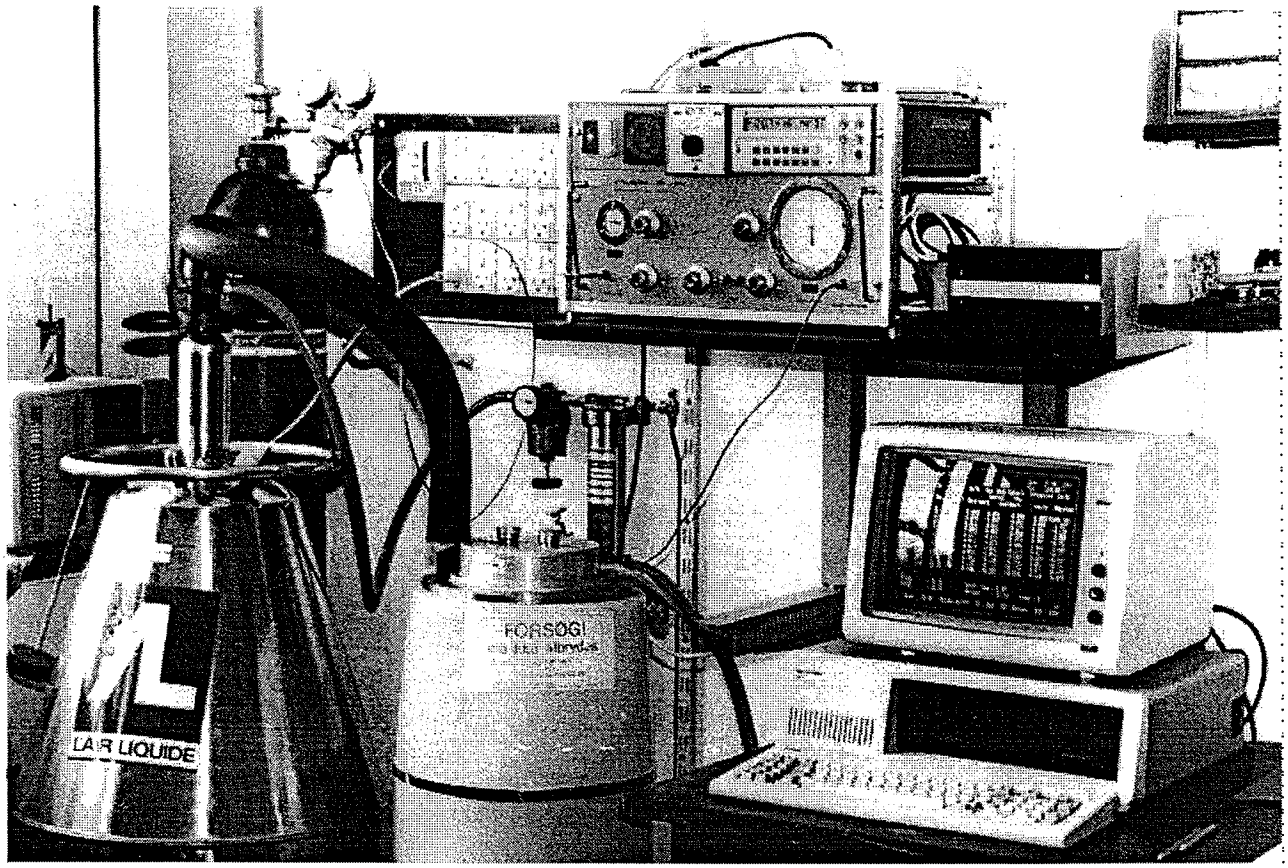
TEKNISK RAPPORT · TECHNICAL REPORT 331 · 1994

ISSN 0908-3871

Måling af cementpastas hydratiseringsvarme ved isotermkalorimetri



Susanne Helleskov Jybæk
LBM DTU Efterår 1994

LABORATORIET FOR BYGNINGSMATERIALER
Danmarks Tekniske Højskole

BUILDING MATERIALS LABORATORY
Technical University of Denmark

Indholdsfortegnelse

1. Indledning 2

2. Apparatur 3

3. Klargøring og kørsel 5
3.1 Klargøring af prøveholder 5
3.2 Isætning i mikrokalorimeter 7
3.3 Tilkobling af flydende nitrogen 8
3.4 Kørsel 9

4. Resultatbearbejdning 14

5. Konklusion 15

6. Litteraturfortegnelse 17

Appendiks 1 18

1. Indledning

Når cement tilsættes vand starter en proces, kaldet hydratisering, der omdanner cementpartiklerne til styrkegivende produkter. Denne proces er exoterm og udvikler derfor varme.

Denne rapport beskriver hvorledes varmeudviklingen fra cementpastas hydratisering måles ved isotermkalorimetrisk kørsel på et ledningskalorimeter. Der er beskrevet kørsler ved 20, 30 og 40°C.

Ved 20°C skal mikrokalorimeteret afkøles med flydende nitrogen, da varmeudveksling med omgivelserne ikke er tilstrækkelig til at sikre stabilitet ved temperaturer omkring stuetemperatur.

Til måling af cementpastas hydratiseringsvarme har P. Freiesleben Hansen udviklet en speciel prøveholder, som vil blive beskrevet i rapporten.

2. Apparatur

Måling af hydratiseringsvarme fra cementpasta kræver meget fintfølende apparatur. Ved målingerne er benyttet et mikrokalorimeter af typen CALVET fra SETARAM.

Apparatur

Til forsøgene benyttes følgende apparatur:

- Mikrokalorimeteropstilling
- Prøveholdere
- Diverse øvrigt udstyr

Mikrokalorimeter

Forsøgsopstillingen med mikrokalorimeter, beholdere til N_2-gas, beholder til flydende N_2, kontrolpanel samt datalogger fremgår af appendiks 1.

