

BUILDING MATERIALS LABORATORY
THE TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK

AALBORG PORTLAND



Technical Report 277 • 1992 ISSN 0908-3871

CBL Report no. 51

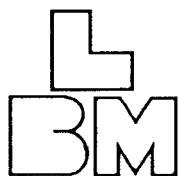
Pore Structure in Cement Based Materials

Appendices

Industrial Research Education Programme
M.Sc. Jens Villadsen
Ph.D. no. 299, 05-12-1992

Committee on Industrial
Research Programme,
Danish Academy of Technical Science

ATV



BUILDING MATERIALS LABORATORY
THE TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK

AALBORG PORTLAND



Technical Report 277 • 1992 ISSN 0908-3871

CBL Report no. 51

Pore Structure in Cement Based Materials

Appendices

Industrial Research Education Programme
M.Sc. Jens Villadsen
Ph.D. no. 299, 05-12-1992

Committee on Industrial
Research Programme,
Danish Academy of Technical Science

ATV

LIST OF APPENDICES

- A Endelig Uddannelsesplan (In danish).
- B CBL prøvningsforskrift nr. 1.11.3: "Fremstilling af prøver. Hærdnet cementpasta." (In danish).
- C CBL prøvningsforskrift nr. 1.11.1: "Hærdnet cementpasta. Isdannelse. SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokalorimeter", nr. 1.11.2: "Kalibrering af SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokalorimeter" samt Appendix: "Generel vejledning. SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokalorimeter". (In danish).
- D CBL prøvningsforskrift nr. 1.10.1: "Sorptomatic 1900. Standard pore størrelsesanalyse med N_2 ", nr. 1.10.2: "Sorptomatic 1900. Standard BET-analyse med N_2 " samt Appendix: "Generel vejledning. Sorptomatic 1900 sorptionsapparat". (In danish).
- E CO_2 -free drying: Total evaporable water by CO_2 -free drying as compared to drying at 105 °C.
- F CBL prøvningsforskrift nr. 1.10.3: "Cementbaserede materialer. CO_2 -fri tørring". (In danish).
- G Typical test report from nitrogen sorption analysis.

APPENDICES

This report presents the appendices, which are referred to in the main research report for the Industrial Research Education Programme no. EF299 entitled "Pore structure in cement based materials", which was initiated in August 1989.

The main research report "Pore structure in cement based materials" is published by Building Materials Laboratory, Technical University of Denmark and Cement and Concrete Laboratory at Aalborg Portland A/S as Technical Report 277/1992 (CBL Report no. 51).

Jens Villadsen

CBL

09.01.90

DB/VH

AALBORG PORTLAND



ENDELIG UDDANNELSESPLAN FOR ERHVERVSFORSKER-
UDDANNELSE EF 299

1/8-1989 til 31/1-1992

1. KANDIDAT

Civilingeniør Jens Villadsen

2. UDDANNELSE

Erhvervsforskeruddannelse nr. 299, EF 299.
Porestruktur

3. PROJEKTTITEL

Porestruktur i cementbaserede materialer

4. ERHVERVSVIRKSOMHED

Cement- og Beton Laboratoriet (CBL)
Aalborg Portland
Rørdalsvej 44, Postboks 165
9100 Aalborg

5. VIDENSKABELIG INSTITUTION

Laboratoriet for Bygningsmaterialer (LBM)
Danmarks Tekniske Højskole
Bygning 118
2800 Lyngby

6. UDDANNELSENS LEDERGRUPPE

Fra erhvervsvirksomheden:

Afdelingsleder lic. tech. Dirch H. Bager

Fra videnskabelig institution:

Adjunkt lic. tech. Kurt Kielsgaard Hansen

7. PROJEKTETS BAGGRUND

Hærdnet cementpasta og cementbundne materialer i øvrigt er nok den inorganiske materialegruppe, der er vanskeligst at beskrive med hensyn til poreform og porøsitetsfordeling, da porestrukturen er meget geometrisk indviklet. Dette problem bliver på ingen måde mindre af, at porestrukturen ændres, i nogle tilfælde drastisk, ved hydratisering, varmepåvirkning og fugthistorie. Endvidere kan betonen, med i øvrigt ens mekaniske egenskaber, sammensættes på mange måder under anvendelse af tilsætningsstoffer (mikrosilica, flyveaske, slagge, plastificeringsstoffer, luftindblandende stoffer, retardere, acceleratorer, latex ...).

I artiklen "Hardened Cement Paste and Concrete as a Living Material from the Point of View of Pore Structure" (D. Bager, 1984) konkluderedes, at der er et stort behov for yderligere forskning med henblik på udvikling af metoder for sammenligning mellem forskellige metoder til porestrukturens karakterisering og etable-



ring af konditioneringsmetoder. Dette forhold har ikke ændret sig siden. I en nu nedlagt RILEM arbejdsgruppe (29-PSP "Pore Structure and Properties of Materials") var der truffet principbeslutning om at etablere en underarbejdsgruppe, subsidiært en helt ny arbejdsgruppe, der udelukkende skulle beskæftige sig med porestruktur i hærnet cementpasta og cementbaserede materialer. Formandsposten skulle varetages af D. Bager. Af forskellige praktiske årsager blev denne arbejdsgruppe aldrig nedsat. Ved LBM er der en 20-årig tradition for arbejde med porøse materialer. Der findes rutiner for måling af bl.a. fugtoptagelsesegenskaber (sorption), fugtvandring, styrke, stivhed, langtidsdeformationsegenskaber, svind-svelning og varmeudvidelse. Specielt skal nævnes, at LBM har et udstyr, som kan måle fugttransportkoefficientens variation med materialets vandindhold og et sk lavtemperatur mikrokolorimeter til studier af porestruktur uden for mikroskopernes ydeevne. I 1988 har laboratoriet anskaffet billedbehandlingsudstyr, således at der er mulighed for at beskrive porestrukturen på mikroskopbilleder. I de seneste år er der blevet udviklet et omfattende teoriapparat til sammenkobling af porestruktur og materialeegenskaber. I 1980-89 er der ved LBM udgivet ca. 20 rapporter om disse emner. Som eksempel på anvendelse af teorien skal nævnes, at saltimprægneret tegls varmeudvidelse har kunnet beskrives teoretisk, og der er vist fuldstændigt sammenfald mellem teori og målinger.

8. PROJEKTETS FORMÅL

a. Videnskabeligt

At blive i stand til at måle og beskrive porestrukturen i hærnet cementpasta og cementbaserede materialer samt at sammenholde denne med materialets fysiske og mekaniske egenskaber.

b. Udviklingsmæssigt

At det på længere sigt vil være muligt at designe materialer med specielle mekaniske egenskaber ved at styre porestrukturen.

c. Anvendelsesmæssigt

Materialeegenskaberne af afhængighed af poreparametrene porøsitet, poreform og porestørrelse skal udnyttes til forbedring af hærnet cementpasta og cementbaserede materialers egenskaber i praksis.

9. PROJEKTINDHOLD

Ved projektets afslutning forventes

- a. Gennemarbejdede metoder til måling og beskrivelse af porestrukturen i hærnet cementpasta og cementbaserede materialer.
- b. En sammenligning af porestrukturen med materialets fysiske og mekaniske egenskaber, og

.../3



- c. Forsøg på styring af porestrukturen med henblik på opnåelse af specielle egenskaber.

Nyhedsværdien ligger dels i samkalibreringen af de forskellige metoder til måling og beskrivelse af porestrukturen i hærnet cementpasta, dels i sammenligningen af porestrukturen med materialets fysiske og mekaniske egenskaber, dels i at forsøge at udnytte den fundne viden om poreparametrene porøsitet, poreform og porestørrelse til at designe materialer med specielle egenskaber ved at styre porestrukturen.

Poresystemet i hærnet cementpasta og cementbaserede materialer kan indeholde porer af meget forskellige størrelse. Den del af poresystemet, der specielt har interesse med hensyn til videregående materialedesign er kapillar- og gelporerne. Disse måles ved mere eller mindre indirekte målemetoder baseret på fysiske og geometriske modeller, hvis gyldighed er tvivlsom. Projektet omfatter således undersøgelser af metoder til måling af kapillar- og gelporer.

I forbindelse med ønsket om på længere sigt at kunne designe materialer med specielle mekaniske egenskaber indeholder projektet også en forsøgsrække, hvori der arbejdes med styring af porestrukturen for opnåelse af de ønskede mekaniske egenskaber.

Projektet indeholder således de to hovedområder

I. Målemetoder

II. Styring af porestruktur

der uddybes i det følgende.

Ad I. Målemetoder:

Flere af de nu anvendte målemetoder til måling af kapillar- og gelporer involverer en fuldstændig udtørring af prøven inden målingen. Dette kan påvirke porestrukturen meget kraftigt med det resultat, at der ikke er nogen sammenhæng mellem den målte porestruktur, og de i praksis målte fysiske og mekaniske egenskaber.

Målemetoder, der vil være i stand til at måle på vandmættede eller delvist vandmættede prøver, er derfor af stor betydning. Af sådanne metoder kan nævnes

- isdannelsemåling ved lavtemperaturkalorimetri
- isdannelsemåling ved NMR (Nuclear Magnetic Resonance)
- lav vinkel røntgen diffraktion
- lav vinkel neutron spredning
- radioaktiv udstråling

Mere traditionelle metoder, der involverer en fuldstændig udtørring af prøver er:

- kviksølvporøsimetri
- vandsorption



- N₂-sorption
- scanning elektronmikroskopi

Disse metoder er velegnede til materialer som f.eks. keramikker, hvor porestrukturen er så stabil, at den ikke påvirkes af udtørring. Metoderne benyttes dog i stor udstrækning på cementbaserede materialer og må derfor også indgå i det kommende projektarbejde.

De emner, der vil blive taget op i forbindelse med "målemetoder" er:

- samkalibrering af forskellige metoder
- konditioneringsmetoder for de tilfælde, hvor vi er interesserede i den porestruktur hærtnet cementpasta har i praksis
- udtørringsmetoder

I forbindelse med sådanne målinger er det væsentligt at kunne styre fugtindholdet nøje. Ikke mindst er det væsentligt at kunne vandmætte prøver fuldstændigt samt at kunne tørre prøver under ens forhold fra gang til gang.

Ad II. Styring af porestruktur:

I denne del af projektet skal den målte og beskrevne porestruktur sammenholdes med materialets fysiske og mekaniske egenskaber, og der skal arbejdes med forsøg på styring af porestrukturen med henblik på opnåelse af specielle mekaniske egenskaber. Her kan tænkes på anvendelse af forskellige tilsætningsstoffer og styret hærkning.

Denne del af projektet vil blive tilknyttet det arbejde, der p.t. foregår ved LBM på at udvikle teoretiske modeller for materialeegenskaberne.

I projektet vil indgå en stor del eksperimentelt arbejde med avanceret måleudstyr. CBL og LBM råder ikke selv over alt det udstyr, der tænkes anvendt, men gennem tidligere arbejde, bl.a. i RILEM-regi haves kontakter til udenlandske forskere og institutioner i dette forskningsområde.

I forbindelse med punkt I. og II. udstøbes der forsøgsserier, hvor forskellige materiale- og miljøparametres (se nedenfor) indflydelse på et cementbaseret materiales stabilitet (af porestrukturen) over for udtørring/genmætning kortlægges.

Porestrukturmålingerne udføres med de under pkt. I. angivne metoder med vægt på brugen af lavtemperaturkalorimetri, kviksølvporosimetri samt N₂- og vandsorption.



De egenskaber, der under pkt. II. tænkes sammenholdt med porestrukturen er: svind, permeabilitet og eventuelt krybning. De pastablandinger, der viser sig mest stabile over for udtørring/genmætning anvendes som bindere i udstøbningen af mørtel og/eller betonprøvelegemer til svind-, permeabilitets- og krybningsmålingerne.

MATERIALEPARAMETRE

Cementtype

1. Standard
2. Rapid
3. Lavalkali sulfatbestandig
4. Hvid
5. Filler cement (blokcement)
6. Super Rapid
7. Almindelig (evt. svensk)
8. Slaggecement (evt. tysk)

MINERALSKE TILSÆTNINGSSTOFFER

1. Flyveaske (FA), finhed (evt. dansk)
2. Mikrosilica (MS) (evt. norsk)
3. Slagge (S) (evt. tysk)
4. CaCO_3 , finhed
5. Ca(OH)_2

TILSÆTNINGSSTOFFER

1. Superplastificerende { sulfoneret melamin formaldehyd kondensat
{ sulfoneret naftalen formaldehyd kondensat
2. Plastificerende { lignosulfonater (1-2%)
{ hydroxykarboxylater

v/c-tal (ækvivalente)

0,2 → 0,6 d.v.s. 5 stk.

Aktivitetsfaktorer:

(den vægt del cement, der kan erstattes af en del mineralsk tilsætningsstof for at opnå samme egenskab)

$K_{FA} = 0,5$ $K_{MS} = 2,0$ K_S bestemmes

MILJØPARAMETRE

Hærdetemperatur

20°C, dog enkelte v. 5°C, 45°C og 70°C

FUGTHISTORIE

Både jomfruelige og udtørrede (f.eks. 50°C, 11% RF) / genmættede prøver.



ALDER

Der benyttes overalt velhærdede prøver (nogle måneder). Ved metoder "radioaktiv udstråling" dopes prøverne i forbindelse med blandingen, og målinger foretages således også i den friske pasta.

10 PROJEKTETS FASER

Fase 1, "Målemetoder"

Denne fase indeholder literaturstudium, metodebeskrivelse og afprøvning af metoder til måling af kapillar- og gelporer i hærdnet cementpasta og cementbaserede materialer. Det gælder dels metoder til måling på vandmættede, eller delvist vandmættede prøver som

- isdannelsesmåling ved lavtemperaturkalorimetri
- isdannelsesmåling ved NMR (Nuclear Magnetic Resonance)
- lav vinkel røntgen diffraktion
- lavvinkel neutron spredning
- radioaktiv udstråling

Dels metoder, der involverer en fuldstændig udtørring af prøver som

- kviksølvporøsimetri
- vandsorption
- N₂-sorption
- scanning elektronmikroskopi
- Ved samkalibrering af forskellige metoder, herunder specielt kviksølvporøsimetri på LBM og lavtemperatur kalorimetri på CBL/LBM samt N₂-sorption på CBL vil der især blive anvendt velhærdede prøver fra et tidligere projekt i D. Baggers regi.

Med hensyn til måleudstyr vil der i projektet i høj grad blive anvendt isdannelsesmålinger ved lavtemperaturkalorimetri. Et udstyr til dette findes på LBM, og et vil blive anskaffet af CBL. Indkøring og kalibrering af dette vil indgå i projektet. Udstyret på CBL vil blive samkalibreret med udstyret på LBM ved hjælp af prøver, hvis porestruktur er "kendt". Denne fase tænkes at vare ca. 3/4 år under vejledning af begge parter, og den vil blive udført dels på virksomheden og dels på instituttet.

Fase 2, "Specielle undersøgelser"

De i fase 1 gennemarbejdede målemetoder skal anvendes i forbindelse med følgende specielle undersøgelser

- konditioneringsmetoder for de tilfælde, hvor vi er interesserede i den porestruktur, hærdnet cementpasta har i praksis.
- udtørringsmetoder.

I forbindelse med sådanne målinger er det væsentligt at kunne



styre fugtindholdet nøje. Der skal arbejdes med metoder dels til fuldstændig vandmætning af prøver, dels til tørring af prøver, så ens forhold opnås fra gang til gang.

Følgende tørringsmetoder vil blive behandlet:

D-tørring (tørring over CO_2 -is) og P-tørring (tørring over magnesiumperchlorat), methanolog acetonetørring, CO_2 -fri tørring over mættet LiCl -opløsning svarende til normal 105°C tørring i varmeskab.

Denne fase tænkes at vare ca. $3/4$ år under vejledning af begge parter, og den vil blive udført dels i virksomheden og dels på instituttet.

Fase 3, "Styring af porestrukturen"

I denne fase skal den målte og beskrevne porestruktur sammenholdes med materialets fysiske og mekaniske egenskaber, og der skal arbejdes med forsøg på styring af porestrukturen med henblik på opnåelse af specielle mekaniske egenskaber. Her kan tænkes på anvendelse af forskellige tilsætningsstoffer og styret hærkning.

Denne fase tænkes at vare ca. $1/2$ år under vejledning af begge parter, idet teoretiske modeller for materialeegenskaberne udviklet på instituttet søges sammenlignet med forsøgsresultater. Denne fase vil hovedsageligt blive udført i virksomheden.

Fase 4, "Rapportering"

Rapportering af forskningsprojektets resultater vil indeholde

- a. Metodebeskrivelser og afprøvninger af de anvendte metoder til måling af kapillar- og gelporer i hærnet cementpasta og cementbaserede materialer.
- b. Beskrivelser og resultater af de i fase 2 udførte specielle undersøgelser, og
- c. Resultat af sammenligninger mellem forsøgsresultater og teoretiske modeller for materialets egenskaber.

Denne fase tænkes at vare ca. $1/2$ år, hvor den endelige rapport form og indhold som ved de øvrige faser aftales mellem de to parter. Rapportfremstillingen vil foregå såvel på instituttet som i virksomheden. Resultaterne vil blive søgt publiceret i internationale fagtidsskrifter.

Vedrørende forskningsprojektets faseopdeling vil de enkelte faser planlægges således, at de stort set vil foregå sideløbende med forskydning af starttidspunkter. De angivne varigheder for de enkelte faser er således et udtryk for den enkelte fases arbejdsbelastning i tid.



11. ERHVERVSMÆSSIGE ASPEKTER

De materialegrupper Aalborg Portlands produkter anvendes til, og som Aalborg Portland koncernen interesserer sig for, er alle porøse (beton, mørtel, Densit°, teknisk keramik, kalk).

Det er i denne forbindelse ønskeligt at blive i stand til at måle og beskrive porestrukturen samt at sammenholde denne med materialets fysiske og mekaniske egenskaber. Målet med sådanne undersøgelser er, at det på længere sigt vil være muligt at designe materialer med specielle egenskaber ved at styre porestrukturen, således at cementbaserede materials egenskaber også kan forbedres i praksis.

12. ØVRIGE UDDANNELSESAKTIVITETER

Ud over de aktiviteter, der er nævnt i det foregående, deltages der også i kurser, kongresser m.v. i et omfang, der fremgår af side 9.

Der udarbejdes kvartalsrapporter, der i kort og præcis form gør rede for kvartalets resultater samt for de beslutninger, der i forbindelse hermed er truffet i samarbejde mellem kandidaten og ledergruppen. En tidsplan for de samlede aktiviteter er skitseret på side 10.

CBL

- 9 -

09.01.90 DB/VH

AALBORG PORTLAND

13. KURSER, KONFERENCER, STUDIEREJSER

Kurser:

Grundlæggende ledelse/GL (DIEU)

15.-19. marts 1990

Gl. Skovridergaard, Silkeborg

Kursusafgift (med overnatning) kr. 15.600

Udgifter til rejse - 500

I alt kr. 16.100

Statistik, videregående (DIEU)

13.-15. september 1989

Schæffergården, Gentofte

Kursusafgift (uden overnatning) kr. 6.100

Udgifter til rejse og ophold - 2.250

I alt kr. 8.350

Statistisk forsøgsplanlægning, grundlæggende (DIEU)
1991(Udskuft til 1991 p.g.a. tidsmæssig overlapning med
IUPAC Symposium i Spanien)

Schæffergården, Gentofte

Kursusafgift (uden overnatning) kr. 11.750

Udgifter til rejse og ophold - 2.250

I alt kr. 14.000

Produktansvar (IR)

26.-27. april 1990

Jylland

Kursusafgift kr. 4.000

Udgifter til rejse og ophold - 1.000

I alt kr. 5.000

Konferencer:

The microstructure and Chemistry of Cement and Concrete

4.-5. september 1989

University of Aberdeen, Scotland

(rejse, ophold, deltagerafgift) kr. 7.000

IUPAC - Symposium on Characterization of Porous
Solids (COPS II)

6.-9. maj 1990

Alicante, Spanien

(rejse, ophold, deltagerafgift) kr. 12.000

2nd RILEM International Symposium on Admixtures for
Concrete Improvement of Properties

14.-17. maj 1990

Barcelona, Spanien

(rejse, ophold, deltagerafgift) kr. 12.000

Samlede kursusudgifter for projektet kr. 74.450

15. REFERENCELISTE

Lauge Fuglsang Nielsen: Materialemekanik. LBM Tekn. Rapp. 169/86, 1986 (56 sider).

Lauge Fuglsang Nielsen: Materialemekanik 2, LBM Tekn. Rapp. 189/88, 1988 (182 sider).

Lauge Fuglsang Nielsen: Stiffness and Strength of Porous Materials. LBM Teknisk Rapp. 174/87, 1987 (13 sider).

Carsten Bredahl Nielsen: Termisk deformation og svind af saltholdige teglsten. LBM Tekn. Rapp. 182/88, 1988 (101 sider).

Torben C. Hansen og Søren Hedegaard: Proportionering af grovbeton og flyveaskebeton. LBM Tekn. rapp. 167/86, 1986 (23 sider).

Dirch H. Bager and Erik J. Sellevold: Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part I. Room Temperature Cured Pastes with Variable Moisture Contents. Cement and Concrete Research Vol. 16, pp. 709-720, 1986.

Dirch H. Bager and Erik J. Sellevold: Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part II - Drying and Resaturation on Room Temperature Cured Pastes. Cement and Concrete Research Vol. 16, 1986, pp. 835-844.

Dirch H. Bager and Erik J. Sellevold: Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part III - Slow Resaturation of Room Temperature Cured pastes. Cement and Concrete Research Vol. 17, 1987 pp. 1-11.

Dirch H. Bager: Ice Formation in Hardened Cement Paste. (Licentiatafhandling). LBM Tekn. Rapp. 144/84, 1984 (66 sider).

Jens Villadsen: Hærdetemperaturens indflydelse på hærdnet cementpastas porestruktur. Projektrapport. Eksamensprojekt, LBM, DTH, juli 1989.

Dirch B. Bager: Hardened Cement Paste and Concrete as a Living Material from the Point of View of Pore Structure. Proceedings of the International Colloquium "Materials Science and Restoration". Esslingen, West Germany, 6-8 Sept. 1983.

