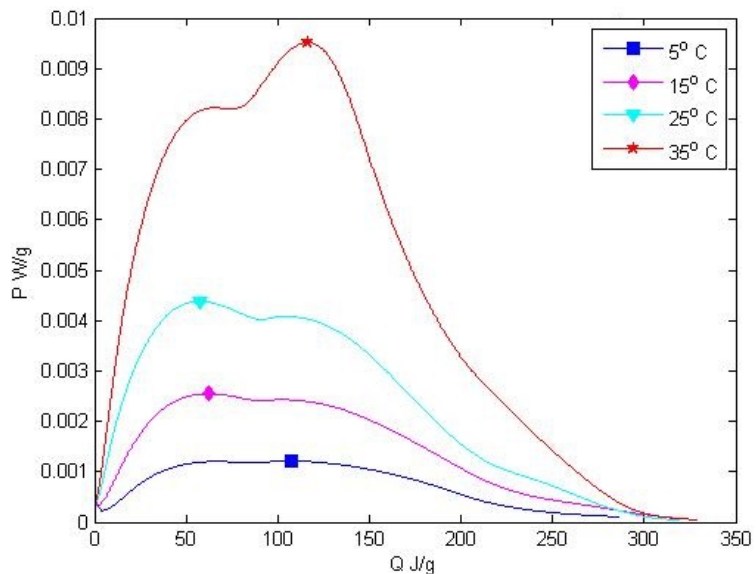


# En ny metod att hantera temperaturutveckling i härdande betongkonstruktioner

Isoterm kalorimetri används för att mäta värmeutvecklingen i små prover



*Philip Byberger*

TVBM-5097, Lund 2014

Avdelningen för Byggnadsmaterial  
Inst. för Bygg- och Miljöteknologi  
Lunds Tekniska Högskola

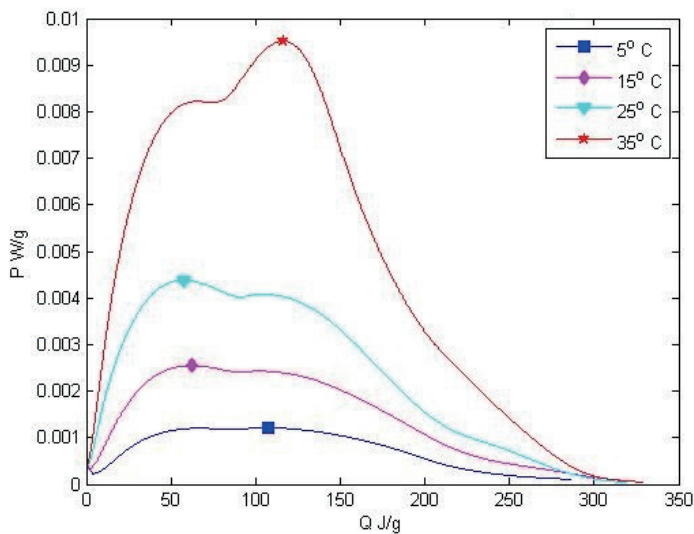


# En ny metod att hantera temperaturutveckling i härdande betongkonstruktioner

Isoterm kalorimetri används för att mäta  
värmeutvecklingen i små prover

Philip Byberger

2014-06-05





## **Abstract**

It is important to be able to predict the temperature development in hardening concrete structures, for example to avoid crackling. The purpose of this project was to determine if it is possible to calculate the temperature development in a concrete structure from measurements of the heat developed in cement mortar by isothermal calorimetry. Measurements were made for different constant temperatures and the information from these measurements were used to construct an interpolation model for the thermal power as a function of heat developed and temperature affect. The heat produced is proportional to the degree of hydration and the thermal power is proportional to the rate of change of the degree of hydration. The thermal power is used to calculate the increase in temperature in the concrete structure.

To determine how well this simulation method predicts the developed temperature in a concrete structure semi-adiabatic test specimen in which the temperature was measured were used. Heat loss coefficient were also measured for these setups. With data from the isothermal calorimetry, heat capacity and heat loss coefficient, the temperature development in the semi-adiabatic specimens can be calculated and compared with the measured temperature.

Results from the developed interpolation model were visualized by plotting calculated thermal power as a function of produced heat for different temperatures. The method of interpolation gave a good result. To reach the higher temperatures developed in the test specimens, a method of extrapolation was used since these temperatures were outside of the measured temperature range of the isothermal calorimetry.

The calculated temperature developments for the semi-adiabatic test specimens were close to the actual measured ones with a few minor differences. For the test specimens with a lower amount of insulation, the calculated maximum temperature was a few degrees lower than the actual measured temperature; however, the shape of the temperature curve was similar. With more insulation the calculated maximum temperature was close to measured one; however, the shape of the temperature curve was slightly different. The differences between the calculated and the measured temperatures are most likely due to the complex cement chemistry in which the hydration kinetic is not only dependent on produced heat and temperature, but also on the temperature history.

## Sammanfattning

Temperaturutvecklingen i härdande betongkonstruktioner är av stort intresse, t ex för att undvika sprickbildning. Målet med detta projekt var att undersöka om man från mätningar av värmeutvecklingen hos cementbruk med isotherm kalorimetri kan beräkna temperaturutvecklingen i en betongkonstruktion. För att göra detta har mätningar med isotherm kalorimetri gjorts vid olika konstanta temperaturer. Från dessa resultat kunde värmeeffekten beräknas då den enbart antogs bero på utvecklad värme och temperaturen. Värmeenergin är proportionell mot hydratationsgraden och värmeeffekten är proportionell mot hydratationshastigheten. Värmeeffekten kan användas för att beräkna den temperaturökning som sker i en betongkonstruktion.

För att jämföra hur väl beräkningsmetoden simulerar temperaturutvecklingen i en betongkonstruktion har temperaturutvecklingen mätts isolerade (halv-adiabatiska) provkroppar gjutna av samma bruk som de isoterma proven. De halv-adiabatiska försöksupställningarnas avkylningstal har även mätts. Med isoterma data, värmekapaciteten och avkylningstalen kan temperaturutvecklingen i den isolerade provkroppen beräknas och jämföras med den mätta.

De isoterma mätningarna gav en svit av hydratationsutvecklingskurvor ritade som värmeeffekt som funktion av värme vid olika temperaturer. En metod för interpolation mellan dessa kurvor utvecklades och denna gav gott resultat. För att nå de högre temperaturerna i de halv-adiabatiska mätningarna användes även extrapolation utanför det mätta temperaturområdet.