Prøveholder

Der er fremstillet to ens prøveholdere. I den ene placeres cement og vand, den anden er tom og bruges som reference. På denne måde sikres ens betingelser i mikrokalorimetrets to prøvekamre.

Prøveholderen, der er udviklet af P. Freiesleben Hansen, er udformet således, at cement og vand er adskilt fra hinanden når prøveholderen anbringes i mikrokalorimetret. Når temperaturligevægt er indtrådt tilsættes vandet og hydratiseringen starter.

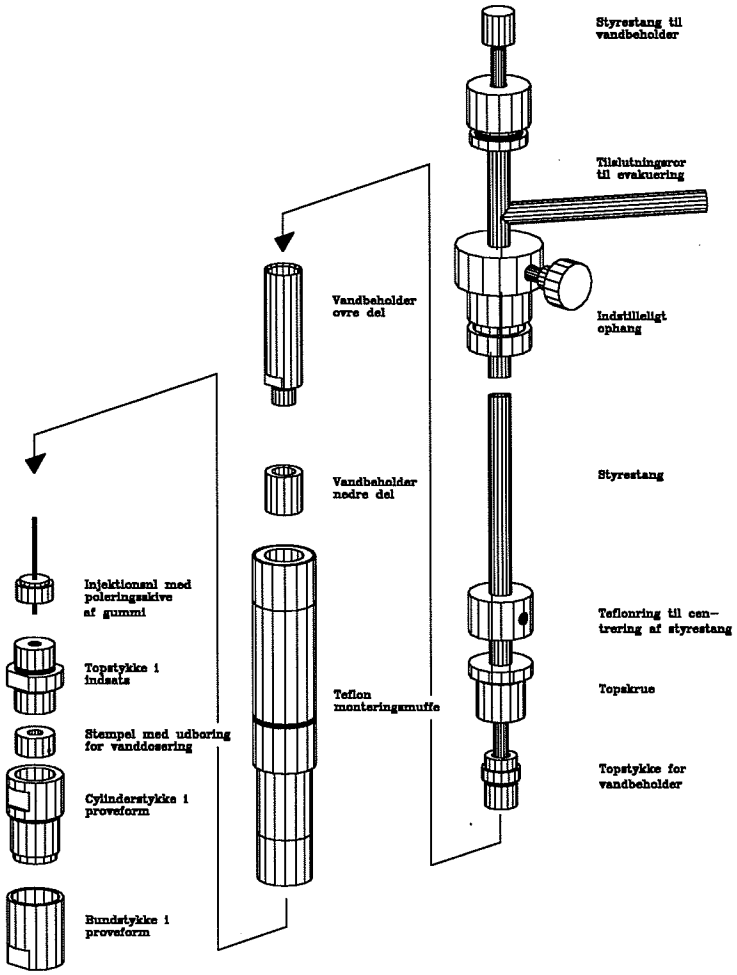
Prøveholderen er vist i figur 1.

Prøveholderen har mulighed for ændring af prøvehøjden og dermed prøvevolumen.

Prøvehøjde (mm)	Prøvevolumen (mm^3)
3.0	190
6.4	405
8.1	585

Tabel 1. Prøvehøjder og -volumener af prøveholder.

Det bør tilstræbes af lave forsøg med så stort volumen som muligt af hensyn til målenøjagtigheden. Dog skal der tages hensyn til eventuel prøvehøjdeeffekt (forhindret fri vandindsugning ved for stor prøvehøjde). Prøvehøjdeeffekten kan bestemmes ved kemisk svind forsøg. Som retningsgiver kan det nævnes, at der ved tidligere forsøg med prøveemner af ren cementpasta og pastaer med flyveaske ikke er konstateret prøvehøjdeeffekt ved prøvehøjder på 1 cm og under [1]. Ved pastaer indeholdende mikrosilica er der derimod konstateret prøvehøjdeeffekt ved prøvehøjder >½cm [2].



Figur 1 P. Freiesleben's prøveholder til måling af cementpastas hydratiseringsvarme.

Øvrigt udstyr

- Teflontape til pakning af gevind
- 4 stk. fastnøgler til sikring af tæthed ved samling af delene
- Rispapir samt hugpibe, hammer og træblok til fremstilling af filterskiver
- Diverse gummipakninger
- Spids pincet til anbringelse af filterskiver
- Langt tyndt instrument (evt. stiftblyant) til isætning/udtagning af nål i teflonholder
- Papirstragt til anbringelse af cement i prøveform

3. Klargøring og kørsel

Før selve kørslen kan startes skal prøveholderen gøres klar, og der skal eventuelt tilkobles flydende nitrogen. Kapitlet indeholder en udførlig beskrivelse af proceduren for disse forberedelser og for selve kørslen.

3.1 Klargøring af prøveholder

Proceduren ved klargøring af prøveholderen er følgende:

1. Bundstykke og cylinderstykke samles med teflontape og nøgle
2. Prøveform vejes
3. Hvis der anvendes flere materialer end blot cement afvejes disse og blandes med cementen til en homogen blanding
4. Blandingen placeres i prøveformen v.h.a. en lille papirstragt. Der må ikke sidde noget i prøveformens gevind
5. Prøveform med indhold vejes
6. Der placeres en filterskive over indholdet, efter at dette er pakket let ved at støde beholderen nogle gange i bordet
7. Stemplet placeres forsigtigt i prøveformen med det lille hul nedad. Hvis prøvevolumenet skal være størst muligt benyttes det mindste stempel.
8. Stempelskruen (topstykket) pakkes med teflontape og skrues på plads i prøveformen v.h.a. nøgle. Stemplet skal skrues helt i bund. Stemplet vendes således, at prøvevolumenet bliver størst muligt. Øverste del af stempelskruen pakkes med teflontape
9. Prøveform vejes samlet
10. Nål med poleringsskive af gummi anbringes i teflonholder (monteringsmuffe) med nålens lange ende op mod vandbeholderen. Gummipakningen skal sidde på nålens korte ende
11. Teflonform med nål vejes
12. Prøveformen skrues fast i teflonholder
13. Der anbringes en ny gummipakning i vandbeholderens nederste del

