

TR 272/92
ISSN 0907-7073

Kemisk Svind

Udførelse af forsøg
Bearbejdning af resultater



Jette Brunnstrøm Jensen

THE TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK
DEPARTMENT OF CIVIL ENGINEERING
BUILDING MATERIALS LABORATORY

Forord

Denne tekniske rapport er udarbejdet på basis af to eksamensprojekter /1/ og /2/ udført ved Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, forår 1992 og efterår 1990.

Rapporten beskriver apparatur, forsøgsteknik og databehandling ved dilatometrisk bestemmelse af kemisk svind for forskellige pastatyper: cementpasta, cement/flyveaskepasta, cement/mikrosilicapasta, calciumhydroxid/flyveaskepasta, calciumhydroxid/mikrosilicapasta samt calciumhydroxidpasta.

I forbindelse med denne rapport forefindes på Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole en 1.44 MB diskette - navn: Kemisk svind - med måledata og beregning af kemisk svind for en cementpasta, jvf. kapitel 5.

Danmarks Tekniske Højskole, november 1992.



Jette Brunnstrøm Jensen.

Indholdsfortegnelse

1. INDLEDNING	1
2. APPARATUR/MÅLETEKNIK	2
2.1. Dilatometer	2
2.2. Opbevaringstemperatur	3
2.3. Prøvehøjdeeffekt	4
3. DIMENSIONERING	5
3.1. Pasta	5
3.2. Dilatometer	5
4. FORSØGSBESKRIVELSE	7
4.1. Blandemaskine	7
4.2. Forsøgsprocedure	7
5. BEHANDLING AF MÅLERESULTATER	9
5.1. Forklaring af dataudskrift	9
5.2. Eksempel på dataudskrift	12
5.3. Eksempel på grafiske afbildninger	16
6. SAMMENFATNING	19
7. REFERENCELISTE	20

APPENDIX A : Udludning

APPENDIX B : Luftudskillelse

APPENDIX C : Vandtab fra pipetter

APPENDIX D : Termometereffekt

APPENDIX E : Calciumhydroxids kemiske svind

1. Indledning

Ved hydratisering af cement sker der en volumenreduktion /3/, /4/, /5/, /6/ og /7/, 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 hærdnende og hærdnet beton. Årsagen til volumenkontraktionen antages ifølge /6/ 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 cementpasta under hydratisering 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 hærdningen, når v/c-forholdet er lavt /6/.

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

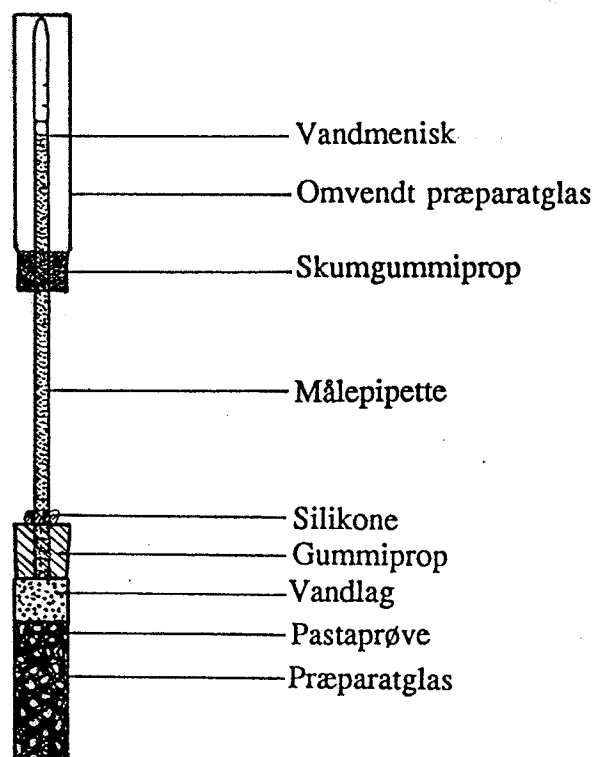
Ved dilatometri bestemmes cementpastas volumenkontraktion som vandindsugning i en vandmættet prøve /2/ og /5/. Dette kan gøres ved at følge vandmenisken i en målepipette tilsluttet et præparatglas indeholdende pastaprøven /2/, således at prøven er vandmættet, og der er et overskud af vand tilstede.

Gravimetri bestemmer det kemiske svind ved f.eks. densitetsbestemmelse for vandmættede overfladetørre pastaprøver. Måden omfatter både vægtmåling og volumenbestemmelse /6/, og beskrives ikke yderligere i denne rapport.

2. Apparatur/måleteknik

2.1. Dilatometer

Et dilatometer består af præparatglas med påmonterede målepipetter. Pipetterne er fikseret med tætsluttende gummipropper, jvf. figur 2.1.1, og for at være sikker på at gummipropperne slutter tæt omkring målepipetterne, er der tætnet med et lag silikone.



Figur 2.1.1. Dilatometer til måling af kemisk svind [2].

Der er i /1/ og /2/ anvendt tre typer målepipetter, to størrelser præparatglas og gummipropper, jvf. tabel 2.1.1 og 2.1.2.

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

Tabel 2.1.1. Målepipettetyper.

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

Tabel 2.1.2. *Præparatglas.*

Gummipropperne vælges med hul og i størrelser, der passer til præparatglassene. Endvidere bør præparatglassene skæres til i højden således, at der maksimalt er plads til ca. 5 mm vand oven over pastaen. Derved sikres et tilstrækkeligt vandvolumen til erstatning af volumenkontraktionen i pastaprøven samtidig med, at eventuelle udludnings- og luftudskillelsesproblemer minimeres mest muligt.

Ved udludning af pasta opløses en del af pastaens indhold af calciumhydroxid, og det opløste stof trænger ud i vandvoluminet, indtil dette er mættet. Kraftig udludning af pastaen medfører, at der er mindre calciumhydroxid til rådighed til reaktion med f.eks. flyveaske eller mikrosilica, hvilket medfører, at det målte kemiske svind bliver for lille. Ved teoretiske betragtninger, jvf. Appendix A, af de undersøgte pastasystemer er det fundet, at størrelsen af udludning er ubetydelig i forhold til pastaernes kemiske svind.

