.

I tabel 10.3.2 er angivet de teoretiske beregninger af aluminatreaktionernes (reaktionsligningerne i tabel 3.3.1) kemiske svind, samt hvor meget disse reaktioner bidrager til flyveaskes samlede kemiske svind.

Komponent	Kemisk svind ml/100 g amorf A	Kemisk svind ml/100 g FA	Mineralbetegnelse
$C_2ASH_8$	43.2	6.5	Gehlenit
$C_3AH_6$	28.7	4.3	Hydrogarnet
$C_4AH_{19}$	56.3	8.5	
$C_4AH_{13}$	42.4	6.4	Hydrocalumit
$C_2AH_8$	16.2	2.4	
$CAH_{10}$	24.0	3.6	
$AH_3$	15.0	2.3	Gibbsit

Tabel 10.3.2. Beregnet kemisk svind ved reaktionsligningerne beskrevet i tabel 3.3.1.

Sammenlignes værdierne i tabel 10.3.2 og 10.3.3 (næste side) ses, at aluminats reaktioner medfører et større kemisk svind end silikats reaktioner. Men som det også ses af tabellerne, udgør aluminats reaktioner en mindre del af flyveaskes totale kemiske svind end silikats reaktioner, idet flyveaske indeholder ca. 3 gange så meget reaktivt silikat som reaktivt aluminium.

I afsnit 6.3.2 er måleresultaterne for kemisk svind af calciumhydroxid/flyveaske-pasta - målt ved dilatometri - behandlet. Som nævnt varierer uendelighedsværdien med temperaturen p.g.a. variation i tykkelsen af gelvandslaget.

De teoretisk beregnede værdier i tabel 10.3.2 og 10.3.3 for det kemiske svind består af de faste stoffers volumenkontraktion. Skal de teoretiske værdier sammenlignes med måleresultaterne, er det nødvendigt at korrigere for gelvandets bidrag /1/. Da gelvandslagets tykkelse er lille ved 40°C, kan det kemiske svind målt ved denne temperatur benyttes.

Mejlhede /1/ angiver følgende beregningsresultater for kemisk svind ved de i tabel 3.2.1 angivne CSH-mineraler :

Komponent	Kemisk svind ml/100 g amorf S	Kemisk svind ml/100 g FA	Mineralbetegnelse
$C_2SH_{1.17}$	10.2	5.3	Hillebrandit
$C_3S_2H_3$	19.6	10.1	Afwillit
$C_4S_3H_{1.5}$	5.5	2.8	Foshagit
$C_6S_6$	2.6	1.3	Xonolit
$C_5S_6H_3$	8.5	4.4	Riversideit
$C_5S_6H_{5.5}$	9.9	5.1	Tobermorit
$C_5S_6H_{10.5}$	4.9	2.5	Plombierit
$C_2S_3H_{2.5}$	9.0	4.6	Gyrolit
$CS_2H_2$	12.3	6.3	Okenit

Tabel 10.3.3. Kemisk svind for CSH-mineralerne i tabel 3.2.1 /1/.

Mejlhede /1/ fandt ved 40°C det kemiske svind til 15.5 ml/100 g mikrosilica. Da mikrosilica næsten kun består af reaktivt silikat fås, at silikats reaktioner medfører et kemisk svind på 15.5 ml/100 g silikat.

I afsnit 6.3.2 blev det kemiske svind ved 40°C i en calciumhydroxid/flyveaske-pasta fundet til 10.1 ml/100 g flyveaske.

Flyveaske består af  $55.84 \cdot 0.86 = 51.5$  % amorf silikat (jvf. f.eks. side 80). Hvis det antages, at flyveaskes indhold af amorf silikat reagerer fuldstændigt fås, at silikats reaktioner bidrager med  $0.515 \cdot 15.5 = 8.0$  ml/100 g flyveaske til flyveaskes totale kemiske svind. D.v.s. aluminats reaktioner må bidrage med ca. 2 ml/100 g flyveaske, idet det i hypotesen er antaget, at det kun er flyveaskens indhold af silikat og aluminat, som reagerer med calciumhydroxid. Denne størrelse er af samme størrelsesorden som de beregnede værdier for det kemiske svind i tabel 10.3.2, men ellers kan der ikke på baggrund af dette kapitel opnås yderligere information om flyveaskes puzzolane reaktion.

## 10.4 Varmedvikling

Ved hydratisering af cement og lignende materialer udvikles varme. Denne varmedvikling består af bidrag bl.a. fra den kemiske reaktion /1/. Den kemiske udviklede varme ved en reaktion er lig entalpiændring  $\Delta_r H$ .

Reaktioners  $\Delta_r H$  og  $\Delta_r G$ , kan bestemmes ud fra termokemiske data. I tabel 10.4.1 er termokemiske data for reaktionsligningerne i tabel 3.3.1 angivet. Tabelværdierne fra de forskellige kilder er fundet konsistente i den udstrækning, det har været muligt at kontrollere dem.

Det har ikke været muligt, at finde tabelværdier for amorf aluminats fri energi, hvilket betyder, at reaktionernes fri energi  $\Delta_r G$  ikke kan beregnes. Det er således ikke muligt, at undersøge om de angivne reaktioner er mulige processer - spontane processer, jvf afsnit 6.0.

Komponent	$\Delta H_{298}^0$ kJ/mol	$\Delta G_{298}^0$ kJ/mol	a J/(K·mol)	$b \cdot 10^3$ J/(K <sup>2</sup> ·mol)	$c \cdot 10^{-5}$ J·K/mol
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	-5507.6	-4964.2	257.8	584.8	-
C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>	-10070	-8745	-	-	-
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	-8291.0	-7310.8	279.4	2485.0	-
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	-5396	-4774	-	-	-
CAH <sub>10</sub>	-	-	-	-	-
AH <sub>3</sub>	-2565.3	-1405.6	61.2	418.8	-
CH (s)	-986.1	-1010.9	105.3	11.95	-18.98
A (amorf)	-1630	-	-	-	-
H (l)	-285.8	-306.7	41.6	70.95	11.18

Tabel 10.4.1. Termokemiske data for komponenter i reaktionsligninger i tabel 3.3.1. Varmekapaciteten  $C_p$  er angivet ved  $a, b$  og  $c$ :  $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$ , /16/, /27/ og /38/.

Af tabel 10.4.1 fremgår, at der ikke eksisterer termokemiske data for alle de foreslåede reaktionsprodukter.