14. Vandbeholderens øvre del pakkes med teflontape og skrues sammen med den nederste del. Der spændes til med fingrene indtil pakningen "buler op"

15. Vandbeholder pakkes med teflontape

16. Vandbeholder vejes (tom)

17. Destilleret vand afmåles i en sprøjte og fyldes i vandbeholderen

18. Vandbeholder vejes (med vand)

19. Vandbeholderen skrues på styrestang. Der sikres tæthed ved brug af nøgle. Det bemærkes, at styrestangen skal indtage lodret stilling

20. Teflonholderen med prøveholder skrues fast på styrestang. Vandbeholderen skal indtage øverste placeringsmulighed således, at nålen ikke bryder gummipakningen i vandbeholderen

21. Den ydre kappe skrues udenpå teflonholderen.

3.2 Isætning i mikrokalorimeter

Proceduren, der beskrives i det følgende, er den normale procedure ved isætning/udtagning af prøve i/fra mikrokalorimeter [3]. Tallene henviser til appendiks 1. Proceduren findes i øvrigt ophængt på væggen ved mikrokalorimetret.

1. N_2-trykket fra den bageste grønne flaske med N_2-gas (13a) hæves fra 0,5 til 1 bar - aflæses på MM1 (26) - ved at dreje ventilen (27) ca. 45°

2. Åbn "GROS DEBIT" helt (28)

3. Luk "SORTIE GAZ ENCEINTE" (29) på kalorimetret ved at skrue pakning på. (Pakningen ligger ovenpå kontrolpanelet (14))

4. Åbn "SORTIE GAZ CELLULE" (30) på kalorimetret ved at skrue pakning af. (Denne lægges ovenpå kontrolpanelet (14))

5. Åbn til målekammeret (venstre kammer) (22) med en drejende bevægelse

6. Prøveholderen (den med cement og vand) nedsænkes i målekammeret. Åbningen til målekammeret lukkes med det indstillelige ophæng med pakning. Ophænget drejes ned og skrues fast med fastgøringsskruen.

7. Åbn til referencekammeret (højre kammer) (22a) med en drejende bevægelse

8. Referenceprøveholderen nedsænkes i referencekammeret. Referencekammeret lukkes som målekammeret (pkt. 6.).

9. Luk "SORTIE GAZ CELLULE" på kalorimetret

10. Åbn "SORTIE GAZ ENCEINTE" på kalorimetret

11. Luk "GROS DEBIT" helt

12. N_2-trykket sænkes fra 1 bar til 0,5 bar på MM1 ved at dreje ventilen (27)

3.3 Tilkobling af flydende nitrogen

Ved isotermkørsler under 30°C afkøles kalorimetret med flydende nitrogen (LN_2=Liquid N_2) for at sikre stabilitet. Proceduren for tilkobling af beholderen med LN_2 til mikrokalorimetret er beskrevet i det følgende. Numrene henviser til appendiks 1.

1. Hætten (17) sænkes langsomt ned i 100 liter LN_2-beholderen (stor risiko for kogning p.g.a. den store temperaturdifferens mellem fremløbsrøret og nitrogenen). Der skal benyttes handsker og ansigtsbeskyttelse.

2. Teflonslangen (med sort Armaflex-isolering omkring) (18) sættes på mikrokalorimeter ved LN_2 tilslutningen (19). Der spændes til med nøgler (ligger på hylden over kalorimetret). Der isoleres med ekstra Armaflex-isolering og -tape omkring tilslutningen.

3. Den forreste grønne flaske med N_2-gas (13b) forbindes med hætten (17) v.h.a. den røde slange (20) og der åbnes helt for flaskens hovedventil (39). Trykket i N_2-flasken kontrolleres (min. 50-55 kp/cm^2) på flaskemanometret (41).

4. Der stilles på ventilen (38) under manometret (36) indtil det viser ca. 0,4 bar. Fairschild trykregulator (15) skal indstilles til 0,275 bar v.hj.a. ventilen (21). Der sker et samspil mellem de to ventiler, og der må justeres frem og tilbage indtil de ønskede værdier er opnået.

5. Efter 20-25 min. med LN_2-tilslutning sættes dyse nr. 1.3 (42) på. Fairschild indstilles til 0,15 bar og manometret indstilles til 0,2 bar.

Mikrokalorimetret er nu klar til kørsel.

3.4 Kørsel

Opstart

Computer og skærm tændes. Computeren starter op i direktoriet: C:\KL3_1994. Der skiftes direktorie til D:\DV262> . Skriv DV. Herved åbnes et vindue med teksten:

OPEN WINDOW	O
SWITCH WINDOW	S
CLOSE WINDOW	C
REARRANGE	R
ZOOM	Z
MARK	M
TRANSFER	
SCISSORS	
HELP	
QUIT DESQVIEW	F1

Vindue 1

Bjælken flyttes til OPEN WINDOW. Tryk <enter>. Et andet vindue åbnes herved.

KL3
DOS 64
..
..

Vindue 2

Bjælken flyttes til KL3. Tryk <enter>. Herved er man inde i KL3, hvorfra kalorimetret styres. Der stilles nogle spørgsmål, hvortil der angives svar som beskrevet nedenfor (hvis der svares galt, slukkes PC'en og der begyndes forfra). Programmet KL3 benyttes ikke blot ved isotermkørsler men også ved scanning-kørsler fra 20 til -60°C. Derfor kan et par af spørgsmålene i dialogen nedenfor virke forvirrende.
OBS! Der trykkes kun <enter> når der er mulighed for selv at bestemme størrelsen/navnet af en parameter!