Resultatet från beräkningarna av temperaturutvecklingen gav liknande resultat som de som uppmättes i de halv-adiabatiska provkropparna. När temperaturutvecklingen beräknas för provkroppar med en lägre isoleringsgrad blev dock maxtemperaturen något lägre än för de mätta kurvorna, men kurvformen var väldigt lik. När temperaturutvecklingen beräknades för mer isolerade provkroppar låg maxtemperaturen nära den uppmätta men temperaturen sjönk sedan snabbare i simuleringen än i mätningarna, vilket gav en annorlunda kurvform. En orsak till skillnaderna mellan de beräknade och de uppmätta temperaturutvecklingarna är troligt att hydratationskinetiken inte bara är temperaturberoende utan även beroende av temperaturhistorien.

## **Förord**

Projektet är ett examensarbete för Väg och Vattenbyggnad civilingenjörsutbildning på Lunds tekniska högskola, LTH. Arbetet är utfört av Philip Byberger med Lars Wadsö som handledare, Ola Dahlblom som bihandledare och Katja Fridh som examinator. Industrihandledare var Erik Viggh (Cementa AB) och Peter Weywadt (Sydsten AB)

Rapport är skriven på avdelningen för Byggnadsmaterial och samtliga experiment är utförda av författaren på avdelningens laboratorium.

Tack till:

Lars Wadsö för inspiration, rådgivning och ”brainstorming” under hela projektet.

Erik Viggh (Cementa AB) och Peter Weywadt (Sydsten AB) för värdefull rådgivning.

Alla på avdelningen Byggnadsmaterial för all hjälp.

## Innehållsförteckning

Abstract .....	3
Förord .....	5
2.0 Inledning .....	8
3.0 Bakgrund .....	9
3.1 Betong .....	9
3.2 Cement .....	9
3.2.1 Cement kemi .....	10
3.3 Beräkningsprogram .....	12
3.4 Utvärdering av isotherm data .....	12
4.0 Material och Metod.....	15
4.1 Material .....	15
4.2 Metod .....	16
4.2.1 Grundblandning.....	16
4.2.1 Isotherm kalorimeter .....	16
4.2.2 Isolerade provkroppar .....	18
4.2.3 Avkylningstal .....	19
4.3 Beräkningar till simulering av temperaturutveckling.....	20
4.3.1 Värme.....	20
4.3.2 Beräkning av värmeeffekten $P$ .....	20
4.3.3 Värmekapacitet.....	21
4.3.4 Avkylningstalet .....	22
4.3.5 Simulerad värmeutveckling.....	23
4.3.6 Aktiveringsenergi $E_a$ .....	24
5.0 Resultat.....	26
5.1 Isotherm kalorimetri - Värmeeffekt som funktion av tid .....	26
5.2 Isotherm kalorimetri – värmeeffekt som funktion av värmeenergi.....	27
5.3 Mätta och beräknade temperaturutvecklingar.....	28
5.3.1 Betongcylindrar i mineralullisolering.....	28
5.3.2 Cementbrukcylinder i mineralullisolering .....	29
5.3.3 Cementbrukcylinder i termos.....	30
6.0 Diskussion.....	31
6.1 Hantering av initial hydrataion .....	31
6.2 Beräkning av värmeeffekt $P$ från isotherm kalorimetri.....	32

6.3 De isoterma mätningarnas osäkerhet .....	33
6.4 Cementpastans värmekapacitet.....	33
6.5 Avkylningstalet .....	33
6.6 Cementshydratation .....	34
7.0 Slutsats .....	36
8.0 Referenser .....	37
Bilaga 1 - Mätdata till simulering	
Bilaga 2 - Utdrag ur Matlab-kod	



## 2.0 Inledning

Värmeutvecklingen i härdande betongkonstruktioner är av stort intresse för att undvika problem med t ex hållfasthet och sprickbildning. Detta gäller framförallt grova konstruktioner där värmen som utvecklas av hydratationen inte leds bort till omgivningen utan kraftigt höjer temperaturen på betongen. Idag hanteras detta bl.a med beräkningsmetoder baserade på mätningar av temperaturutvecklingen i isolerade provkroppar. I detta arbete har undersökts om inte mätningar av värmeutveckling vid konstant temperatur skulle kunna användas istället.

Betong består av cementpasta, vatten och ballast(sand och sten). Cementpastan bildas när cement och vatten reagerar och det är denna reaktion som gör att betongen härdar. Denna reaktion tar olika lång tid beroende på en rad olika faktorer och en av dessa är temperaturen hos betongen. När betong härdar frigörs energi i form av värme och denna värmeutveckling kan leda till problem i tjocka betongkonstruktioner, där temperaturen kan variera kraftigt från mitt till kant. Vid dålig kontroll och stora temperaturskillnader bildas dragspänningar och sprickor kan uppstå i betongen[1]. Härdar betongen i för hög temperatur utvecklas inte hållfastheten fullständigt och den färdiga betongen får en lägre hållfasthet än beräknat. Det är därför viktigt att förstå att temperatur- och hållfasthetsutveckling är starkt sammankopplade[2, 3].

När en betongkonstruktion skall gjutas måste en rad temperasturrelaterade krav kontrolleras och denna kontroll kan delas in i tre punkter. Det första som kontrolleras är att den maximala temperaturen som kommer att uppstå inte överstiger ett för betongen kritiskt värde,. Vilket detta värde är beror av betongtyp men 60 °C är en vanligt förekommande övre gräns vid betonggjutning, men denna kritiska temperatur är något olika beroende på cementsort. Den andra punkten är tiden till formrivning och med det menas att det är viktigt att veta när betongen har utvecklat tillräcklig hållfasthet så att formrivning kan ske. Den tredje punkten är sprickbildning pga. temperaturgradienter och förhindrad krympning. För att hantera de senare problemen används datorbaserade verktyg.

Vid Byggnadsmekanik LTH har ett program utvecklats som beräknar temperaturutvecklingen i härdande betongkonstruktioner, HACON. Programmet använder en standardmetod för cementhydratation som anges i Betonghandboken [3], men det borde vara en fördel att istället direkt använda mätta värmeutvecklingsdata på den betong som kommer att användas vid gjutning (inklusive tillsatsmedel). Om den nya metoden bättre kan uppskatta temperaturen i en härdande betongkonstruktion skulle det innebära att HACON programmet skulle kunna modifieras för att hantera denna typ av indata.

Den mätmetod som användes i detta arbete för att mäta värmeproduktionen är isoterm kalorimetri. Med denna mäts värmeeffekten direkt på små bruksprover vid olika konstanta temperaturer. Samma bruk och betong gjuts parallellt som isolerade provkroppar för mätning av temperaturutvecklingen. Målet med detta arbete är att se om det går att använda värmeproduktionen med isoterm kalorimetri för att beräkna temperaturutvecklingen i de isolerade provkropparna. Om detta är möjligt bör isoterm kalorimetri kunna användas för att generera indata till beräkning av temperaturutveckling i härdande betongkonstruktioner med HACON.