Jens Villadsen: Mikrokalorimeter: a) Udstøbningssteknik for prøver af cementpasta (13 sider), b) Kørsler med hærdnet cementpasta på LBM i årene 1975-88 (14 sider med tilhørende appendix), c) Sammenskrivning/oversættelse af tyske artikler i Cement & Concrete Research (31 sider), d) Sammenligning af tyske og danske undersøgelser (14 sider). Kursus 6941, 18-points B-projekt efterår 1988.

L.J. Parrott, W. Hansen, R.L. Berger: Effect of First Drying upon the Pore Structure of Hydrated Alite Paste. Cement and Concrete Research. Vol. 10, No. 5, pp. 647-655, 1980.



S. Sabri, J.M. Illston: Isothermal Drying Shrinkage and Wetting Swelling of Hardened Cement Paste. Fundamental Research of Creep and Shrinkage of Concrete. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague/Boston/London, 1982.

E.V. Sørensen: Water Vapor Permeability of Hardened Cement Paste. LBM. Teknisk Rapport 83/80.

R.R. Feldman, E.G. Swenson: Volume Change on First Drying of Hydrated Portland Cement with and without Admixtures. Cement and Concrete Research. Vol. 5, pp. 25-35, 1975.

R.A. Helmuth, D.H. Turk: The Reversible and Irreversible Drying Shrinkage of Hardened Portland Cement and Tricalcium Silicate Pastes. J. of P.C.A. Res. and Devel. Lab., Vol. 9, 8-21, 1967.

J.J. Kollek: The Determination of the Permeability of Concrete to Oxygen by the Cembureau Method - a Recommendation. Matériaux et Constructions, 22, pp. 225-230, 1989.

L.J. Parrott, J.F. Young: Shrinkage and Swelling of Two Hydrated Alite Pastes. Cement and Concrete Research.

B.K. Nyame, J.M. Illston: Relationships between Permeability and Pore Structure of Hardened Cement Paste. Mag. of Concr. Res. Vol. 33, No. 116, 1981.

D.C. Hughes: Pore Structure and Permeability of Hardened Cement Paste. Mag. of Concr. Res. Vol. 37, No. 133, 1985.

CBL

- 13 -

09.01.90

DB/VH

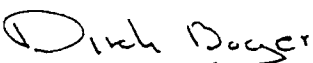
AALBORG PORTLAND

16. UNDERSKRIFTER

Den endelige uddannelsesplan er udarbejdet af - og underskrives af - foran anførte ledergruppe og kandidat.

Cement- og Betonlaboratoriet
For AALBORG PORTLAND

Den 90.01.23


.....
Dirch H. Bager

For Laboratoriet for Bygningsmaterialer, DTH

Den

.....
Kurt Kielsgaard Hansen

Kandidat

Den 23/1 - 1990


.....
Jens Villadsen

1. Formål og anvendelsesområde

Prøvningsforskriften beskriver proceduren for fremstilling af prøver af hærdnet cementpasta (HCP) til brug ved blandt andet isdannelsesmåling ved lavtemperatur mikrokolorimetri (se prøvningsforskrift nr. 1.11.1: "Hærdnet cementpasta. Isdannelse. SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokolorimeter").

2. Prøvningsmetode

2.1 Metodens princip

Fremgangsmåden til fremstilling af prøverne er fastlagt udfra ønsket om at opnå homogene prøver. Derfor gøres der en speciel indsats for at undgå luftlommer samt separation inden afbindingen.

2.2 Reagenser

- 2.2.1 Cement (+ evt. mineralske og kemiske tilsætningsstoffer)
- 2.2.2 Demineraliseret vand (Kemisk laboratorium)
- 2.2.3 Calciumhydroxyd (Ca(OH)_2 , Kemisk laboratorium)
- 2.2.4 Trykluft

2.3 Apparatur

- 2.3.1 DIN-mørtelblander (Betonlaboratoriet) med tilbehør
- 2.3.2 Stopur
- 2.3.3 Lille vibratorplade (Mineralogisk Laboratorium)
- 2.3.4 Teflonforme (indre diameter er ca. 14.5 mm) med propper
- 2.3.5 Kombineret afluftnings-/udstøbningsudstyr
- 2.3.6 Elektrisk roterer
- 2.3.7 Vakuumpumpe
- 2.3.8 Vægt med ubestemt 0.1 g
- 2.3.9 Konisk kolbe (vakuumfast) med slangestuds og topprop
- 2.3.10 Afformningsværktøj
- 2.3.11 Søjleboremaskinestand (CBL Værksted)
- 2.3.12 Ske
- 2.3.13 Diamantsav (Mineralogisk Laboratorium)

2.4. Fremgangsmåde

Blandingen startes altid først på eftermiddagen.

2.4.1 Blanding

2.4.1.1 Rene cementpastaer

- Blandevandet (demineraliseret vand) hældes i konisk kolbe og afluftes med vakuumpumpe.
- Teflonforme proppes i den ene ende.
- Cementen (normalt 500 g pr. støbning) vejes af i blandeskålen.
- Tarering.
- Blandevandet vejes af i blandeskålen.
- Let omrøring/blanding med ske.
- Blandeskålen placeres på DIN-blander.

- Blanding:

3 min. omrøring (lav hastighed)
4 min. pause
3 min. omrøring (høj hastighed)

- Vær sikker på, at omrørerskovlen kommer helt i bund i blandeskålen ved at løfte skålen engang imellem!

2.4.1.2 Indblanding af mineralske tilsætningsstoffer

Ved indblanding af mikrosilica, flyveaske og formalet højevnsslagge bør disse først blandes med blandevandet for at sikre en god dispergering.

- Det mineralske tilsætningsstof og blandevandet vejes af i blandeskålen.
- Blandeskålen placeres på DIN-blander

3 min. blanding (høj hastighed)

- Cementen vejes af i separat beholder
- Cementen tilsættes ad 5 gange, med 2 min. blanding (lav hastighed) efter hver tilsætning, afslutningsvis blandes 3 min. (høj hastighed).
- Vær sikker på, at omrørerskovlen kommer helt i bund i blandeskålen ved at løfte skålen engang imellem!

2.4.2 Afluftning/Udstøbning

2.4.2.1 Blandinger med cementpastakonsistens

- Blandingen hældes nu i afluftningsudstyret. Under påfyldningen holdes udstyrets plexiglas-cylinder nede med to fingre for at sikre lufttæthed langs o-ringen i bunden. Undlad herudover at berøre plexiglas-cylinder!
- Saml afluftningsudstyret. Vakuumpumpe tilkobles udstyret.
- Der suges på blandingen i ca. 5 min. under omrøring.
- Trykløftsflaske (med reduceret tryk lig med 2 bar) tilkobles udstyret.
- Pastaen udstøbes i teflonforme gennem ventil i bunden af udstyret efter følgende fremgangsmåde:

- Tilslut forsigtigt trykløften i ca. 1 sek.
- Teflonform placeres under udstyrets bundventil.
- Bundventilen åbnes forsigtigt.
- Der udstøbes i ca. 1/4 af formens volumen.
- Vibrering på lille vibratorplade (max. frekvens)
- Teflonformen fyldes ad 3-4 omgange, hver omgang følges af grundig vibrering.
- Der proppes i top med prop med hul i, herefter sættes lille teflonprop i hullet. Formen tørres af for overflødig pasta.

- Fyldte forme sættes straks på elektrisk roterer.
- Rengøring!

2.4.2.2 Blandinger med konsistens forskellig fra cementpastas

Dette gælder især blandinger, der indeholder mikrosilica.

- Pastaen udstøbes i teflonforme ved hjælp af en lille ske:

- Teflonformen fyldes ad 3-4 omgange, hver omgang følges af grundig vibrering på vibratorplade (max. frekvens)
- Der proppes i top med prop med hul i, herefter sættes lille teflonprop i hullet. Formen tørres af for overflødig pasta.

- Fyldte forme sættes straks på elektrisk roterer.
- Rengøring!

2.4.3 Afformning

- Afformning med afformningsværktøj finder sted ved søjleboremaskinen i værkstedet næste dags morgen.
- De afformede emner placeres straks i mættet kalkvand.
- Rengøring af teflonforme og propper!

2.4.4 Kontrol af støbning

Kontrollen foretages 2 døgn efter støbningen.

- Prøverne saves på vandkølet diamantsav. Til lavtemperatur mikrokolorimetri anvendes prøver på 65 mm. Prøverne holdes konstant vandmættede!
- Prøvernes overflade pudses med smergellærred.
- Prøverne mærkes med blyant med støbningsnr. og prøvenr. (Eksempelvis # 1.6 for prøve nr. 6 i støbning nr. 1)
- Prøverne vejes under vand (M_{SUB}) og i luft i mættet overfladetør tilstand (M_{SSD}).
- Den mættede overfladetørre densitet findes som ($\rho_{VAND} = 1 \text{ g/cm}^3$):

$$\rho_{SSD} = M_{SSD} / (M_{SSD} - M_{SUB}) \quad (g_{SSD}/cm^3)$$

- Støbningen regnes for homogen, når standardafvigelsen på ρ_{SSD} er mindre end $0.01 \text{ g}_{SSD}/cm^3$, og når de støbte prøver ved visuel bedømmelse ser homogene ud.

1. Formål og anvendelsesområde

SETARAM BT2.15D mikrokolorimeteret anvendes til måling af isdannelsen. Analyseresultaterne benyttes til en karakterisering af hærdnet cementpastas porestruktur.

2. Prøvningsmetode

2.1 Metodens princip

Ved scanningkørsel måles varmemstrømmen hidhørende fra henholdsvis afkøling (20 °C til -60 °C med 0.06 °C/min.) og opvarmning (-60 °C til 20 °C med 0.07 °C/min.) af hærdnet cementpasta. Ved hjælp af de samhørende værdier af tid, temperatur og varmemstrøm kan de dannede ismængder i hærdnet cementpasta beregnes.

2.2 Materialer

- 2.2.1 Flydende nitrogen (Hede Nielsen A/S)
- 2.2.2 Nitrogengas (Hede Nielsen A/S)
- 2.2.3 Sølviodid, AgI (Merck 12335)
- 2.2.4 Papirserviet
- 2.2.5 Rispapir (Struers)

2.3 Apparatur

- 2.3.1 BT2.15D instrumenterne (se APPENDIX)
- 2.3.2 SETARAM Standard Vessels (prøveholdere)
- 2.3.3 Vægt med ubestemthed = 10^{-4} g (Mettler AT100)
- 2.3.4 Klud (Kemisk Laboratorium)
- 2.3.5 Stor pincet (Struers)
- 2.3.6 Låserings-tang (CBL værksted)
- 2.3.7 Lille spatel (Struers)
- 2.3.8 Specialholder (fab. CBL værksted)
- 2.3.9 Program KONSORT (Turbo Pascal)
- 2.3.10 Program IS1991 (Lotus 1-2-3)

2.4 Fremgangsmåde

2.4.1 Kalibrering

Kalibrering foretages i henhold til beskrivelsen i prøvningsforskrift nr. 1.11.2: "Kalibrering af SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokolorimeter".

2.4.2 Klargøring af prøve

Målevessel (mærket |) rengøres i 99,9 % alkohol. Tørres derefter grundigt med papirserviet.
Vej vessel+låg+låsering (W_1).

Prøvelegemet (hærdnet cementpasta) bringes i SSD-tilstand (mættet, overfladetør) ved hjælp af hårdt opvredet klud.
Prøvelegemet anbringes i vessel ved hjælp af stor pincet.
Vej prøvelegeme+vessel+låg+låsering (W_2).

Få mg sølviodid (AgI) drysses ovenpå prøvelegemet ved hjælp af lille spatel.

Vej prøvelegeme med AgI + vessel+låg+låsering (W_3).

Sæt låg og låsering på vessel ved hjælp af henholdsvis specialholder og låserings-tang.

Tør vessel af med rispapir.

Vægt af prøvelegeme (SSD-vægt) = $W_2 - W_1$

Vægt af AgI = $W_3 - W_2$.

I referencecellen nedsænkes referencevessel (jf. APPENDIX afsnit 2.4.2) indeholdende ca. 11 g tørt, calcineret alumina.

I målecellen nedsænkes målevessel (jf. APPENDIX afsnit 2.4.2) indeholdende ovennævnte prøvelegeme.

2.4.3 Klargøring af instrumenter

Hvis instrumenterne er slukkede, tændes der i følgende rækkefølge: G11, printer, plotter, PC. Tilslut flydende nitrogen (jf. APPENDIX afsnit 2.4.3).

På PC kaldes styre/beregningsprogrammet med
C:\> SETARAM BT215D "ENTER"

Tryk "F1" for at komme til GENERAL MENU.

Tryk "5" og "ENTER" efterfulgt af "1" og "ENTER" for at komme til DIRECT PROGRAMMING, hvorfra instrumentet direkte kan styres, uafhængigt af programmerede sekvenser i DATA COLLECTION (beskrevet i afsnit 2.4.4)

Tryk på "F8" for at modificere PROGRAMMED VALUES.
Lav følgende modifikationer:

set temperature	= "sample temperature"
initial temperature	= "sample temperature"
final temperature	= den temperatur, som forsøget skal starte ved (= "initial temperature" - 3 °C)
scanning rate	= 0.1 °C/min.
valves : CCCC CCCC	(Denne indstilling skal anvendes ved apparaturets nuværende opsætning).

Tryk på "F8" for at afslutte modifikationen.

Tryk på "F1" for at starte.

Når set temperature = final temperature går STATUS i PAUSE-mode.

2.4.4 Start af analyse (ved afkøling)

Afvent at sample temperature = final temperature.
Herefter afbrydes DIRECT PROGRAMMING ved tryk på "F10".

Tryk på "0" og "ENTER" for at komme til GENERAL MENU.

Tryk på "1" og "ENTER" for at komme til UTILITIES MENU.

Tryk på "4" og "ENTER" for at sætte følsomheden S lig med 1 μ V/mW.
Herefter tastes "F1" og "0" for at returnere til GENERAL MENU.

Tryk på "2" og "ENTER" for at komme til DATA COLLECTION, der består af 6 "pages" (skærmsider):

PAGE 1/6 CHOICE OF PROCEDURE

Her vælges/skabes gamle/nye testprocedurer.

PAGE 2/6 SEQUENCES (Temp., Scanning Rate, valves..)

Her vælges parametrene til temperaturscanningforsøg

PAGE 3/6 PARAMETERS OF EXPERIMENT

Her vælges parametrene til printudskrivning af målinger og prøvekarakteristika.

PAGE 4/6 CONTROL PARAMETERS

Her vælges sikkerhedstemperaturerne for prøve og instrument.

PAGE 5/6 PROCEDURE STORAGE

Her vælges lagringsadressen for testproceduren.

PAGE 6/6 DATA FILE(S) SELECTION

Her vælges lagringsadressen for testdata.

Der bladres imellem "PAGES" ved tryk på henholdsvis "F9" (næste side) og "F5" (forrige side).

PAGE 1/6:

Vælg eksisterende testprocedure (navn: COOL) med

Tryk "1" og "F9"

PAGE 2/6:

1	t	0	0.06	cccc cccc
1	-80	0	0.07	cccc cccc
0	-80	0	0	cccc cccc

1

0

1

t = den temperatur, hvor forsøget skal startes fra
(= "sample temperature" - 0.1° C).

"Sample temperature" aflæses på G11-display ved tryk på | T |.

t bør vælges større end 15 °C af hensyn til opnåelse af ligevægt før den første faseomdannelse.

Tryk "F9"

PAGE 3/6:

CHART SPEED = 0 (0.5 mm/min.)

	T	HEAT FLOW
ORIGIN	70 %	20* %
SENSITIVITY	100° C	500* µV
RANGE		3

* større tal vælges når større signal forventes, som f.eks. ved udtørrede/genmættede prøvelegemer, og ved højere vand-cement-tal.

MASS OF SAMPLE Indtast prøvevægt (i mg) bestemt under 2.4.2
NAME OF SAMPLE FX , hvor X er kørselsnummeret
ATMOSFERE N2flow

Tryk "F9"

PAGE 4/6:

COVER 50
PROPORTIONAL 20
INTEGRAL 40

Tryk "F9"

PAGE 5/6:

Tast 1 "ENTER"
Tast 2 "ENTER"
Tast "F1"
Indtast COOL "ENTER"

Tryk "F9"

PAGE 6/6:

Indtast nummer (xx) på den første linie i filoversigten,
der er fri "ENTER".
Tænd printer
Tryk "F1"

Herefter vil printeren udskrive forsøgsbetingelserne, og der vil fremkomme plot af temperatur og varmestromssignal på PC-skærm.

Skalaopsætning:

Tryk "F3"

mini	0	μV
maxi	1000*	μV
div.	50	μV

Tryk "F3" igen, når skalering er afsluttet

Plot:

Tryk "F2"

Kørslen startes med:

Tryk "F1"
Tryk "F3" for at se det forprogrammerede temperaturforløb.

* se fodnote på forgående side

Hærdnet cementpasta. Isdannelse. SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokolorimeter.

2.4.5 Afslutning af analyse (ved afkøling)

Når $t < -61^{\circ}\text{C}$ afbrydes strømmen til varmelegemerne i pressurizer. Den manuelle sikkerhedsventil åbnes. Dataopsamling stoppes ved tryk på "F10".

Herefter fremkommer nederst på skærmen teksten:

NOW DATA ANALYSIS. Efter kort tid fremkommer der i "1"-feltet et CONT. Herefter trykkes "F1", og man er hermed tilbage i GENERAL MENU.

Foretag kopiering af datafilerne F1_xx. (temperatur) og F3_xx. (varmestrøm) til formateret 360 Kb diskette med proceduren:

```
Tryk "0" og "ENTER"      → C:\_
Tast cd BT215D "ENTER"   → C:\BT215D\ _
Isæt diskette i a-drev
Tast copy ??_xx. A: "ENTER" → kopiering til diskette
Tast cd.. "ENTER"        → C:\_
Tast setaram bt215d "ENTER" → retur til styreprogram
```

2.4.6 Start af analyse (ved opvarmning)

PAGE 1/6:

Vælg eksisterende testprocedure (navn: HEAT) med

Tryk "1" og "F9"

PAGE 2/6:

1	t	0	0.07	CCCC CCCC
1	20	0	0.07	CCCC CCCC
0	20	0	0	CCCC CCCC

1
0
1

t = den temperatur, som opvarmningen skal starte ved
(= "sample temperature" + 0.5°C).

"Sample temperature" aflæses på G11-display ved tryk på |T|

PAGE 3/6:

	T	HEAT FLOW
ORIGIN	50 %	80* %
SENSITIVITY	200° C	1000* μV
RANGE		3

PAGE 5/6:

Tryk "1" og "ENTER"
Tryk "3" og "ENTER"
Tryk "F1"
Indtast HEAT "ENTER"

Skalaopsætning:

Tryk "F3"

mini	-1000*	μV
maxi	50	μV
div.	50	μV

Herefter som ved afsnit 2.4.4.

2.4.7 Afslutning af analyse (ved opvarmning)

Hvis dataopsamling ikke er stoppet automatisk gøres dette som beskrevet i afsnit 2.4.5. Datafiler kopieres herefter til diskette jf. afsnit 2.4.5.

Målevessel optages jf. APPENDIX afsnit 2.4.2 og prøven placeres i mættet kalkvand og viderebehandles jf. prøvningsforskrift nr. 1.10.3: "Cementbaserede materialer. CO₂-fri tørring". Målevessel rengøres jf. afsnit 2.4.2.

3. Resultater

Datafilerne for temperatur (F1_xx.) og varmestrom (F3_xx.) konverteres og sorteres til en fil med samhørende værdier af tid, temperatur og varmestrom. Udfra disse fremkomne talsæt foretages ismængdeberegningen. Konverteringen og sorteringen foregår ved hjælp af et Turbo-Pascal program (KONSORT).

Ismængdeberegningen foretages ved hjælp af et makroprogram i LOTUS 1-2-3 (IS1991).

3.1 Anvendelse af KONSORT på kørsel nr. xx

KONSORT er tilgængeligt på både ND-PC i EDB-rummet og Philips-PC i Mineralogisk Laboratorium.

Tænd PC, Tast: KONSORT "ENTER", isæt diskette med datafiler i drev.

Parametre (standardværdier, når H.FLOW-signal er i μV ,
 $s_M = 1.00 \mu V/mW$ og når varmestromssignal er
 formindsket 10 gange)

Sampl. rate [sek]	jf. udskrift fra kørsel
Delta Heat Flow 1	10 μV
Delta Heat Flow 2	17 μV
Høj aktivitetsgrænse	450 μV
Dec. temp.	2
Dec. HeatFlow	1
Tidskriterie [sek]	1200
Temp.afv.ved heltals [$^{\circ}C$]	0.02
Temp.afv. fra tidligere temp. [$^{\circ}C$]	0.10
Afkøling=1 Opvarmning=0	enten 1 eller 0

Konvertering vælges herefter. (Konverteringen/sorteringen tager normalt nogle minutter).

Efter brug af KONSORT ligger den behandlede fil nu på

C:\JV\MIKRO\FX_xx.KON

Hærdnet cementpasta. Isdannelse. SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokolorimeter.

3.2 Dataudskrift og grafudtegning

Dataudskrift og grafudtegning foregår på regneark LOTUS 1-2-3 ved hjælp af makroer (programmerede tastsekvenser).

I LOTUS 1-2-3 tastes:

MENU FILE RETRIEVE C:\JV\MIKRO\MAKROER "ENTER"

Når |READY|-indikator lyser i øverste højre hjørne kan databehandlingen startes med

|ALT| og |C|, når afkøling (COOL)

|ALT| og |H|, når opvarmning (HEAT)

Indtast: Kørselsnr. xx "ENTER"

Prøvens navn "ENTER"

Prøvnens masse "ENTER"

Når makroen er færdig (|CMD|-indikator i bunden af skærmen forsvinder) foretages følgende:

MENU FILE XTRACT VALUES Xtract Range: søjle A til og med søjle J
C:\JV\MIKRO\Fyyn.WK3 (yy er nummeret på kørslen i logbogen, n indikerer at der er tale om afkøling. Ved opvarmning anvendes o istedet for n).