Skærmdialog

Skærm	Svar
Test no.?	Angiv prøvens test nr., f.eks. f823 <enter>
Er det en COOL eller HEAT?	Skriv H. *Rør ikke <enter>*
Er temp.gradienten uændret?	Skriv n. *Rør ikke <enter>*
Angiv ny temp.gradient.	Skriv 1.5 (punktum!) <enter>
Sample no.?	Angiv prøvens nr/navn, f.eks. B045 <enter>
Sample weight?	Prøvens vægt i g. Angives altid til 1 <enter>
Sample description 1. 2. 3. 4. 5.	Her er mulighed for at beskrive prøvens karakterisika på 5 linier. F.eks. Basiscement v/c=0,45 <enter> Hydratisering ved 20°C <enter> <enter> <enter> <enter>
Datafilens navn?	Vent med indtastningen til punktet nedenfor er udført

Der tændes på ON/OFF-knappen (32). Lampen lyser nu rødt. Vent et par sekunder indtil "SELF-TEST" på displayet (33) er afsluttet og der vises tal.

Datafilens navn?	Angiv navn på filen hvori dataene bliver gemt f.ex. f823.op. <enter> Bemærk! .op ved HEAT, .ned ved COOL. (COOL benyttes ikke ved isotermkørsel)
Udskriv beregnet data?	Angiv *altid* n. *Rør ikke <enter>*

Styringen af mikrokalorimetret starter nu. Endnu er bl.a. temperaturen ikke indstillet. Dette gøres ved tryk på F8. Herved fremkommer dette skærmbillede:

```
F1 puls      = 1.00 sek
F2 bånd      = 0.100 cel
F3 pause 1   = 0.5 sek
F4 pause 2   = 1.0 sek
F5 pause 3   = 1.5 sek
F6 SetTemp   = -60.00 cel
F7 FastGrad  = ja
Gradient     = 1.5 cel i timen
F10 Slut
```

Vindue 3

F1 angiver hvor lange varmeimpulserne er. Denne ændres eventuelt til 0.75.

F2 angiver i hvilken afstand fra den fastsatte temperatur varmepåvirkningen skal starte. Ændres ikke.

F3, F4 og F5 er intervaller mellem varmeimpulserne i forskellige afstande fra ønsket sluttemperatur. Ændres aldrig.

F6 angiver den temperatur kalorimetret skal nå. Den ønskede temperatur indtastes. F.eks. 20.00 <enter>.

F7 Fast gradient. Ændres ikke.

Gradient angiver hvor hurtigt den ønskede temperatur skal nås. Kan eventuelt ændres hvis en høj temperatur ønskes nået hurtigere.

F10 afslutter opholdet i skærmbilledet

Efter hver ændring trykkes <enter> og til slut F10.

Skærmbillede ved normal kørsel

Figur 2 viser et eksempel på skærmbillede ved isoterm kørsel ved 20°C.

tid	tids	tc	Ei	Dq/Dt	App. Heat Capacity nominal	App. Heat Capacity true	Integrated	Dt/Dt
Time	Lab/sek	Deg.C	Myvolt	Mcal/sec/g	Cal/deg/g		cal/g	Mdeg/sec
230535	5785	38.03	72	0.2885	0.1731	0.2435	1.650	1.185
232535	6985	38.91	46	0.1841	0.1105	0.2487	1.871	0.740
232640	7049	39.01	45	0.1793	0.1076	0.1175	1.883	1.526
234640	8249	39.51	30	0.1204	0.0722	0.2924	2.027	0.412
0	9049	39.75	23	0.0927	0.0556	0.2999	2.101	0.309
1558	10007	40.00	18	0.0714	0.0428	0.2769	2.170	0.258
3558	11207	40.10	12	0.0497	0.0298	0.6042	2.229	0.082
5558	12408	40.20	10	0.0417	0.0250	0.5066	2.279	0.082
11559	13608	40.25	9	0.0365	0.0219	0.8867	2.323	0.041
13559	14809	40.30	8	0.0333	0.0200	0.8087	2.363	0.041
15600	16009	40.30	7	0.0273	0.0164	0.0000	2.396	0.000
21600	17209	40.35	6	0.0233	0.0140	0.5650	2.424	0.041

PT100 40.35 Konst.temp 40.00
PT200 40.25 Afstand -0.25 Varme 0
F1: Scan F5/F6: Printer ON/OFF F7: Graf F8: Options F10: Stop

Figur 2. Skærmbillede ved isoterm kørsel.

Informationerne tid, tids, tc, Ei,.... vil blive forklaret i afsnittet "Resultatbearbejdning"

For neden på skærmbilledet vises 5 informationer: "PT100", "PT200", "Konst.-temp", "Afstand" og "Varme".

Informationer under kørsel

"PT100" er temperaturen målt i blokken midt mellem cellerne i kalorimetret.

"PT200" måles tæt ved varmelegemet. Det er denne temperatur der styres efter.

"Konst.temp"=konstrueret temperatur er en temperatur, der korrigeres i løbet af tiden udfra den fastsatte gradient.

"Afstand" er temperaturdifferensen mellem "PT200" og "Konst.temp." Når "Afstand" overstiger båndværdien fastsat i F8:F2 udsendes 2 varmeimpulser.

"Varme" viser enten 0 eller 4, hvilket angiver om der h.h.v. ikke varmes eller varmes med varmelegemerne.

Ved denne varmeudsendelse stiger "PT200"-temperaturen og "Afstand" falder. Varmeudsendelsen stoppes når "Afstand" er faldet til under båndværdien fastsat i F8:F1. "PT100" følger langsomt efter efterhånden som varmen forplanter sig i kalorimeterblokken.

Den nederste linie på skærmen angiver visse funktionstasters betydning.
F1 bruges til manuel scan, dvs. der registreres tid, tids, tc osv.
F5/F6 og F7 benyttes ikke (mulighed for senere udvidelse af programmet)
F8 er beskrevet tidligere
F10 stopper styringsprogrammet efter en forespørgsel om man er sikker på at programmet skal stoppes

Tilsætning af vand

Når der er opnået stabile forhold i mikrokalorimetret, dvs. den ønskede temperatur er nået og "Ei" er stabil, skal vandet tilsættes. Stabile forhold nås efter et par timer ved ønsket temperatur.