Reaktionernes standardentalpiændring er beregnet på følgende måde :

Reaktionsligningen for dannelse af  $C_4AH_{19}$  er anvendt som eksempel :

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{298}^\theta &= 1 \cdot \Delta_f H_{298}^\theta, C_4AH_{19} - 4 \cdot \Delta_f H_{298}^\theta, CH_3 - 1 \cdot \Delta_f H_{298}^\theta, A - 15 \cdot \Delta_f H_{298}^\theta, H \\ &= 1 \cdot (-10070) - 4 \cdot (-986.1) - 1 \cdot (-1630) - 15 \cdot (-285.8) \\ &= -209 \text{ kJ/mol amorf A} \approx 2.0 \text{ kJ/g amorf A}\end{aligned}$$

Idet  $M(Al_2O_3) = 101.97 \text{ g/mol}$ .

Med kendskab til varmekapacitetens temperaturafhængighed kan  $\Delta_f H^\theta$  udregnes ved andre temperaturer. Til brug for dette har Mejlhede /1/ ud fra Kirchhoffs lov udledt et udtryk for reaktionsentalpien  $\Delta_f H^\theta$  til temperaturen T :

$$\Delta_f H_T^\theta = \Delta_f H_{298}^\theta + \Delta_f a \cdot (T-298) + \Delta_f b \cdot \frac{1}{2} \cdot (T^2-298^2) - \Delta_f c \cdot (T^{-1}-298^{-1}) \quad (10.1)$$

Da varmekapacitetskoefficienterne a og b kun kendes for tre af reaktionsprodukterne, er det kun relevant at beregne  $\Delta_f H^\theta$  ved forskellige temperaturer for disse produkter.

Endvidere skal det bemærkes, at der m.h.t. varmekapacitetskoefficienten c, kun er fundet værdier for calciumhydroxid og vand. D.v.s bidraget fra  $\Delta_f c$  i ligning (10.1) ikke beregnes korrekt, og  $\Delta_f H^\theta$ -værdierne i tabel 10.4.2 er derfor heller ikke fuldstændige korrekte.

Tabel 10.4.2 viser hvorledes  $\Delta_f H^\theta$  varierer med temperaturen for dannelsen af reaktionsprodukterne hydrogarnet, hydrocalumit og gibbsit.

komponent	Temperatur (°C)									
	0	10	20	25	30	40	50	70	80	90
$C_3AH_6$	-60.92	-60.31	-61.71	-61.90	-62.09	-62.47	-62.85	-63.58	-63.94	-64.30
$C_4AH_{13}$	-144.01	-144.19	-144.34	-144.40	-144.45	-144.52	-144.55	-144.48	-144.39	-144.26
$AH_3$	-11.27	-11.36	-11.44	-11.48	-11.53	-11.61	-11.70	-11.86	-11.95	-12.03

Tabel 10.4.2.  $\Delta_f H^\theta$  i kJ/mol amorf A for reaktionsligningerne angivet i tabel 3.3.1.

Som det fremgår af tabel 10.4.2, varierer  $\Delta_f H^\theta$  kun ganske lidt i temperaturområdet 0 - 90°C. I forhold til den usikkerhed, der er knyttet til de udregnede værdier, er denne variation fuldstændig negligibel. Reaktionernes beregnede standard entalpiændring  $\Delta_f H_{298}^\theta$  anvendes derfor som en tilnærmet værdi for den udviklede varme ved reaktionen.

$\Delta_f H_{298}^0$  for reaktionsligningerne i tabel 3.3.1 er anført i tabel 10.4.3.

Komponent	$\Delta_f H_{298}^0$ (J/g amorf A)
$C_2ASH_8$	-
$C_3AH_6$	-600
$C_4AH_{19}$	-2046
$C_4AH_{13}$	-1416
$C_2AH_8$	-774
$CAH_{10}$	-
$AH_3$	-112

Tabel 10.4.3.  $\Delta_f H_{298}^0$  i J/g amorf A for reaktionsligningerne i tabel 3.3.1.  $\Delta_f H_{298}^0$  er beregnet som angivet i eksemplet.

Til sammenligning fandt Mejlhede /1/, at dannelsen af CSH-mineralerne medfører en reaktionsentalpi på mellem -200 og -700 J/g amorf S.

I appendix E er flyveaskes totale varmeudvikling skønnet til ca. 400 J/g flyveaske. Omregnes værdierne i tabel 10.4.3 til J/g flyveaske fås, at aluminatreaktionerne bidrager med 20 - 300 J/g flyveaske til flyveaskes samlede varmeudvikling. Usikkerheden på overslaget og værdierne fra tabel 10.4.3 er så betydelig, at direkte sammenligning ikke er rimelig. Desuden er  $\Delta_f H_{298}^0$  ikke lig den totale varmeudvikling ved en reaktion.

## 10.5 Sammenfatning

I dette kapitel er det ud fra den opstillede hypotese og en sammenligning af de eksperimentelle måleresultater og teoretiske beregninger på reaktionssystemer indeholdende aluminat forsøgt at beskrive flyveaskes puzzolane reaktion.

Der er ved sammenligning fundet følgende :

De dannede reaktionsprodukter - calciumsilikathydrater og -aluminathydrater - har dekomponeringstemperaturer i temperaturområdet 150 - 300°C.

Komponentforholdene C/A og H/A er på grundlag af forsøgsresultater fra kemisk svind og TGA samt C/S og H/S-forhold fra /1/ bestemt til 1 - 1.5 mol/mol og 1 mol/mol. De fundne værdier er behæftet med stor usikkerhed.

Det kemiske svind forårsaget af aluminats reaktioner er ved teoretiske beregninger fund-

et til 15 - 55 ml/100 g aluminat, hvilket er meget større end silikatreaktionernes bidrag (3 - 20 ml/100 g silikat). Idet aluminat kun udgør en mindre del af flyveaske, fås det teoretisk beregnede kemiske svind til 2 - 9 ml/100 g flyveaske for de opstillede aluminatreaktioner.

Hvis det antages, at flyveaskes indhold af silikat reagerer fuldstændigt medfører resultater fra /1/, at aluminats reaktioner må bidrage med ca. 2 ml/100 g flyveaske til flyveaskes kemiske svind, der er målt til ca. 10 ml/100 g flyveaske ved 40°C.

Ud fra termokemiske data er det fundet, at reaktionsentalpien for dannelsen af aluminat-holdige reaktionsprodukter er mellem -100 og -2000 J/g aluminat, hvilket er meget større end silikatreaktionernes bidrag (-200 til -700 J/g silikat). Anvendes reaktionsentalpien som tilnærmet værdi for varmeudviklingen fås, at bidraget til flyveaskes varmeudvikling fra aluminatreaktionerne er 20 - 300 J/g flyveaske.