Frågan är alltså om man kan bestämma temperaturutvecklingen i en isolerad härdande betongkonstruktion utifrån mätning av värmeutvecklingen i isoterm kalorimetri.

### 3.0 Bakgrund

Metoder för att kunna beräkna värmeutvecklingen för ett cement är intressant för betongindustrin. Metoderna kan användas för att göra kontroller på befintlig cement men då hårdare miljökrav på koldioxidutsläpp  $\text{CO}_2$  har blivit en faktor är en bra metod för att mäta värmeutveckling än viktigare. Det är tillverkningen av portlandklinker som bidrar till koldioxidutsläpp så för att minska utsläppen måste andelen portlandklinker i en cement minska och ersättas med tillsatsmaterial. Tillsatsmaterial är exempelvis slag och flygaska. Kontroll av värmeutveckling för de nya cementsammansättningarna är viktig och en enkel metod är att föredra. Värmen som utvecklas när betong härdar kan mätas på olika sätt men detta projekt kommer använda isotherm kalorimetri för att mäta denna värme.

För att förstå valet av mätningar, förenklingar och beräkningar är det viktigt att förstå några grundläggande principer för betong som byggnadsmaterial, t ex de kemiska processer som inträffar när cement och vatten blandas, då denna process är avgörande för värmeutvecklingen i härdande betong.

### 3.1 Betong

Betong består till huvuddelen av cement, vatten och ballast men eventuella tillsatsmedel kan förekomma för att förändra betongens egenskaper. Tillsatsmedel kan ha en rad olika egenskaper på betongen och det gjuts i stort sett ingen betong i dagens samhälle utan någon form av tillsatsmedel.

Andelen ballast påverkar värmeutvecklingen då en stor andel ballast i förhållande till hur mycket cement och vatten betongen innehåller minskar värmeutvecklingen vilket är naturligt då det är reaktionen mellan cement och vatten som är den värmeproducerande reaktionen, men även ballasten kommer värmas upp av den producerade värmen.

Förhållandet mellan vatten och cement är viktigt inom betongtekniken och det kallas vatten-cementtalet, förkortat vct (massa vatten dividerat med massa cement). Om tillgången till vatten är tillräcklig kommer betong med lägre vct utveckla högre hållfasthet men samtidigt som hållfastheten blir bättre ökar temperaturutvecklingen med ökad cementhalt.

Hur betongen blandas påverkar värmeutvecklingen och framför allt mängden betong som blandas ger skillnader i värmeutveckling. I denna studie har små mängder betong blandas och det är då svårt att replikera den betong som blandas på fabrik[4]. Detta kan vara viktigt ur temperaturutvecklingssynpunkt då skillnader vid blandningsintensitet ger olika värmeutvecklingshastighet som i sin tur kan bidra till skillnader temperatur.

### 3.2 Cement

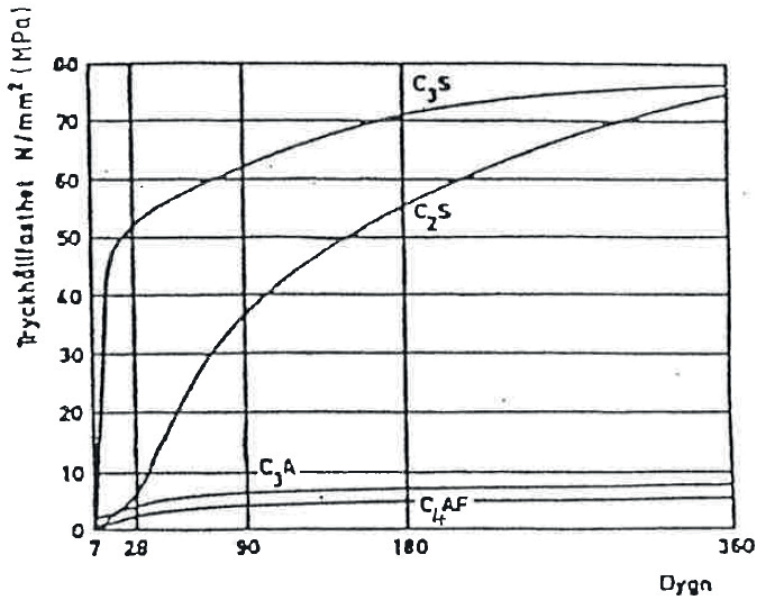
Cement delas in i kategorier efter dess kemiska sammansättning vilket påverkar hur snabbt cementet härdar. När cement härdar dvs. hållfasthet utvecklas bildas värme och värme- och hållfasthetsutveckling är därför starkt sammankopplade. Om cementsammansättningen sker för snabbt kan för mycket värme utvecklas under kort tid och detta kan i värsta fall leda till att betongen kokar dvs. den når över  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , vilket förstör härdningen fullständigt och ingen hållfasthet bildas. Det har dock visat sig att hållfastheten kan påverkas redan vid temperaturer på runt  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (exakt vilken temperatur som är avgörande beror på cementsammansättningen) så det är viktigt att ha god kontroll på värmeutvecklingen ur hållfasthetssynpunkt. I framför allt större konstruktioner blir temperaturutvecklingen viktig av en annan anledning och det är sprickbildning. Om temperaturskillnaden i en konstruktion är stor kan detta leda till inre dragspänningar. Betong med hög temperatur har en större volym än samma betong vid låg temperatur. Betongen expanderar vid låg mognadsgrad då den fortfarande är relativt mjuk men när temperaturen sjunker är mognadsgraden hög och betongen är styv. Förhindrad volymminskning vid sjunkande temperatur på betong som är känslig

för dragspänningar kan leda till sprickor även vid relativt låga spänningar och detta skall undvikas[1-3].