Prøven evakueres ved at pumpe gennem slangen 30 sek.. Slangen lukkes med prop (det anbefales at være to personer ved pumpningen; når de 30 sek. er gået klemmes slangen sammen, pumpeslangen afmonteres og proppen sættes i, mens slangen stadig er klemt sammen, herefter kan slangen slippes).

Vandet tilsættes ved at trykke styrestangen 1½ cm ned. Hvis der er modstand kan en drejning af styrestangen hjælpe.

Ved tilsætningen af vandet sker der store ændringer med "Ei". Ved at observere disse, kan det sikres at vandet *er* tilsat. Der observeres først en negativ værdi og derefter en kraftig stigning.

Når vandet er tilsat er hydratiseringen i gang og mikrokalorimetret skal blot kontrolleres jævnligt.

Hydratiseringen følges normalt i op til 14 dage.

Kørsler med LN_2-køling

Ved isoterm kørsel under 30°C køles der med flydende nitrogen. 100 liters beholderen er opbrugt efter 3-4 døgn. Beholderen kan genopfyldes, men proceduren har vist sig at influere så meget på resultaterne, at dette ikke kan anbefales.

Datagennemsyn undervejs

De opsamlede data bliver gemt i direktoriet D:\CALUDDAT under det navn, der blev angivet ved "Datafilens navn".

Mens kørslen stadig er i gang er det muligt at kopiere de hidtil opnåede data til en diskette og derefter viderebehandle dem.

Der trykkes Alt Gr+Print Screen (=SysRq). Herved fremkommer Vindue 1 (se side 9).

Bjælken flyttes til Open Window. Herved fremkommer Vindue 2 (se ligeledes side 9).

Bjælken flyttes til DOS 64K, hvorefter man er i DOS-miljøet og almindelige DOS-kommandoer kan benyttes.

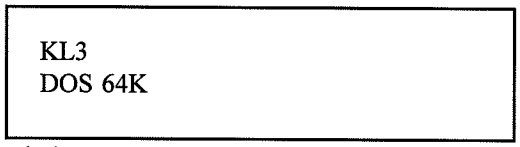
Indeks skiftes fra D:\DV262> til D:\CALUDDAT>. Hvis f.eks. filen f823.op skal kopieres til en diskette skrives:

D:\CALUDDAT>copy f823.op a:

For at vende tilbage til KL3 skiftes først indeks tilbage til D:\DV262>.

Tryk Alt Gr+Print Screen. Vindue 1 vises.

Bjælken flyttes til Switch Windows. Et vindue over de programmer, der er åbne, vises:



Vindue 4

Bjælken flyttes til KL3, hvorefter man er tilbage i skærmbilledet fra figur 2.

Hvis der senere igen ønskes kopiering af data, trykkes atter Alt Gr+PrintScreen, (vindue 1), flyt bjælken til Switch Windows (vindue 4 vises), flyt bjælken til DOS 64K og gentag proceduren for kopiering i DOS-miljøet.

4. Resultatbearbejdning

Før resultatbearbejdningen kan gennemføres, skal kalorimetret kalibreres. Kalibreringen foretages som det er beskrevet i Teknisk rapport 212/90 "Isotermkalorimetrisk kalibrering af Calvet Mikrokalorimeter" [4]. Herved fås en kalibreringsfaktor, a.

Kalorimetret er ligeledes udsat for drift, der betyder, at den differentielle varmeudvikling ikke stabiliserer sig ved 0, som det kunne forventes, men ved en lidt højere værdi. Der skal korrigeres for denne drift.

Dataopsamling

Under forsøgskørslen har computeren opsamlet data hvert tyvende minut. Dataene til hvert tidspunkt kaldes et scan. Alle data bliver, som det er beskrevet tidligere, lagt i direktoriet D:\CALUDDAT under det navn, der blev angivet ved "Datafilens navn" ved starten af kørslen. Dataene kopieres til en diskette og indføres i et regneark. Dataene er opstillet som skærmbilledet ved normal kørsel (figur 2). De vigtigste informationer er opsummeret nedenfor.

Informationer

tid (klokkeslæt)	PC-ens tid. F.eks. 114946=kl. 11.49,46
tids (sek)	Tid i sekunder fra start
tc (°C)	PT100-temperaturen
Ei (μV)	Elektromotorisk kraft ml. kalorimeterbeholder og -blok
Dq/Dt (mcal/sek/g)	Differentiel varmeudvikling
Integrated (Cal/g)	Dq/Dt integreret

Informationer der benyttes

De eneste informationer, der skal benyttes ved databehandlingen er "tids" og "Dq/Dt".

Tid

Tidsfaktoren "tids" omregnes således, at tiden er nul til tidspunktet for tilsætning af vand. Endvidere omregnes til f.eks. timer ved at dividere med 3600.

Korrigering

Dq/Dt skal omregnes til enheden J/h/g cement, korrigeres med kalibrerings-faktoren og korrigeres for drift.

Enhedsomregning

Omregning til de rette enheder sker efter følgende forhold:
1 mcal=4,184•10^{-3} J
1 sek=1/3600 h

Endvidere divideres med mængden af benyttet cement, m_c.

Kalibrerings-korrektion

I Teknisk Rapport 212/90 [4] er udviklet kalibreringsformlen:

$$P_{korrigeret} = (1-a)\bullet(P_{målt}-P_{målt,0})$$

Korrektionen på Dq/Dt bliver altså foreløbig:

$$P_{korrigeret}=\frac{4{,}184\cdot 3600}{m_c\cdot 1000}\cdot(1-a)\cdot(P_{målt}-P_{målt,0})$$

$P_{målt}$ er effekten Dq/Dt omregnet til enheden J/h/g cement, $P_{målt,0}$ er middeleffekten ved temperaturligevægt før vandet tilsættes, a er kalibreringsfaktoren og m_c er cementvægten.