Regnearket slettes nu helt med:

MENU WORKSHEET ERASE YES YES

Fyyn.WK3 (afkøling) eller Fyyo.WK3 (opvarmning) fremkaldes nu med:

MENU FILE RETRIEVE C:\JV\MIKRO\Fyyn.WK3 (hvis afkøling)

Herefter laves i MENU GRAPH

($T - C_{p_{nom}}$)-graf: Søjle B (T) mod søjle J ($C_{p_{nom}}$)
dataudskrift : Søjle A til og med søjle H

Filten gemmes nu med:

MENU FILE SAVE C:\JV\MIKRO\Fyyn.WK3 (hvis afkøling)

Grafudtegning på HP-ColorPro-plotter af LOTUS 1-2-3 grafer:

MENU Print Printer Options Advance Device Name 2
Device I 2 8 I R Y D F 3 gange Quit Image Current
Sæt papir i plotter Go

3.3 Ismængdeberegning for kørsel nr. xx

Udfra dataudskriften og grafudtegningen kan de dannede ismængder for kørsel nr. xx beregnes ved hjælp af regnearkprogrammet IS1991.

For at kunne anvende IS1991 skal der først udfyldes to inddataskemaer for hver kørsel (et for afkøling(COOL) og et for opvarmning (HEAT)). Inddataskemaerne er vist som figur 1a og 1b.

I det følgende beskrives, hvorledes inddataskemaerne udfyldes.

3.3.1 Inddataskema for COOL

<u>SYMBOL</u>	<u>ENHED</u>	<u>PLACERING</u>	<u>BEMÆRKNINGER</u>
T	°C	a40..a49	Fra dataudskrift (søjle 2) *)
C _{P nom}	J/K/g	b40..b49	Fra dataudskrift (søjle 8)*(-1) *)
T _X	°C	b51	Se figur 2, skøn
q(T _X)	J/g !	b52	Fra dataudskrift (søjle 6)
T _A	°C	b54	Se figur 2, skøn
q(T _A)	J/g !	b55	Fra dataudskrift (søjle 6)
T(I)	°C	b59	Temperaturtyngdepunkt (skøn) i område I + 1 °C
W _{es}	g/g _{tor}	b68	Totalt fordampelige vand
T _D	°C	b77	Se figur 2, skøn
T _C	°C	b78	" " " "
T _B	°C	b79	" " " "
C _P (T _D)	J/K/g	b84	Fra dataudskrift (søjle 8)*(-1)
q(T _B)	J/g !	b92	Fra dataudskrift (søjle 6)
q(T _C)	J/g !	b93	" " " "
q(T _D)	J/g !	b94	" " " "
T(II)	°C	b99	Temperaturtyngdepunkt (skøn) i område II + 1 °C
T(III)	°C	b114	Temperaturtyngdepunkt (skøn) i område III + 1 °C
T(IV)	°C	b129	Temperaturtyngdepunkt (skøn) i område IV + 1 °C
q(0 °C)	J/g !	b165	Fra dataudskrift (søjle 6)

3.3.2 Inddataskema for HEAT

<u>SYMBOL</u>	<u>ENHED</u>	<u>PLACERING</u>	<u>BEMÆRKNINGER</u>
T	°C	a240..a249	Fra dataudskrift (søjle 2) *)
C _{P nom}	J/K/g	b240..b249	Fra dataudskrift (søjle 8)*(-1) *)
T _X	°C	b251	Se figur 3, skøn
q(T _X)	J/g !	b252	Fra dataudskrift (søjle 6)
T _A	°C	b254	Se figur 3, skøn
q(T _A)	J/g !	b255	Fra dataudskrift (søjle 6)
T(I)	°C	b259	Temperaturtyngdepunkt (skøn) i område I - 1 °C
W _{es}	g/g _{tor}	b268	Totalt fordampelige vand
T _D	°C	b277	Se figur 3, skøn
T _C	°C	b278	" " " "
T _B	°C	b279	" " " "
C _P (T _D)	J/K/g	b284	Fra dataudskrift (søjle 8)*(-1)
q(T _B)	J/g !	b292	Fra dataudskrift (søjle 6)
q(T _C)	J/g !	b293	" " " "
q(T _D)	J/g !	b294	" " " "
T(II)	°C	b299	Temperaturtyngdepunkt (skøn) i område II - 1 °C
T(III)	°C	b314	Temperaturtyngdepunkt (skøn) i område III - 1 °C
T(IV)	°C	b329	Temperaturtyngdepunkt (skøn) i område IV - 1 °C
T _A	°C	b363	Se figur 3, skøn
q(T _A)	J/g !	b364	Fra dataudskrift (søjle 6)

*) Lineær regression på kurvestykket fra og med T_A °C og opad.

3.3.3 Anvendelse af ismængdeberegningsprogrammet IS1991

Indtastningen af inddata foregår løbende i programafviklingen. Programmet stopper op og inddata kan testes ind; enten i netop een celle eller i indtil 20 celler ad gangen (jf. inddataskema):

- 1 celle: Efter at tallet er indtastet trykkes der blot "ENTER", og programmet fortsætter.
- Indtil 20 celler:
Tallene testes ind en ad gangen og sættes ind med piletasterne. Når alle tal er inde testes "ENTER".

Programmet IS1991 hentes frem inde i LOTUS 1-2-3 med:

```
MENU FILE RETRIEVE C:\JV\MIKRO\IS1991.WK3
```

Når |READY|-indikator lyser på skærmen kan programmet anvendes:

Tast |ALT| og |i| (samtidigt). På skærmen ses en oversigt over samtlige makroer i IS1991.

Tast |ALT| og |c| (samtidigt) for beregning udfra COOL inddataskema
Tast |ALT| og |h| (samtidigt) for beregning udfra HEAT inddataskema

Tast |ALT| og |p| (samtidigt) for samlet præsentation af resultaterne. Denne præsentation printes ud med:

```
MENU PRINT PRINTER RANGE Range udpeges GO
```

Når ismængdeberegningerne er overstået gemmes disse med:

```
MENU FILE XTRACT VALUES Xtract Range: Søjle A til og med søjle  
H C:\JV\MIKRO\Fyyism.WK3, hvor yy er kørselens logbogsnr.
```

Ved endt brug af IS1991 udføres:

```
MENU WORKSHEET ERASE YES YES og LOTUS 1-2-3 forlades
```

3.4 Angivelse af resultat

Resultatet af en ismængdeberegning fremgår af den samlede præsentation nævnt i afsnit 3.3.3, der angiver den akkumulerede isdannelse som funktion af temperaturen.

3.5 Præcision og nøjagtighed

Der foregår p.t. en estimering af nøjagtigheden ved ismængdeberegningen.

OPSTILLING AF INDDATA TIL ANALYSEN. _____ I LOGBOG Dato: / -

ISMÆNGDEBEREGNING V.H.A. COOL INCREMENT OG COOL TOTAL METODERNE.

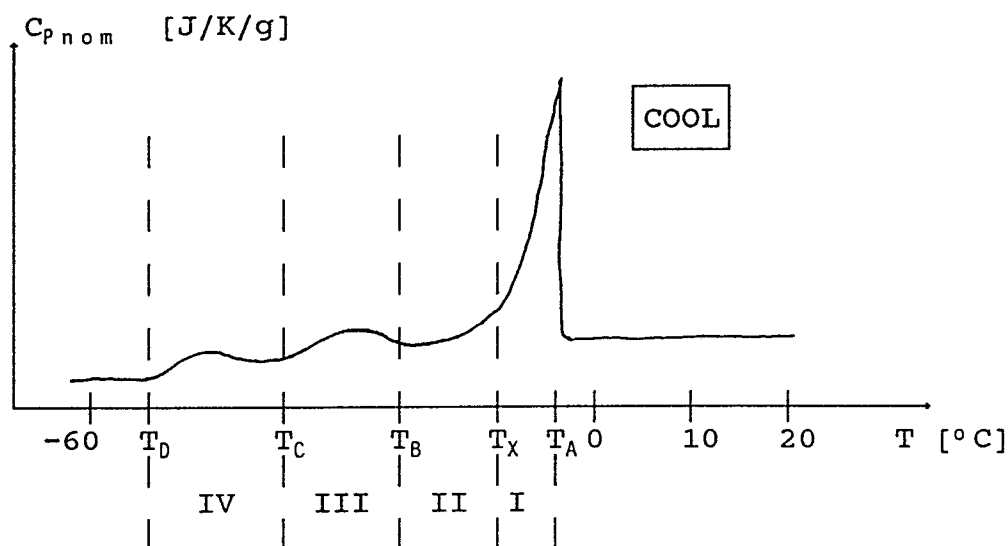
REKKE	SØJLE A	SØJLE B	REKKE	SØJLE A	SØJLE B	REKKE	SØJLE A	SØJLE B
32			81			125		
...			82			126		
...			83			127		
40	↓		84	→	↙	128	→	↙
41			85			129		
42			86			130		
43			87			131		
44			88			132		
45			89			133		
46			90			134		
47			91			135		
48			92	→	↓	136		
49		↙	93	→		137		
50			94	→	↙	138		
51	→	↓	95			139		
52	→	↙	96			140		
53			97			141		
54	→		98			142		
55	→	↙	99	→	↙	143		
56			100			144		
57			101			145		
58			102			146		
59	→	↙	103			147		
60			104			148		
61			105			149		
62			106			150		
63			107			151		
64			108			152		
65			109			153		
66			110			154		
67			111			155		
68	→	↙	112			156		
69			113			157		
70			114	→	↙	158		
71			115			159		
72			116			160		
73			117			161		
74			118			162		
75			119			163		
76	→	↓	120			164	→	↙
77	→	↙	121			165		
78	→		122			...		
79	→	↙	123			...		
80			124			200		

Figur 1a: Inddataskema til ismængdeberegningsprogrammet IS1991

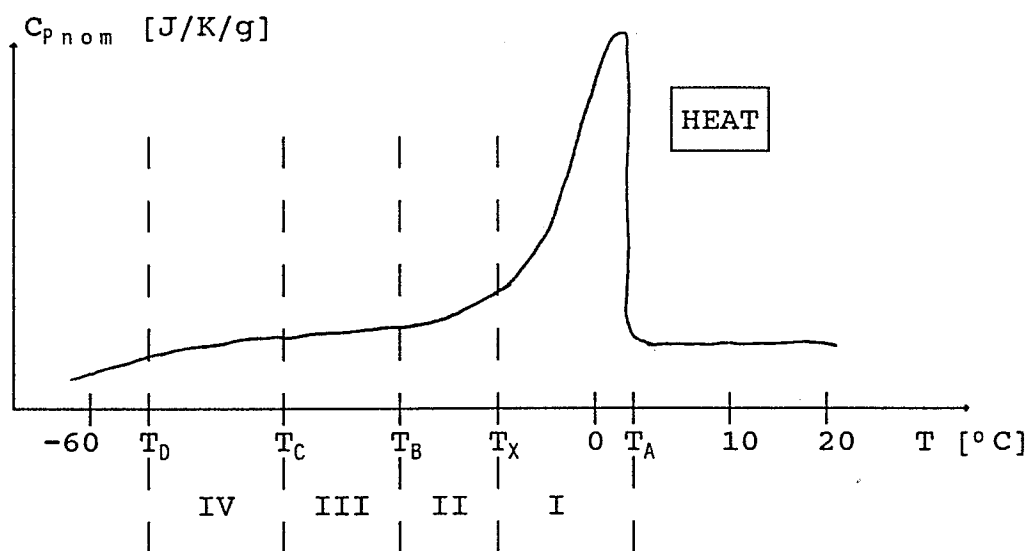
OPSTILLING AF INDDATA TIL ANALYSEN. _____ I LOGBOG Dato: / -
ISMÆNGDEBEREGNING V.H.A. HEAT INCREMENT OG HEAT TOTAL METODERNE.

RÆKKE	SØJLE A	SØJLE B	RÆKKE	SØJLE A	SØJLE B	RÆKKE	SØJLE A	SØJLE B
232			281			324		
:			282			325		
240	↓		283			326		
241			284	→	↙	327		
242			285			328		
243			286			329	→	↙
244			287			330		
245			288			331		
246			289			332		
247			290			333		
248			291			334		
249		↙	292	→	↓	335		
250			293	→		336		
251	→	↓	294	→	↙	337		
252	→	↙	295			338		
253			296			339		
254	→		297			340		
255	→	↙	298			341		
256			299	→	↙	342		
257			300			343		
258			301			344		
259	→	↙	302			345		
260			303			346		
261			304			347		
262			305			348		
263			306			349		
264			307			350		
265			308			351		
266			309			352		
267			310			353		
268	→	↙	311			354		
269			312			355		
270			313			356		
271			314	→	↙	357		
272			315			358		
273			316			359		
274			317			360		
275			318			361		
276			319			362		
277	→	↓	320			363	→	↓
278	→		321			364	→	↙
279	→	↙	322			:		
280			323			398		

Figur 1b: Inddataskema til ismængdeberegningsprogrammet IS1991



Figur 2: Symboler og betegnelser anvendt ved opstilling af inddata udfra afkølingskurven



Figur 3: Symboler og betegnelser anvendt ved opstilling af inddata udfra opvarmningskurven.

1. Formål og anvendelsesområde

Prøvningsforskriften beskriver fremgangsmåden ved isotherm og dynamisk kalibrering af SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokolorimeter. Kalibrering bør altid foretages, når kalorimeteret er blevet flyttet.

2. Prøvningsmetode

2.1 Metodens princip

Mikrokolorimeterets centrale del er termobatterierne der omslutter hver celle. Termobatteriet afgiver et spændingssignal som afhænger af den varmemstrøm, der afgives fra/til cellen. Dette spændingssignal afhænger imidlertid også af temperaturen, og det er denne afhængighed der klarlægges ved kalibreringen.

Ved kalibreringen (isotherm eller dynamisk) afsættes der i målecellen en kendt energimængde (Q), svarende til en konstant effekt (P) i et kendt tidsrum (Δt). Dette bevirker et spændingssignal (E) fra cellens termobatteri som funktion af tiden, se figur 1.

Arealet (A) begrænses af kurven og basissignalet ($\approx 0 \mu V$), og svarer til den tilførte energimængde Q. Således er

$$S = \frac{\int_{t_1}^{t_2} E dt}{P \Delta t} \quad (\mu V/mW)$$

hvor S er spændingssignalet pr. varmemstrømsenhed også kaldet termobatterifølsomheden.

2.2 Apparatur

1. SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokolorimeter (se APPENDIX)
2. SETARAM Standard kalibrerings prøveholdere (vessels).

2.3 Fremgangsmåde

1. Tilslut flydende nitrogen (jf. APPENDIX, afsnit 2.4.3).
2. Kalibreringsvessels nedsænkes i måle- og referencecellen (jf. APPENDIX, afsnit 2.4.2).
3. Hvis instrumenterne er afbrudte, tændes de i følgende rækkefølge: G11, printer, plotter, PC.
4. På PC udføres følgende:

Skriv: C:\ SETARAM BT215D "ENTER"

Tryk "ENTER" og "F1" (GENERAL MENU)

Tryk 1 og "ENTER" (UTILITIES)

Tryk 4 og "ENTER"

Sæt $a_0 = 1.0$ og øvrige a' 'er = 0 (hermed er $1\mu V = 1\text{ mW}$)

Tryk "ENTER" (GENERAL MENU)

Tryk 5 og "ENTER", herefter 1 og "ENTER" (DIRECT PROGRAMMING)

Tryk "F8"

Lav følgende modifikationer:

set temperature	= sample temperature
initial temperature	= sample temperature
final temperature	= den temperatur, som kalibreringen skal foregå ved (isoterm) eller skal starte fra (dynamisk)
scanning rate	= $1\text{ }^{\circ}\text{C/min.}$
valves: cccc cccc	

Tryk "F8"

Tryk "F1" (start)

Når set temperature = final temperature går STATUS i PAUSE-mode

5. Afvent at sample temperature = final temperature og at μV -signalet er konstant ($\pm 1\text{ }\mu V$)
6. Påsæt ledning mellem kalibreringsvessel (i målecellen) og EJ2 kalibreringsenhed (probe)
7. EJ2 kalibreringsenhed tændes (ON)
8. Følgende indstilles på EJ2:

Power = 100 mW

Ved isoterm kalibrering:

Vælg Man. mode

Tiden sættes til $30 \times 100 = 3000\text{ sek.} = 50\text{ min.}$

Ved dynamisk kalibrering:

Vælg Auto mode

På EJ2-printkort (er placeret bagpå EJ2) vælges:

H = 10 min

TT = $(8+4) \times 10 = 120\text{ min}$

TE.J = $(4+2) \times 10 = 60\text{ min}$

Hermed får man en sekvens som anført i figur 2.

9. På PC udføres følgende:

Tryk "F10", 0 og "ENTER" (GENERAL MENU)

Tryk 2 og "ENTER" (DATA COLLECTION)

Tryk 0 og "F9"

Herefter fremkommer PAGE 2/6 menubilledet, der - alt efter kalibreringstype - udfyldes som vist nedenfor:

PAGE 2/6:

KALIBRERINGSTYPER

Isoterm ved t °C :

1	t	3000	0
1	t	3600	0
0	t	0	0

1
0
1

Dynamisk mellem t_1 og t_2 °C
med gradienten g °C/min. :

1	t_1	900	g
1	t_2	900	0
0	t_2	0	0

1
0
1

Tryk "F9"

Herefter fremkommer PAGE 3/6 menubilledet

PAGE 3/6:

CHART SPEED = 2 mm/min.

	T	HEAT FLOW
ORIGIN	50	20
SENSITIVITY	200	1000
RANGE		3

MASS OF SAMPLE = 0

NAME OF SAMPLE Indtast et kortnavn, der entydigt beskriver den aktuelle kalibrering.

ATMOSFERE N2flow

Tryk "F9"

Herefter fremkommer PAGE 4/6 menubilledet

PAGE 4/6:

COVER	50
PROPORTIONAL	20
INTEGRAL	40

Tryk "F9"

Herefter fremkommer PAGE 5/6 menubilledet

PAGE 5/6:

Tryk 1 og "ENTER"

Indtast tal, der i værdi svarer til nummeret på den første linie der er fri i filoversigten over testprocedurer

Tryk "ENTER" og "F1"

Indtast navn på testprocedure og "ENTER"

Tryk "F9"

Herefter fremkommer PAGE 6/6 menubilledet

PAGE 6/6:

Indtast nummer på den første linie i filooversigten, der er fri. Tryk "ENTER"
Tænd printer
Tryk "F1"

Printeren udskriver nu forsøgsbetingelser. Temperatur og varmestromssignal fremkommer på PC-monitor.

10. For at opsætte skalaforhold foretages følgende på PC

Tryk "F3"
min. -100 mW
max. 500 mW
div. 100 mW
Tryk "F3" igen, når skalering er afsluttet

11. Resultatet plottes ved

Tryk "F2"

12. Kalibreringen påbegyndes når μV -signalet er konstant ($\pm 1 \mu\text{V}$) ved tryk på "F1".

13. Efter 100 sek. trykkes på START-knappen på EJ2 kalibreringsenheden.

3. Resultater

Resultaterne fra en kalibreringskørsel består af samhørende værdier af tid og spændingssignal fra termobatterierne. Udfra disse data kan termobatteriets følsomhed beregnes som beskrevet i afsnit 2.1. Ved hjælp af SETARAM BT215D softwareprogrammet kan arealet under kurven (se figur 1) beregnes, og da den tilførte energi (P) og tidsintervallet (Δt) begge er kendte størrelser ved hvert forsøg, kan følsomheden beregnes.

3.1 Beregning

På PC foretages følgende

1. I GENERAL MENU: Tryk 3 "ENTER" (DATA ANALYSIS)
2. Tryk 1 og "ENTER"
3. Tryk filnr. for den fil, hvori data for den aktuelle beregning ligger, tryk "ENTER"
4. Tryk "F9"
5. Tryk 3 og "ENTER" (plotting of curves)
6. Tryk "F3". Indsæt passende grænser for tid og varmestromssignalerne. Tryk "F9".
7. Tryk 1 for plotting on screen
Tryk 1 for plotting with axes
8. Tryk "F1". Dette medfører plot på monitor
9. Tryk "F3" (integration)
10. Tryk "F3" (valg af base-line type)
11. Tryk "F3" (linear base-line)
12. Tryk "F1" (retur til forrige menu)
13. Tryk "F5" (valg af grænser ved integrationen)
14. Vælg t_1 (jf. figur 1) ved hjælp af piletasterne $\leftarrow$ og $\rightarrow$.

- Tryk "F5" (valg af nedre grænse)
15. Vælg t_2 (jf. figur 1) ved hjælp af piletasterne ← og →.
Tryk "F9" (valg af øvre grænse). Tænd for printer.
 16. Tryk "F1". Check parametrene en ekstra gang.
 17. Tryk "F1" (integrationen udføres). Printerens udskriver hele enthalpiberegningen (areal under kurven = "Enthalpy")
 18. Tryk "F10"
 19. Isæt papir i plotter.
 20. Tryk "F8" (plot)
 21. Følsomheden, s_M , beregnes udfra

$$s_M = \frac{\text{Samlet energimængde (jf. figur 1)}}{P \cdot \Delta t} = \frac{Q}{P \cdot \Delta t}$$

Aktuelt er

$$P = 100 \text{ mW}, \quad \Delta t = 3000 \text{ sek} \quad \text{og} \quad Q = 10 \cdot \text{Enthalpy},$$

da apparaturet i sin nuværende konstruktion er modificeret således at varmestrømssignalet er formindsket 10 gange.