### 3.2.1 Cement kemi

För att förstå den värmeutveckling som sker vid cementhydratation är cements grundkemi viktig. De viktigaste komponenterna i cement är  $\text{CaO}$   $\text{SiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  och  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dessa oxider förekommer i olika mineraler som tillsammans blir cement. Inom cementkemin används en förkortad beteckning för dessa oxider:

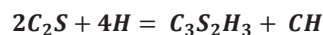
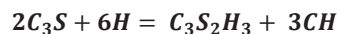
$\text{CaO}=\text{C}$        $\text{SiO}_2=\text{S}$        $\text{Al}_2\text{O}_3=\text{A}$        $\text{Fe}_2\text{O}_3=\text{F}$        $\text{H}_2\text{O}=\text{H}$



Figur 1. Hållfasthetsutveckling för mineraler i cement. Bild från Betonghandboken

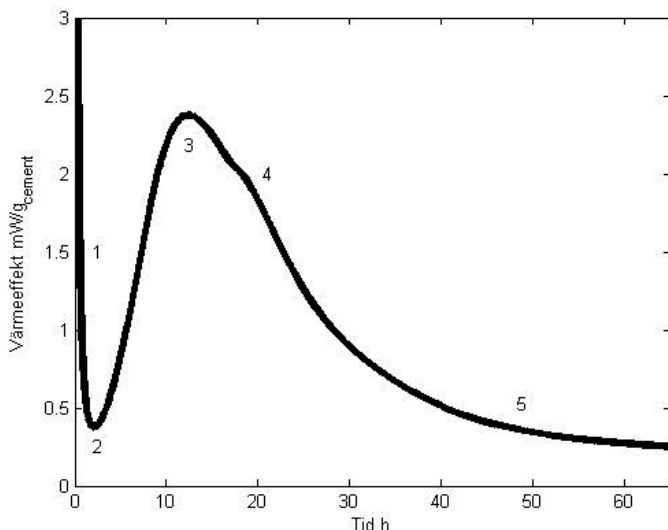
De viktigaste mineraler som cement är sammansatt av är alit  $\text{C}_3\text{S}$ , belit  $\text{C}_2\text{S}$ , celit  $\text{C}_3\text{A}$ , ferrit  $\text{C}_4\text{AF}$ . Det är cements sammansatt dvs. hur mycket av dessa mineraler cementet består av, som avgör hur mycket värme och hur snabbt denna värme utvecklas. De två komponenter som huvudsakligen bidrar till hållfastheten är alit och belit och det som skiljer dessa åt är hur snabbt de utvecklar sin hållfasthet. Alit utvecklar sin hållfasthet relativt snabbt medan belit har en betydligt långsammare hållfasthetsutveckling och detta är viktigt ur temperaturutvecklingssynpunkt. Figur 1 illustrerar hur hållfasthet utvecklas över tid för de olika cementmineralen [5].

Den kemiska reaktion som sker när alit  $\text{C}_3\text{S}$  och belit  $\text{C}_2\text{S}$  reagerar med vatten  $\text{H}$  har följande reaktionsformel:



$C_3S_2H_3$  är den produkt som ger betongen sin hållfasthet och denna produkt kallas kort för CSH eller CSH-gel. Calciumhydroxid  $CH$  är en restprodukt som kan reagera med tillsatsmaterial (slag, flygaska, silika) för att bilda ytterligare CSH-gel och bidra till hållfastheten men denna process är relativt långsam och bidrar därför inte till den kritiska värmeutvecklingen.

Vid cementtillverkning tilläts  $SO_4$  (sulfat) – normalt i form av ca 5% av olika hydrater av  $CaSO_4$  ("gips"). Sulfaten binder upp celiten så att den inte reagerar omedelbart när cement kommer i kontakt med vatten, vilket hade gjort betongen oanvändbar.



Figur 2. Schematisk bild över värmeutveckling från cementshydratation i härdande betong indelad i 5 faser som beskrivs nedan.

Grundförloppet för att beskriva när och varför värme utvecklas är relativt lika för olika cementsammansättningar oavsett om det är en snabb eller långsamt härdande cement. Figur 2 visar illustrativt hur värme utvecklas i en cement som härdar[6].

1. Direkt när cement och vatten blandas sker snabba reaktioner mellan aluminat och sulfat  $SO_4$  vilket bidrar till en snabb värmeutveckling då energi frigörs. Dessa reaktioner sker endast när betongen blandas och avstannar snabbt men är i hög grad nödvändiga. Utan dessa reaktioner skulle betongen härda direkt vilket skulle vara fullständigt opraktiskt.
2. När de första snabba reaktionerna avstannat går betongen in i en viloperiod där ingen hållfasthet utvecklas. En liten del värme utvecklas dock under denna period pga. upplösning av joner till vattnet. Denna viloperiod är ett resultat av den tidigare nämnda sulfatblandningen. Det är på grund av denna viloperiod som betongen är praktisk användbar och kan transporteras från fabrik till där den skall gjutas.
3. Efter viloperioden startar huvudreaktionen som gör att betongen utvecklar hållfasthet och det är de kemiska reaktionerna under denna period som bildar CSH-gel och beskrivs tidigare i detta kapitel.

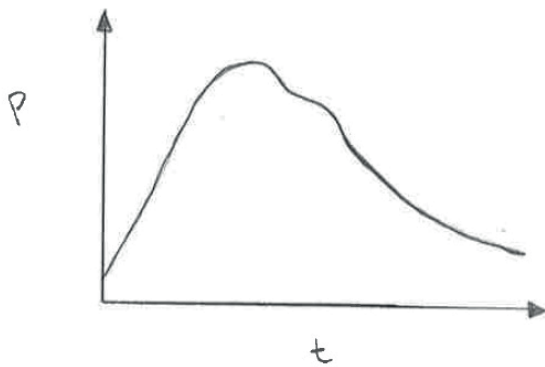
4. Förutom den värmeutveckling som sker när CSH-gel bildas sker en reaktion mellan sulfatrika föreningar när den fritt lösta sulfaten  $SO_4$  är förbrukad. När denna värmeutveckling sker går att reglera delvis med mängden sulfat cementet innehåller.
5. Produktionen av CSH-gel fortgår över lång tid men mycket långsammare och långsammare allt eftersom tiden går.

### 3.3 Beräkningsprogram

Exempel på program som används för beräkning av temperaturutveckling i betongkonstruktioner idag är HACON och HETT. HACON är utvecklat av avdelning för Byggnadsmekanik på LTH medan HETT utvecklats vid LTU (Luleå Tekniska Universitet). Programmen använder standardekvationer från betonghandboken [3] för att beräkna temperaturutvecklingen. Metoden med standardekvationer bygger på en mätning av temperaturutvecklingen i en halvadiabatisk provkropp. Man räknar sedan ut värmeutvecklingshastigheten vid  $20\text{ }^\circ\text{C}$  (mognadsgrad) genom att anta aktiveringsenergi och värmekapacitet. Denna mognadsgradskurva kan sedan användas för att beräkna temperaturutvecklingen i en konstruktion. Från resultatet av mätningen anpassas ekvationer med koefficienter som ska representera den verkliga temperaturutvecklingen. En möjlig brist med denna metod är att mätningen normalt endast görs en gång för varje cement, medan de tillsatsmedel som används i praktiken kan ändra hydrationshastigheten betydligt. Dessutom kommer vi troligtvis i framtiden att få en ökad inblandning av tillsatsmaterial och kombinationer av olika tillsatsmedel på betongfabrikerna, vilket kommer att leda till att man kan få helt olika hydrationsbeteende för olika betongen som är baserade på samma cement. Det finns då anledning att utveckla metoder att snabbare generera värmeutvecklingsdata för temperaturberäkningar. Det är med denna bakgrund som detta projekt skall ses. Om resultatet från detta projekt indikerar att det går att bestämma temperaturutvecklingen i en isolerad provkropp från isotherm kalorimetri skulle modifikationer i HACON kunna göras som ersätter standardekvationerna vilket skulle kunna ge en bättre beräknad temperaturutveckling.