Luftudskillelse fra vand i og over pastaen kan derimod udgøre en væsentlig fejlkilde ved bestemmelse af kemisk svind, jvf. Appendix B. Der bør derfor anvendes afluftet destilleret vand som blandevand og ved opfyldning af præparatglas og målepipetter. Beskrivelse af den i /1/ og /2/ anvendte afluftningsprocedure forefindes i Appendix B.

For at forhindre vandfordampning fra pipetterne, skal der i pipettetype A placeres et par dråber paraffinolie ovenpå vandmenisken. Dette er ikke muligt ved de andre pipettetyper p.g.a. for lille lysning. I stedet placeres der et præparatglas med en fugtig skumgummiprop omvendt over disse pipetters spids, jvf. figur 2.1.1. Ved jævnlig opfugtning af skumgummipropperne sikres 100 % luftfugtighed over vandmeniskerne i målepipetterne. Vandtab fra dilatometre med pipettetype B og C er i /1/ undersøgt sideløbende med måling af kemisk svind, jvf. Appendix C. Det fundne vandtab ved disse forsøg var ubetydeligt i forhold til det samlede forbrug af vand ved de kemiske reaktioner.

2.2. Opbevaringstemperatur

Dilatometerne anbringes i termobade. Indstillingsnøjagtigheden af disse termobade er normalt ca. $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Temperaturen kan vælges frit, men jo højere temperatur jo hurtigere reaktionshastighed d.v.s. hærdning. Det bør bemærkes, at der endnu er langt til en tilbundsgående forståelse af cements og ligende materials reaktionsprocesser og reaktionsprodukter ved hærdningstemperaturer over 50°C . Temperaturer over 50°C bør derfor undgås. Ved forsøgene i /1/ og /2/ blev anvendt temperaturer på 20° , 30° og 40°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 bør derfor så vidt muligt undgås.

2.3. Prøvehøjdeeffekt

Det kemiske svind bør følges ved forskellige prøvehøjder, idet en for stor prøvehøjde forhindre fri vandindsugning, hvorved det registrerede kemiske svind bliver for lille. Ved at følge det kemiske svind ved flere forskellige prøvehøjder muliggøres kontrol af repeatabilitet og prøvehøjdeeffekt samt frasortering af eventuelle afvigende målinger.

Prøvehøjder bør fastlægges på grundlag af forforsøg. Ved kemiske svindforsøg udført i /1/ og /2/ er der anvendt følgende prøvehøjder uden prøvehøjdeeffekt er observeret :

Cementpasta :	0.5 - 2.0 cm
Cement/flyveaskepasta :	0.5 - 2.5 cm
Cement/mikrosilicapasta :	0.1 - 0.5 cm
Calciumhydroxid/flyveaskepasta :	0.25 - 1.25 cm
Calciumhydroxid/mikrosilicapasta :	0.25 - 1.0 cm

Den anvendte cement i projekterne var hvid portlandcement, mens der m.h.t. flyveaske- og mikrosilicatypen henvises til h.h.v. /1/ og /2/.

Den valgte prøvehøjde er sammen med pastatypens kemiske svind bestemmende for valg af pipette/glas-kombination, jvf. kapitel 3.

3. Dimensionering

3.1. Pasta

Ved proportionering af pasta til kemisk svind er det vigtigt, at pastaen har gode flydeegenskaber, således at der kan opnås god udfyldning af forme (præparatglas) og mulighed for vacuumfjernelse af indblandet luft.

Hvis endvidere resultater for flere forskellige pastatyper ønskes sammenlignet bør pastatyperne være så sammenlignelige som muligt, d.v.s. plastificeringsmidler o.lign. bør undgås, idet sådanne stoffer ikke nødvendigvis reagerer ens i forskellige miljøer. Ligeledes er det en god idé at anvende den samme udgangsporøsitet, således at alle pastaerne har samme vandindhold.

3.2. Dilatometre

Præparatglas :

Størrelsen af præparatglas bestemmes ud fra den valgte prøvehøjde. Præparatglasstørrelsen bør vælges således, at pastavoluminet bliver rimeligt i størrelsen. Vælges pastavoluminet for lille bliver vandforbruget p.g.a. det kemiske svind i pastaen for lavt, og derved bliver aflæsningsnøjagtigheden ikke god nok.

Principelt kan præparatglassene være af hvilken som helst størrelse, blot størrelsen passer sammen med prøvehøjde, pastavolumen og pipetestørrelse. I /1/ og /2/ er kun anvendt præparatglas i to forskellige størrelser. Disse er nævnt i afsnit 2.1 tabel 2.1.1. Omkring valg mellem disse to glasstørrelser kan det generelt siges, at ved prøvehøjder mindre end 0.5 cm er det bedst at anvende store præparatglas, mens prøvehøjder større end 0.5 cm bør medføre anvendelse af små præparatglas.

Målepipetter :

Idet prøvehøjde og størrelse af præparatglas kendes, kan pastavoluminet V_{pasta} beregnes. Endvidere kan det ud fra proportioneringen af pastaen beregnes, hvor meget af de forskellige komponenter - cement (Ce), flyveaske (FA), mikrosilica (MS), calciumhydroxid (CH) eller vand (H) 1 cm³ af pastaen indeholder. For en cement/flyveaskepasta med en given sammensætning på m_{Ce} g cement, m_{FA} g flyveaske og m_{H} g vand pr. 1 cm³ fås, at pastavoluminet V_{pasta} i præparatglasset indeholder $m_{\text{Ce}} \cdot V_{\text{pasta}}$ g cement, $m_{\text{FA}} \cdot V_{\text{pasta}}$ g flyveaske og $m_{\text{H}} \cdot V_{\text{pasta}}$ g vand.

I /1/ er det kemiske svind for flyveaske fundet til 10 - 19 ml/100 g flyveaske ved 40° - 20° C, mens det kemiske svind for mikrosilica i /2/ er fundet til 15 - 24 ml/100 g silikat ved samme temperaturer. Mikrosilicas kemiske svind angives i /2/ pr. 100 g silikat, idet mikrosilica normalt består af ca. 95 % silikat. Endelig er hvid portlandcements kemiske

svind fundet til 5 - 6 ml/100 g cement ved 40° - 20°C /1/ og /2/. Værdierne for flyveaske og mikrosilica er fundet ud fra pastaer indeholdende calciumhydroxid, vand og h.h.v. flyveaske eller mikrosilica, mens værdierne for hvid portlandcement er fundet på grundlag af en almindelig cementpasta. Calciumhydroxids kemiske svind er i /1/ vurderet på grundlag af forsøg, jvf. Appendix E, hvor det fremgår, at calciumhydroxids kemiske svind er beskedent i forhold til pastaernes kemiske svind.