Herefter får man

$$s_M = s_M [\mu\text{V/mW}] = \frac{\text{Enthalpy [mJ]}}{30000}$$

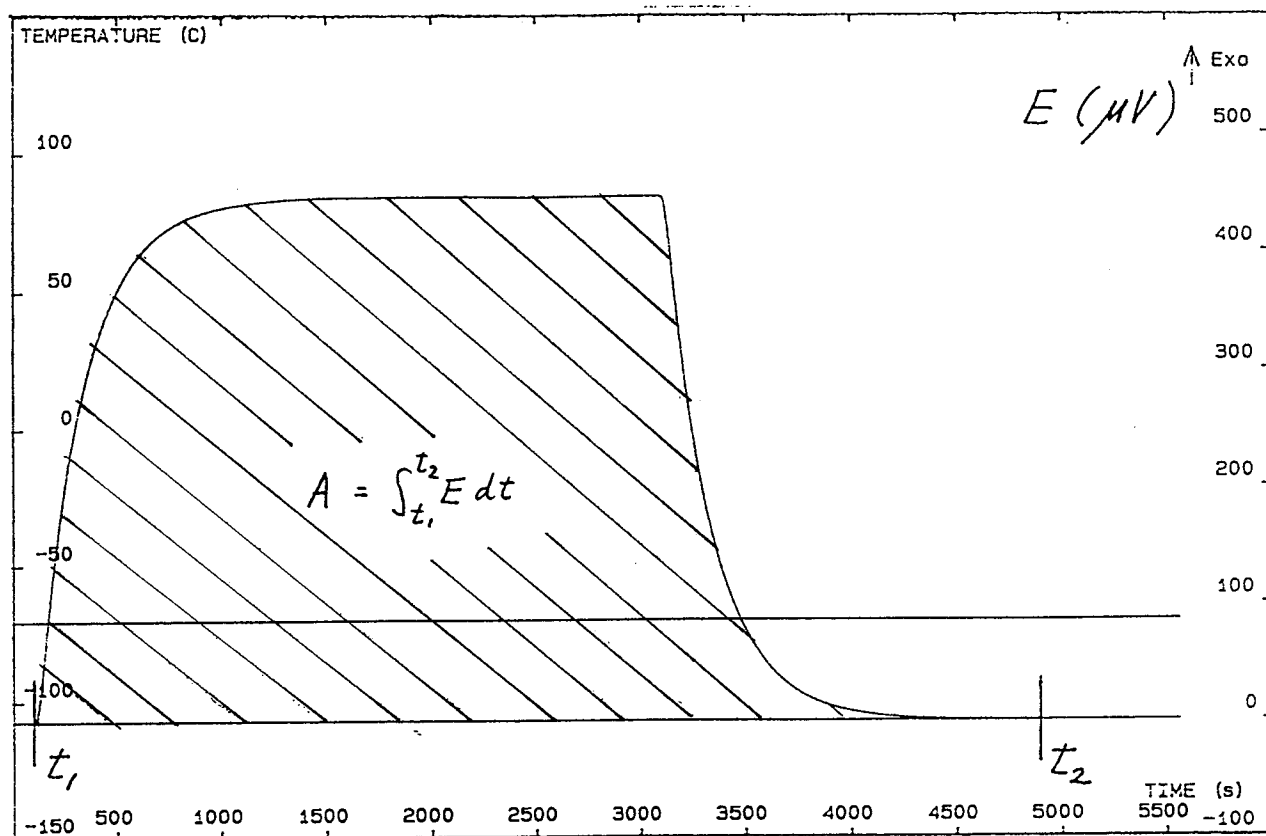
3.2 Præcision og nøjagtighed

Ved kalibrering i 1990 er apparaturets følsomhed i temperaturområdet fra 20 °C til -60 °C beregnet til

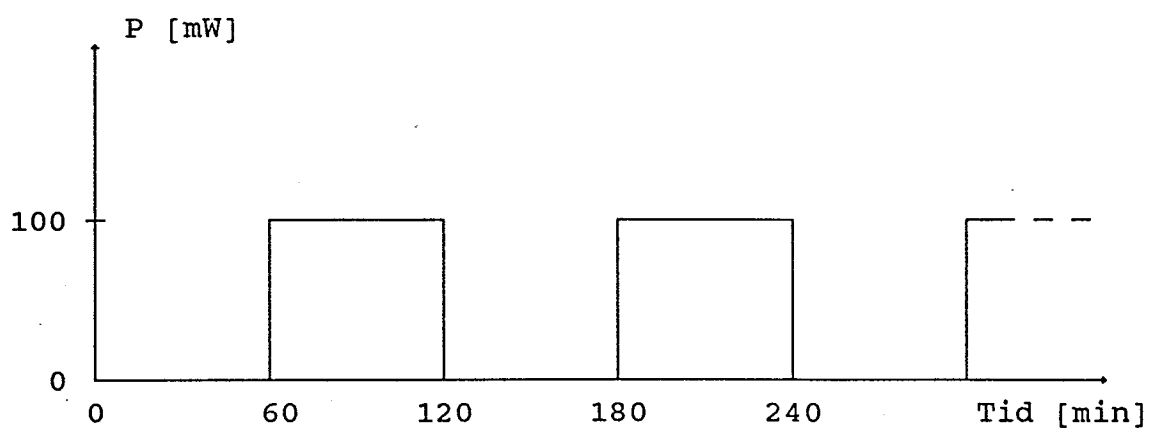
$$s_M = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 \quad (\mu\text{V/mW})$$

$$\text{hvor} \quad \begin{array}{ll} a_0 = 49.126 & a_3 = 9.0204 \cdot 10^{-7} \\ a_1 = 3.5264 \cdot 10^{-2} & a_4 = -6.6145 \cdot 10^{-9} \\ a_2 = -3.0548 \cdot 10^{-4} & \end{array}$$

t = temperaturen i °C



Figur 1: Spændingssignal under kalibrering



Figur 2: Effekt-sekvens under dynamisk kalibrering

1. Formål og anvendelsesmetode

Dette appendix beskriver BT2.15D lavtemperatur mikrokalorimetrets delkomponenter, måleprincip, og angiver fremgangsmåde ved generel håndtering af apparaturets delkomponenter.

2. Prøvningsmetode

2.1 Metodens princip

BT2.15D lavtemperatur mikrokalorimetret er et varmestromskalorimeter. Instrumentet kan måle samhörørende værdier af tid, temperatur og varme-ström.

Kalorimeterets hjerte består af en termostateret kalorimeterblok, hvori der symmetrisk er anbragt to celler (målecellen og referencecellen). Kalorimeterblokken og en celle er indbyrdes forbundet (mekanisk og termisk) med seriekoblede termoelementer (termobatteri). Alt dette er indeholdt i en gastæt beholder, kalorimeterkammeret, hvori atmosfären kan kontrolleres. $N_2(g)$ anvendes som atmosfære i kalorimeterkammeret for at sikre en ikke-kondenserende atmosfære.

Det system (materiale eller opstilling), der skal undersøges, placeres i målecellen og et identisk men inert referencesystem placeres i referencecellen.

Termostateringen foregår ved hjælp af flydende nitrogen samt af varmelegemer placeret omkring kalorimeterblokken. Overtrykket til fremløb af flydende nitrogen sker ved automatisk on/off regulering af varmelegemer placeret ved fremløbsrøret i cryogentanken.

2.2 Materialer

2.2.1 Flydende nitrogen.

2.2.2 Gasformig nitrogen.

2.2.3 Vakuumpumpeolie (Alcatel 100)

2.3 Apparatur

En skitse af den samlede analyseopstilling er vist i figur 1.

2.3.1 BT2.15D lavtemperatur mikrokalorimeter (SETARAM).
Et længdesnit er vist på figur 2.

2.3.2 Cryogentank (SETARAM)

2.3.3 Gasflaske med nitrogengas

2.3.4 G11 Controller (SETARAM)

Denne enhed, som er mikroprocessorstyret, indsamler og forstærker de analoge temperatur- og varmestromssignaler og overfører de digitaliserede signaler til PC'eren. Endvidere giver G11 de samme muligheder for at styre mikrokalorimeteret som PC med tilhørende software. For G11's opbygning henvises der til manualer fra SETARAM.

- 2.3.5 EJ2 Kalibreringsenhed (SETARAM)
Denne anvendes i forbindelse med kalibreringen af de to termobatteriers følsomhed (spændingssignal pr. varmestromsenhed). konstante effekter enten i ¹) konstante tidsrum eller i ²) dynamiske, jævnt fordelte pulse (firkantsignal).
- 2.3.6 Gas-cirkulationsenhed (SETARAM)
Denne enhed regulerer ind- og udgangstryk af N₂ (g) til mikrokcalorimetret. Se figur 3.
- 2.3.7 PC
Består af: Epson PCe, 20 Mb harddisk, 360 Kb floppy disk drive (5.25''). EGA farveskærm.
- 2.3.8 Styreprogram (SETARAM)
Ved hjælp af styreprogrammet kan man vælge testprocedurer, testparametre samt parametre for print og plot af data.
- 2.3.9 Printer (Epson EX-800)
- 2.3.10 Plotter (HP ProColor)
- 2.3.11 Vakuumpumpe (Alcatel 2012A)

2.4. Fremgangsmåde

2.4.1 Kalibrering

Kalibreringen er beskrevet i prøvningsforskrift nr. 1.11.2: "Kalibrering af SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokcalorimeter".

2.4.2 Nedsenkning/optagning af vessels (N₂-flow)

For at undgå fugt i kalorimeterkammeret foretages følgende:

Tilstedeværelsen af N₂ (g) (eller H₂ (g)) i kalorimeterkammeret er nødvendigt af hensyn til at undgå indtrængning af fugtig luft, der kan kondensere i systemet. Især ved nedsenkning/optagning af vessels er det vigtigt, at der ikke trænger atmosfærisk luft ned i cellerne.

Nedsenkning/optagning af vessels bør altid foregå ved omgivelsernes temperatur af hensyn til faren for kondensation.

2.4.2.1 Etablering af N₂ (g)-flow

Forudsætning: Alle ventiler i gascirkulationsenheden (figur 3) er lukkede forud for nedenstående procedure.

- Åbne hovedhane og reduktionsventil på N₂ (g)-flaske til drivtryk er lig med 3 bar. Gasflasken skal senest udskiftes når trykket i flasken er 20 bar.
- Trykmåler (1) på figur 3 indstilles på 1,0 bar ved hjælp af ventil (2). Trykmåler (37) indstilles på 0 ved at åbne for ventil (3) (stort flow) og finindstille med ventil (4) (lille flow).
- (3) lukkes helt, (4) åbnes helt.
- Når (37) er på 0 åbnes ventil (38) helt og hætte (40) aftages.
- (1) indstilles på 0,6 bar ved hjælp af (2).

- f. Check - ved hjælp af en "våd finger" placeret ved (40) - at flow er etableret.

2.4.2.2 Nedsenkning/optagning

- a. (40) påsættes og (38) lukkes helt.
- b. (1) på 0,7 bar ved hjælp af (2).
- c. (37) skal vise lige over 0 (svarende til svagt overtryk i kalorimeterkammeret) ved at åbne for (3) og eventuelt (4).

NB! Gå straks til pkt. d for at undgå trykopbygning i kalorimeterkammeret!!

- d. Låg aftages. Vessel og aluminiumsblok kan optages/nedsænkes idet $N_2(g)$ strømmer op og forhindrer nedgang af atmosfærisk luft. Aluminiumsblokken placeres ovenpå vessel i cellen under analysekørslen af hensyn til temperaturforholdene. Optagning/nedsenkning foregår ved hjælp af en stang med indvendig gevind.
- e. Låg sættes på.
- f. Umiddelbart herefter lukkes (3) og (4) helt.
- g. Vakuumhane (figur 4) lukkes.
- h. Tænd for vakuumpumpen.
- i. Åbne for vakuumhanen (lidt ad gangen).
- j. Tryk på (37) falder til -1.
- k. Efter ca. 2 min. er vakuum OK !
- l. Luk for vakuumhanen og sluk for vakuumpumpe.
- m. Etabler $N_2(g)$ -flow (jff. pkt. a.- f. i afsnit 2.4.2.1).

2.4.3 Tilslutning af flydende nitrogen (flow-mode)

- a. Pressurizer (figur 5) tørres grundigt. Filter i bunden skrues således af og tørres ved hjælp af varmluftsblæser.
- b. O-ringssamlestykke sættes på toppen af tanken med flydende nitrogen.
- c. Pressurizer sænkes i en rolig og langsom bevægelse ned i tanken.
- d. Påsæt flangespænde.
- e. Forbind tanken med kalorimeteret
- f. Påsæt dyse ved udgang af kalorimeter (normalt vælges den største).
- g. Luk manuel sikkerhedsventil (figur 5).
- h. Slut varmelegemerne i pressurizer til lysnettet gennem omformer.

2.4.4 Flow under analysekørsel

Under analyse (isoterm eller scanning) kan man sikre tilstedeværelsen af $N_2(g)$ på to måder. Enten ved opretholdelse af vakuum på nær et tryk på 0,150 bar, eller ved at opretholde et konstant $N_2(g)$ -flow med drivtryk = 0,6 bar gennem kalorimeteret ved atmosfærisk tryk.

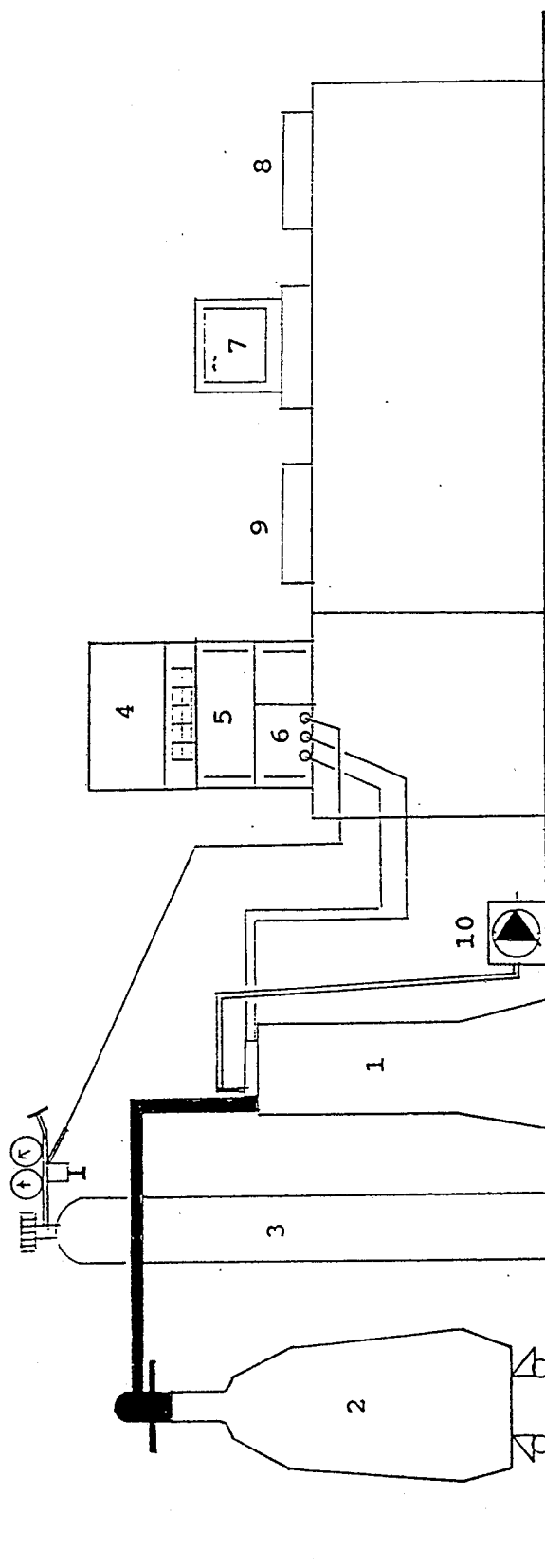
De to måder benævnes "N2150mb" og "N2flow". Medens "N2150mb" kan anvendes ved isoterme forhold, kan den ikke anvendes ved dynamiske (scanning) forhold, da et afspærret gasvolumens tryk vil ændre sig som funktion af temperaturen. Derimod kan "N2flow" anvendes generelt, hvorfor det er anvendt som udgangspunkt i denne vejledning.

3. Resultater

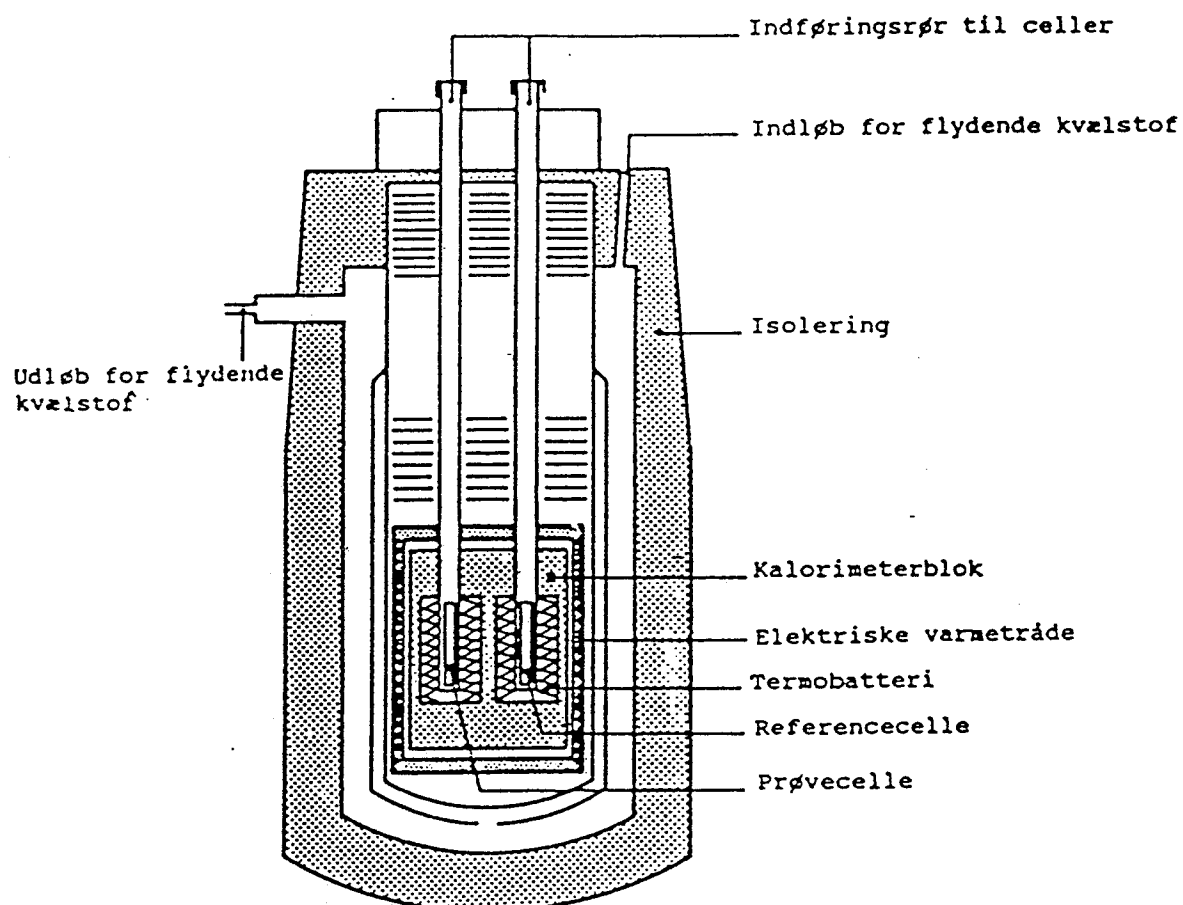
Resultatet af en analysekørsel er beskrevet nøjere i prøvningsforskrift nr. 1.11.1: "Hærdnet cementpasta. Isdannelse. SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokalorimeter" samt i prøvningsforskrift nr. 1.11.2: "Kalibrering af SETARAM BT2.15D lavtemperatur mikrokalorimeter".

Figur 1: Analyseopstilling.

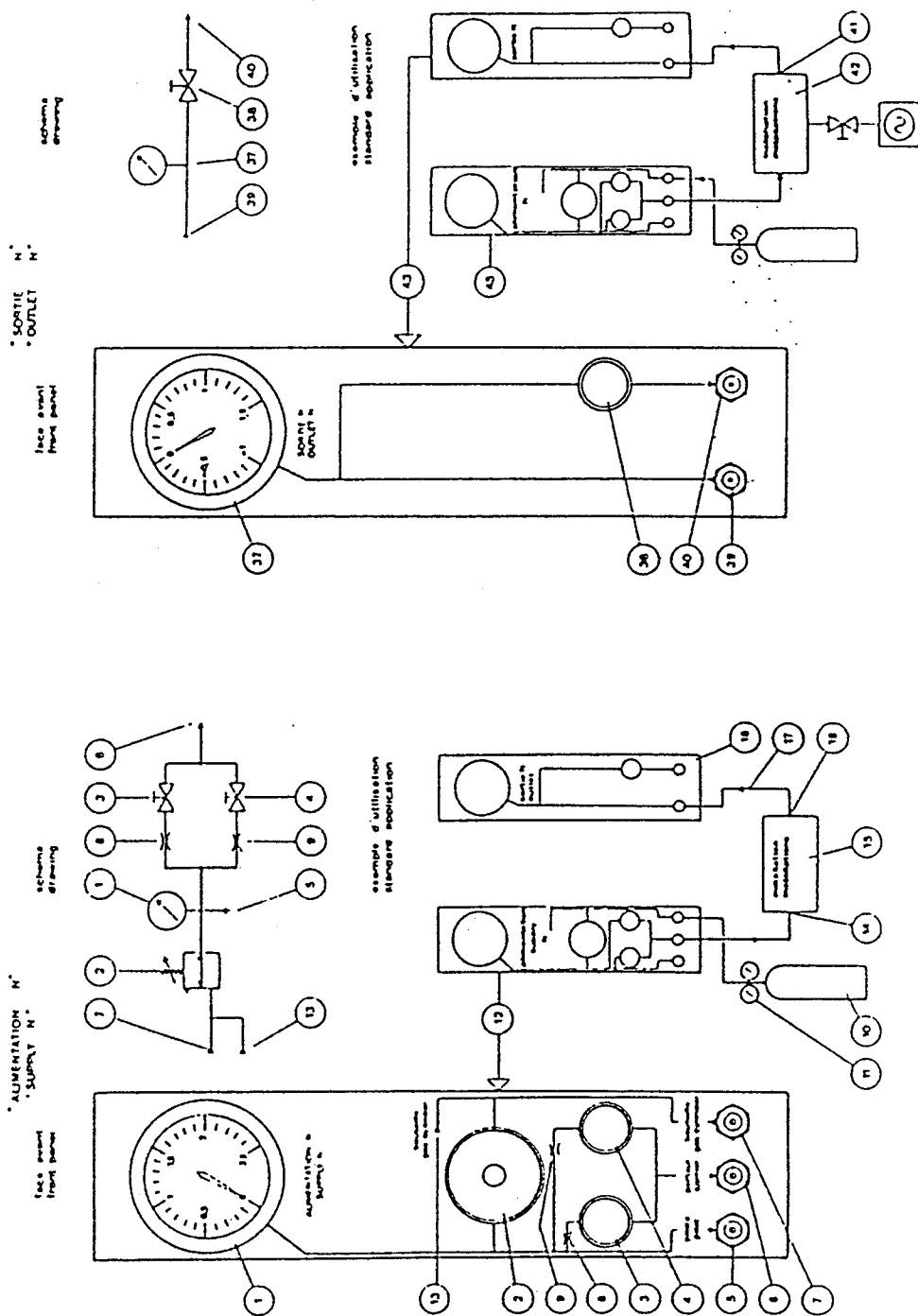
- | | |
|--|--------------------------|
| 1. Lavtemperatur Calvet mikrokalorimeter | 6. Gas-cirkulationsenhed |
| 2. Cryogentank (100 l) | 7. pc |
| 3. N ₂ -gasflaske | 8. Plotter |
| 4. G11 Controller | 9. Printer |
| 5. Kalibreringsenhed | 10. Vakuumpumpe |