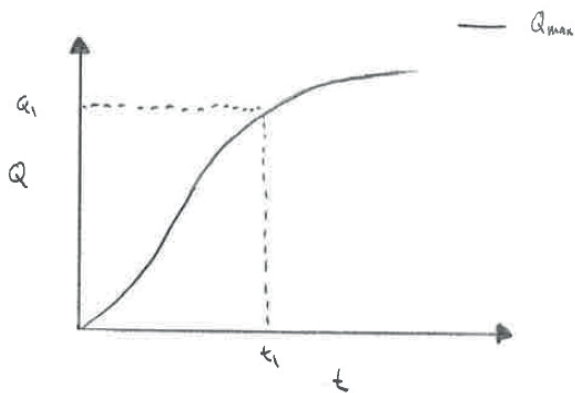
### 3.4 Utvärdering av isotherm data

Figur 2 ovan visade schematiskt värmeutvecklingen från en cementreaktion. I detta projekt har sådana kurvor mätts upp under isoterma förhållanden med hjälp av isotherm kalorimetri. Mätresultatet från en sådan mätning är värmeeffekten  $P$  som funktion av tiden  $t$ , se figur 3 (det är detta förlopp som beskrivs i detalj i figur 2 under rubriken cement). Skillnaden mellan den fullständiga cementhydratationen figur 2 och den förenklade cementhydratationen figur 3 är att värmeproduktionen vid de tidiga reaktionerna försummas vid förenklingen. Den värmeenergi  $Q$  som utvecklats som funktion av tiden  $t$  beräknas som integralen av värmeeffekten  $P$ , se figur 4. I detta projekt är sambandet mellan värmeeffekt  $P$  och värmeenergi  $Q$  för olika temperaturer  $T$  centralt; denna typ av samband illustreras i figur 5 och 6.



Figur 3. Förenklat cementshydrationsförlopp med värmeeffekten  $P$  som funktion av tiden  $t$  vid konstant temperatur

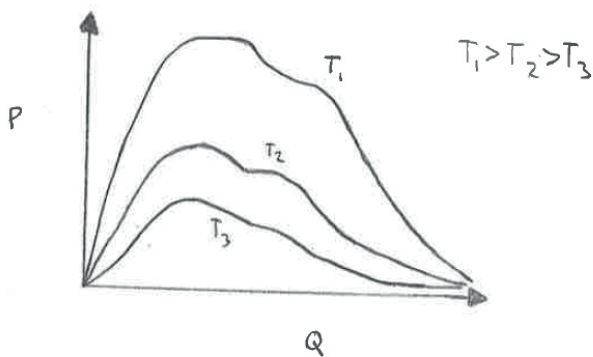
$$Q_1(t_1) = \int_0^{t=t_1} P dt$$



Figur 4. Värmeenergin  $Q$  som funktion av tiden  $t$  vid en konstant temperatur där  $Q$  beräknas från integralen av  $P$



Figur 5. Värmeeffekten  $P$  som funktion av värmeenergi  $Q$  vid en konstant temperatur



Figur 6. Värmeeffekten  $P$  som funktion av värmeenergi  $Q$  vid olika konstanta temperaturer

Värmeenergin  $Q$  är proportionell mot hydratationsgraden  $\alpha$ <sup>1</sup>:

$$\alpha = \frac{Q}{Q_{max}}$$

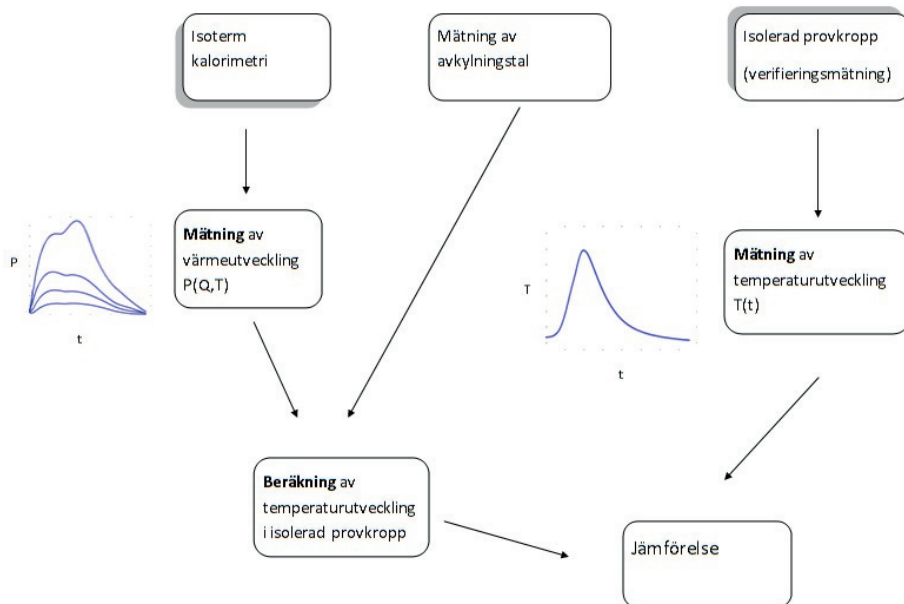
När detta gäller är  $P$  proportionell mot hydratationshastigheten

$$P \sim \frac{d\alpha}{dt}$$

<sup>1</sup> Det finns olika sätt att definiera och mäta hydratationsgrad (glödning, värmeutveckling, frysbart vatten etc). Dessa olika metoder ger inte exakt samma resultat, så ovanstående resonemang kan sägas bygga på att vi definierar hydratationsgrad enligt ekvationen ovan.

## 4.0 Material och Metod

Projektet består av en experimentell del och en beräkningsdel, vilka schematiskt beskrivs i figur 7. Den experimentella delen innefattar dels mätningar av värmeutveckling vid olika konstanta temperaturer, dels gjutning av betong i en isolerad provkropp där temperaturen mäts. Beräkningsdelen innehåller också två delar: en modell för att beräkna värmeutvecklingen vid godtycklig temperatur och värmeutveckling, samt användningen av denna modell för att simulera temperaturutvecklingen i den isolerade provkroppen. Samtliga beräkningar är gjorda i Matlab.