Ved dimensionering af dilatometre kan cements kemiske svind skønsmæssigt fastsættes til ca. 6 ml/100 g cement, flyveaske til ca. 15 ml/100 g flyveaske og mikrosilicas til ca. 20 ml/100 g silikat. Det kemiske svind falder med stigende temperatur. Det er også ud fra disse værdier rimeligt, at dimensionere dilatometre til cement/flyveaske- og cement/mikrosilicapastaer, men ønskes andre materialer indblandet eller blot en anden materialekombination, bør dimensioneringen efterfølges af forforsøg, hvor de fundne dimensioner kontrolleres.

Derved kan den givne (cement/flyveaskepasta) pastamængdes vandforbrug V_{vand} ved hydratisering skønnes :

$$\begin{array}{ll} V_{\text{vand}} \text{ p.g.a. cement (ml)} : & m_{\text{Ce}} \cdot V_{\text{pasta}} \cdot 6 \text{ ml/100 g Ce} \\ V_{\text{vand}} \text{ p.g.a. flyveaske (ml)} : & m_{\text{FA}} \cdot V_{\text{pasta}} \cdot 15 \text{ ml/100 g FA} \\ \hline V_{\text{vand,total}} \text{ (ml)} : & (6m_{\text{Ce}} + 15m_{\text{FA}})/100 \cdot V_{\text{pasta}} \end{array}$$

I afsnit 2.1 tabel 2.1.1 er angivet de pipettetyper, der er anvendt i /1/ og /2/. I tabellen er angivet pipetternes max. volumen (ml) og deres aflæsningsnøjagtighed (ml). Pipettestørrelsen vælges derefter ud fra et krav om, at aflæsningsnøjagtigheden (ml) skal være finere end :

$$\frac{V_{\text{vand, total}}}{25}$$

Hvor 25 er størrelsen af nøjagtighedsfaktoren, der udtrykker, at pastaens vandforbrug og pipettens aflæsningsnøjagtighed skal passe sammen, ellers bliver nøjagtigheden på målingerne ikke god nok. Kravet kan også udtrykkes som følgende :

$$\text{Nøjagtighedsfaktor} = \frac{\text{Vandforbrug(ml)}}{\text{Aflæsningsnøjagtighed(ml)}} > 25$$

Idet måling af kemisk svind er tidskrævende, er det en god idé at kontrollere dimensioneringen ved at udføre forforsøg, således at der er sikkerhed for, at prøvehøjdeeffekt ikke optræder i dilatometerne, samt at aflæsningsnøjagtigheden bliver god nok.

4. Forsøgsbeskrivelse

4.1. Blandemaskine

Ved blanding af pastaerne anvendes en blandemaskine af typen "Whip-mix" /8/. Denne har mulighed for tilslutning af vacuum således, at luftbobler i pastaen kan undgås. Blandemaskinens maksimale volumen er 875 cm^3 /8/. Mindste volumen er ikke opgivet, men for at sikre homogene pastaer, bør pastavoluminet ikke være mindre end 200 cm^3 .

4.2. Forsøgsprocedure

Faststofkomponenterne afvejes og blandes. Derefter opdeles blandingen af faststofkomponenter i 5 lige store portioner, og luftfattigt vand fremstilles, jvf. Appendix B. Endelig følges følgende procedure :

- 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 under vibrering
- g - Præparatglas med pasta vejes, vibreres og tilføres luftfattigt vand
- h - Målepipetter med gummipropper isættes, og prøveemnerne anbringes i termobade umiddelbart herefter
- i - Første måling foretages 1 time efter blandestart.

Temperaturligevægt mellem prøveemner og termobade indtræder i praksis 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 meniskhøjden, tiden og termobadenes temperaturer.

Undervejs kan det blive nødvendigt at genopfylde målepipetterne. Dette gøres ved at placere en gummiprop med hul øverst på målepipettens spids. Derefter fyldes hullet med afluftet destilleret vand, og der trykkes let på gummiproppen i præparatglasset, således at vandmenisken bliver presset op til vandet i den øverste gummiprop. Når den mellem-liggende luft er forsvundet, lettes presset på gummiproppen i præparatglasset. Efter ca. 5 minutter aflæses den nye meniskhøjde. Det er vigtigt at aflæse meniskhøjden inden genopfyldningen foretages.

5. Behandling af måleresultater

De registrerede måledata omregnes f.eks. v.h.a. regnearksprogrammet "LOTUS SYMPHONY" til kemisk svind. Måledata og kemisk svind (dataudskrift) for cementpasta hærdet ved 40°C - prøveemnerne 4.31, 4.32 og 4.33 - forefindes i afsnit 5.2 samt på en 1.44 MB diskette - navn: Kemisk svind - på Laboratoriet for Bygningmaterialer, Danmarks Tekniske Høj- skole. I afsnit 5.1 gennemgås dataudskriftens opbygning. Grafiske afbildninger af de enkelte prøveemners kemiske svind, af det gennemsnitlige kemiske svind for cementpasta ved 40°C og af det gennemsnitlige kemiske svind for cementpasta ved forskellige temperaturer, er placeret i afsnit 5.3.

5.1. Forklaring af dataudskrift

Dataudskriften består af 4 sider :

1. side :

De første 9 rækker indeholder :

1. Prøveemnerne numre
2. Temperatur, vægtforhold og pastatype
3. Prøvehøjde
4. Vægt af tomt præparatglas
5. Vægt af præparatglas med pasta
6. Pastavægt; difference mellem 5 og 4
7. Cementvægt i pasta; beregnet ud fra blanderecet og 6
8. Flyveaskevægt i pasta; beregnet ud fra blanderecept og 6
9. Mikrosilicavægt i pasta; beregnet ud fra blanderecept og 6

M.h.t. beregning af række 7, 8 og 9 henvises til beregningseksemplet sidst i dette afsnit.