Før størrelsen af driften kan bestemmes, må varmeudviklingen q_n for hvert scan findes ved integration af $P_{korrigeret}$.

$$q_n=\frac{P_n+P_{n+1}}{2}\cdot(t_{n+1}-t_n)+q_{n-1}$$

hvor P_n og P_{n+1} er den korrigerede effekt for to på hinanden følgende scan
t_n og t_{n+1} er tiden i timer til de tilsvarende scan.

Korrektion for drift

På grund af driften vil kurven for q fortsætte asymptotisk. En måde at korrigere for driften på, er at finde hældningen på denne asymptote grafisk og trække denne værdi fra $P_{korrigeret}$. Hvis resultaterne fra forsøgene skal beskrives med dispersionsmodellen kan driften bestemmes som den værdi ved hvilken residualspredningen bliver lavest i dispersionsmodellen.

Endelig korrektion

Den endelige korrigerede værdi for effekten P bliver altså:

$$P_{korrigeret}=\frac{4{,}184\cdot 3600}{m_c\cdot 1000}\cdot(1-a)\cdot(P_{målt}-P_{målt,0})\ -\ drift$$

Værdien for driften ligger normalt mellem 0,5 og 0,7.

Varmeudvikling

Varmeudviklingen, q_n, udregnes som ovenfor, men nu benyttes effekten $P_{korrigeret}$, der også er korrigeret for drift.

Eksempel

I følgende eksempel fra en måling ved 20°C er m_c=0,689g; a=-0,0041; $P_{målt,0}$=0,04 og driften er bestemt til 0,525.

tids sek	Dq/Dt mcal/sek/g	tid h	$P_{korrigeret}$ J/h/g Ce	q J/g Ce
9503	-0.1091	0.000	0.0000	0.0000
9529	0.2982	0.007	5.1427	0.0186
9539	0.697	0.010	14.1150	0.0453
9549	1.1111	0.013	23.3425	0.0973
9559	1.5123	0.016	32.2825	0.1746

5. Konklusion

Rapporten beskriver udførligt forsøgsproceduren ved måling af varmeudviklingen fra cementpastas hydratisering ved isotermkalorimetrisk kørsel på et ledningskalorimeter af fabrikat CALVET fra SETARAM. Ved 20°C kræves køling med flydende nitrogen (LN_2).

En computer opsamler under kørslen data fra mikrokalorimetret hvert tyvende minut.

Resultaterne fra kørslen kopieres til en diskette og indføres i regneark, hvor de videre beregninger foretages. Tiden omregnes fra sekunder til timer. Varmeudviklingen, q, udregnes ved integration af effekten $P_{korrigeret}$. Effekten fremkommer ved korrigering af den målte differentielle varmeudvikling, Dq/Dt, for kalibreringsfaktor, drift samt omregning til enheden J/h/g cement. Korrigeringen foretages efter ligningen:

$$P_{korrigeret} = \frac{4{,}184 \cdot 3600}{m_c \cdot 1000} \cdot (1-a) \cdot (P_{målt} - P_{målt,0}) \; - \; drift$$

hvor m_c er vægten af cement
a er kalibreringsfaktoren
$P_{målt}$ er Dq/Dt
$P_{målt,0}$ er middelværdien af Dq/Dt ved temperaturligevægt før tilsætning af vand.
drift er udtryk for, at kalorimetret ikke stabiliserer sig ved 0 ved endt målbar hydratisering.

Herefter kan varmeudviklingen, q_n, for hvert scan, udregnes efter formlen:

$$q_n = \frac{P_n + P_{n+1}}{2} \cdot (t_{n+1} - t_n) + q_{n-1}$$

hvor P_n og P_{n+1} er den korrigerede effekt for to på hinanden følgende scan
t_n og t_{n+1} er tiden i timer til de tilsvarende scan.

6. Litteraturfortegnelse

[1] Brunnstrøm Jensen, Jette. 1992. *Flyveaskes Puzzolane Reaktion.* Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole.