Figur 7. Schematisk bild över projektets metod

### 4.1 Material

Två olika cementsorter har använts i detta projekt: ett snabbhårdnande cement ("SH" CEM I 52,5 R [7]) och ett standardcement ("Bas" CEM II/A-V 52,5 N [8]). SH-cement består huvudsakligen av finmald portlandklinker och är därför ett cement som utvecklar hållfasthet snabbt. Bas-cement består av ca 80% portlandklinker och ca 20 % flygaska vilket gör att det har en ordinär hållfasthetsutveckling men en hög normaltidshållfasthet. Ett tillsatsmedel (Dynamon SX-AS [9]) som huvudsakligen har till uppgift att förbättra betongens arbetbarhet används. Som ballast användes standardsand [10] för kalorimetern samt grövre kvartsitballast med dimension 8-12 mm tillsattes några av de isolerade proverna för att bättre efterlikna betonghårdning i praktiken.



## 4.2 Metod

Mätningar med isoterm kalorimetri har gjorts vid 4 olika temperaturer 5, 15, 25 och 35 °C och för att minska störning när de blandade cementbruket placeras i kalorimetern termostaterades allt material, blandarskålen och blandningsverktyg till den temperatur den kalorimetriska mätningen gjordes vid i ett klimatskåp.

### 4.2.1 Grundblandning

Vid blandning av cement, sand, vatten och tillsatsmedel används en standardiserad metod enligt SS-EN 196-9 [10] med vissa modifikationer:

- Metoden avser inte användning av tillsatsmedel så en mindre modifikation gjordes då det vid inblandning av tillsatsmedel är viktigt att cementet är blött, dvs. vattnet tillsattes före tillsatsmedlet. Om tillsatsmedlet blandas med torr cement får man inte den funktion som man önskar.
- Vid blandningen användes en blandare typ KitchenAid "Artisan" som har ett liknande funktionssätt som den blandaren som beskrivs i standarden, men annorlunda utformad blandare och andra varvtal (figur 8).



Figur 8. Blandare till cementbruk KitchenAid "Artisan"

Cement och sand blandades utan hjälp av blandaren och denna massa blandades för hand tills de båda komponenterna var relativt bra blandade. 2/3 av vatten tillsattes och blandas i ca 30 sek på den långsammaste hastigheten på blandaren tills bruket var helt blöt; därefter tillsattes det återstående vattnet med tillsatsmedlet. När alla komponenter var tillsatta blandas bruket i först 45 sek på den lägsta hastigheten. Innan det blandades vidare kontrollerades att bruket var jämnt fördelat exempelvis måste bruk som fastnat långt upp på kanten i skålen skrapas ner. Efter den kontrollen blandades bruket i ytterligare 45 sek.

### 4.2.1 Isoterm kalorimeter

För att utföra experiment behövs ett instrument som kan mäta värmeutvecklingen vid en konstant temperatur och för det används en kalorimeter TAM Air (Thermometric AB, numera TA Instruments) [11]. En kalorimeter mäter skillnaden i utsignal (spänning) från en värmeflödessensor i kontakt med

provet som utvecklar värme och en värmeflödessensor i kontakt med ett referensprov som inte utvecklar värme. I detta fall är det cementbruket som utvecklar värme och vatten som är referensprovet som inte utvecklar värme. Proverna är placerade på värmeflödessensorer som har uppgiften att mäta värmeflödet, men också att leda bort den värme som bildas så att en konstant temperatur kan vidhållas. Värmeflödessensorns utsignal (en spänning) registreras för valt tidsintervall av en datalogger kopplad till en dator. Vilken specifik värmeeffekt som en mätt spänning motsvarar beräknas enligt följande:

$$P = (U - U_0) * k / m_c \quad (1)$$

$P$ = effekt (W/g)

$U$ = spänning (V)

$U_0$ = spänning baslinjen (V)

$k$ = kalibreringskoefficient (W/V)

$m_c$ = massa cement (g)

Kalibreringskoefficienten är den effekt som produceras per enhet mätt. Den kan beräknas på en rad olika sätt men i detta projekt används puls kalibrering. Baslinjen är den signal som produceras när ingen spänning produceras i varken referens- eller huvudprov. Beräknas genom att mäta spänningsskillnaden när både referensprov och huvudprov är vatten av samma massa[12].

Beräkningarna enligt ekvation 1 har gjorts för samtliga prov, men behandlas inte ytterligare här.



Figur 9. Kolorimeter till vänster och plastampuller till höger

Kolorimetern(figur 9) kan mäta värmeutveckling på max 60mW i ampuller på 20 ml (figur 9) och cement har uppskattningsvis en värmeutveckling på 2 mW/g vid 20 °C. En rimlig mängd cement är 10 g vilket ger en värmeutveckling på ca 20mW. Referensprovets massa beräknas då huvudprovets och referensprovets ska ha samma värmekapacitet. Följande beräkning ger huvud- och referensprovets massa och volym vid vct 0,5.

Material	Vikt g	Värmekapacitet J/(g•K)	Värmekapacitet J/K
Cement	10	0,8	10*0,8=8
Vatten	5	4,18	5*4,18=20,9
Sand	25	0,8	25*0,8=20
Bruk	40	-	Σ=48,9

Volym för 40 g bruk då densitet för betong är 2,35g/cm<sup>3</sup>

$$40/2,35 = 17,0 \text{ ml}$$

Massa vatten som motsvarar 48,9 J/K i referensampull då vatten har en värmekapacitet på 4,18J/(g•K)

$$48,9/4 = 12,2g$$

Referensampuller innehöll 12 g vatten motsvarande 12 ml och laddades i kalorimetern vid projektet start. Plastampuller med ca 50 g bruk motsvarande ca 20 ml bruk laddades i kalorimetern varvid värmeutvecklingen började mätas. Massan bruk i varje prov samt starttid noteras för varje ampull. Mätningarna pågick under 5-8 dagar (längst för proverna vid låg temperatur). Vid varje körning laddades fyra prov från samma blandning med SH-cement och fyra prov från samma blandning med Bas-cement. Vid mätningarna placerades något mer bruk i ampullerna än beräknat ovan. Effekten av detta är huvudsakligen ökat korttidsbrus, men eftersom värmeutvecklingen är så hög så var detta inget problem vid dessa mätningar.

Mätningarna med isoterm kalorimetri gjordes vid fyra temperaturer: 5, 15, 25 och 35 °C. Vid varje temperatur mättes baslinjen, medan kalibreringskoefficienten enbart mättes vid 15 och 35 °C och beräknades för de andra temperaturerna enligt data för kalibreringskoefficienten temperaturberoende[12].