Det kemiske svind skal angives i forhold til cementvægt for cement-, cement/flyveaske- og cement/mikrosilicapasta, i forhold til flyveaskevægt for calciumhydroxid/flyveaskepasta og i forhold til mikrosilicavægt for calciumhydroxid/mikrosilicapasta. Hvilken komponent, det kemiske svind beregnes i forhold til, er angivet ved "normeringen" i række 10, 11 og 12.

Den sidste del af siden indeholder de ubearbejdede aflæsninger i h.h.v. 10^{-7} liter og 10^{-6} liter. To tal i samme række adskildt med en bindestreg angiver, at meniskhøjden er blevet justeret, d.v.s. der er foretaget genopfyldning af pipetten.

Tiden er angivet i timer (h) og døgn (d).

2. side :

Indeholder aflæsningerne omregnet til 10^{-6} liter (μl) forskudt til nul ved første aflæsning. Det bemærkes, at fortegnet afhænger af hvilken vej målepipetternes skala vender. De anvendte målepipetter til prøveemnerne 4.31 og 4.32 har en skala, der er lavest i toppen af pipetten, mens det omvendte er tilfældet for den anvendte målepipette til prøveemne 4.33.

Tiden er angivet i timer (h) og døgn (d).

3. side :

Indeholder de forskellige prøveemners kemiske svind. Med "normeringen" samt indhold af cement, flyveaske eller mikrosilica er det kemiske svind bestemt i ml/100 g cement, flyveaske eller silikat, jvf. beregningseksempel. Derved bliver måleværdierne for de forskellige prøvehøjder sammenlignelige. Dette muliggør kontrol af prøvehøjdeeffekt.

Tiden er angivet i timer (h) og døgn (d).

Til sidst på siden er angivet, med hvilken "vægt" de enkelte prøveemners resultater indgår i det beregnede gennemsnit af det kemiske svind for hele måleserien - 0 angiver, at det pågældende prøveemne er frasorteret, mens 1 angiver det modsatte.

4. side :

Indeholder det beregnede gennemsnitlige kemiske svind i ml/100 g cement, flyveaske eller silikat for den pågældende måleserie.

Tiden er angivet i timer (h) og døgn (d).

Beregningseksempel :

Cement-, flyveaske- og mikrosilicavægten beregnes på følgende måde :

$$\text{Cementvægt} = \frac{\text{pastavægt}}{m_{\text{Ce}} + m_{\text{FA}} + m_{\text{MS}} + m_{\text{H}}} \cdot m_{\text{Ce}}$$

$$\text{Flyveaskevægt} = \frac{\text{pastavægt}}{m_{\text{Ce}} + m_{\text{FA}} + m_{\text{H}} + m_{\text{CH}}} \cdot m_{\text{FA}}$$

$$\text{Mikrosilicavægt} = \frac{\text{pastavægt}}{m_{\text{Ce}} + m_{\text{MS}} + m_{\text{H}} + m_{\text{CH}}} \cdot m_{\text{MS}}$$

Hvor m_{Ce} angiver vægten af cement i 1 cm³ pasta beregnet ud fra blanderecepten. Analogt for de resterende komponenter.

Det bemærkes, at ved beregning af cementvægten i cementpasta er $m_{\text{FA}} = 0$ og $m_{\text{MS}} = 0$, ved beregning af flyveaskevægt i cement/flyveaske- og calciumhydroxid/flyveaskepasta er h.h.v. $m_{\text{CH}} = 0$ og $m_{\text{Ce}} = 0$ mens ved beregning af mikrosilicavægten i cement/mikrosilica- og calciumhydroxid/mikrosilicapasta er h.h.v. $m_{\text{CH}} = 0$ og $m_{\text{Ce}} = 0$.

Beregning af cementvægt for prøveemne nr. 4.31 af cementpasta med $\text{H/Ce} = 0.45$:

Pastavægt = 2.08 g, $m_{\text{Ce}} = 1.3030$ g, $m_{\text{FA}} = 0$, $m_{\text{MS}} = 0$, $m_{\text{H}} = 0.5860$ g. De angivne komponentvægte er pr. 1 cm³ pasta.

$$\text{Cementvægt} = 2.08 \cdot 1.3030 / (1.3030 + 0 + 0 + 0.5860) = 1.434 \text{ g}$$

Beregning af det kemiske svind for samme prøveemne foregår på følgende måde :

Der er efter 5 timer målt et vandforbrug på $22.5 \cdot 10^{-6}$ liter, jvf. dataudskriften.

$$\Delta V = (22.5 \cdot 10^{-6} / 1.434) \cdot 100 = 1.57 \text{ ml/100 g cement}$$

5.2. Eksempel på dataudskrift

40.0°C og H/Ce=0.45	4.31	4.32	4.33
	Ce-H	Ce-H	Ce-H
Prøvehøjde (cm)	0.50	1.00	2.00
Vægt, tom (g)	2.77	3.39	4.54
Vægt, fuld (g)	4.85	7.15	13.13
Pasta (g)	2.08	3.76	8.59
Cement (g)	1.434	2.593	5.924
Flyveaske (g)	0.000	0.000	0.000
Mikrosilica (g)	0.000	0.000	0.000

NORMERING	Cement	1	1	1
	Flyveaske	0	0	0
	Mikrosili	0	0	0

TID (h)	TID (d)	AFLÆSNINGER (10 ⁻⁷ liter) (10 ⁻⁷ liter)		
1.00	0.04	95	170	755
2.00	0.08	125	240	740
3.00	0.13	193	360	713
4.00	0.17	263	485	685
5.00	0.21	320	570	665
6.00	0.25	350	640	650
7.00	0.29	365	670	640
10.00	0.42	400	740	628
12.00	0.50	425-105	775-170	620
20.00	0.83	160	280	598
23.00	0.96	180	310	592
32.17	1.34	210	370	578
35.08	1.46	220	380	578
47.00	1.96	245	430	565
81.00	3.38	280	500	550
100.33	4.18	300	540-160	543
127.25	5.30	312	190	538
166.83	6.95	325	215	528
195.25	8.14	337	230	525
217.75	9.07	340	240	523
245.92	10.25	347	250	520
266.83	11.12	350	255	518
364.83	15.20	365	275	515
390.08	16.25	365	280	512
408.00	17.00	365	280	510
436.17	18.17	370	285	510
509.50	21.23	373	295	508
603.08	25.13	380	305	505
696.17	29.01	385	310	502
767.75	31.99	390	320	500
935.58	38.98	395	330	500
1009.08	42.05	395	335	498
1200.00	50.00	398	340	497
1439.25	59.97	398	345	493
1680.67	70.03	398	350	490
1994.25	83.09	395	355	485
2352.25	98.01	397	355	478
3459.17	144.13	393	355	466
4276.92	178.21	390	355	465