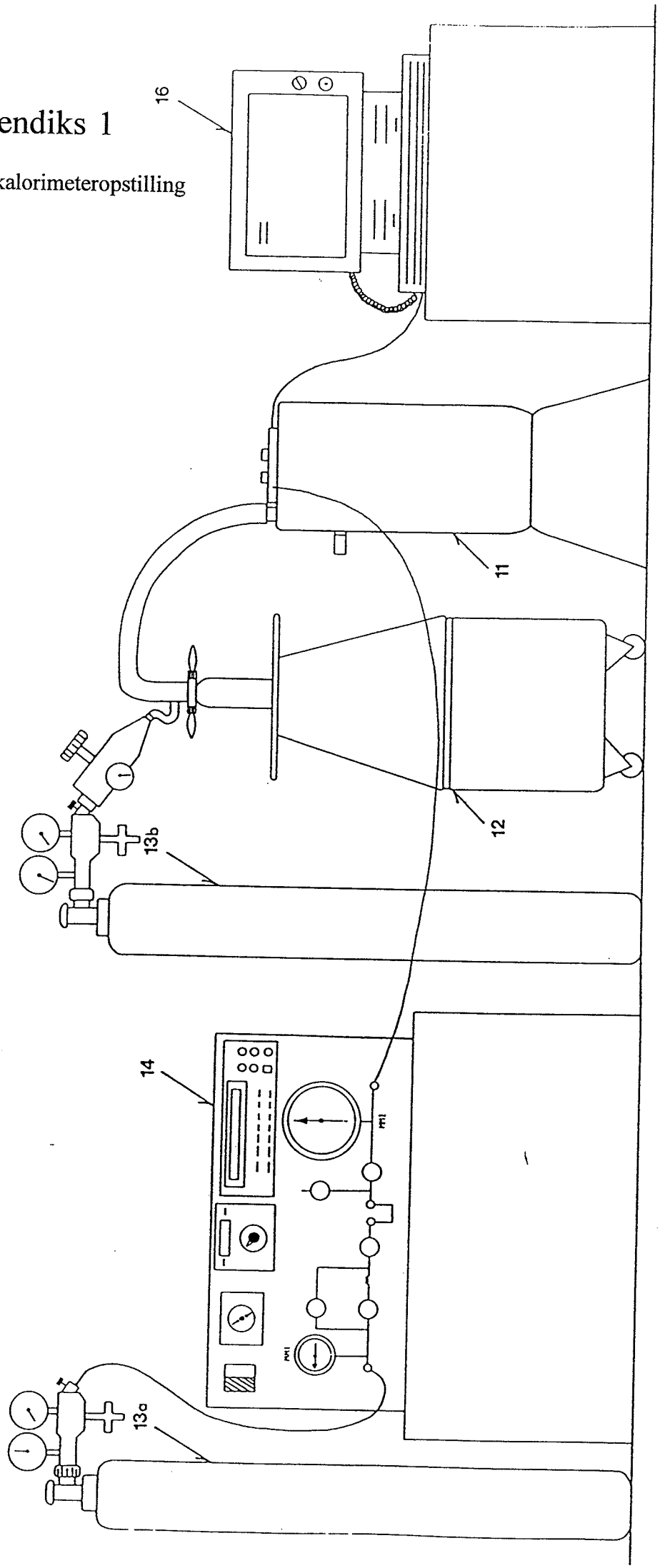
[2] Mejlhede Jensen, Ole. 1990. *Mikrosilicas Puzzolane Reaktion.* Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole.

[3] Holland, Annegrete Dalsgård. m.fl. 1991. *Betjeningsvejledning til Mikrokalorimeter Version KL3.* Teknisk Rapport 230/91. Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole.

[4] Mejlhede Jensen, Ole. 1990. *Isotermkalorimetrisk kalibrering af Calvet Mikrokalorimeter.* Teknisk Rapport 212/90. Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole.