Ovenstående resultater er fundet på basis af den opstillede hypotese. Men er antagelserne i hypotesen rigtige og kan de eftervises ved de fundne resultater i projektet? Dette er søgt besvaret i det følgende :

Ifølge den typiske kemiske sammensætning af flyveaske (tabel 2.2.1) er flyveaskes væsentligste bestanddele silikat, aluminat og ferrit. Dette gælder også for den anvendte flyveaske i projektet.

Det har i projektet ikke været muligt eksperimentelt at eftervise hypotesens antagelse om, at det kun er flyveaskens indhold af glasfase, der er reaktivt. Ligesom antagelsen om mængden af glasindholdet i de enkelte flyveaskekomponenter heller ikke har kunnet eftervises. Begge antagelser bygger på resultater fra andre undersøgelser, og er derfor sandsynligvis rigtige /6/ og /7/. Dette gælder også for antagelsen om ferrits aktivitet m.h.t. den puzzolane reaktion, idet denne antagelse er foretaget på grundlag af /7/, /15/ og /17/.

I hypotesen angives, at puzzolaner reagerer med calciumhydroxid. Dette er eftervist i projektet, da der ved de udførte forsøg med calciumhydroxid/flyveaske-pasta er registreret udvikling af både kemisk svind, varme og styrke i pastaen. Der er således foregået en kemisk reaktion i pastaen, hvorved der er dannet nogle reaktionsprodukter.

Ved TGA-analyse er det fundet, at disse reaktionsprodukter dekomponerer i temperaturintervallet 150 - 300°C, hvilket stort set svarer til cements dekomponeringsinterval. Da de fundne vægttabskurver for cement/flyveaske- og calciumhydroxid/flyveaske-pasta endvidere både ligner hinanden og en tilsvarende kurve for almindelig portlandcement tyder meget på, at de dannede produkter ved flyveaskereaktionen er hydrater, der ligner cements hydratiseringsprodukter. Cements hydratiseringsprodukter er hovedsagelig calciumsilikathydrater.

Ved sammenligning af de teoretiske og de eksperimentelle værdier for kemisk svind ses, at selv om flyveaskens indhold af amorft silikat antages at reagere fuldstændigt og på



samme måde som silikat i mikrosilica medfører, silikatreaktionen ikke et kemisk svind, der svarer helt til det fundne totale kemiske svind for flyveaskereaktionen. Dette indikerer, at der ved flyveaskes reaktion dannes reaktionsprodukter, som ikke indeholder silikat. Ifølge TGA-analyserne er reaktionsprodukterne sandsynligvis hydrater, men hvilke bestanddele - calciumoxid, aluminat, ferrit m.v. - disse produkter ellers indeholder, kan ikke fastlægges på basis af de udførte beregninger og forsøg. Dette medfører naturligvis, at de opstillede reaktionsligninger i tabel 3.2.1 og 3.3.1 ikke kan verificeres.

På baggrund af ovenstående resultater er det således ikke muligt at beskrive flyveaskes puzzolane reaktion direkte ved reaktionsligninger. Sammenligningen indikerer dog, at der ved flyveaskereaktionen dannes calciumsilikathydrater samt nogle andre reaktionsprodukter, der sandsynligvis er hydrater, men hvis nøjagtige sammensætning ikke kendes.

Som det fremgår af ovenstående, kan hypotesen som helhed hverken be- eller afkræftes.

# 11. Samlet konklusion

## 11. Samlet konklusion

Resultaterne viser, at flyveaskes puzzolane reaktion følger lineær kinetik ved beskrivelse med dispersionsmodellen, samt at cement/flyveaske-reaktionen tilsyneladende kan opfattes som summen af to tidsmæssigt forskudte reaktioner - en cementreaktion og en flyveaskereaktion.

Flyveaskereaktionen forløber meget langsomt - opnåelse af 50 % reaktionsgrad varer ca. 1300 timer ved 20°C mod 300 timer og 40 timer for h.h.v. mikrosilica og cement.

Aktiveringsenergien for flyveaskereaktionen er bestemt til ca. 75 kJ/mol, mens det kemiske svind ved reaktionen er fundet til 10 - 19 ml/100 g flyveaske ved 40 - 20°C, hvilket er 2 - 3 gange så stort som det tilsvarende kemiske svind ved cements hydratisering (5 - 6 ml/100 g cement).

Varmeudviklingen er overslagsmæssigt skønnet til ca. 400 J/g flyveaske, hvilket er lidt mindre end cements. Tallet er behæftet med stor usikkerhed.

Trykstyrkemålinger på calciumhydroxid/flyveaske-pasta viser, at der med tiden dannes en styrkegivende gel i pastaen.

Endelig har termogravimetrisk analyse vist, at de ved flyveaskereaktionen dannede reaktionsprodukter dekomponerer i temperaturintervallet 150 - 300°C, hvilket er det samme område, hvor mikrosilicas reaktionsprodukter dekomponerer.

På baggrund af de fundne resultater i dette projekt har flyveaskes puzzolane reaktion ikke kunnet beskrives direkte ved reaktionsligninger. Resultaterne indikerer dog, at der ved flyveaskereaktionen dannes calciumsilikathydrater samt andre hydrater, hvis nøjagtige sammensætning ikke kendes.

Det har ikke været muligt, at be- eller afkræfte den opstillede hypotese.