Figur 2: Længdesnit af mikrokcalorimeter

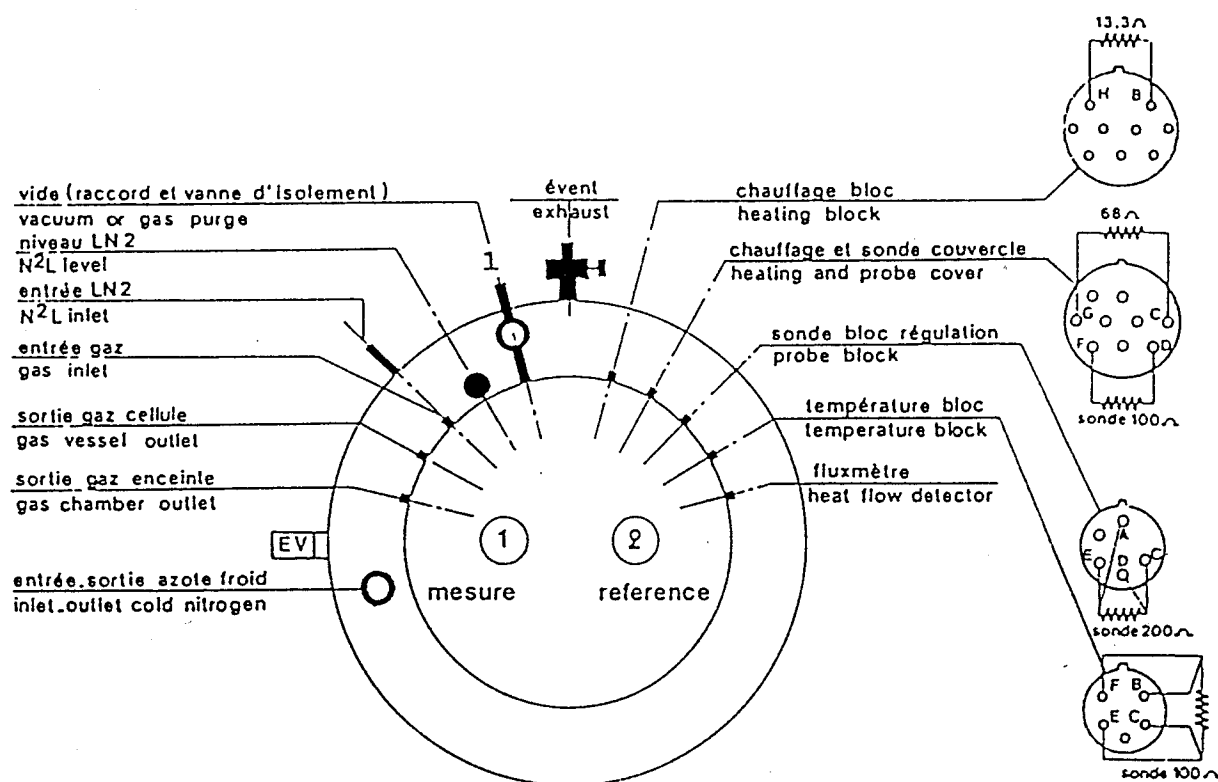


Figur 3: Gas-cirkulationsenhed



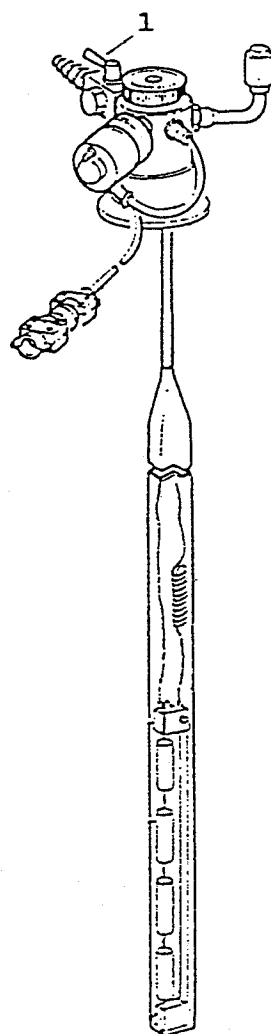
Figur 4: Mikrokalorimeter, set ovenfra.

1. Vakuumhane



Figur 5: Pressurizer

1. Manuel sikkerhedsventil



1. Formål og anvendelsesområde

Sorptomatic 1900 anvendes med N₂ til en analyse af et materiales porestruktur i porestørrelsesområdet fra 20 - 600 Å. En analyse af IUPAC-mesoporeområdet (20 - 500 Å) er således mulig.

2. Prøvningsmetode

2.1 Metodens princip

Materiallets porestruktur karakteriseres ved hjælp af BET-teorien og Kelvinligningen under forudsætning af cirkulærcylindriske porer.

2.2 Materialer

- 2.2.1 Flydende N₂ (Hede Nielsen A/S)
- 2.2.2 Gasformig N₂ (Hede Nielsen A/S)
- 2.2.3 Vakuumfedt

2.3 Apparatur

- 2.3.1 Sorptomatic 1900 med tilhørende udstyr (jf. APPENDIX)
- 2.3.2 PC med styreprogram, printkort og printer
- 2.3.3 Vægt med ubestemthed ≤ 0.01 g (Mettler P1200)
- 2.3.4 Glastragt med lang stilk (Struers)

2.4. Fremgangsmåde

2.4.1 Burettepræparering

Buretten rengøres ved hjælp af opvaskemiddel, varmt vand og en flaskerenser. Buretten tørres ved 110 °C i varmeskab. Buretten samles (vakuumfedt ved slebne glassamlinger). Herefter afgasses den ved H1 eller H2, ved indstillingen 11 (= 110 °C) indtil PIRANI-trykmåler viser $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Buretten (eksklusiv metalfitting i toppen) vejes (M₁).

2.4.2 Prøvepræparering

Materiallet knuses fint ned og fortørres efter aftale med rekvirenten.

Herefter hældes materialet i buretten (ved hjælp af glastragt med lang stilk). Buretten samles atter (med ventilen lukket). Buretten med materiale skal nu afgasses.

2.4.2.1 Hærdnet cementpasta

Hærdnet cementpasta præpareres på følgende måde:

Efter methanolsubstitution og tørring eller CO₂-fri tørring (jf. prøvningsforskrift 1.10.3) knuses pastaen ned i et handsketelt, hvori der er placeret rigelige mængder ascarite og silicagel. Fraktionen mellem 150 µm og 500 µm anvendes ved analysen.

2.4.3 Afgasning

Under afgasningen (ved H1 eller H2 med en temperaturindstilling, der aftales med rekvirenten) åbnes buretteventilen kun lidt af gangen, og der suges således med konstant påtrykt vacuum over flere omgange (denne procedure tager gerne nogle timer, afhængig af materialets beskaffenhed og mængde). Afgasningen er tilendebragt, når PIRANI viser $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Herefter lukkes der grundigt for buretteventilen, og buretten med materiale (eksklusiv metalfitting) vejes (M₂). Materialets tørvægt er nu kendt (M₂ - M₁). Metalfitting sættes på igen.

2.4.4 Analyseforberedelse

Angiv i logbog: Dato, Analysenr. Fxxx (f.eks. F126), prøvens navn, beskrivelse af prøven, rekvirent, udtørningsmetode og -tid, burette nr. samt prøvens tørvægt og faststofdensitet.

Sæt den lukkede burette (med afgasset materiale) på studsens i analysekammeret.

På frontpanel: Aktiver |V2| og |V4| (dette giver vacuum i systemet).

På PC (Hovedmenu): Tryk |F6| |ESC|

Sorptomatic: Default ParametersBrugeraktivitet:

Volume total stroke (cm ³)	17.121	~
Volume 1/2 reduced stroke (cm ³)	8.44	~
Volume 1/4 reduced stroke (cm ³)	4.26	~
0=N.sel.introd. 1=Auto-Des	1	~
Number of Decimal digits for Pressure	2	~
Max. deviation Slope detector (torr)	0.5	~
Time verification Slope detector (min)	3	~
Sorpt.1800=0 Sorpt.1900=1	1	~

Tryk |ESC|

Sorptomatic initial and full scale calibration

Do you want to calibrate initial and full scale (Y=Yes N=No):

Y ~

Når PIRANI viser $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar deaktiveres |V4|
Burettesamling åbnes. Aktiver |ACT|, |V2| og |V1|.

Please...give me the full scale required (torr)

indsæt
display-
visning ~

Luk burettesamling. Deaktiver |V1|. Aktiver |V2| og |V4|. Når PIRANI $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar aktiveres |V1| i et par sekunder. Når PIRANI $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar igen og display viser 600 torr svares der på:

Please...set vacuum in your instrument and press (Y) to confirm

Y ~

Deaktiver |V2| og |V4|. Burettesamling åbnes.
Vent ca. 20 sek. inden der svares på:

Please...set your instrument to full scale value
and press (Y) to confirm

Y

Macropores initial and full scale calibration

Do you want to calibrate initial and
full scale (Y=Yes N=No)

N

Kalibrering af transducer er nu lagret på disk.

På PC(Hovedmenu): Tryk |F5|

Page of zero set

Bemærk at det atmosfæriske tryk er vist som "Sorpt. Press
(torr)". Luk for burettesamling. Aktiver |V2| og |V4|. Hvis
trykket "Sorpt. Press (torr)" ikke falder fra atmosfærisk
tryk til 0.0 torr (vakuum) startes forfra med afsnit 2.4.4

2.4.5 Standardindstillinger

2.4.5.1 Frontpanel

Funktion:

Brugeraktivitet:

ACT	deaktiveres
LOAD PRESS	600
CND TIME og SEC	begge 000
1	000
1/2	001
1/4	000
SEQ	222
REM STBY LOAD PRESS ADS DES	aktiveres
ACT	aktiveres

2.4.5.2 Milestone 100

Fra hovedmenu vælges:

|F6| |ESC| Sorptomatic: Default Parameters

Jf. afsnit 2.4.4

F3	<u>Sorpt. Data Collection</u>	<u>Brugeraktivitet:</u>
	Sample:	Fxxx (jf. logbog) ~
	Comment:	Prøvens navn (jf. logbog) ~
	Operator:	Operatørinitialer ~
	Date(m/d/y):	Dato ~
	Monolayer thickness (A):	4.3 ~
	Satur./Limit pressure (torr): (atm.tryk - 20 torr)	~
	Mol. mass gas ads. (g/mol)	28 ~
	Gas ads. density (g/cm ³):	0.808 ~
	Burette temp. (C):	-195.82 ~
	Operating pressure (torr):	600 ~
	Total introduction:	99 ~
	Reduced introduction:	99 ~
	Reduction factor:	0.50 ~
	Constant bur. (cm ³ /torr):	Aktuel værdi ~
	Sample weight (g):	Aktuel værdi ~
	Sample density (g/mm ³):	Aktuel værdi i g/cm ³ !!! ~
		Tryk ESC

2.4.6 Start af analyse

Sorptomatic Data Input

0=Ads only 1=Ads+Des 1 ~

Do you want to save data at the end
 of the analysis (Y/N) Y ~

Save data utility for Sorptomatic

Analysis name <xxxxxxxx> ~
 datafilnavn ~

Sorptomatic Data Input

Placer burette i kølebad. Påsæt
 fyldt kølereservoir. Aktiver |CLG|.
 Afvent opfyldning af kølebad.

Deaktiver |V2| og |V4|. Buretteventilen
 åbnes 1/2 omgang.

Please start Sorptomatic and press <Y>
 when you are ready... Y ~

Analysen kan nu følges nederst på PC-skærmen.

2.4.7 Afslutning af analyse

Når den fuldstændige analyse (ad- og desorption) er
 slut er |STBY| aktiveret.

Luk for V5 ved at deaktivere |CLG|.
 Buretten kan nu tages ud:

BURETTEVENTILEN SKAL VÆRE ÅBNET NÅR BURETTEN TAGES OP
AF KØLEBADET, DA BURETTEN ELLERS KAN EKSPLODERE !!!

3. Resultater

3.1 Beregning

Beregning og rapportering sker i Milestone 100:

|F4| Sorptomatic Calculation Brugeraktivitet:

Do you want to run Custom Program?
0 = No 1 = Yes 0 "

Data from:
0=Memory 1=Disk 2=Manual 0 "

Calculation Parameters

Check og juster eventuelt disse. Herunder sættes
"Satur./Limit pressure" = atm. trykket "

Tryk |ESC|

Save data utility for Sorptomatic

Analysis name <xxxxxxxx> "
datafilnavn "

Tænd printer!

Sorptomatic Calculation

0=Ads only 1=Ads+Des 1 "
Blank measurem. has been done with 0 = Helium 0 "
Vz "
Report Option 3=Plot+Data 3 "
Report on 0=Printer 0 "
Final point (P/P0) for Ads/Des Isotherm Plot <ENTER=1> "
Method for Area Calc. 0=BET 0 "
Initial point (P/P0) for linear regression.... 0.05 "
Final point (P/P0) for linear regression.... 0.33 "

Rapporten bliver nu udskrevet på skærm og printer.
Følgende udskrives automatisk fra beregningen:

- a) Parametre fra BET-analysen
- b) Parametre fra porestørrelsesanalysen
- c) Tabeludskrift af adsorptionsværdier
- d) Tabeludskrift af desorptionsværdier
- e) Ad- og desorptions-isothermer
- f) BET-plot
- g) t-isotherm
- h) Porestørrelsesfordeling

3.1.1 Parametre fra BET-analysen

Ved BET-analysen plottes p/p_0 mod BET-beregningsstørrelsen, der er vist som sidste søjle i tabeludskriften for adsorptionsværdier. Udfra dette plots (BET-plottet) hældning og afskæring med 2. akse kan følgende parametre beregnes:

Correlation factor:	Korrelationskoefficienten for den rette linie i BET-plottet.
Monolayer volume (cm ³ /g):	Volumenet af netop eet lag adsorberede gasmolekyler (monolaget).
Specific surface area (m ² /g):	Det specifikke (med hensyn til prøvens tørvægt) overfladeareal.
C value of BET equation:	Parameter, der angiver "levetiden" af et adsorberet molekyle, og dermed hvor hårdt det er bundet til overfladen.

3.1.2 Parametre fra porestørrelsesanalysen

Pore specific volume (cm ³ /g):	Det specifikke (med hensyn til prøvens tørvægt) porevolumen, beregnes som
--	---

$$V_{\text{ADS}_{\text{SAT}}} \cdot K, \text{ hvor}$$

$V_{\text{ADS}_{\text{SAT}}}$ er adsorberet gasvolumen ved mætning.

$$K = 0.001546 \text{ cm}^3 \text{ N}_2(1) \text{ pr. cm}^3 \text{ N}_2(g)$$

3.1.3 Tabeludskrift af adsorptionsværdier

P.ADS (Torr):	Ligevægtstrykket over prøven ved adsorption.
P/PO ADS:	Det relative ligevægtstryk, hvor PO er "Satur./Limit pressure".
VI (CM3):	Introduceret gasvolumen (akkumuleret).
V.ADS(CM3/G):	Adsorberet gasvolumen, beregnet som: $V_{\text{ADS}} = (VI - P_{\text{ADS}} \cdot \text{burettekonstant}) / \text{tørvægt}$
T(A):	Tykkelsen af det overfladeadsorberede lag, den såkaldte t-lagstykkelse, givet ved

$$T = \sigma \cdot \left(\frac{10^{-5}}{\ln(P/PO)} \right)^{1/3}, \text{ hvor}$$

σ = monolagstykkelsen (Å) som er indtastet i |F3| (- se afsnit 2.4.5.2).

Tæt pakning $\rightarrow \sigma = 4.3 \text{ Å}$

Hexagonal pakning $\rightarrow \sigma = 3.5 \text{ Å}$

P/(PO-P)Va/g: BET-regnestørrelse, benyttet ved BET-plot, beregnes som

$$\left(\frac{P}{PO - P} \right) \cdot \left(\frac{1}{V.ADS} \right)$$

3.1.4 Tabeludskrift af desorptionsværdier

P.DES (Torr): Ligevægtstryk over prøven ved desorption.

P/PO ADS: Det relative ligevægtstryk, hvor PO er "Satur./Limit pressure".

V.DES (CM3): Det adsorberede gasvolumen (udregnes i cm³/g !!), beregnes som

For i = 0 ... n :

$$V.DES_{i+1} = V.DE_{i+1} / \text{tørvægt} \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

$$V.DE_{i+1} = VT - (P.DES_{i+1} \cdot \text{burettekonstant}) - AV_{i+1}$$

$$AV_{i+1} = AV_i + VZ \cdot 0.001159 \cdot P.DES_i, \text{ hvor}$$

$$AV_0 = 0$$

VT = det totalt introducerede gasvolumen

$$VZ = \left(\frac{VT - VV}{0.001159 \cdot \text{SUMPD}} \right), \text{ hvor}$$

VV = det volumen, der svarer til det ads. tryk, der ligger nærmest (P/PO)_{ads} = 0.20 .

SUMPD = summen af P.DES_i 'er fra det højeste til og med det, der ligger tættest på (P/PO)_{des} = 0.20

T(A): t-lagstykkelse, beregnet som ved adsorption.

Radius (A): Poreradius (Å). Under forudsætning af cirkulærcylindriske porer er denne givet ved

$$\text{Radius} = \frac{-9.53}{\ln(P/PO)} + \sigma \cdot \left(\frac{-5}{\ln(P/PO)} \right)^{1/3}$$

Dv/Dr: Differentielt porevolumen (cm³ N₂ (l)/g/Å), beregnes som

$$Dv/Dr = 1000 \cdot \left(\frac{\Delta V.DES \cdot K}{\Delta \text{Radius} \cdot \text{tørvægt}} \right), \text{ hvor}$$

$$K = \text{konstant} = 0.001546 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 (\text{l}) \text{ pr. cm}^3 \text{ N}_2 (\text{g})$$

3.1.5 Ad- og desorptions-isothermer

Her plottes henholdsvis P/PO mod V.ADS (adsorption) og P/PO mod V.DES (desorption).

3.1.6 BET-plot

Her plottes P/PO mod $(P/(PO-P)) / V.ADS$. Ud fra dette plot foretages BET-analysen jf. afsnit 3.1.1 .

3.1.7 t-isotherm

Her plottes P/PO mod T.

3.1.8 Porestørrelsesfordeling

Her plottes Radius mod Dv/Dr (differentiel porestørrelsesfordeling) og Radius mod det akkumulerede areal under den differentielle kurve (akkumulativ porestørrelsesfordeling).

3.2 Angivelse af resultat

Resultatet af analysen er givet i rapporten, som udleveres til rekvirenten.

3.3 Præcision og nøjagtighed

Der henvises til prøvningsforskrift nr. 1.10.2: "Sorptomatic 1900. Standard BET-analyse med N_2 ".

1. Formål og anvendelsesmetode

Sorptomatic 1900 anvendes med N₂ til bestemmelse af et materiales BET-overflade.

2. Prøvningsmetode

2.1 Metodens princip

Materialets overflade bestemmes ved BET-analyse.

2.2 Materialer

- 2.2.1 Flydende N₂ (Hede Nielsen A/S)
- 2.2.2 Gasformig N₂ (Hede Nielsen A/S)
- 2.2.3 Vakuumfedt

2.3 Apparatur

- 2.3.1 Sorptomatic 1900 med tilhørende udstyr (jf. APPENDIX)
- 2.3.2 PC med styreprogram, printkort og printer
- 2.3.3 Vægt med ubestemthed ≤ 0.01 g (Mettler P1200)
- 2.3.4 Glastragt med lang stilk (Struers)

2.4. Fremgangsmåde

2.4.1 Burettepræparering

Buretten rengøres med opvaskemiddel, varmt vand og en flaskerenser. Buretten tørres ved 110 °C i varmeskab. Buretten samles (vakuumfedt ved slebne glassamlinger). Herefter placeres den ved H1 eller H2 (se fig. 3 i APPENDIX) med indstillingen 11 (110 °C), og afgasses indtil PIRANI-trykmåler viser $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Buretten (eksklusiv metalfitting i toppen) vejes (M₁).

2.4.2 Prøvepræparering

Materialet knuses fint ned og fortørres efter nærmere aftale med rekvirenten. Herefter hældes materialet i buretten (ved hjælp af glastragt med lang stilk). Buretten samles atter (med ventilen lukket). Buretten med materiale skal herefter afgasses.

2.4.2.1 Hærdnet cementpasta

Hærdnet cementpasta præpareres på følgende måde:

Efter methanolsubstitution og tørring eller CO₂-fri tørring (jf. prøvningsforskrift 1.10.3) knuses pastaen ned i et handsketelt, hvori der er placeret rigelige mængder ascarite og silicagel. Fraktionen mellem 150 µm og 500 µm anvendes ved analysen.

2.4.3 Afgasning

Under afgasningen (ved H1 eller H2 med en temperaturindstilling, der aftales med rekvirenten) åbnes buretteventilen kun lidt af gangen, og der suges således med konstant påtrykt vacuum over flere omgange (denne procedure tager gerne nogle timer, afhængig af materialets beskaffenhed og mængde). Afgasningen er tilendebragt, når PIRANI viser $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Herefter lukkes der grundigt for buretteventilen, og buretten med materiale (eksklusiv metalfitting) vejes (M_2). Materialets tørvægt er nu kendt ($M_2 - M_1$). Metalfitting sættes på igen.

2.4.4 Kørselsforberedelse

Angiv i logbog: Dato, Kørselsnr. Fxxx (f.eks. F127), prøvens navn, beskrivelse af prøven, rekvirent, udtørningsmetode og -tid, burette nr. samt prøvens tørvægt og faststofdensitet.