#### 4.2.2 Isolerade provkroppar

Cementbruk göts i två typer av isolerade behållare (halv-adiabatiska kalorimetrar, figur 10):

- Cylindrar av mineralull med följande dimensioner: 6 cm innerdiameter, 4 cm isolering och 30 cm höjd. Praktisk volym 1 liter.
- Termosflaska av rostfritt stål som var klädd med några lager wellpapp på insidan. Volym 1 liter.



Figur 10. Cylinder av mineralull till vänster och termosflaska till höger

Till de isolerade provkropparna skedde blandningen av sand, cement, tillsatsmedel och vatten på samma sätt som för bruket. Dock tillsattes det i vissa prover efter blandningen ytterligare ballast som blandades manuellt tills en relativt bra blandning uppnåddes. Denna betong eller cementbruk placerades i mineralullcylindern eller termosbehållaren i en plastpåse för att förhindra att vatten lämnade betongen. Med termoelement mättes temperaturen på fyra punkter, en mitt i cylindern, en precis innanför isoleringen, en precis utanför isoleringen och en som mätte temperaturen i rummet cylindern var placerad i under mätningen. För att samla mätdata användes datorer och en Picologger TC-08(seriell) med tillhörande mjukvara. Denna metod liknar den metod som används när data till HETT och HACON tas fram vid beräkning av temperaturutveckling idag. Här används den som en verifieringsmetod när temperaturutvecklingen beräknas.

#### 4.2.3 Avkylningstal

För att ta reda på hur väl den valda cylindern och termosen var isolerade placerades vatten med en starttemperatur på ca 50 °C i mineralullcylindern och termosen. Temperaturen hos vattnet och runt isoleringen registrerades för att uppskatta ett avkylningstal för behållarna. Denna mätning liknar mätningen för de isolerade provkropparna det som skiljer dem åt är att vatten placerades i cylindrarna istället för betong. Temperaturen mättes på minst lika många punkter men fler mätpunkter kan ge en bättre bild av hur temperaturförluster sker och är därför helt avgöra om beräkningarna är rimlig för de antaganden som gjorts. Avkylningstalet används för att i simuleringen av temperaturutvecklingen ge ett värde på värmeförlust till omgivningen.

### 4.3 Beräkningar till simulering av temperaturutveckling

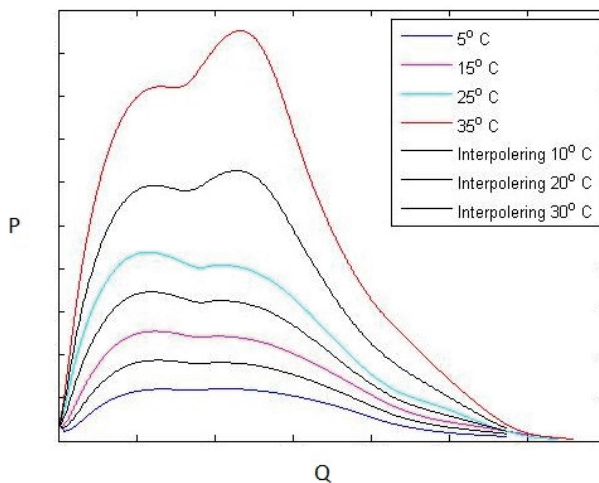
En simuleringsmodell som beräknar temperaturutvecklingen i en isolerad provkropp med data från isotherm kalorimetri vid olika temperaturer har programmerats i Matlab.

#### 4.3.1 Värme

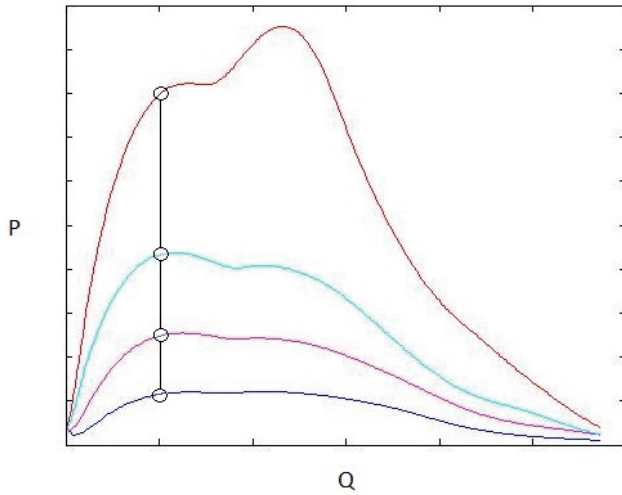
Mätningarna med isotherm kalorimetri ger en värmeeffekt  $P$  i W/g cement. Den värmeenergi  $Q$  i J/g som utvecklas ges då av integralen  $Q(t) = \int_0^t P dt$ . Figur 15-18 under Resultat visar hur förhållandet värmeeffekt som funktion av tid och värmeeffekt som funktion av värmeenergi för de två cementsorterna och temperaturer.

#### 4.3.2 Beräkning av värmeeffekten $P$

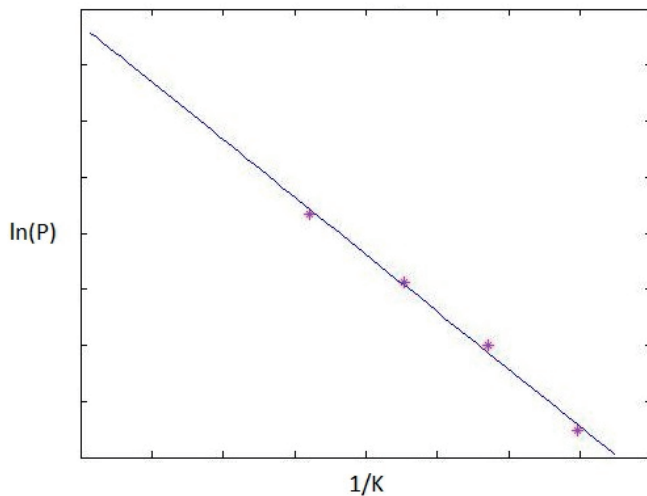
Värmeeffekten  $P$  är en funktion av värmeenergin  $Q$  och temperaturen  $T$ . Utgående från mätningarna med isotherm kalorimetri och med hjälp av interpolation och extrapolation kan värmeeffekten  $P$  beräknas. Denna beräkning görs i två steg där steg ett är en interpolation där temperaturkurvor vid olika konstanta temperaturer beräknas, vilket visas i figur 11. Vid steg två används dessa värden för att göra en ytterligare interpolering men även extrapolering där värmeeffekten  $P$  beräknas för en given värmeenergi  $Q$  och temperatur  $T$  vilket visas i figur 12 och 13. Vid beräkning i steg två användes beräknade kurvor vid olika temperaturer från steg 1 för att hämta värmeeffekten vid olika temperaturer men vid samma  $Q$ . Här antas att Arrhenius ekvation gäller vilket i detta fall betyder att den naturliga logaritmen av värmeeffekten  $\ln(P)$  är en linjär funktion av inversen av temperaturen i Kelvin ( $1/K$ ). För fullständig beräkning se bilaga med MATLAB-kod samt diskussion senare i rapporten.