Resultater

TID (h)	TID (d)	AFLÆSNINGER FRA TRUKKET STARTVERDI (10 ⁻⁶ liter)		
1.00	0.04	0.0	0.0	0
2.00	0.08	3.0	7.0	-15
3.00	0.13	9.9	19.0	-42
4.00	0.17	16.8	31.5	-70
5.00	0.21	22.5	40.0	-90
6.00	0.25	25.5	47.0	-105
7.00	0.29	27.0	50.0	-115
10.00	0.42	30.5	57.0	-127
12.00	0.50	33.0	60.5	-135
20.00	0.83	38.5	71.5	-157
23.00	0.96	40.5	74.5	-163
32.17	1.34	43.5	80.5	-177
35.08	1.46	44.5	81.5	-177
47.00	1.96	47.0	86.5	-190
81.00	3.38	50.5	93.5	-205
100.33	4.18	52.5	97.5	-212
127.25	5.30	53.7	100.5	-217
166.83	6.95	55.0	103.0	-227
195.25	8.14	56.2	104.5	-230
217.75	9.07	56.5	105.5	-232
245.92	10.25	57.2	106.5	-235
266.83	11.12	57.5	107.0	-237
364.83	15.20	59.0	109.0	-240
390.08	16.25	59.0	109.5	-243
408.00	17.00	59.0	109.5	-245
436.17	18.17	59.5	110.0	-245
509.50	21.23	59.8	111.0	-247
603.08	25.13	60.5	112.0	-250
696.17	29.01	61.0	112.5	-253
767.75	31.99	62.0	113.5	-255
935.58	38.98	62.5	114.5	-255
1009.08	42.05	62.5	115.0	-257
1200.00	50.00	62.8	116.0	-258
1439.25	59.97	62.8	116.5	-262
1680.67	70.03	62.8	117.0	-265
1994.25	83.09	62.8	117.5	-270
2352.25	98.01	63.0	117.5	-277
3459.17	144.13	63.0	117.5	-289
4276.92	178.21	63.0	117.5	-290

Resultater

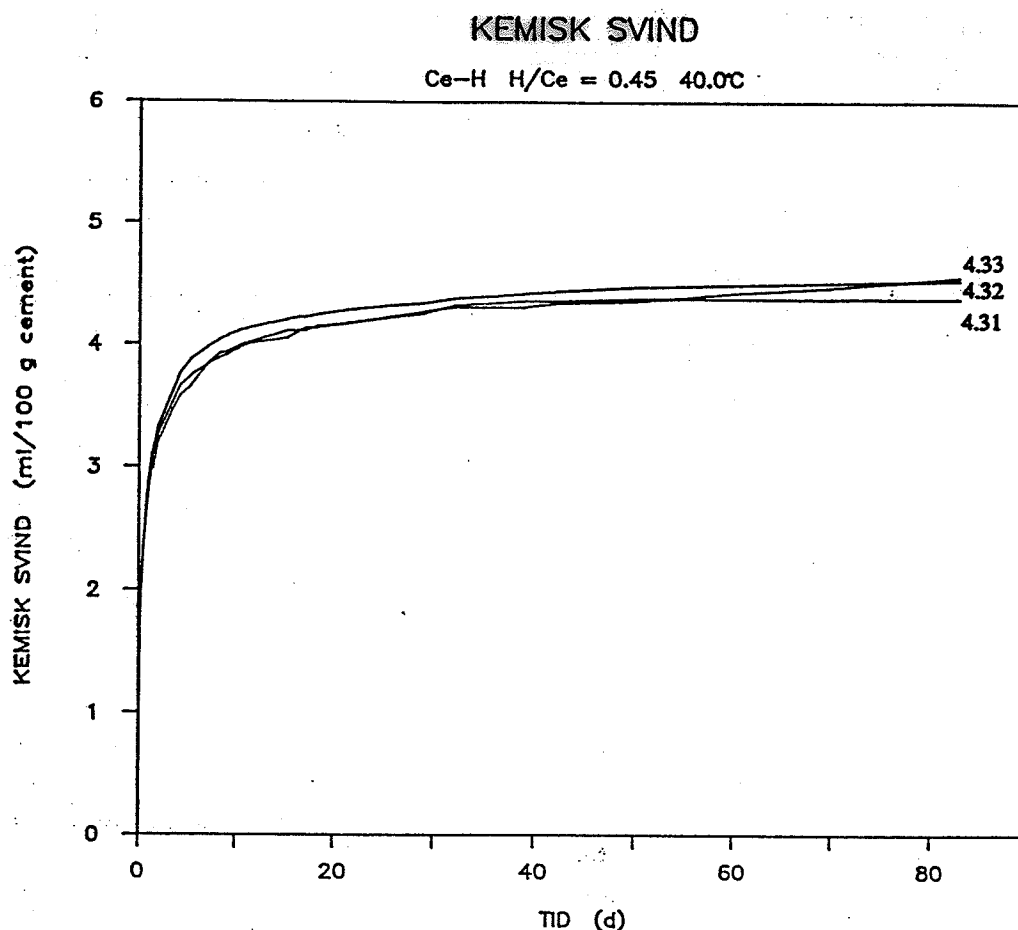
TID (h)	TID (d)	KEMISK SVIND (ml pr. 100 g cement)		
1.00	0.04	0.00	0.00	0.00
2.00	0.08	0.21	0.27	0.25
3.00	0.13	0.68	0.73	0.71
4.00	0.17	1.17	1.21	1.18
5.00	0.21	1.57	1.54	1.52
6.00	0.25	1.78	1.81	1.77
7.00	0.29	1.88	1.93	1.94
10.00	0.42	2.13	2.20	2.14
12.00	0.50	2.30	2.33	2.28
20.00	0.83	2.68	2.76	2.65
23.00	0.96	2.82	2.87	2.75
32.17	1.34	3.03	3.10	2.99
35.08	1.46	3.10	3.14	2.99
47.00	1.96	3.28	3.34	3.21
81.00	3.38	3.52	3.61	3.46
100.33	4.18	3.66	3.76	3.58
127.25	5.30	3.74	3.88	3.66
166.83	6.95	3.83	3.97	3.83
195.25	8.14	3.92	4.03	3.88
217.75	9.07	3.94	4.07	3.92
245.92	10.25	3.99	4.11	3.97
266.83	11.12	4.01	4.13	4.00
364.83	15.20	4.11	4.20	4.05
390.08	16.25	4.11	4.22	4.10
408.00	17.00	4.11	4.22	4.14
436.17	18.17	4.15	4.24	4.14
509.50	21.23	4.17	4.28	4.17
603.08	25.13	4.22	4.32	4.22
696.17	29.01	4.25	4.34	4.27
767.75	31.99	4.32	4.38	4.30
935.58	38.98	4.36	4.42	4.30
1009.08	42.05	4.36	4.43	4.34
1200.00	50.00	4.38	4.47	4.36
1439.25	59.97	4.38	4.49	4.42
1680.67	70.03	4.38	4.51	4.47
1994.25	83.09	4.38	4.53	4.56
2352.25	98.01	4.39	4.53	4.68
3459.17	144.13	4.39	4.53	4.88
4276.92	178.21	4.39	4.53	4.90
VÆGTNING:		1	1	1