Sæt den lukkede burette (med afgasset materiale) på studsens i analysekammeret.

På frontpanel: Aktiver |V2| og |V4| (dette giver vacuum i systemet).

På PC (Hovedmenu): Tryk |F6| og |ESC|
Herved fremkommer:

Sorptomatic: Default Parameters

Brugeraktivitet:

Volume total stroke (cm ³)	17.121	↵
Volume 1/2 reduced stroke (cm ³)	8.44	↵
Volume 1/4 reduced stroke (cm ³)	4.26	↵
0=N.sel.introd. 1=Auto-Des	1	↵
Number of Decimal digits for Pressure	2	↵
Max. deviation Slope detector (torr)	0.5	↵
Time verification Slope detector (min)	3	↵
Sorpt.1800=0 Sorpt.1900=1	1	↵

Tryk |ESC|

Sorptomatic initial and full scale calibration

Do you want to calibrate initial and full scale (Y=Yes N=No):

Y ↵

Når PIRANI viser $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar deaktiveres |V4|
Burettesamling åbnes. Aktiver |ACT|, |V2| og |V1|.

Please...give me the full scale required (torr)

indsæt
display-
visning ↵

Luk burettesamling. Deaktiver |V1|. Aktiver |V2| og |V4|. Når PIRANI $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar aktiveres |V1| i et par sekunder. Når PIRANI $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar igen og display viser 600 torr svares der på:

Please...set vacuum in your instrument and press (Y) to confirm

Y ↵

Deaktiver |V2| og |V4|. Burettesamling åbnes.
Vent ca. 20 sek. inden der svares på:

Please...set your instrument to full scale value
and press (Y) to confirm

Y

Macropores initial and full scale calibration

Do you want to calibrate initial and
full scale (Y=Yes N=No)

N

Kalibrering af transducer er nu lagret på disk.

På PC (Hovedmenu): Tast |F5|

Page of zero set

Bemærk at det atmosfæriske tryk er vist som "Sorpt. Press
(torr)". Luk for burettesamling. Aktiver |V2| og |V4|. Hvis
trykket "Sorpt. Press (torr)" ikke falder fra atmosfærisk
tryk til 0.0 torr (vakuum) startes forfra med afsnit 2.4.4

2.4.5 Standardindstillinger

2.4.5.1 Frontpanel

<u>Funktion:</u>	<u>Indstilling:</u>
------------------	---------------------

ACT	deaktiveres
-----	-------------

LOAD PRESS	600
-----------------	-----

CND TIME	og SEC	begge 000
---------------	---------	-----------

1	000
---	-----

1/2	000
-----	-----

1/4	001
-----	-----

SEQ	444
-----	-----

REM	STBY	LOAD PRESS	aktiveres
-----	------	-----------------	-----------

ACT	aktiveres
-----	-----------

2.4.5.2 Milestone 100

Fra hovedmenu vælges:

|F6| |ESC| Sorptomatic: Default Parameters

Jf. afsnit 2.4.4

F3	<u>Sorpt. Data Collection</u>	<u>Brugeraktivitet:</u>
Sample:	Fxxx (jf. logbog)	~
Comment:	Prøvens navn (jf. logbog)	~
Operator:	Operatørinitialer	~
Date(m/d/y):	Dato	~
Monolayer thickness (A):	4.3	~
Satur./Limit pressure (torr):	atm. tryk	~
Mol. mass gas ads. (g/mol)	28	~
Gas ads. density (g/cm ³):	0.808	~
Burette temp. (C):	-195.82	~
Operating pressure (torr):	600	~
Total introduction:	99	~
Reduced introduction:	99	~
Reduction factor:	0.25	~
Constant bur. (cm ³ /torr):	aktuel værdi	~
Sample weight (g):	aktuel værdi	~
Sample density (g/mm ³):	aktuel værdi i g/cm ³ !!!	~
	Tryk ESC	

2.4.6 Start af analyse

Sorptomatic Data Input

0=Ads only 1=Ads+Des 0 ~

Do you want to save data at the end
of the analysis (Y/N) Y ~

Save data utility for Sorptomatic

Analysis name <xxxxxxxx> ~
datafilnavn ~

Sorptomatic Data Input

Placer burette i kølebad. Påsæt
fyldt kølereservoir. Aktiver |CLG|.
Afvent opfyldning af kølebad.

Deaktiver |V2| og |V4|. Buretteventilen
åbnes 1/2 omgang.

Please start Sorptomatic and press <Y>
when you are ready... Y ~

Analysen kan nu følges nederst på skærmen.

2.4.7 Afslutning af analyse

Når "Actuel press." > 260 torr afbrydes
analysen ved at aktivere |STBY|.

Luk for V5 ved at deaktivere |CLG|.
Buretten kan nu tages ud:

BURETTEVENTILEN SKAL VÆRE ÅBNET NÅR BURETTE TAGES OP
AF KØLEBADET, DA BURETTE ELLERS KAN EKSPLODERE !!!

3. Resultater

3.1 Beregning

Beregning og rapportering sker i Milestone 100:

|F4| Sorptomatic Calculation Brugeraktivitet:

Do you want to run Custom Program?
0 = No 1 = Yes 0 ~

Data from:
0=Memory 1=Disk 2=Manual 0 ~

Calculation Parameters

Check og juster eventuelt disse. Herunder sættes
"Satur./Limit pressure" = atm. trykket ~

|ESC|

Save data utility for Sorptomatic

Analysis name <xxxxxxxx> ~
datafilnavn ~

Tænd printer!

Sorptomatic Calculation

0=Ads only 1=Ads+Des 0 ~
Blank measurem. has been done with 0 = Helium 0 ~
Vz ~
Report Option 3=Plot+Data 3 ~
Report on 0=Printer 0 ~
Final point (P/P0) for Ads/Des Isotherm Plot <ENTER=1> ~
Method for Area Calc. 0=BET 0 ~
Initial point (P/P0) for linear regression.... 0.05 ~
Final point (P/P0) for linear regression.... 0.33 ~

Rapporten bliver nu udskrevet på skærm og printer.

3.2 Angivelse af resultat

Resultatet angives i rapporten som størrelsen

"Specific surface area (M²/G) "

3.3 Præcision og nøjagtighed

Usikkerheden på resultatet er i rapporten angivet som størrelsen

"Correlation factor" (korrelationskoefficienten),

som er et mål for, hvor godt punkterne i B.E.T.-plottet estimerer en ret linie. Korrelationskoefficienten bør være > 0.999.

Målinger på referencemateriale (fra Stroehlen Instr.) med nominel specifik overflade på 75.0 ± 2.0 m²/g gav ved 3-dobbelt bestemmelse i 1989 resultat 73.5 ± 2.4 m²/g og hermed en repeterbarhed på 3.2 % .

1. Indledning

Dette appendix indeholder en generel beskrivelse af apparaturets komponenter og funktioner. Endvidere er burettekalibreringen beskrevet.

2. Princip

Ved hjælp af Sorptomatic 1900 kan et fast stof karakteriseres ved adsorptions-/desorptionsisothermer og ved en deraf følgende beregning af materialets overflade samt porestørrelsesfordeling.

Et fast stof kan adsorbere/binde gasmolekylelag (N_2 , H_2O ) på sine overflader (for et porøst materiale: fortrinsvis på de indre overflader).

For fastholdt temperatur og relativt damptryk kan overfladen binde en bestemt mængde gasmolekyler. Mængden, der kan bindes er proportional med overfladearealet.

Ved gradvist at øge den samlede mængde ($\Sigma \Delta V$) af introduceret gas til en i forvejen afgasset (tør) prøve, øges ligeledes det ligevægtstryk (p), der hersker over prøven (figur 1). Den del af den introducerede gasmængde, der ikke adsorberes af prøven, bidrager til dannelsen af dette ligevægtstryk over prøven. Således er der - for fastholdt temperatur - en sammenhæng mellem mængden af adsorberet gas og ligevægtstrykket. Normeres ligevægtstrykket med gassens mætningsdamptryk (p_0) ved den pågældende temperatur, kaldes sammenhængen for en sorptionsisotherm (figur 2).

I apparaturets nuværende udformning kan følgende gasser eksempelvis anvendes: N_2 , He, Ar. Endvidere kan Kr anvendes til bestemmelse af meget små overfladearealer (ned til $0.001 \text{ m}^2/\text{g}$). Dette kræver dog ekstraudstyr (kraftigere vacuumpumpe og nøjagtigere tryktransducer). Ifølge producent kan udstyret anvendes til detektion af overflader på over $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ og porer med poreradius fra 0.5 til 50 nm. Normalt anvendes N_2 som analysegas. Almindeligvis anbefales det at anvende N_2 for materialer med overfladeareal $> 5 \text{ m}^2/\text{g}$.

3. Apparatur

Udstyret består af følgende hovedkomponenter:

1. Sorptomatic 1900
2. PC med styreprogram, printkort og printer

3.1 Sorptomatic 1900

Sorptomatic 1900 (figur 3) indeholder blandt andet ^{a)} udstyr til afgasning/udtørring af materialet ^{b)} gascirkulationsudstyr ^{c)} kølerveservoir (flydende N_2) ^{d)} analysekammer ^{e)} frontpanel ^{f)} buretter. Frontpanelet og rørdiagram er vist på henholdsvis figur 4 og 5. En burette er skitseret på figur 6.

Funktionsbeskrivelse:

Når funktionsværdierne skal ændres skal |ACT| være slået fra (når |ACT| er slået til angiver displayet funktionens setværdi). Indtastningen foregår på display ved hjælp af piletasterne (figur 4). Nye indtastede funktionsværdier lagres med tryk på |ENTER|.

LOAD PRESS	Anvendes til lagring af adsorptionsgassens arbejdstryk.
CND TIME SEC	Sættes begge til 0 når Sorptomatic 1900 - som her - er styret af Milestone 100 styreprogrammet (afsnit 3.2.3).
1 1/2 1/4	Anvendes til lagring af antallet af introduktioner med enten 1, 1/2 eller 1/4 kalibreret gasvolumen.
SEQ	Anvendes til at angive rækkefølgen af de ovennævnte indstillinger af 1 , 1/2 og 1/4 . Når Milestone 100 anvendes - som her - <u>skal</u> rækkefølgen være stigende og kun 2 volumener kan anvendes.
RUN	Anvendes, når kørslen skal startes fra frontpanel. Når Milestone 100 anvendes, startes kørslen <u>altid</u> fra PC.
REM	Anvendes, når kørslen skal styres ved hjælp af Milestone 100.
STBY	Anvendes til at bringe kørslen i stand-by status.
ADS DES	Anvendes, når kørslen involverer både ad- og desorption.
V1 V2 V3 V4	Anvendes til aktivering/deaktivering af elektroventilerne V1, V2, V3 og V4.
CLG	Anvendes til aktivering/deaktivering af elektroventilen V5 (kølereservoir).
CYL	Anvendes til aktivering/deaktivering af elektroventilerne V7/V8.
H1 H2	Anvendes til aktivering/deaktivering af de to afgasningspladser i varmekassen. Den ønskede afgasningstemperatur(°C) delt med 10 indstilles på skala ved hjælp af "fingerhjul".
⊗ UVP	Lavspændingsalarm, der låser apparatet, når spændingen underskrider 13.5 V. Sluk for apparatur. Afvent korrekt spænding. Tænd for apparat.
⊗ ABORT	Temperaturalarm, der aborterer den aktuelle kørsel, når kølebadstemperaturen bliver højere end -196 °C. Tryk på STBY RUN STBY og lav ny analyse.
⊗ SAFETY	Sikkerhedsalarm, der aktiveres automatisk, når der er fejl ved varmekassen eller ved termostat.

3.2 PC med styreprogram, printkort og printer

3.2.1 PC

PC (bambus) med 640 kb RAM, 1 harddisk samt 1 floppy disk.
Farvemonitor.

3.2.2 Printkort

Printkortet (Erbacard interface) giver sammen med softwareprogrammet (Milestone 100) mulighed for automatisk dataopsamling og data-behandling.

3.2.3 Styreprogram

Styreprogrammet (Milestone 100) er menudrevet.
Milestone 100 er installeret på harddisk; programmet aktiveres normalt automatisk, når der tændes for PC. Startes der fra DOS:

PC-skærm:

Tast:

C:\
C:\MILESTON\ _

CD MILESTON ↵
MILESTONE ↵

Hovedmenu fremkommer

Hovedmenuen består af 7 funktioner, hvoraf Sorptomatic 1900 anvender F3, F4, F5, F6 og F10. Disse funktioner er beskrevet i det følgende:

|F3| Sorpt. Data Collection:

Her indsættes materialeparametre for den anvendte gas og den undersøgte prøve samt generelle beregningsparametre.

Monolayer thickness (A): Monolagstykkelse (Å) for den anvendte gas.

Satur./Limit pressure (torr): ^{a)} gassens mætningstryk ved pågældende temperatur (når blot en hurtig bestemmelse af overfladeareal er påkrævet) ^{b)} det mindste tryk, ved hvilket adsorption skal skifte til desorption (når både ad- og desorption er påkrævet).

Mol. mass gas ads. (g/mol): Molekylevægten af den anvendte gas.

Gas. ads. density (g/cm³): Densiteten af den anvendte gas.

Burette temp. (C): Burettebadets temperatur (°C).

Operating pressure (torr): Trykket af gassen i mikrogasdoser i forbindelse med gasintroduktionen. Indstillingen foregår på Sorptomatic 1900's frontpanel.

Total introduction: Antal introduktioner før skift til desorption. Sættes til ^{a)} 99 ved automatisk desorption ^{b)} brugerindsat værdi ved manuel desorption. Tallet skal svare til værdien på frontpanelet.

Reduced introduction: Antal af introduktioner med reduceret (1/2 eller 1/4) volumen. Tallet skal svare til værdien på frontpanelet.

Reduction factor: Det introducerede volumens størrelse delt med maksimal volumenet. Enten 1, 1/2 eller 1/4.

Const. Bur. (cm^3/torr): Burettekonstanten, som findes ved kalibreringen (se afsnit 4).

Sample weight (g): Prøvens vægt i tør, afgasset tilstand.

Sample density (g/mm^3): prøvens faststofdensitet (skal indsættes i g/cm^3 !!)

|F4| Sorptomatic Calculation:

Programmeddelelse:

Do you want to run Custom Program?
0 = No 1=Yes

Sorptomatic Calculation
Data from:
0=Memory 1=Disk 2=Manual

Sorptomatic Data loading utility
Disk and directory name
C:\MILESTON
-datafiloversigt-

Calculation Parameters of Sorptomatic

Save data utility for Sorptomatic

Sorptomatic Calculation
0=Ads only 1=Ads+Des

Blank measurem. has been done with
0=Helium 1=Nitrogen

Vz:<ENTER> To confirm or give new
manual input:

Brugeraktivitet:

0 "

0 " , når en lige
overstået kørsel skal
analyseres.
1 " , når data er
lagret på harddisk el.
floppydiskette.
2 " , når bruger
selv indtaster data.

"

datafilnavn "

indtast modifikatio-
ner "

Tryk |ESC|

"

datafilnavn "

0 " , når analyse
af adsorptionsdata
1 " , når analyse
af ads-/desorptionsdata

0 " , når He er an-
vendt ved kalibrering
1 " , når N_2 er an-
vendt ved kalibrering
(se afsnit 4)

Indtast ny værdi " ,
eller tryk "

Report Option
 1=Plot only 2=Data 3=Plot+Data

1 " (kun plot
 vises)
 2 " (kun data
 vises)
 3 " (både plot
 og data vises)

Report on
 0=Printer 1=Screen 2=Disk

0 " (rapport på
 printer)
 1 " (rapport på
 monitor)
 2 " (rapport lag-
 res på disk)

Final point (P/Po) for Ads/Des
 Isotherm Plot <ENTER=1>

Største værdi af p/p₀
 indtastes "

Method requested for Area Calc.
 0=BET 1=Dubinin

0 " (arealbereg-
 ning, BET-metoden)
 1 " (arealbereg-
 ning, Dubinin-metoden)

Initial point (P/Po) for linear
 regression of BET region

Nedre værdi af p/p₀ i
 BET-beregningen "

Final point (P/Po) for linear
 regression of BET region

Øvre værdi af p/p₀ i
 BET-beregningen "

Resultaterne for den valgte kørsel, med de ovenfor definerede
 parametre, udskrives nu på skærm og eventuelt printer, hvis det-
 te er valgt. Der returneres automatisk til hovedmenu efter ud-
 skrivningen.

|F5| Display Input Level

Her kan man aflæse ligevægtstrykkene, der måles med tryktrans-
 ducer.

|F6| System Configuration

Programmeddelelse:

Brugeraktivitet:

Sorptomatic: Default Parameters

Tast |ESC|

Volume total stroke (cm³)
 Volume 1/2 reduced stroke (cm³)
 Volume 1/4 reduced stroke (cm³)

17.121 "
 8.44 "
 4.26 "
 (er påskrevet stempel
 i kabinettet)

0=N.sel.introd. 1=Auto-Des	0 " (bestemt antal introduktioner inden desorption) 1 " (ubestemt antal introduktioner inden desorption)
Number of Decimal digits for Pressure	Indtast antal decimaler på ligevægtstryk- ket " (normalt 2)
Max deviation Slope detector (torr)	Indtast trykforskel mellem to på hinanden følgende trykmålinger før ligevægt kan antages at være opnået " (normalt 0.5 torr)
Time verifikation Slope detector (min)	Indtast tid mellem to ovennævnte trykmålinger " (normalt 3 min.)
Do you want to calibrate initial and full scale (Y=Yes N=No):	Tryk ESC Y " (justering af tryktransducer)
Please...give me the value of full scale required (torr):	Indtast atmosfæretryk- ket "
Please...set vacuum in your instrument and press (Y) to confirm	Opnå vakuum, tryk Y "
Please...set your instrument to full scale value and press (Y) to confirm	Opnå atmosfæretryk, tryk Y "

4. Burettekalibrering

Ved burettekalibreringen bestemmes burettekonstanten. Burettekonstanten (cm^3/torr) er en karakteristisk konstant knyttet til hver enkelt burette. Den bestemmes ved blankkørsler, hvor der successivt introduceres konstante gasvolumener i en tom burette og det deraf følgende tryk registreres. Afsættes tryk mod volumen opnås en retlinet sammenhæng med burettekonstanten som hældning.

Konstanten anvendes sammen med ligevægtstrykket og det introducerede volumen ved beregningen af det adsorberede volumen. Usikkerheden på bestemmelsen af burettekonstanten kan således tages som et mål for usikkerheden på beregningen af det adsorberede volumen. Ved kalibreringen anvendes He.

4.1 Indstilling af frontpanel

<u>Funktion:</u>	<u>Brugeraktivitet:</u>
ACT	deaktiveres
LOAD PRESS	600
CND TIME og SEC	begge 000
1	000
1/2	000
1/4	001
SEQ	444
REM STBY LOAD PRESS	aktiveres
ACT	aktiveres

4.2 Skift fra GAS 1 (N₂) til GAS 2 (He)

Drej på omskifteren på Sorptomatic 1900 (GAS 1 → GAS 2).
Sæt burette (med lukket ventil) på studs i analysekammeret.
Aktiver |V2| og |V4| (vakuum i systemet).

Aktiver |V1| indtil trykket på frontpanelets display < 20 torr
(dette tager få sekunder), herefter deaktiveres |V1|.
V6 åbner nu automatisk og fylder op med den nye gas (He), indtil
det ønskede arbejdsstryk (600 torr) er nået.

Den i dette afsnit beskrevne procedure foretages to gange.

4.3 Fremgangsmåde

Buretten afgasses (ved H1 eller H2) ved 110 °C. Afvent at PIRANI-trykmåler (se figur 3) viser $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Herefter lukkes buretteventil.

Burette med lukket ventil sættes på studs i analysekammeret.
Aktiver |V2| og |V4|. Afvent at PIRANI-trykmåler $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Buretten anbringes i kølebadet. Flydende nitrogen påfyldes kølebadet ved at aktivere |CLG|.

På PC (Hovedmenu): Tryk |F6| |ESC|
Herefter fremkommer:

Sorptomatic: Default ParametersBrugeraktivitet:

Time verification Slope detector (min):

1 ~

Tryk |ESC|

På PC (Hovedmenu): Tryk |F3|
Herefter fremkommer:

Sorpt. Data Collection

Brugeraktivitet:

Operating pressure (torr):	600	↵
Total introduction:	6	↵
Reduced introduction:	6	↵
Reduction factor:	0.25	↵
Const. Bur (cm ³ /torr):	0	↵
Sample weight (g):	0	↵

Tryk |ESC|

Sorptomatic Data Input

0=Ads only 1=Ads+Des 0 ↵

Do you want to save data at the end
of the analysis (Y/N) Y ↵

Save data utility for Sorptomatic

Analysis name <xxxxxxxx> ↵
datafilnavn ↵

Sorptomatic data input

Deaktiver |V2| og |V4|. Buretteventilen
åbnes 1/2 omgang.

Please start Sorptomatic and press <Y>
when you are ready... Y ↵

Kørslen kan nu følges nederst på PC-skærmen.

Kørslen afbrydes manuelt ved at aktivere |STBY|,
når Int./Rem. (nederst på PC-skærm) skifter fra
6 til 7 !!!

Luk for V5 ved at deaktivere |CLG|. Buretten kan
nu tages ud:

BURETTEVENTILEN SKAL VÆRE ÅBNET NÅR BURETTEN TAGES OP AF
KØLEBADET, DA BURETTEN ELLERS KAN EKSPLODERE !!!

På PC (Hovedmenu): Tryk |F4|
Herefter fremkommer:

Sorptomatic Calculation

Brugeraktivitet:

Do you want to run Custom Program?
0=No 1=Yes 0 ↵

Data from:
0=Memory 1=Disk 2=Manual 0 ↵

Calculation Parameters

Tryk |ESC|

Save data utility for Sorptomatic

Analysis name <xxxxxxxx>

datafilnavn "

Tænd printer!