## 12. Referenceliste

## 12. Referenceliste

- /1/     **Mejlhede Jensen, O.**, "Mikrosilicas Puzzolane Reaktion". Teknisk Rapport 229/90, Danmarks Tekniske Højskole, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Lyngby, 1990.
- /2/     **Hedegård, S.E.**, "Flyveaskebeton - Proportionering og tæthed overfor indtrængning af kloridioner og vand". Teknisk Rapport 221/90, Danmarks Tekniske Højskole, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Lyngby, 1990.
- /3/     **D.I.F.**, Dansk Ingeniørforenings anvisning for "Anvendelse af flyveaske og mikrosilika i beton". Normstyrelsens publikationer No. NP-188-R, 1. udg., Teknisk Forlag, 1987.
- /4/     **D.I.F.**, Dansk Ingeniørforenings norm for "Portlandcement og portlandflyveaskecement". Dansk Standard DS 427, Normstyrelsens Publikationer No. NP-161-R, 2.udg., Teknisk Forlag, 1983.
- /5/     **Schultz, H., Jensen, S.A. og Nepper-Christensen, P.**, "Flyveaske og beton". Beton-Teknik 01/03/1978, Cementfabrikkernes tekniske Oplysningskontor, Aalborg Portland, 1978.
- /6/     **Fraay, A.L.A.**, "Fly Ash a Pozzolan in Concrete". Proefschrift, Technische Universiteit Delft, Delft, 1990.
- /7/     **Helmuth, R.**, "Fly Ash in Cement and Concrete". Portland Cement Association Research and Development Laboratories, Skokie, Illinois, 1987.
- /8/     **Herholdt, A.D., Justesen, F.P., Nepper-Christensen, P. og Nielsen, A.**, "Beton-bogen". 2.udg., Cementfabrikkernes tekniske Oplysningskontor, Aalborg Portland, 1985.
- /9/     **Wesche, K.**, "Fly Ash in Concrete - Properties and Performance". Report of Technical Committee 67-FAB, 1.udg., Chapman & Hall, London, 1991.
- /10/    **Berry, E.E.**, "Fly Ash for use in Concrete. Part I - A critical Review of the chemical, physical and pozzolanic Properties of Fly Ash". CANMET-Report 76-25, Ottawa, 1976.
- /11/    **Massazza, F.**, "Chemistry of pozzolanic Additions and mixed Cements". The VI International Congress on the Chemistry of Cement, Moskva, 1974.
- /12/    **CtO.**, "Portlandcementer". Beton-Teknik 01/01/1986, rev. 1990, Cementfabrikkernes tekniske Oplysningskontor, Aalborg Portland, 1990.

- /13/     **Dartsch, B. og Lutze, D.**, "Use of coal Fly Ash in Concrete Precasting Plants". Concrete Precasting Plant and Technology nr.1, 1992.
- /14/     **Freiesleben Hansen, P.**, "Hærdeteknologi-1". Aalborg Portland og BKF-centralen, 1978.
- /15/     **Lea, F.M.**, "The Chemistry of Cement and Concrete". 3.udg., Edward Arnold (Publishers)Ltd., London, 1970.
- /16/     **Mčedlow-Petrosjan, O.P., Babuskin, V.I. og Mortveev, G.M.**, "Thermodynamik der Silikate". VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1966.
- /17/     **Taylor, H.F.W.**, "The Chemistry of Cements". Academic Press Ltd., London, 1964.
- /18/     **Roberts, M.H.**, "Stability of Tricalcium Aluminate hexahydrate at 1°C". The 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968.
- /19/     **Ramachandra, V.S. og Feldman. R.F.**, "Hydration Characteristics of monocalcium Aluminate at a low Water/solid Ratio". Cement and Concrete Research, Vol. 3, pp. 729-750, Pergamon Press, USA, 1973.
- /20/     **Nikushchenko, V.M., Khotimchenko, V.S., Rumyantsev, P.F. og Kalinin, A.I.**, "Determination of the standard Free Energies of Formation of Calcium Hydroaluminates". Cement and Concrete Research, Vol. 3, pp. 625-632, Pergamon Press, USA, 1973.
- /21/     **Knudsen, T.S.**, "Modeling Hydration of Portland Cement, The effect of Particle size distribution". Engineering Foundation Conference, 1982.
- /22/     **Knudsen, T.S.**, "On the Possibility of Following the Hydration of Flyash, Microsilica and fine Aggregates by means of chemical Shrinkage". Cement and Concrete Research, Vol. 15, pp. 720-722, Pergamon Press, 1985.
- /23/     **Mejlhede Jensen, O.**, "Svind af Fiberarmeret Cementmørtel". Afgangprojekt, Danmarks Ingeniørakademis Bygningsafdeling, Sektionen for Fysik og Materialer, Lyngby, 1988.
- /24/     **Geiker, M.**, "Studies of Portland Cement Hydration by Measurements of Chemical Shrinkage and a Systematic Evaluation of Hydration Curves by means of the Dispersion Model". Danmarks Tekniske Højskole, Institutet for Mineralindustri, Lyngby, 1983.
- /25/     **Wulff, J.**, "The Structure and Properties of Materials, Volume II - Thermodynamics of Structure". John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.

- /26/ CRC., "Handbook of Chemistry and Physics". 64th udg., CRS Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1984.
- /27/ Freiesleben Hansen, P., "Materialefysik" Danmarks Ingeniørakademis Bygningsafdeling, Sektionen for Fysik og Materialer, Lyngby, 1990.
- /28/ Czernin, W., "Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers". Chemical Publishing Co, Inc., New York, 1962.
- /29/ WM., "The Use & Care of the Vac-U-Mixer". Courier-Journal, Litho, Louisville, 1990.
- /30/ Schou, J. og Freiesleben Hansen, P., "Maturity-model for Cementstabiliseret Flyveaske". Beton- og Konstruktionsinstituttet, 1984.
- /31/ Mejlhede Jensen, O., "Isotermkalorimetrisk kalibrering af Calvet Mikrokalorimeter". Teknisk Rapport 212/90, Danmarks Tekniske Højskole, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Lyngby, 1990.
- /32/ Freiesleben Hansen, P., Lorentzen, B. og Nielsen, T., "E. Calvet Mikrokalorimeter". Betonforskningslaboratoriet, Karlstrup, M-133, 1973.
- /33/ Holland, A.D., Villadsen, J., Nielsen, A.M. og Hansen, K.K., "Betjeningsvejledning til Mikrokalorimeter - Version KL3". Teknisk Rapport 230/91, Danmarks Tekniske Højskole, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Lyngby, 1991.
- /34/ Villadsen, J., "Mikrokalorimeter: Udstøbningsteknik for prøver af cementpasta". Teknisk Rapport 237/91, Danmarks Tekniske Højskole, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Lyngby, 1988.
- /35/ D.I.F., Dansk Ingeniørforenings norm for "Betonkonstruktioner". Dansk Standard DS 411, Normstyrelsens Publikationer No. NP-169-R, 3.udg., Teknisk Forlag, 1984.
- /36/ Roberts, W.L., Rapp, G.R. og Weber, J., "Encyclopedia of Minerals". Van Nostrand Reinhold Ltd., New York, 1974.
- /37/ American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum "Industrial Minerals and Rocks". 4.udg., Port City Press, Baltimore, Maryland, 1975.
- /38/ Barin, I., "Thermochemical Data of Pure Substances". VCH Verlagsgesellschaft mbh., Weinheim, 1989.
- /39/ Knudsen, T. S., "Noter til kursus i Cementteknologi". Danmarks Teknisk Højskole, Instituttet for Mineralindustri, Lyngby, 1985.