Resultater

TID (h)	TID (d)	KEMISK SVIND, GENNEMSIT (ml pr. 100 g cement)
1.00	0.04	0.00
2.00	0.08	0.24
3.00	0.13	0.71
4.00	0.17	1.19
5.00	0.21	1.54
6.00	0.25	1.79
7.00	0.29	1.92
10.00	0.42	2.16
12.00	0.50	2.30
20.00	0.83	2.70
23.00	0.96	2.82
32.17	1.34	3.04
35.08	1.46	3.08
47.00	1.96	3.27
81.00	3.38	3.53
100.33	4.18	3.67
127.25	5.30	3.76
166.83	6.95	3.88
195.25	8.14	3.94
217.75	9.07	3.97
245.92	10.25	4.02
266.83	11.12	4.05
364.83	15.20	4.12
390.08	16.25	4.15
408.00	17.00	4.16
436.17	18.17	4.18
509.50	21.23	4.21
603.08	25.13	4.25
696.17	29.01	4.29
767.75	31.99	4.33
935.58	38.98	4.36
1009.08	42.05	4.38
1200.00	50.00	4.40
1439.25	59.97	4.43
1680.67	70.03	4.45
1994.25	83.09	4.49
2352.25	98.01	4.53
3459.17	144.13	4.64
4276.92	178.21	4.64

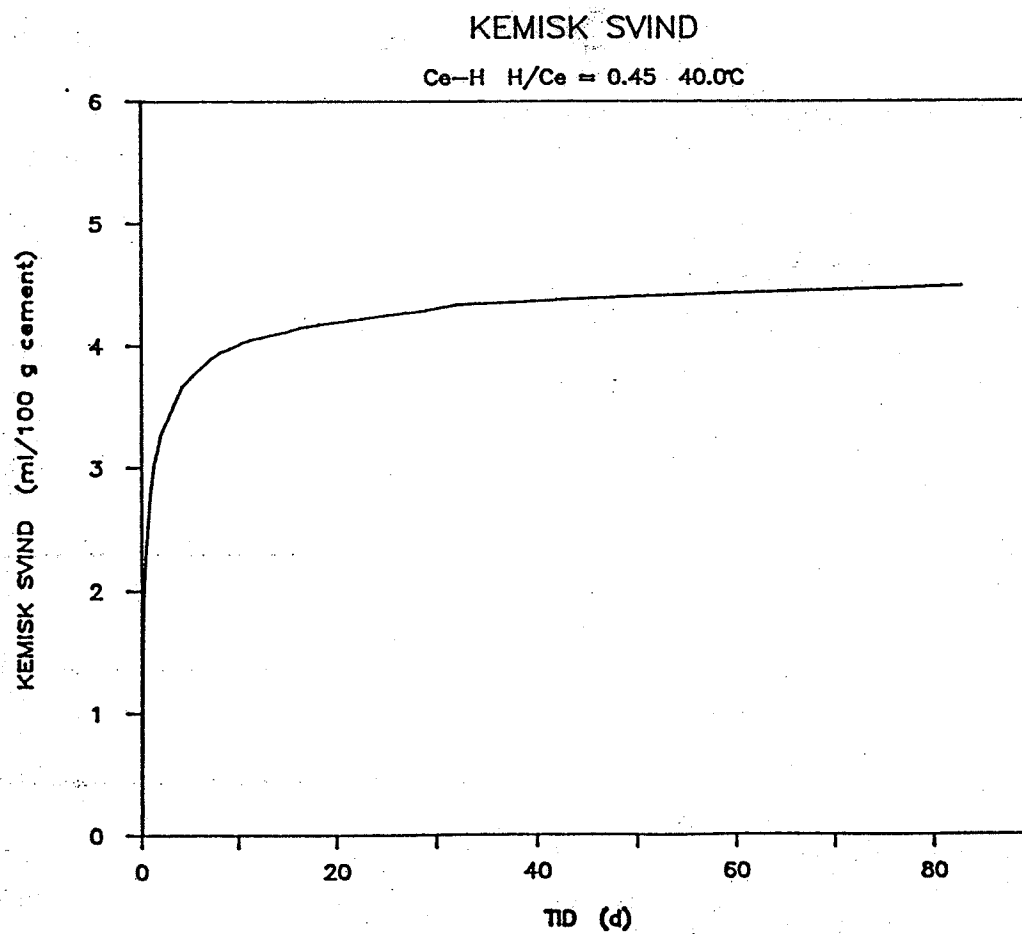
5.3. Eksempel på grafiske afbildninger

I figur 5.3.1 er cementpastas kemiske svind ved 40°C for hvert prøveemne afbildet som funktion af tiden, mens figur 5.3.2 viser det gennemsnitlige kemiske svind for måleserien. Disse figurer er optegnet v.h.a. "LOTUS SYMPHONY's" grafikfunktion.