4.4 Resultater

4.4.1 Beregning af burettekonstanten

Beregning og rapportering foregår på PC

Sorptomatic Calculation

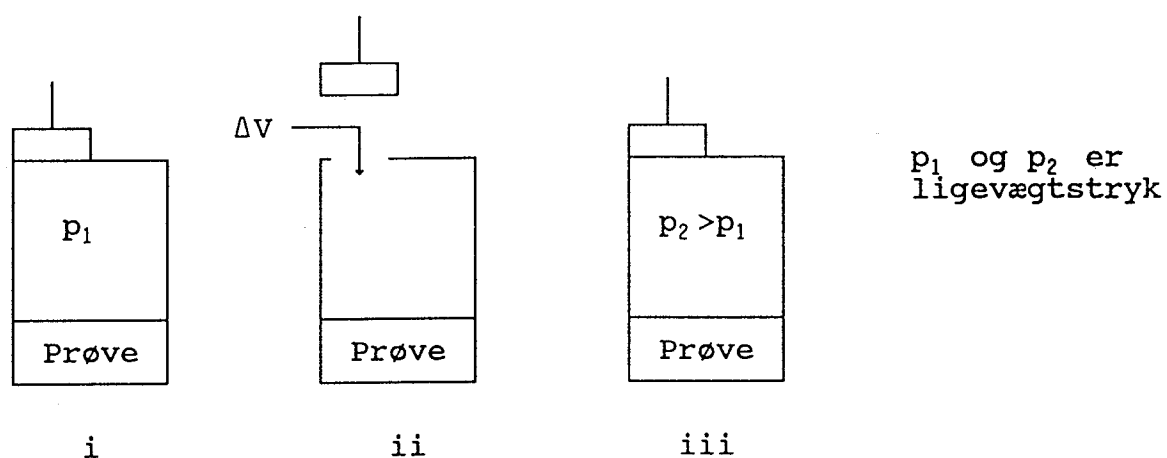
Brugeraktivitet:

0=Ads only	1=Ads+Des	0	"
Blank measurem. has been done with	0=Helium	0	"
Vz:			"
Report Option	3=Plot+Data	3	"
Report on	0=Printer	0	"
Final point			"
Method for ...			"
Initial point ...			"
Final point ...			"

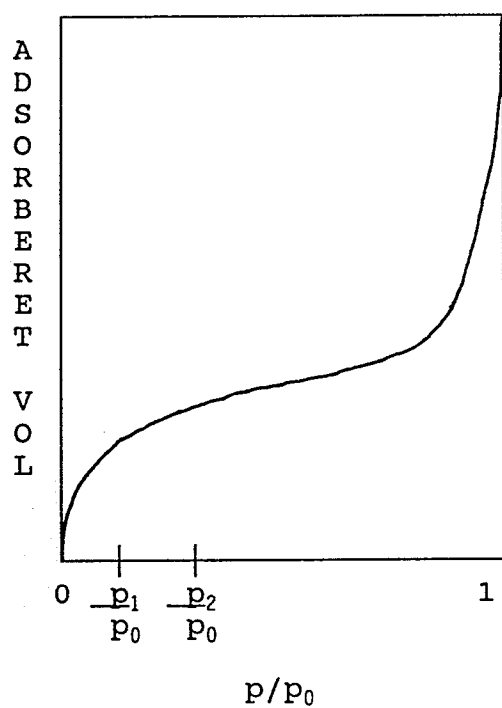
Burettekonstanten bliver nu udskrevet på skærm og printer.

I forbindelse med apparaturets indkøring blev de 5 leverede buretter kalibreret. Kalibreringen blev foretaget 5 gange med He for hver burette. Resultaterne i form af burettekonstanter (cm^3/torr) er angivet i nedenstående tabel.

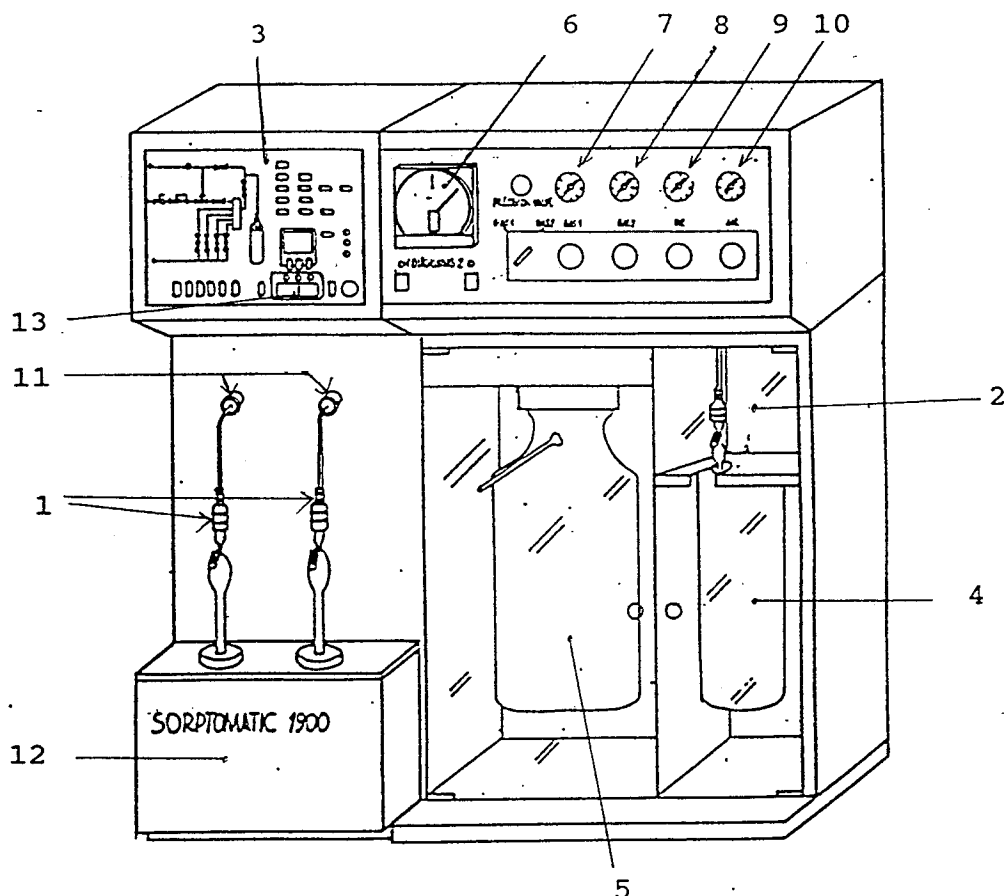
Burette nr.	1	2	3	4	5
Middelværdi	0.107985	0.108859	0.158491	0.158415	0.269524
Spredning	0.000299	0.000550	0.003700	0.000717	0.002518
Variationskoefficient	0.28 %	0.51 %	0.23 %	0.45 %	0.93 %



Figur 1: Tre trin i adsorptionsproceduren. Principskitse.



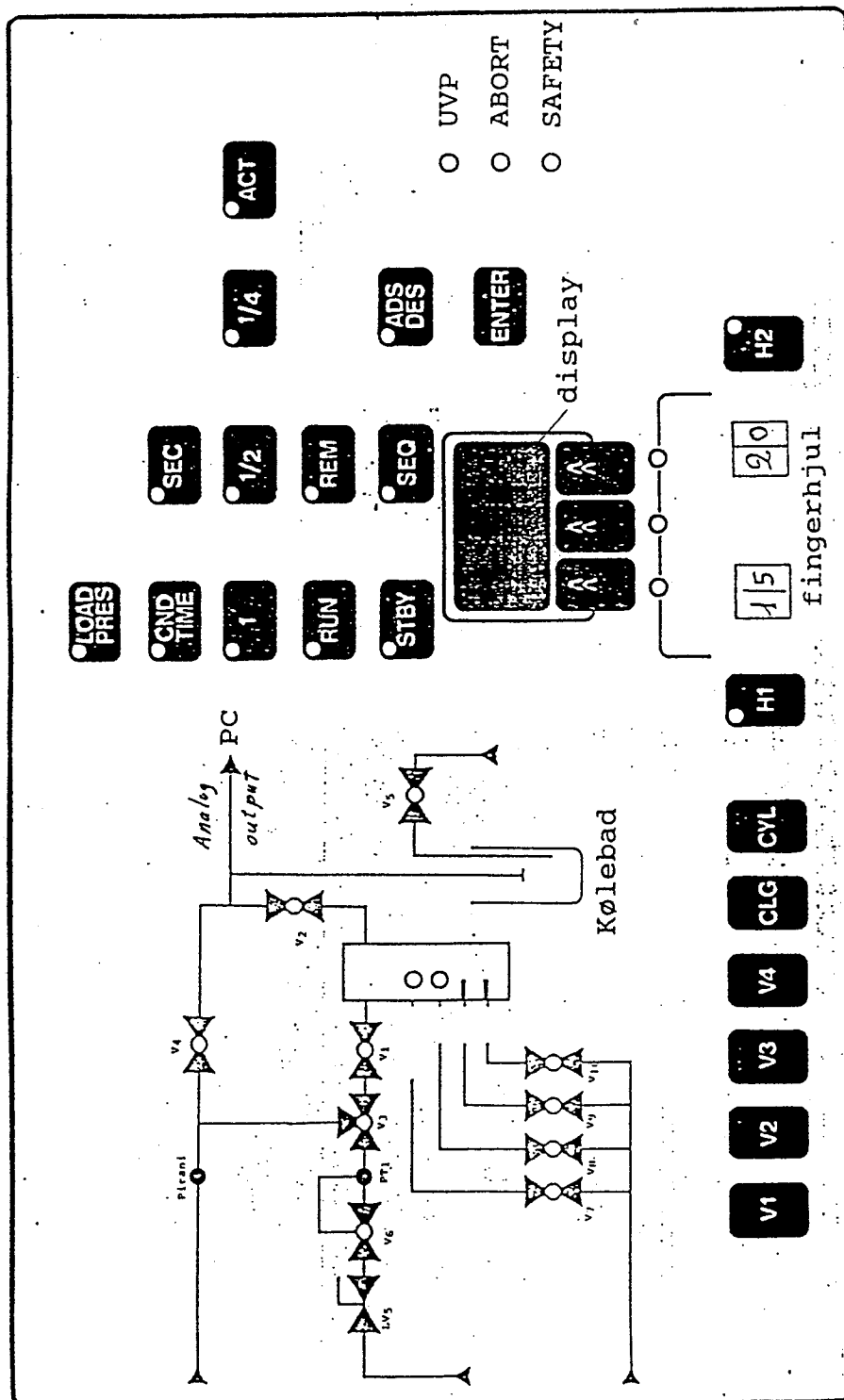
Figur 2: Eksempel på sorptionsisotherm



Figur 3: Sorptomatic 1900

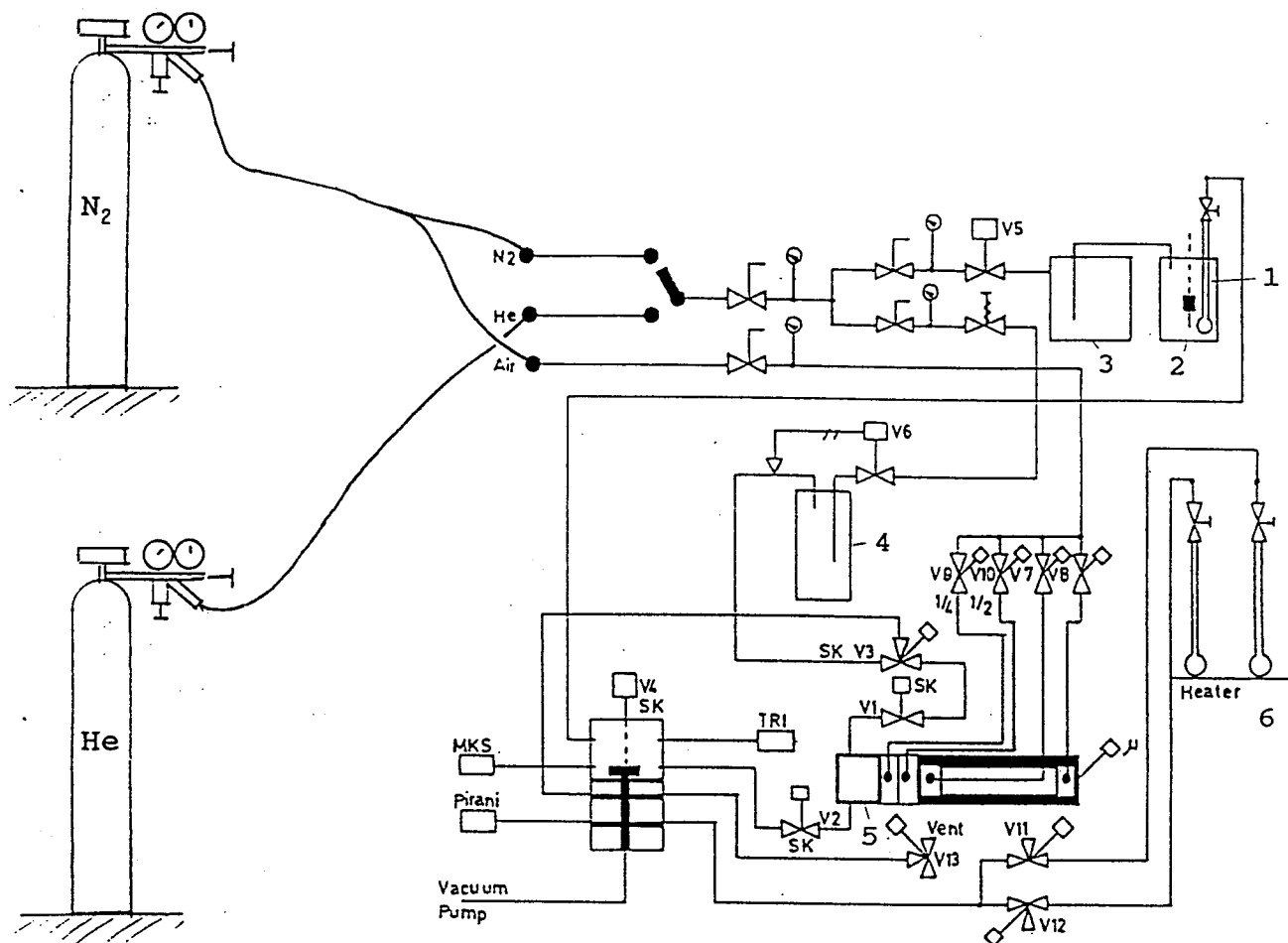
1. Buretteer (se figur 6)
2. Analysekammer
3. Frontpanel (se figur 4)
4. Kølebad
5. Lagertank med flydende nitrogen
6. PIRANI trykmåler (vacuummeter)
7. GAS 1 (N_2). Indstilling: 40 kPa
8. GAS 2 (He). Indstilling: 40 kPa
9. N_2 indstilling: 40 kPa
10. Air (N_2). Indstilling: 300 kPa
11. Studse (H1 & H2) til vacuumpumpe
12. Varmekasse (max. 450 °C)
13. Indstilling af temperatur under afgasning.

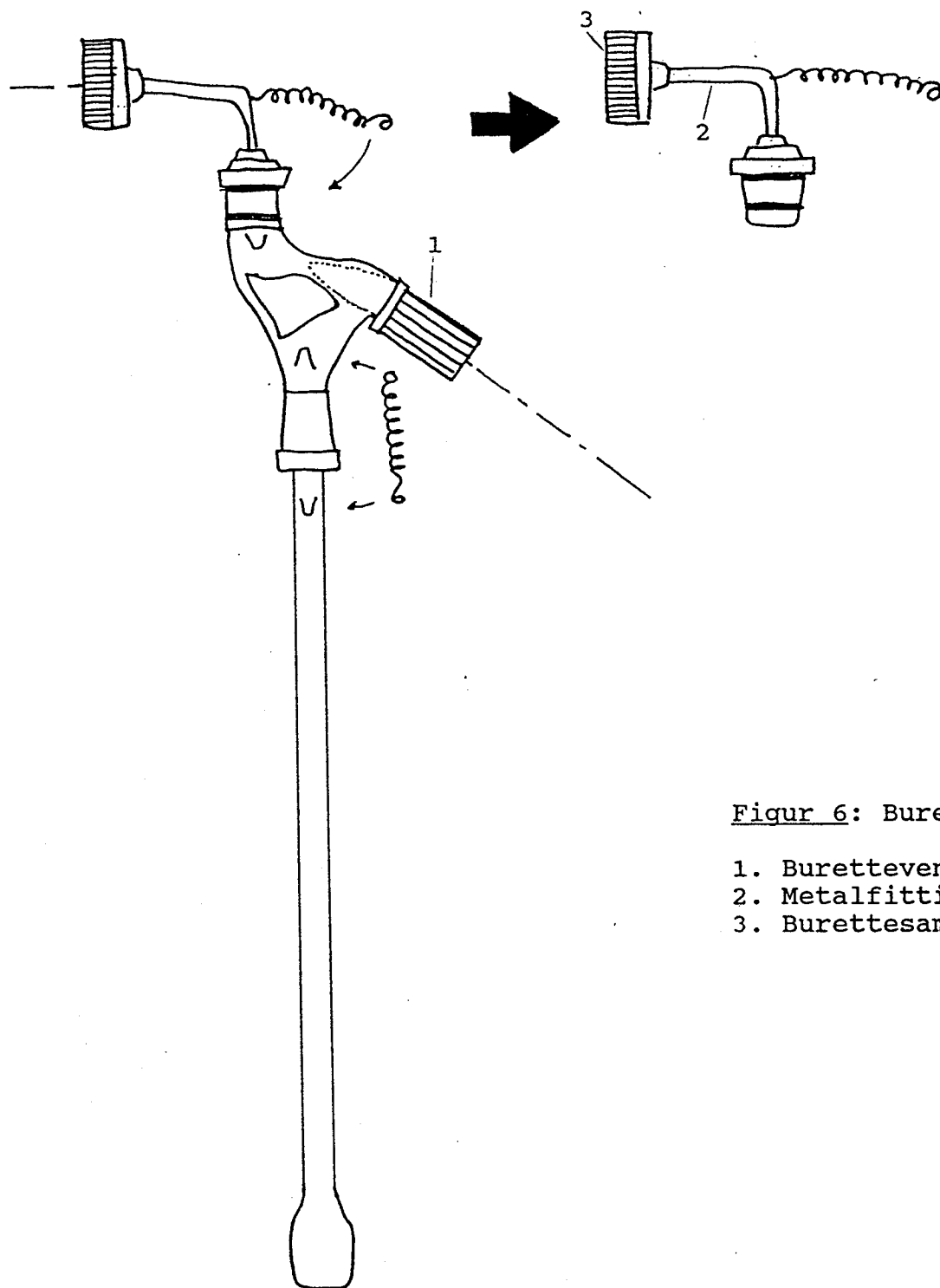
Figur 4: Frontplade



Figur 5: Rørdiagram

1. Burette
2. Kølebad
3. Lagertank
4. Introduktionskammer
5. Mikrogasdoserer
6. Afgasningssystem





Figur 6: Burette

- 1. Buretteventil
- 2. Metalfitting
- 3. Burettesamling

CO₂-free drying: Total evaporable water by CO₂-free drying as compared to drying at 105 °C

In connection with the introduction of the CO₂-free drying technique at CBL, CO₂-free drying was compared to drying at 105 °C. The comparison consisted of the estimation of total evaporable water content (w_{es}) and non-evaporable water content (w_n).

Approximately 100 days old hardened cement paste made from Danish Rapih hardening cement (ROC) was used. W/C was 0.4. The paste was cured in lime water at room temperature until testing. Cylindrical specimens (Ø 14.5 mm) were cut into 6 smaller cylinders of approximate 7 mm in length. These specimens were used for the test.

The 6 saturated specimens were brought into saturated, surface dry state by means of a dampened piece of cloth, and then predried at room temperature by placing them in a vacuum desiccator over silica gel and pumping continuously for 7 days. Subsequently, the specimens were dried by either 105 °C -drying in a ventilated oven or by CO₂-free drying in a vacuum oven for 7 days. The weight loss was checked periodically. Finally, the specimens were ignited at 1060 °C.

The results are presented in table E.1. Values of specimen weight by weight of saturated weight are given at different times during the drying. Mean values $\pm$ 1 standard deviation are given for w_{es} and w_n .

During the experiment it was observed, that between 2 and 7 days of predrying no significant weight loss took place. Accordingly, 2 days of predrying must be considered as sufficient.

From table E.1 it is seen that the two methods arrive at approximately the same degree of drying (80-82 % of saturated weight) after 14 days. The degree of drying is mainly in agreement for the first 2 days of drying. Subsequently, the specimens dried at 105 °C increased their weight. This is believed to be caused by carbonation. The effect of carbonation is also seen from the values of w_{es} and w_n , since for drying at 105 °C, w_{es} is lower and w_n is higher than for companion specimens dried by CO₂-free drying.

It is concluded that CO₂-free drying is similar in hardness to drying at 105 °C, since almost the same degree of drying was obtained. The CO₂-free drying method was found to more reproducible, since standard deviations (table E.1) of w_{es} (and w_n) are smaller than for drying at 105 °C.

TIME	DRYING METHOD					
days	CO ₂ -free drying			Drying at 105 °C		
0	100	100	100	100	100	100
7	84.9	85.1	85.1	85.1	84.9	85.1
8	82.1	82.2	82.3	81.6	81.7	81.9
9	81.5	81.5	81.5	81.4	81.3	81.5
12	80.9	81.3	81.3	81.5	81.5	81.8
13	80.8	80.9	81.0	81.5	81.6	81.8
14	80.8	81.0	81.1	81.6	81.6	81.9

w_{es}	0.237	0.234	0.233	0.226	0.225	0.221
MEAN	0.235 ± 0.002			0.224 ± 0.003		
w_n	0.189	0.189	0.188	0.200	0.201	0.198
MEAN	0.189 ± 0.001			0.200 ± 0.002		

w_{es} = total evaporable water content (g/g_{dry})

w_n = non-evaporable water content (g/g_{ign})

Table E.1: Results from the comparison of CO₂-free drying and drying at 105 °C.

0 days: SSD-state
 0 - 7 days: Predrying (vacuumpumping over silicagel)
 7 -14 days: CO₂-free or 105 °C drying

1 Formål og anvendelsesområde

Prøvningsforskriften beskriver brugen af CO₂-fri tørring ved tørring af cementbaserede materialer.