## *Referencer*

- /40/    **Mehta, P.K.**, "Pozzolan and Cementitious Byproducts in Concrete - Another Look". Trondheim Conference, SP 114, Vol. I, pp 1 - 44, American Concrete Institute, Detroit, Michigan, 1989.
- /41/    **Villadsen, J.**, "Thermogravimetrisk Analyse (TGA) - Kalibrering og kørselsvejledning". Teknisk Rapport 202/89, Danmarks Tekniske Højskole, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Lyngby 1989.



Symbolfortegnelse

Cementkemiske  
forkortelser

Mineral- og stof-  
fortegnelse

# Symbolfortegnelse

SYMBOL	FYSISK STØRRELSE/BETEGNELSE	SI-ENHED
a	hastighedskonstant	diverse
a	varmekapacitetskoefficient	J/(K·mol)
A	tværsnitsareal	m <sup>2</sup>
b	varmekapacitetskoefficient	J/(K <sup>2</sup> ·mol)
B	reaktionskonstant	-
c	varmekapacitetskoefficient	J·K/mol
C <sub>p</sub>	varmekapacitet ved konstant tryk	J/(K·mol)
d	diameter	m
E <sub>a</sub>	aktiveringsenergi	J/(K·mol)
F	belastning	kg
g	tyngdeacceleration	m/s <sup>2</sup>
G	gibbs fri energi	J/mol
Δ <sub>r</sub> G	ændring i gibbs fri energi ved reaktion	J/mol
H	entalpi	J/mol
Δ <sub>r</sub> H	entalpiændring ved reaktion	J/mol
i	konstant lig med 1 eller ½	-
I	strømstyrke	A
k	reaktionskonstant	diverse
k	aktivitetsfaktor	-
K	ligevægtskonstant	g/mol
m	masse	kg
M	molmasse	g/mol
n	antal mol	mol
p	porøsitet	-
p	tryk	Pa
P	hydratiseringsegenskab til tiden t	diverse
P <sub>∞</sub>	hydratiseringsegenskab for t → ∞	diverse
P <sub>max</sub>	maksimal opnået hydratiseringsegenskab	diverse
P <sub>m</sub>	målt effekt	W
P <sub>m,0</sub>	middeleffekt ved effektilførelse på nul	W
P <sub>B</sub>	beregnet effekt	W
P <sub>e</sub>	exces effekt	W
q	energi	J
q	varmeudvikling	J/kg
dq/dt	differentiel varmeudvikling	J/s/kg
r	radius	m
R	gaskonstant, 8.314	J/(K·mol)
$\bar{s}$	spredning	diverse
S <sub>r</sub>	residualspredning	diverse
S	entropi	J/(K·mol)
Δ <sub>r</sub> S	entropiændring ved reaktion	J/(K·mol)

SYMBOL	FYSISK STØRRELSE/BETEGNELSE	SI-ENHED
$t$	tid	s
$t_0$	varighed af dormantperiode	s
$t_1$	$(t - t_0)$ for $P = P_{\infty}/2$	s
$t_{50}$	$t$ for $P = P_{\infty}/2$	s
$T$	temperatur	K
$U$	spændingsfald	V
$v$	reaktionshastighed	mol/s
$v_0$	konstant reaktionshastighed	mol/s
$v/c$	vand/cement-forhold	-
$V$	volumen	$m^3$
$\Delta V$	kemisk svind	$m^3/kg$
$w$	partikelstørrelsesfordeling	m
$x_0$	reaktionsgrad	-
$\alpha$	hydratiseringsgrad	-
$\alpha$	kalibreringsfaktor	-
$\rho$	densitet	$kg/m^3$
$\sigma$	trykstyrke	Pa
$\bar{\sigma}$	gennemsnitlig trykstyrke	Pa

## INDEX

$\Delta$	ændring
$\Delta_r$	ændring ved reaktion
$\oplus$	plimsol, standardbetingelser, $p = 1 \text{ atm}$
$\infty$	uendelighedsværdi
m	molær

# Cementkemiske forkortelser

FORMEL	FORKORTEELSE	BETEGNELSE
$\text{Al}_2\text{O}_3$	A	aluminat
$\text{CaCO}_3$	$\overline{\text{C}}$	carbonat
$\text{CaO}$	C	calciumoxid
-	Ce	cement
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	calciumhydroxid
$\text{CO}_2$	$\overline{\text{C}}$	kuldioxid
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	F	ferrit
-	FA	flyveaske
$\text{H}_2\text{O}$	H	vand
$\text{SiO}_2$	S	silikat
$\text{SO}_3$	$\bar{\text{S}}$	svovltrioxid

## Mineral- og stoffortegnelse

FORMEL	FORKORTEELSE	BETEGNELSE
	$AH_3$	gibbsit
	$A_3S_2-A_2S$	mullit
$CaSO_4$		calciumsulfat
$(Ca, Mg) \cdot Si_2O_6$		diopsit
	$C_3A$	tricalciumaluminat
	$C_3A(C\bar{S})_3H_{31-32}$	ettringit
	$C_3AC\bar{S}H_{12}$	monosulfat
	$C_4AF$	tetracalciumaluminatferrit
	$C_6AFH_{12}$	-
	$CAH_{10}$	-
	$C_2AH_8$	-
	$C_3AH_6$	hydrogarnet
	$C_4AH_{13}$	hydrocalumit
	$C_4AH_{19}$	-
	$C_4AH_x$	calciumaluminathydrat
	$C_4A_3H_3$	-
	$C_2ASH_8$	gehlenit
	$C_3FH_6$	hydrogarnet
	$C\bar{S}H_2$	gips
	$CS_2H_2$	okenit
	$C_2SH_{1.17}$	hillebrandit
	$C_2S$	belit
	$C_3S$	alit
	$C_3S_2H_3$	afwillit
	$C_3S_3H_{2.5}$	gyrolit
	$C_4S_3H_{1.5}$	foshagit
	$C_5S_6H_3$	riversideit, 9Å tobermorit
	$C_5S_6H_{5.5}$	tobermorit
	$C_5S_6H_{10.5}$	plombierit 14Å tobermorit
	$C_6S_6H$	xonolit
	$C_xS_yH_{x+y}$	calciumsilikathydrat
$Fe_3O_4$		magnetit
$\alpha-Fe_2O_3$		hematit
$H_2SiO_4$		orthokiselsyre
$K_2O$		kaliumoxid (alkali)
$MgO$		periclas
$Na_2O$		natriumoxid (alkali)