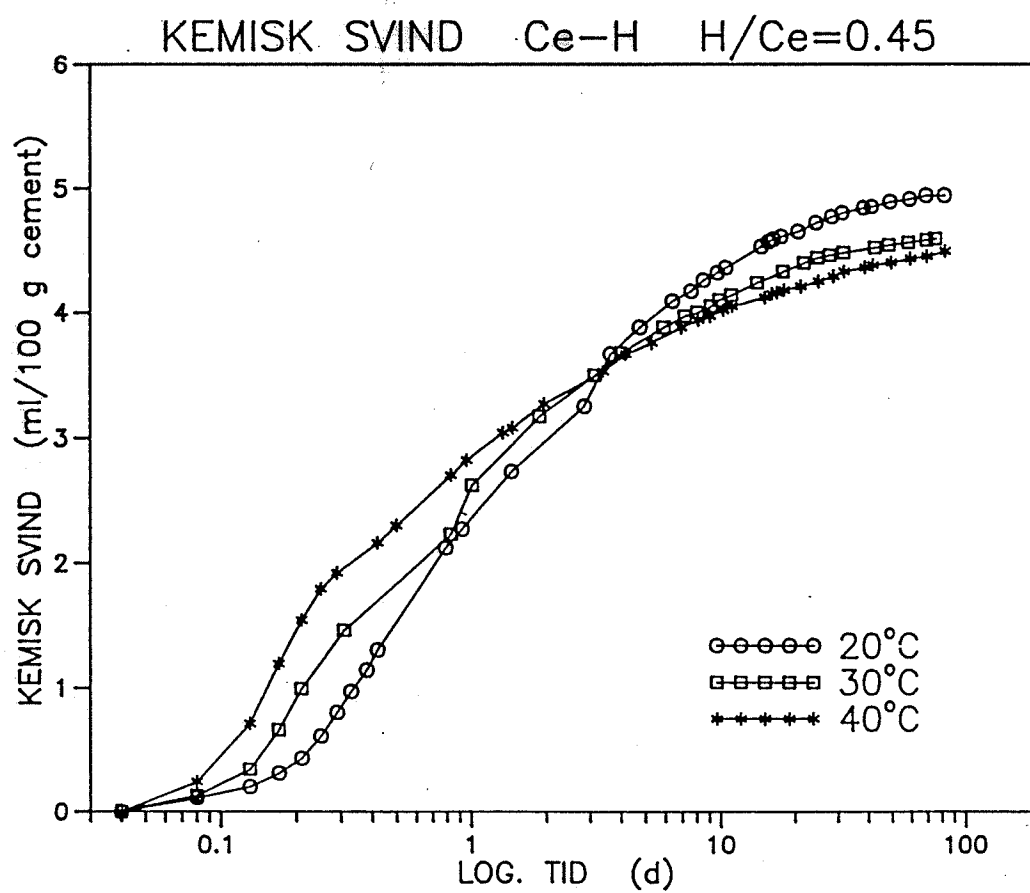


Figur 5.3.1. *Kemisk svind for prøveemnerne med cementpasta ved 40°C.*

Endelig viser figur 5.3.3 cementpastas kemiske svind som funktion af logaritmen til tiden, hvorved cementshydratiseringens typiske S-form /10/ kan observeres. Hver af de 3 kurver i figur 5.3.3 er en middelværdi af 3 prøveemner. Figuren er optegnet v.h.a. grafikprogrammet "GRAFER".



Figur 5.3.2. Gennemsnitlig kemisk svind for cement ved 40°C .



Figur 5.3.3. Kemiske svind for cement ved 20°, 30° og 40°C.

6. Sammenfatning

I denne rapport er kemisk svind bestemt ved dilatometri, samt behandling af måledata v.h.a. regnearksprogrammet "LOTUS SYMPHONY" beskrevet. Endvidere er der i rapporten foreslået forskellige grafiske afbildningsmåder af forsøgsresultaterne.

7. Referenceliste

- /1/ **Brunnstrøm Jensen, J.**, "Flyveaskes Puzzolane Reaktion". Teknisk Rapport 266/92, Danmarks Tekniske Højskole, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Lyngby, 1992.
- /2/ **Mejlhede Jensen, O.**, "Mikrosilicas Puzzolane Reaktion". Teknisk Rapport 229/90, Danmarks Tekniske Højskole, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Lyngby, 1990.
- /3/ **Helmuth, R.**, "Fly Ash in Cement and Concrete". Portland Cement Association Research and Development Laboratories, Skokie, Illinois, 1987.
- /4/ **Mejlhede Jensen, O.**, "Svind af Fiberarmeret Cementmørtel". Afgangprojekt, Danmarks Ingeniørakademis Bygningsafdeling, Sektionen for Fysik og Materialer, Lyngby, 1988.
- /5/ **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, Instituttet for Mineralindustri, Lyngby, 1983.
- /6/ **Freiesleben Hansen, P.**, "Materialefysik" Danmarks Ingeniørakademis Bygningsafdeling, Sektionen for Fysik og Materialer, Lyngby, 1990.
- /7/ **Czernin, W.**, "Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers". Chemical Publishing Co, Inc., New York, 1962.
- /8/ **WM.**, "The Use & Care of the Vac-U-Mixer". Courier-Journal, Litho, Louisville, 1990.
- /9/ **CRC.**, "Handbook of Chemistry and Physics". 64th udg., CRS Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1984.
- /10/ **CtO.**, "Portlandcementer". Beton-Teknik 01/01/1986, rev. 1990, Cementfabrikernes tekniske Oplysningskontor, Aalborg Portland, 1990.

Appendix A

Udludning

Ifølge /2/ vil opløste stoffer trænge ud i vandvoluminet over prøven, og der sker således en udludning af prøven. Opløseligheden af $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i H_2O er i /9/ 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 Hoff's isochor fås /2/ :

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

hvor K er ligevægtskonstanten (g/mol)

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

Calciumhydroxid/flyveaskepasta :

I en prøve med calciumhydroxid/flyveaskepasta fra /1/ var der typisk 1.5 g calciumhydroxid. Da vandvoluminet over prøven androg ca. 10 ml, vil mætning af dette ved 20°C forbruge $10 \cdot 0.148/100 = 0.0148 \text{ g}$ calciumhydroxid svarende til 1 % af den totale calciumhydroxidvægt. Ved 30°C og 40°C vil mætningen også forbruge ca. 1 % af den totale calciumhydroxidvægt.