2 Prøvningsmetode

2.1 Metodens princip

Når vandmættede eller delvis vandmættede cementbaserede materialer tørres sker dette ofte ved 105 °C i et ventileret varmeskab. Dette bevirker, at materialet både bliver udsat for høj temperatur i våd tilstand, samt at materialet karbonatiseres. Især før porestrukturundersøgelser, der involverer fuldstændig udtørring af materialet før undersøgelsen (som f.eks. kviksølvsporøsimetri og nitrogenadsorption), er det vigtigt at disse to effekter undgås, for at bevare den jomfruelige porestruktur bedst muligt. Ved brug af den her beskrevne udtørningsmetode undgås både at prøven udsættes for høj temperatur i våd tilstand og at prøven udsættes for karbonatisering.

2.2 Materialer

2.2.1 Mættet LiCl-opløsning (11 % RF)

2.2.2 Vakuumpumpeolie (Leybold type N62)

2.3 Apparatur

2.3.1 Vakuumpumpe (Leybold Trivac D4B)

2.3.2 Vakuummeter (Leybold TM 220)

2.3.3 Analysevægt (Mettler)

2.3.4 Vakuumovn (Gallenkamp OVL 570)

2.3.5 Samlet opstilling

På figur 1 er udtørningsopstillingen vist skematisk. Komponenterne er samlet ved hjælp af quick-fit vingeskruer og O-ringspakninger.

2.4 Fremgangsmåde

2.4.1 Brug af vakuumpumpe

Anvendelsen af Trivac D4B vakuumpumpen bør foregå efter følgende retningslinier:

Sluk kun for pumpen ved eksempelvis olieskift eller længere arbejds-pauser.

En kold pumpe bør varme op i ca. 1/2 time inden den belastes. Tænd for pumpen. Efter ca. 1/2 time: Luk V1 og V2, gasballast tilkobles. Denne procedure er især vigtig, når der pumpes på materialer med kondenserbare dampe. Da dette næsten altid er tilfældet, bør ovennævnte indstilling altid være standard, når pumpen ikke er i brug.

I det følgende er angivet en procedure for nedpumpning af et aflukket volumen (ekssikkator, vakuumovn eller lignende). Det forudsættes, at pumpen har været tændt i 1/2 time (V1 og V2 lukkede og gasballast tilkoblet).

- Vacuumslangen påsættes indgangsventilen (skal være lukket) til

- volumenet, der skal nedpumpes (vakuumovn: indgangsventil = V3).
- V2 åbnes.
 - Indgangsventil åbnes langsomt (vakuumovn: V3 og V4 åbnes).
 - Afvent at volumenet bliver pumpet ned til ønsket tryk aflæst på VM1 (vakuumovn: ned til ca. 3 mbar = ca. 2.4 torr, som er ligevægtsdamptrykket over en mættet LiCl-opløsning ved 20 °C).
 - Når ønsket tryk er opnået lukkes indgangsventilen (vakuumovn: V3 lukkes, V4 forbliver åben).
 - V2 lukkes.
 - Vakuumslange aftages, og pumpen kan anvendes til andre opgaver.

Hvis pumpen skal slukkes, må dette først ske efter åbning af V1.

2.4.2 Justering af vakuumovns temperatur

Control thermostat knob (forkortet til CT)

Safety control knob (forkortet til SC)

- Sæt CT på den ønskede temperatur (= settemperaturen, normalt 92,5 °C)
- Sæt SC på den ønskede temperatur + 10 °C (normalt 102,5 °C)
- Tænd for hovedkontakten (MAIN SUPPLY)
- Luk ovndøren og evakuer ovnen jf. afsnit 2.4.1
- Når ovntemperaturen (registreret ved hjælp af termometeret på en af hylderne) er stabil kan ovnen benyttes.

"Load" : Når ON (lys) er thermostat og heater ON

"Fault": Når ON (lys) er heater OFF sålænge temperatur af ovn er større end settemperaturen

2.4.3 Standardmetode ved tørring af cementbaserede materialer

- Vakuumovn justeres til 92.5 °C (jf. afsnit 2.4.2).
- Prøven vejes
- Prøven anbringes i ekssikkator over silicagel og der pumpes direkte på prøven med vakuumpumpen (jf. afsnit 2.4.1) i 2 døgn.
- Som kontrol af denne fortørring kan man eventuelt veje prøven.
- Prøven anbringes i ovnen. Ovndøren lukkes, og ovnen evakueres (jf. afsnit 2.4.1).
- Prøven tørrer i 7 døgn, hvorefter den afkøles i et par minutter i ekssikkator over silicagel i vakuum inden den vejes (W_2). Efter vejningen placeres prøven igen i vakuum i ekssikkator over silica-gel.

3 Resultater

3.1 Beregning

Det fordampelige vandindhold (w_e) i prøven beregnes som:

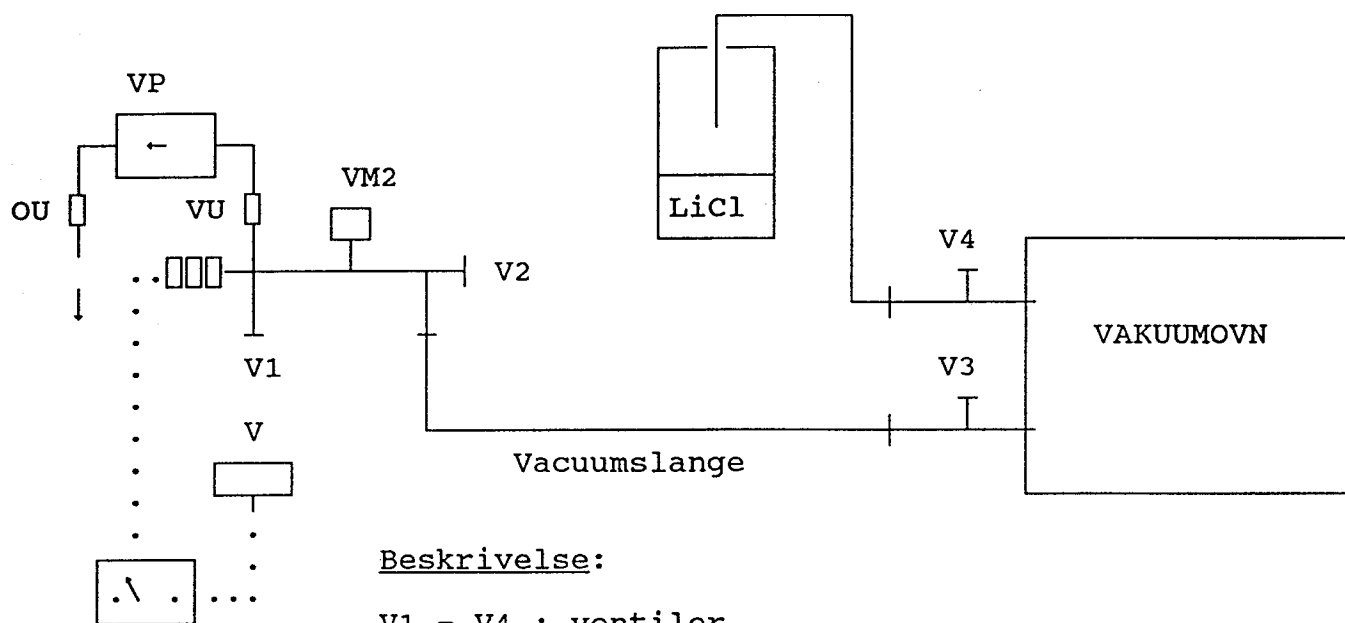
$$w_e = (W_1 - W_2) / W_2 \quad (g/g_{tor})$$

3.2 Angivelse af resultat

Resultatet angives som middelværdien af 2 samtidige bestemmelser og angives i g/g_{tor}.

3.3 Præcision og nøjagtighed

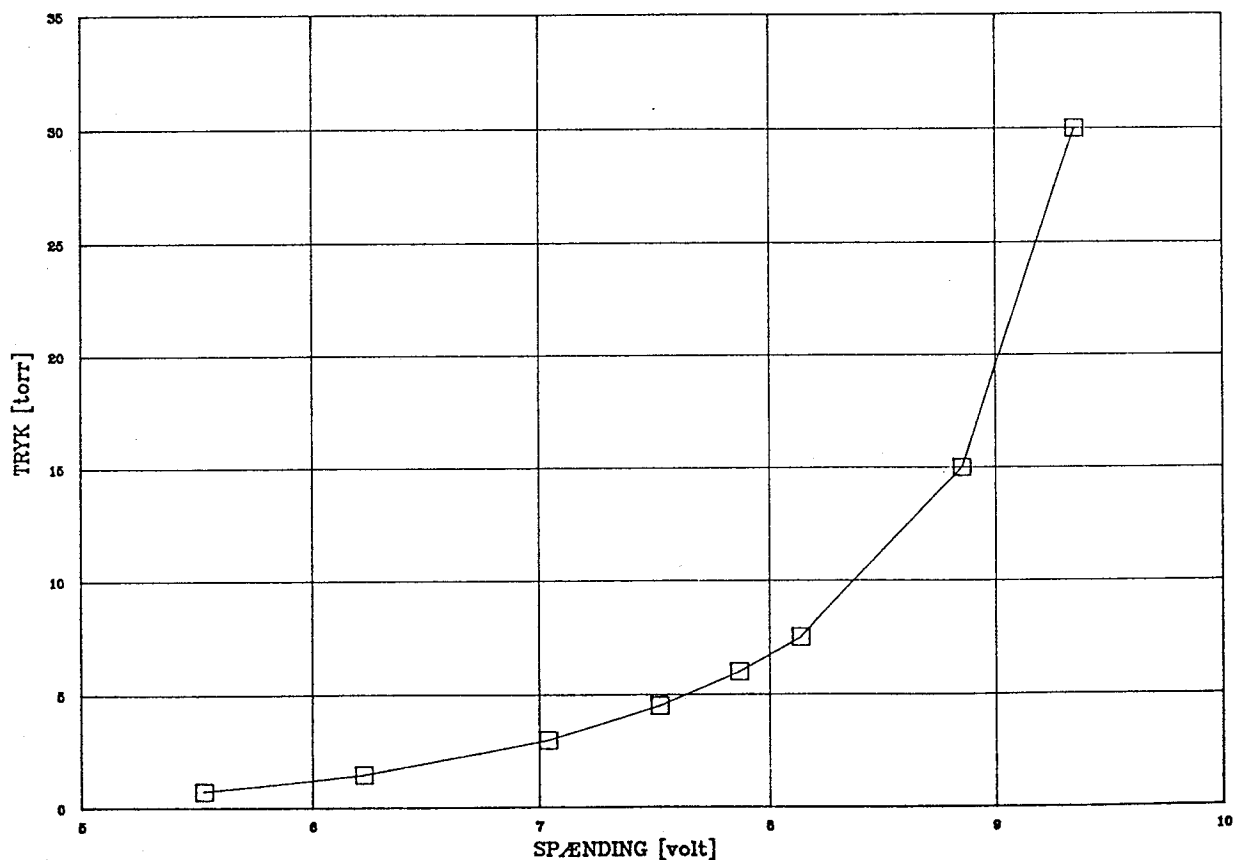
I 1989 er repeterbarheden på bestemmelsen af det fordampelige vandindhold bestemt til 0.9 % svarende til 0.002 g/g_{tor}.



Beskrivelse:

- V1 - V4 : ventiler
 OU : olieudskiller
 VU : vandudskiller
 VM1, VM2 : vakuummetre
 VP : vakuumpumpe, Trivac D4B (Leybold)
 LiCl : mættet LiCl-opløsning
 V : multimeter (præcisionstrykaflæsning, jf. kalibreringskurve i figur 2)

Figur 1: Udtørningsopstilling vist skematisk



Figur 2: Sammenhæng mellem trykvisning (torr) på TM220 og spændingen (volt) aflæst på multimeter.

Typical test report from nitrogen sorption analysis

In the end of this Appendix a typical test report from a complete (both adsorption and desorption) analysis on the Sorptomatic 1900, shown.

Cumulative pore size distribution was calculated using the results from the desorption branch of the isotherm shown in the test report. Here companion values of poreradius "Radius", Å, (column 5) and differential pore volume "Dv/Dr", $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$, (column 6) have been calculated automatically by the computer according to the procedures of Barrett, Joyner and Halenda /27/.

Cumulative pore volume, $\Sigma \Delta V$, was calculated from Radius and Dv/Dr using the following procedure for the n^{th} step of the calculation (as illustrated in figure G.1):

$$\Sigma \Delta V_n = \Sigma \Delta V_{n-1} + \Delta V_n$$

$$\Delta V_n = \left(\frac{(\text{Dv/Dr})_{n-1} + (\text{Dv/Dr})_n}{2} \right) \cdot (\text{Radius}_{n-1} - \text{Radius}_n)$$

Starting conditions were: $\Sigma \Delta V_0 = 0$ and $\text{Radius}_0 = 300 \text{ \AA}$. Cumulative pore size distribution was now gained by plotting Radius_n versus $\Sigma \Delta V_n$.

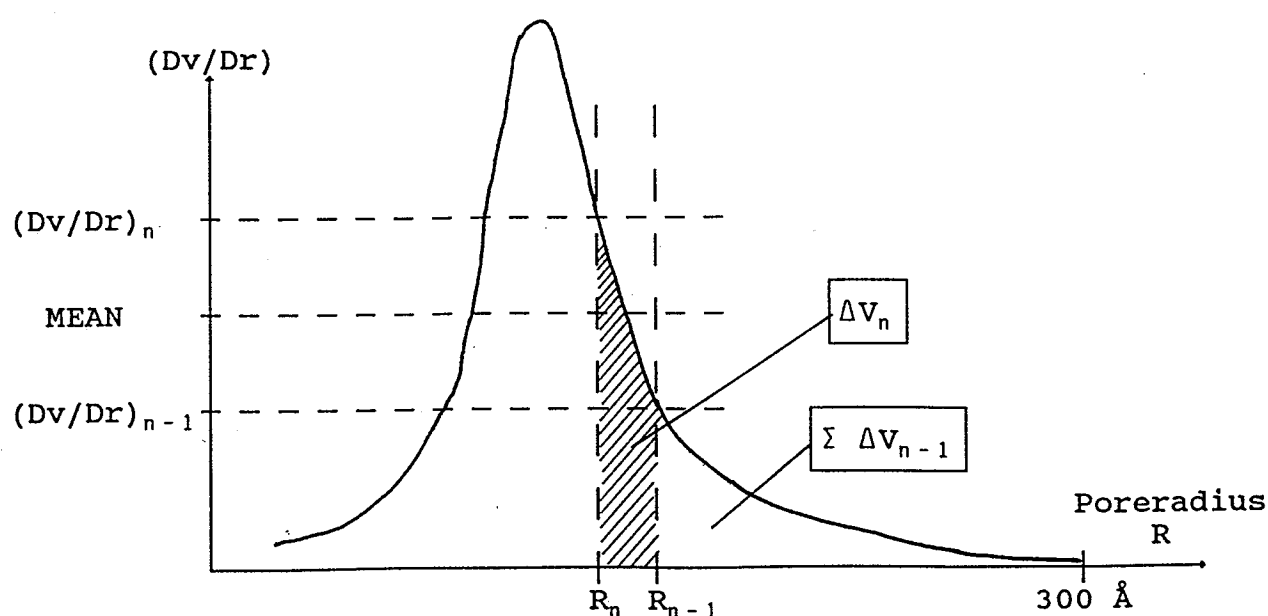


Figure G.1: Calculation of cumulative pore volume from test report data for poreradius and differential pore volume.

Carlo Erba Strumentazione
Microstructure Lab.
MI. Le. S. TO. NE. 1 0 0

Sample : F93
Comment : BILAG 3/0 U/G # 6.0 150-500 MY
Operator : jp
Date (mm/dd/yy) : 02-06-1991

Calculation parameters of Sorptionatic

Monolayer thickness (a): 4.3
Satur/Limit pressure (torr): 772
Hol mass gas ads. (g/mol): 28
Gas ads. density (g/cm3): .808
Burette temperature (C): -195.82
Operating pressure (torr): 600

Total introduction : 30
Reduced introduction : 99
Reduction factor : .5
Constant bur. (cm3/torr): .1079846
Sample weight (g): 1.071
Sample Density (g/mm3): 2.65

Initial point (P/P0) for linear regression of B.E.T. region : .05

Final point (P/P0) for linear regression of B.E.T. region : .33

Correlation factor = .9998715

Monolayer Volume (CM3/G) = 6.293665

Specific surface area (M2/G) = 27.50103

C value of B. E. T equation = 64.53249

Pore specific volume (CM3/G) = 8.346732E-02

Total volume introduced (CM3) = 176.0753

V2 used in calculation = 8.347376

Adsorption values				Sample		: F93	
F. ADS (Torr)	P/P0 ADS	VI (CM3)	V. ADS (CM3/G)	T (A)	P/(P0-PiVa/g)		
12.8	0.0168	11.74	4.19	4.6	0.004024286		
52.7	0.0683	17.6	5.65	5.3	0.012875068		
99.3	0.1286	23.4	8.43	5.8	0.022963343		
145.0	0.1878	28.3	7.30	6.2	0.031676877		
192.1	0.2498	32.3	8.03	6.6	0.041244175		
238.9	0.3098	35.22	8.79	7.0	0.050983573		
285.5	0.3686	41.08	9.57	7.4	0.061290469		
330.4	0.4280	46.85	10.53	7.8			
374.8	0.4855	52.82	11.53	8.2			
417.3	0.5405	58.59	12.73	8.6			
453.3	0.5943	64.56	13.97	9.1			
500.4	0.6482	70.43	15.31	9.7			
537.9	0.6988	76.30	17.01	10.3			
574.4	0.7440	82.17	18.81	11.0			
608.2	0.7878	88.04	20.88	11.9			
638.4	0.8289	93.91	23.31	12.8			
666.5	0.8633	99.78	25.96	13.9			
692.6	0.8972	105.65	28.81	15.4			
714.6	0.9256	111.51	32.07	17.3			
735.2	0.9523	117.38	35.47	20.1			
750.5	0.9722	123.25	39.41	24.1			
765.2	0.9912	129.12	43.41	35.6			
763.6	0.9891	134.99	49.05	33.1			
769.0	0.9961	140.86	53.09	46.7			
778.6	1.0085	146.73	56.50	341.1			
780.4	1.0109	152.60	63.80	341.1			
785.1	1.0289	158.47	67.80	341.1			
785.6	1.0306	164.34	73.23	341.1			
787.2	1.0326	170.21	78.54	341.1			
785.9	1.0310	176.08	84.16	341.1			

Desorption Values

F. DES (Torr)	P/P0 ADS	V. DES (CM3)	T (A)	Radius (A)	Dv/Dr
789.2	1.0210	77.81	341.14	300.00	0.0000
769.0	0.9561	72.80	46.74	300.00	0.0000
753.0	0.9762	67.55	25.45	300.00	0.2682
742.9	0.9623	61.91	21.79	268.82	0.1192
731.6	0.9477	56.41	19.48	196.78	0.1869
719.1	0.9315	51.21	17.78	132.01	0.2500
709.0	0.9119	46.37	16.23	118.63	0.3299
687.2	0.8802	41.86	15.06	95.96	0.3529
664.2	0.8504	38.18	13.53	77.13	0.3945
638.6	0.8264	35.06	12.78	62.76	0.4728
610.6	0.7909	32.30	11.82	52.56	0.5522
581.6	0.7534	29.37	11.20	44.85	0.5894
551.1	0.7139	26.07	10.57	38.84	0.6598
521.8	0.6759	23.31	10.05	34.38	0.7793
493.3	0.6390	20.73	9.61	30.89	0.8394
464.5	0.6017	18.44	9.22	27.97	0.9522
440.2	0.5702	16.91	8.91	25.88	1.2311
414.8	0.5373	15.03	8.62	23.96	1.4508
396.1	0.5131	13.82	8.41	22.70	3.3581
383.7	0.4970	12.49	8.28	21.92	6.6423
375.1	0.4859	11.46	8.20	21.40	5.0111
361.5	0.4683	10.88	7.86	20.62	2.5817
340.3	0.4408	10.37	7.65	19.49	1.3005
317.6	0.4114	9.97	7.46	18.38	0.9232
296.2	0.3837	9.59	7.28	17.41	0.9073
275.4	0.3567	9.26	7.12	16.52	0.7899
256.3	0.3320	8.98	7.07	15.76	0.8736
238.2	0.3085	8.76	6.97	15.07	0.7783
220.4	0.2855	8.58	6.82	14.42	0.5589
205.0	0.2655	8.42	6.69	13.88	0.9864
191.3	0.2478	8.16	6.58	13.41	1.1957
177.9	0.2304	7.96	6.47	12.96	0.9411
165.1	0.2139	7.78	6.36	12.54	0.8555
153.9	0.1994	7.66	6.27	12.18	1.1870
143.4	0.1858	7.46	6.18	11.84	1.1134
133.1	0.1724	7.30	6.09	11.51	0.8039
123.2	0.1596	7.18	6.01	11.20	0.6791
115.0	0.1490	6.97	5.93	10.94	1.3153
107.2	0.1389	6.79	5.86	10.69	1.1511
99.6	0.1290	6.66	5.79	10.44	1.0436
93.5	0.1211	6.43	5.73	10.25	1.5483
86.5	0.1120	6.35	5.66	10.02	0.8825
82.5	0.1059	6.01	5.62	9.88	2.5026
76.2	0.0987	5.96	5.56	9.67	0.6708
72.6	0.0940	5.66	5.52	9.55	2.6777
67.7	0.0877	5.55	5.47	9.38	1.0763
62.9	0.0815	5.46	5.41	9.21	0.7878
58.3	0.0755	5.40	5.36	9.05	1.5646
56.6	0.0733	5.06	5.34	8.99	3.2883
52.3	0.0677	5.02	5.29	8.83	0.5453
49.4	0.0640	4.87	5.25	8.72	2.2706
46.7	0.0605	4.72	5.21	8.61	2.2458
44.1	0.0571	4.58	5.18	8.51	2.0802

Desorption Values

F. DES (Torr)	P/P0 ADS	V. DES (CM3)	T (A)	Radius (A)	Dv/Dr
41.6	0.0539	4.46	5.14	8.41	11.6519
38.2	0.0534	4.12	5.14	8.39	5.1371
31.8	0.0503	4.02	5.10	8.29	1.7102
36.5	0.0473	3.92	5.07	8.19	1.5701
34.3	0.0444	3.83	5.04	8.10	3.3882
33.4	0.0433	3.62	5.02	8.06	3.4112
31.3	0.0405	3.55	4.99	7.96	1.1703
29.3	0.0380	3.48	4.95	7.87	0.0258