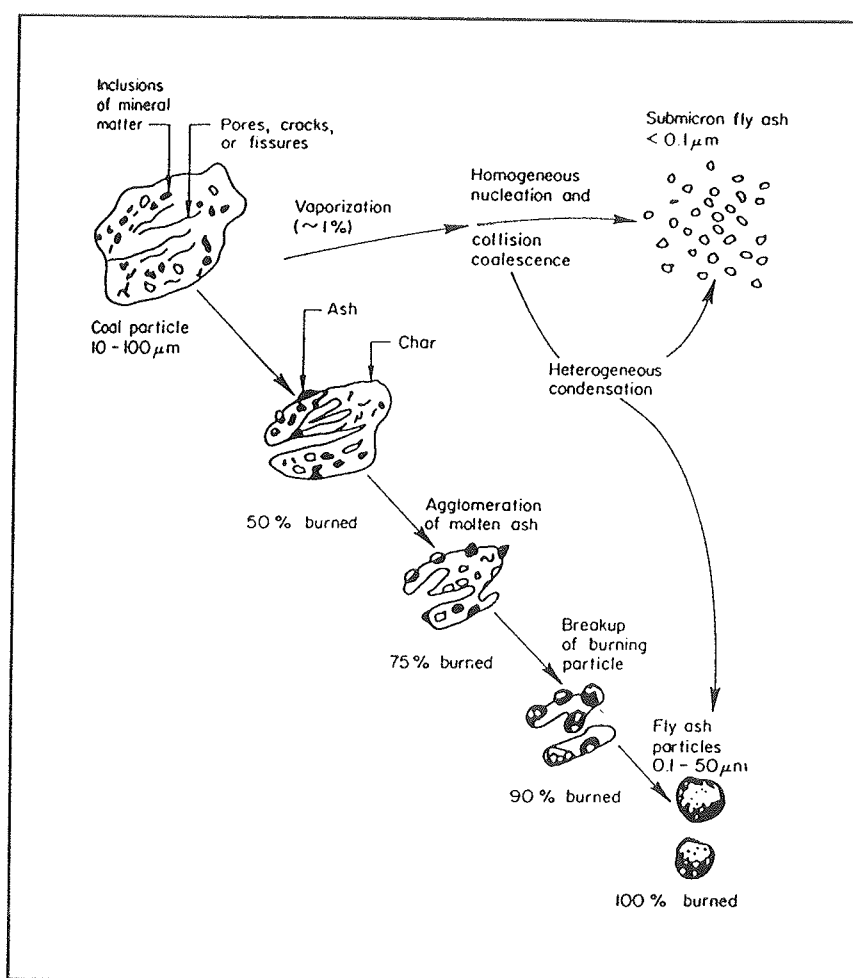
# Appendix A



## Fremstilling af flyveaske

Flyveaske er således en forbrændingsrest fra kraftværkerne. Nu til dags anvendes næsten kun pulver- eller støvfyring, d.v.s. kullene formales til meget fint støv, inden de blæses ind i fyrrummet. Flyveasken udskilles og opsamles fra forbrændingsluften v.h.a. mekaniske eller elektrostatiske filtre. Ved denne fyringsform bliver langt den største del af kullenes askeindhold til flyveaske /5/.

Forbrænding af kulstøv og dannelsen af flyveaske er beskrevet på grundlag af Fraay /6/ og Helmuth /7/.



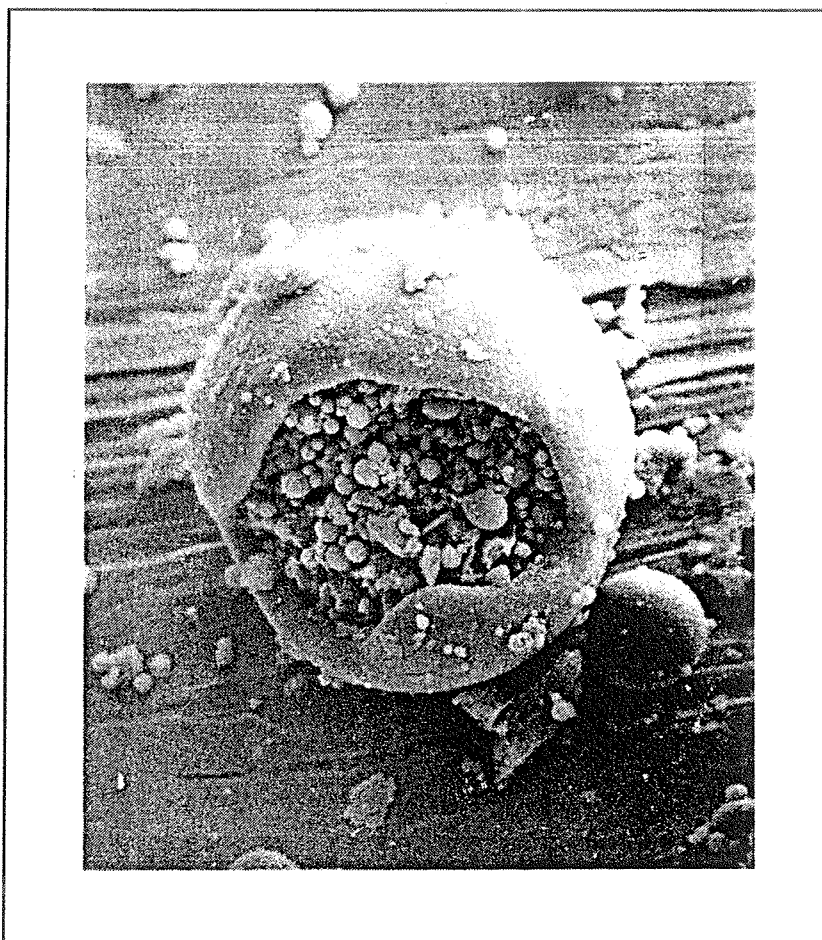
Figur A.1. Skematisk fremstilling af flyveaskedannelsen /7/.

Det begynder med opvarmning, dehydrering og forkulning af kulpartiklerne. For de fleste kulpartiklers vedkommende resulterer dette i dannelsen af en forkullet skrøbelig gitterstruktur med indhold af mineralske urenheder /7/.



Under den videre forbrænding agglomererer askepartiklerne. Principielt sker denne agglomerering under de sidste 25 % af forbrændingen. På et tidspunkt under forbrændingen - Helmuth /7/ foreslår efter ca. 90 % af forbrændingen - brydes den skrøbelige gitterstruktur. Antallet af flyveaskepartikler ( $> 0.1 \mu\text{m}$ ), som dannes pr. oprindelig kulpartikel, afhænger af kultypen. Helmuth /7/ angiver 3 partikler pr. oprindelig kulpartikel for brunkul og 5 partikler for fede kul.