Calciumhydroxid/mikrosilicapasta :

En prøve med calciumhydroxid/mikrosilicapasta fra /2/ indeholdt typisk 4 g calciumhydroxid, mens vandvoluminet androg ca. 10 ml. Dette betød, at mætning ved 20°C vil forbruge $10 \cdot 0.148/100 = 0.0148$ g calciumhydroxid svarende til 4 ‰ af den totale calciumhydroxidvægt. Ved 30° og 40°C vil mætningen også forbruge ca. 4 ‰ af den totale calciumhydroxidvægt.

Udludningen af calciumhydroxid i pastaer med calciumhydroxid og h.h.v. flyveaske og mikrosilica er således normalt ikke noget problem.

Cement-, cement/flyveaske- og cement/mikrosilicapasta :

Der sker naturligvis også en udludning af cement-, cement/flyveaske- og cement/mikrosilicapastaer. I prøver med disse pastaer er udludning dog uden reel betydning, idet calciumhydroxidens kontakt med vandvoluminet over pastaprøven er meget lille.

Appendix B

Luftudskillelse

Beregninger :

Ifølge /2/ falder vands opløselighed med stigende temperatur. For atmosfærens hovedbestanddele, oxygen (O_2) 21 % og nitrogen (N_2) 78 % er opløselighedsdata angivet i nedenstående tabel.

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. *Opløselighed af O_2 og N_2 i vand ved 20°C og 40°C /9/.*

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 var maksimalt ca. 20 ml i /1/ og /2/. Dermed fås en luftudskillelse på :

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

Det totale kemiske svind er for cement bestemt til ca. 5 - 6 ml/100 g cement /1/ og /2/, for flyveaske til 10 - 19 ml/100 g flyveaske /1/ og for mikrosilica til 15 - 24 ml/100 g silikat /2/.

Mængden af h.h.v. cement, flyveaske og mikrosilica var maksimalt 6 g, 3 g og 2.5 g /1/ og /2/. Derved fås det totale kemiske svind maksimalt til følgende :

cementpasta :	$6 \text{ g} \cdot 6 \text{ ml/100 g Ce} = 0.4 \text{ ml}$
calciumhydroxid/flyveaskepasta :	$3 \text{ g} \cdot 15 \text{ ml/100 g FA} = 0.6 \text{ ml}$
calciumhydroxid/mikrosilicapasta :	$2.5 \text{ g} \cdot 24 \text{ ml/100 g S} = 0.6 \text{ ml}$

Hvor Ce refererer til cement, FA til flyveaske og S til silikat.

Deraf ses, at luftudskillelse er en væsentlig fejkilde og derfor 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 C

Vandtab fra pipetter

Sideløbende med måling af det kemiske svind er det i /1/ undersøgt om, der sker et vandtab fra de små pipetter, d.v.s. pipettetype B og C.

Der blev målt på ialt 9 prøveemner - 3 ved hver af temperaturerne 20°, 30° og 40° C. Der blev anvendt små præparatglas og pipettetype B. Højden af præparatglassene var valgt således, at der blev målt på et vandvolumen på ca. 10 ml.

Det maksimale vandtab blev registreret til $6 \cdot 10^{-5}$ ml pr. døgn. Gennemsnitlig var vandtabet $4 \cdot 10^{-5}$ ml pr. døgn. Dette betød, at efter 83 døgn var det gennemsnitlige vandtab fra et prøveemne med 10 ml vand ca. 0.003 ml.

Det mindste "vandforbrug", der blev registreret for prøveemner med pipettetype B og C var h.h.v. 0.089 ml (vandvolumen 3 ml) og 0.034 ml (vandvolumen 2 ml). D.v.s. vandtabet maksimalt udgjorde 1 % og 2 % for h.h.v. pipettetype B og C. Det blev således vist, at pipetternes vandtab er ubetydeligt i forhold til det målte vandforbrug, og det er derfor ikke nødvendigt at korrigere måledata fra kemisk svind for pipetternes vandtab.

Hvordan vandtabet opstår er uklart, idet de omvendte præparatglas med fugtige bundpropper; jvf. afsnit 2.1; skulle sikre 100 % luftfugtighed over meniskerne i pipetterne, således at fordampning forhindres.

Appendix D

Termometereffekt

Vands volumen varierer med temperaturen /2/. 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 /2/.

Den maksimale temperaturvariation i termobadene er ca. $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Det samlede vandvolumen over prøverne samt blandevandet udgjorde i /1/ og /2/ maksimalt 20 ml. For vands densitet angives følgende tabelfdata /9/ :

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

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

Interpoleres lineært mellem 40°C og 45°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 vandforbrug på ca. 0.5 ml for både cement, flyveaske og mikrosilica.

Appendix E

Calciumhydroxids kemiske svind

Sideløbende med måling af pastatypernes kemiske svind blev det kemiske svind for en pasta bestående af calciumhydroxid og vand i forholdet 1 : 1 registreret i /1/.

Der blev målt på ialt 6 prøveemner - 2 i hvert termobad. Der blev anvendt store præparatglas og pipettetype B. Prøvehøjden var valgt til 1.0 cm.

Det viste sig, at målingerne var præget af stor unøjagtighed, og at nogle af pastaerne faktisk udvidede sig.

Det maksimale kemiske svind for calciumhydroxid blev målt til 0.85 ml/100 g calciumhydroxid. Ved omregning af det målte totale kemiske svind for calciumhydroxid/flyveaske- og calciumhydroxid/mikrosilicapasta til kemisk svind pr. 100 g calciumhydroxid, fås det mindste kemiske svind til 3500 ml/100 g calciumhydroxid (calciumhydroxid/flyveaskepasta). D.v.s. calciumhydroxidens kemiske svind maksimalt udgør 0.2 % af det totale kemiske svind for en pasta bestående af calciumhydroxid, vand og enten flyveaske eller mikrosilica. Det skal dog bemærkes, at calciumhydroxidens kemiske svind udgør en væsentlig større del af det målte kemiske svind de første døgn.

Da det fundne kemiske svind for calciumhydroxid således er meget lille i forhold til det totale kemiske svind, blev de fundne observationer ikke undersøgt yderligere, og måledata blev heller ikke korigeret for calciumhydroxids kemiske svind.

Ved projekter af ligende karakter er det derfor heller ikke nødvendigt at korrigere for calciumhydroxids kemiske svind.