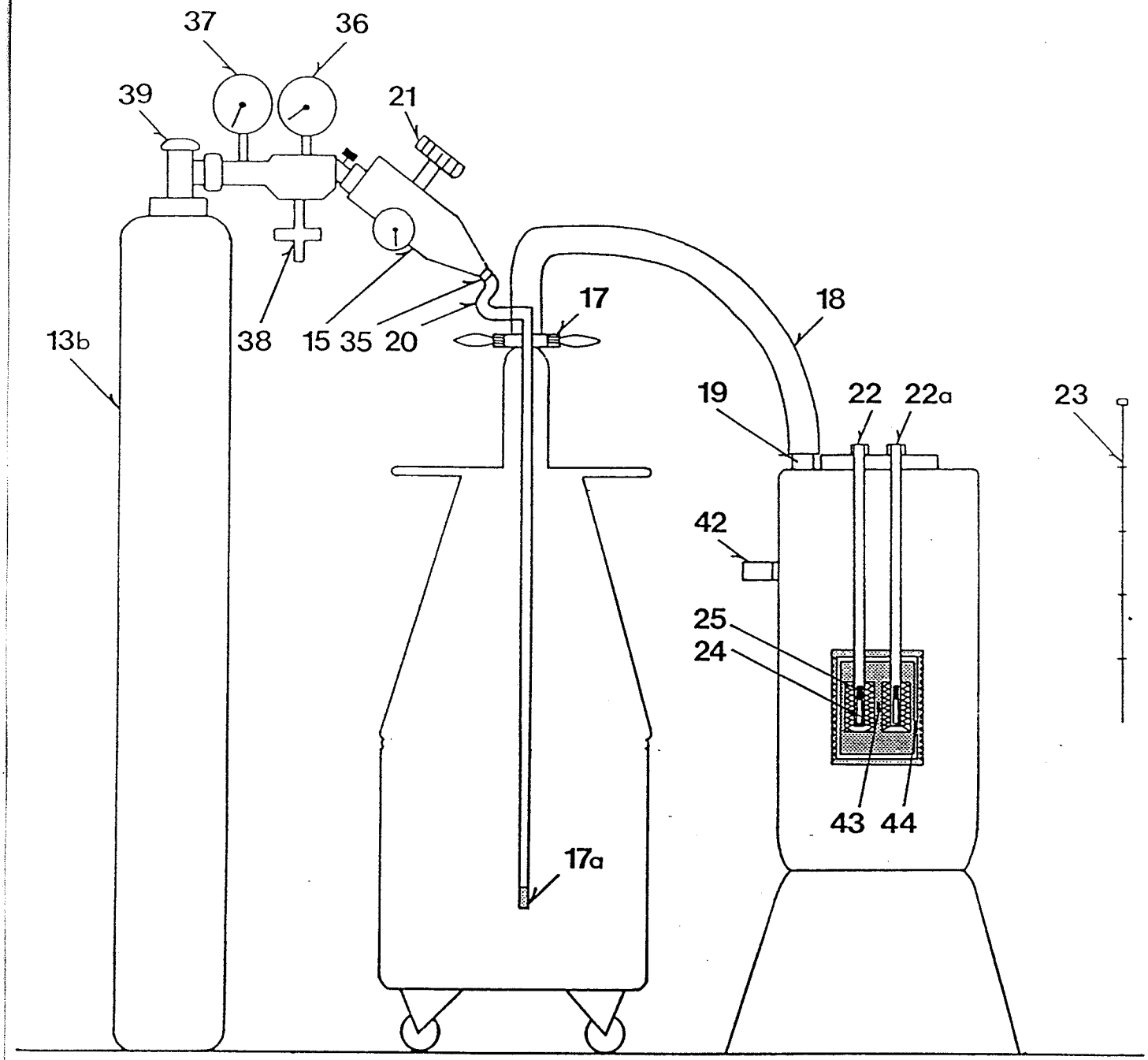
Appendiks 1

Mikrokalorimeteropstilling



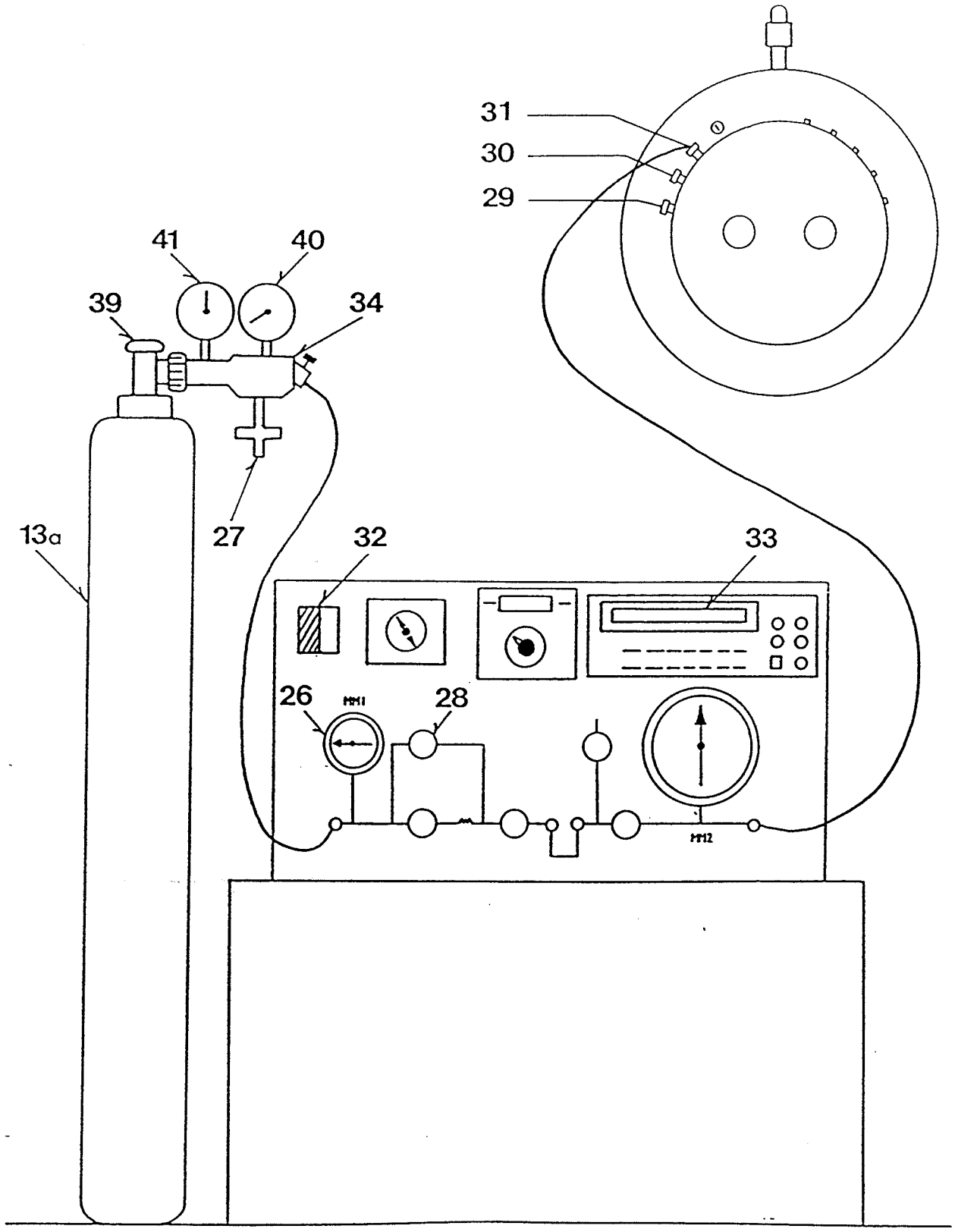
Figur 3. Kalorimeteropstilling.

11: Setaram Lavtemperatur Mikrokalorimeter.
12: Beholder til flydende nitrogen (LN_2).
13a: Trykflaske med N_2-gas til tørring af kalorimeter.
13b: Trykflaske med N_2-gas til udpresning af LN_2.
14: Kontrolpanel.
16: Computer.



Figur 4. Tilslutning af flydende nitrogen.

13b: Trykflaske med N_2-gas til udpresning af LN_2.
15: Fairchild trygregulator.
17: Hætte med fremløbsrør til LN_2-beholder.
17a: Filter på fremløbsrør.
18: Isoleret teflon slange (fremløb af LN_2).
19: LN_2-tilslutning.
20: Rød slange (fremløb af N_2-gas).
21: Fairchild ventil.
22: Top af målerør.
22a: Top af referencerør.
23: Stang med invendigt gevind.
24: Prøvecelle.
25: Aluminiumslåg.
35: Lynkobling.
36: Driftsmanometer.
37: Flaskemanometer.
38: Ventil til trykregulering.
39: Flaskeventil.
42: Dyse.
43: Pt100 føler.
44: Pt200 føler



Figur 5. N_2-gas system til tørring af kalorimeter.

13a: Trykflaske med N_2-gas til tørring af kalorimeter.
26: Manometer, MM1.
27: Ventil til trykregulering.
28: GROS DEBIT.
29: SORTIE GAZ ENCIENTE.
30: SORTIE GAZ CELLULE.
31: ENTREE GAZ.
32: ON/OFF knap med rød indikatorlampe.
33: Display på HP-voltmeter.
34: Trykregulator.
39: Flaskeventil.
40: Driftsmanometer.
41: Flaskemanometer.