Undtagelsen er de kulpartikler (f.eks. keramiske materialer), der smelter og svulmer op p.g.a. indre gasdannelsesprocesser og trykforskelle og danner hule kugler kaldet cenospheres /6/. Ofte findes der huller i disse kugleskaller, som igen er fyldt op med endnu mindre kugler. Denne type brudte kuglepartikler kaldes plerosheres /6/, jvf. figur A.2. Det skal nævnes, at der ifølge /7/ dannes forskelligt antal cenospheres alt efter kulpartiklernes type.

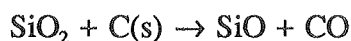


Figur A.2. *S.E.M. fotografi af en pleroshere /6/.*

Ovenstående beskrivelse vedrører kun dannelse af de store ( $> 0.1 \mu\text{m}$ ) flyveaskepartikler. De mikroskopiske ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) partikler dannes p.g.a. af fordampning og forstøvning

af kulpartiklerne under forbrændingen. Askefordampningen kan optræde i forskellige former /7/ :

1. Over 1080°C fordamper alkali-metalsalte.
2. Ved høje temperaturer vil tunge metaller så som As, Cd, Cr, Ni, Sb, Tl og Zn koge og sublimere.
3. Over 1630°C fordamper silikat (SiO<sub>2</sub>) ved først at forme den mere fordampelige SiO i følge :



Fraay /6/ angiver, at alt efter typen af forbrændingsanlægget vil den maksimale forbrændingstemperatur variere mellem 1300 og 1700°C.

Under den afsluttende afkøling omkring 120 - 160°C begynder de uorganiske mikro-partikler at kondensere; enten som en tynd (0.01 - 0.03 µm) hinde på de større partikler eller som meget små (0.06 µm) selvstændige partikler, jvf. figur A.1.

Når flyveaskepartiklerne forlader forbrændingszonen, bliver de afkølet hurtigt. Helmuth /7/ rapporterer om et temperaturfald fra 1500°C til 200°C på 4 sekunder, men dette er forskelligt fra kraftværk til kraftværk. Afhængig af afkølingshastighed, sammensætning og størrelse vil partiklerne hærde som amorf glasfase eller krystaller. Det er ikke alle kulpartiklerne, der forbrændes og omdannes. Den uforbrændte andel udgør i almindelighed ca. 10 % af flyveasken /5/.

# Appendix B



## Udludning

Ifølge Mejlhede /1/ vil opløste stoffer trænge ud i vandvolumenet over prøven, og der sker således en udludning af prøven. Opløseligheden af  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  er i /26/ angivet til :

$$0^\circ\text{C} : K = 0.185 \text{ g/100 ml}$$

$$100^\circ\text{C} : K = 0.077 \text{ g/100 ml}$$

Opløseligheden er mindre jo højere temperatur.

Fra Van't Hoffs isochor fås /1/ :

$$\ln \left( \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \right) = - \frac{\Delta H_m^\theta}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

hvor K er ligevægtskonstanten (g/mol)

$\Delta H_m^\theta$  er enthalpien (kJ/mol)

T er temperaturen (K)

R er gaskonstanten ( $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ )

Deraf findes :

$$\ln \left( \frac{0.185}{0.077} \right) = - \frac{\Delta H_m^\theta}{8.314} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{373} \right) \Leftrightarrow \Delta H_m^\theta = - 7.421 \text{ kJ/mol}$$

D.v.s. ved  $20^\circ\text{C}$  fås opløseligheden til følgende :

$$K_{20} = 0.077 \cdot \exp \left( - \frac{-7.421 \cdot 10^3}{8.314} \cdot \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{373} \right) \right) = 0.148 \text{ g/100 ml}$$

Ved  $30^\circ\text{C}$  er  $K_{30} = 0.134 \text{ g/100 ml}$ , og ved  $40^\circ\text{C}$  er  $K_{40} = 0.122 \text{ g/100 ml}$ .

I en prøve fra kemisk svind med calciumhydroxid/flyveaske-pasta er der typisk 1.5 g calciumhydroxid. Da vandvolumenet over prøven andrager ca. 10 ml, vil mætning af dette ved  $20^\circ\text{C}$  forbruge  $10 \cdot 148/100 = 0.0148 \text{ g}$  calciumhydroxid svarende til 1 % af den totale calciumhydroxidmængde. Ved  $30^\circ\text{C}$  og  $40^\circ\text{C}$  udgør mætningen også ca. 1 % af den totale calciumhydroxidmængde. Udludningen af calciumhydroxid er således ikke noget problem.

# Appendix C



# Luftudskillelse

## Beregninger

Ifølge Mejlhede /1/ falder vands opløselighed med stigende temperatur. For atmosfærens hovedbestanddele, oxygen ( $O_2$ ) 21 % og nitrogen ( $N_2$ ) 78 % er opløselighedsdata angivet i nedenstående tabel.C.1.

Temperatur (°C)	20	40
Opløselighed af $O_2$ (ml/l $H_2O$ )	6.82	5.42
Opløselighed af $N_2$ (ml/l $H_2O$ )	12.71	10.61

Tabel C.1. *Opløselighed af  $O_2$  og  $N_2$  i vand ved 20°C og 40°C [26].*

D.v.s. ved opvarmning af vand fra 20°C til 40°C kan der forventes en luftudskillelse på:

$$(6.82 - 5.42) + (12.71 - 10.61) = 3.5 \text{ ml/l } H_2O$$

Det samlede vandvolumen over prøven samt blandevandet varierer med prøvernes størrelse, men vil maksimalt være ca. 20 ml. Dermed fås en luftudskillelse på :

$$3.5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 0.07 \text{ ml}$$

Det totale kemiske svind er mindst for cement; ca. 5 ml/100 g cement, mens det mindste kemiske svind for flyveaske er bestemt til 10 ml/100 g flyveaske.

Mængden af h.h.v. cement og flyveaske er maksimalt 6 g og 3 g. Derved fås det totale kemiske svind til følgende for en cement- og en calciumhydroxid/flyveaske-pasta :

$$\begin{aligned} \text{cement} &: 6 \text{ g} \cdot 5 \text{ ml/100 g cement} = 0.3 \text{ ml} \\ \text{flyveaske} &: 3 \text{ g} \cdot 10 \text{ ml/100 g flyveaske} = 0.5 \text{ ml} \end{aligned}$$

Deraf ses, at luftudskillelse er en væsentlig fejlkilde og således bør undgås.



## Afluftningsprocedure

Det destillerede vand er afluftet efter følgende procedure :

- a - Destilleret vand opvarmes til kogepunktet og koges i nogle minutter
- b - Vandet afkøles hurtigt til ca. 60°C v.h.a. vandbad
- c - Vandet fyldes på hospitalsdrop med fyldt dråbekammer. Det er vigtigt, at eventuelle luftbobler - skabt ved påfyldningen - med det samme fjernes fra droppet.

# Appendix D



## Termometereffekt

Vands volumen varierer med temperaturen /1/. Bestemmes kemisk svind ved dilatometri, måles der på volumenændring i et vandfyldt system. Derfor kan temperaturvariationer i termobadene influere på aflæsningerne - prøveglas og målepipetter kan uønsket principielt fungere som termometre /1/.

Den maksimale temperaturvariation i termobadene er observeret til  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Det samlede vandvolumen over prøven samt blandevandet udgør maksimalt 20 ml. For vands densitet angives følgende tabeldata /26/ :

$$\rho_{40^\circ\text{C}} = 0.99224 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{45^\circ\text{C}} = 0.99025 \text{ g/cm}^3$$

Interpoleres lineært mellem  $40^\circ\text{C}$  og  $45^\circ\text{C}$  fås :

$$\rho_{40.1^\circ\text{C}} = 0.99220 \text{ g/cm}^3$$

Temperaturvariationerne medfører således en variation på aflæsningen på :

$$20 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \left( \frac{1}{992.20} - \frac{1}{992.24} \right) \approx 8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 = 0.0008 \text{ ml}$$

Dette er ubetydeligt sammenlignet med et totalt kemisk svind på ca. 0.5 ml for både cement og flyveaske.

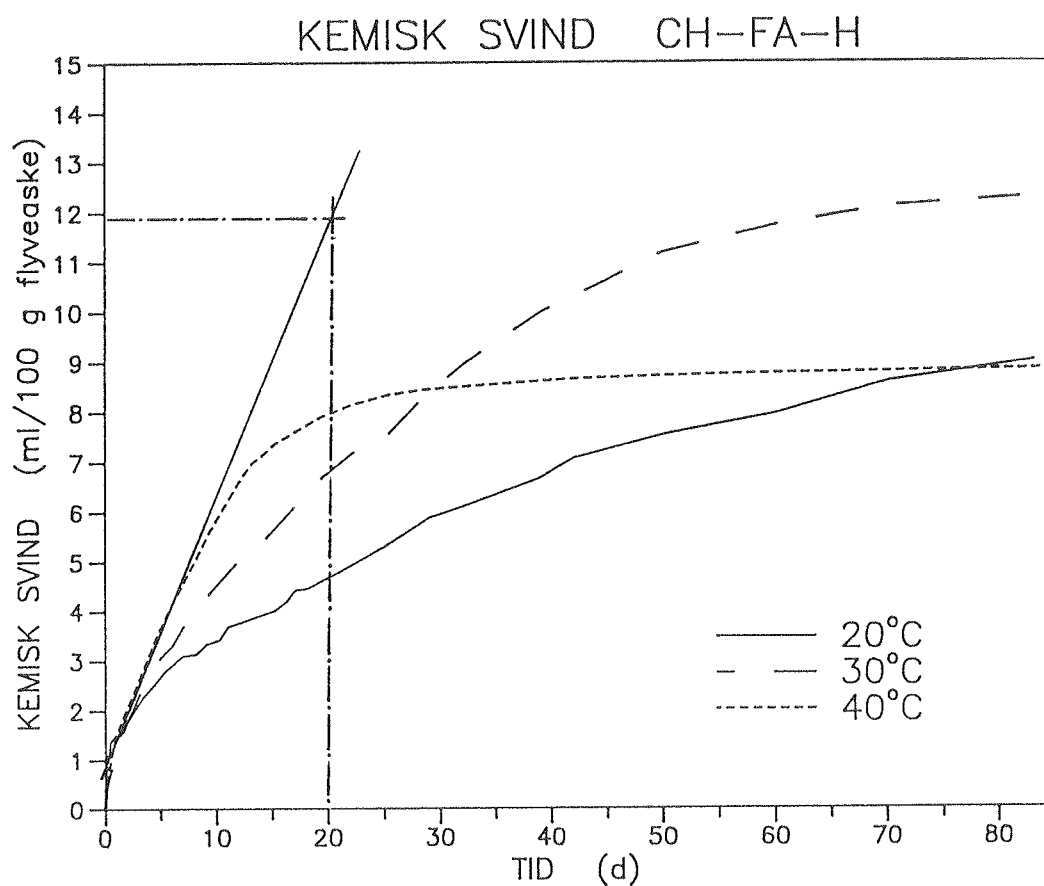
# Appendix E



## Overslag over flyveaskes varmeudvikling

Idet det antages, at proportionaliteten mellem kemisk svind og varmeudvikling for cement også gælder for flyveaske, kan flyveaskes maksimale varmeudvikling og varmeudviklingshastighed skønnes. Beregningerne er overslagsmæssige og behæftet med stor usikkerhed.

Af figur E.1 kan udviklingen af kemisk svind for flyveaske ved 40°C bestemmes som hældningen af den første del af 40°C - kurven.



Figur E.1. *Kemisk svind for calciumhydroxid/flyveaske-pasta ved forskellige temperaturer.*

Hældningen beregnes til

$$\frac{(11.9 - 3.6) \text{ ml/100 g FA}}{(20 - 5) \text{ d} \cdot 24 \text{ h/d}} = 0.023 \text{ ml/h/100 g FA}$$

Hvor FA refererer til flyveaske.

Ifølge Mejlhede /1/ er varmeudviklingen for silikat omkring 800 J/g SiO<sub>2</sub>.

I den anvendte flyveaske er der ca. 60 % SiO<sub>2</sub> og 86 % af dette er reaktivt. Hvis det antages, at det kun er flyveaskes indhold af reaktivt silikat, der udvikler varme ved reaktion, kan flyveaskes totale varmeudvikling  $q$  overslagsmæssigt skønnes til følgende:

$$q = 800 \text{ J/g SiO}_2 \cdot 0.60 \text{ g SiO}_2/\text{g FA} \cdot 0.86 \approx 400 \text{ J/g FA}$$

Denne værdi må svare til det totale kemiske svind på 10 ml/100 g flyveaske, jvf. afsnit 6.3.2, og da pastaen indeholder ca. 0.2 g flyveaske pr. g pasta, fås et skøn af varmeudviklingshastigheden  $dq/dt$  til følgende :

$$dq/dt = 0.023 \cdot \frac{410}{10} \cdot \frac{0.2}{3600} \approx 50 \text{ } \mu\text{W}$$