Figur 11. Steg 1 vid beräkning av värmeeffekten  $P$ . Kurvor för olika konstanta temperaturer kan ritas och här syns förutom de fyra kurvorna för de mätta temperaturerna (i olika färger), de interpolerade kurvorna vid 10, 20 och 30 °C (svarta).



Figur 12. Steg 2 vid beräkning av värmeeffekt  $P$ . Värmeeffekten  $P$  vid olika temperaturer  $T$  vid samma värmeenergi  $Q$



Figur 13. Utveckling av steg 2 där de fyra punkterna är värmeeffekterna  $P$  vid olika temperaturer från figur 12 och linjen kommer från en linjär kurvanpassning då förhållandet antas följa Arrhenius ekvation.

### 4.3.3 Värmekapacitet

För att beräkna värmekapaciteten hos provkropparna måste man ta hänsyn till att värmekapaciteten förändras och den beror på hur långt i hydrationsprocessen provkroppen kommit[13]. Med detta som bakgrund beräknas värmekapaciteten som en funktion av  $Q$ :

$$C_{cp} = 1,8 - 0,0013 \cdot Q$$

$$C = m_s \cdot C_s + (m_c + m_w) \cdot C_{cp}(Q)$$

$$Q = \text{värmeenergi (J)}$$

$m_s$  = massa sand (g)

$C_s$  = värmekapacitet sand (J/(gK))

$m_c$  = massa cement (g)

$m_w$  = massa vatten (g)

$C_{cp}$  = värmekapacitet (J/(gK))

Detta innebär att värmekapaciteten för cement och vatten minskar något under cementshydratation.

#### 4.3.4 Avkylningstalet

Vid beräkning av avkylningstalet  $k$  mättes temperaturen som funktion av tiden på vatten som svalnade i de isolerade behållarna. Koefficienten  $k$  kan skrivas som:

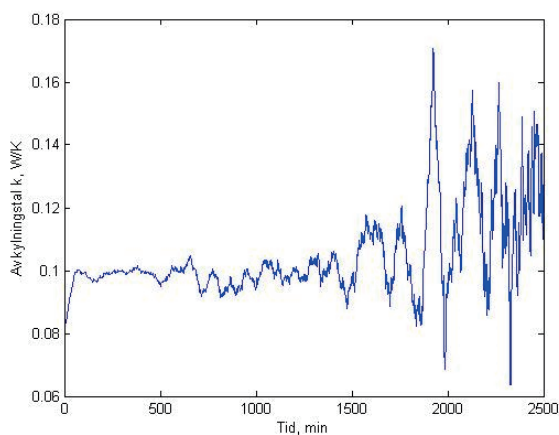
$$q = k(T - T_{ut}) \quad (2)$$

$k$  = avkylningstal (samlat mått på värmeövergångskoefficient) (W/K)

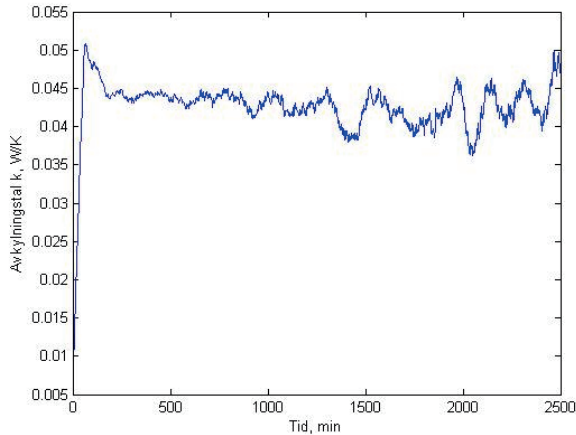
$T$  = temperatur provkropp (°C)

$T_{ut}$  = omgivande temperatur (°C)

Där  $q$  är den värmeeffekt (W) som provkroppen förlorar då  $T - T_{ut}$  är skillnaden mellan provkroppens temperatur och omgivande temperatur. Ett  $k$ -värde beräknas för varje mätintervall och ett medelvärde av de beräknade  $k$ -värdena är det  $k$  som används i temperaturberäkningen av de isolerade provkropparna. Avkylningstalet  $k$  antas vara konstant dvs. den beror inte av stora eller små temperaturskillnader är. Figur 14 och 15 visar hur  $k$  varierar med tiden för de olika isoleringarna.



Figur 14. Avkylningstalet som funktion av tiden för mineralull. Störst temperaturskillnad  $T - T_{ut}$  vid  $t=0$ .



Figur 15. Avvikningsstalet som funktion av tiden för termosen. Störst temperaturskillnad  $T-T_{ut}$  vid  $t=0$ .

#### 4.3.5 Simulerad värmeutveckling

Vid samtliga mätningar användes endast data som genererats efter 85 minuter. Det innebär att värme som produceras innan 85 minuter försummas och detta är en del av förenklingen i detta projekt. Motivering till denna förenkling och vad det innebär praktiskt diskuteras senare i rapporten. För att simuleringen av temperaturutvecklingen och den mätta temperaturutvecklingen skulle jämföras användes den temperatur den mätta provkroppen hade efter 85 minuters härdning.

För att beräkna temperaturen i en isolerad provkropp måste värmetillskott och värmeförluster vara kända. Värmetskottet är den värme som bildas när cement härdar och värmeförlusterna sker genom isoleringen av provkroppen. Under ett tidssteg  $dt$  i simuleringen kan detta beskrivas enligt följande:

$$\Delta T = (P * m_c - q) * dt / C \quad (3)$$

$\Delta T$ = temperaturförändring under tidsintervallet  $dt$  (K)

$P$ = utvecklade värme från cement (W/g)

$m_c$ = massa cement (g)

$dt$ = tidsintervall (s)

$C$ = värmekapacitet (J/K)

$q$  = värme flöde från prov till omgivning (W)

Med hjälp av ekvation 2 och 3 kan temperaturutvecklingen i en isolerad provkropp under ett tidssteg  $dt$  beräknas enligt följande metodik ( $P$ func betecknar en funktion som ger värmeeffekt som funktion av utvecklade värme och temperatur):



$$P = Pfunc(Q, T)$$

$$Q = Q + P * dt$$

$$T = T + (P * m_c - q) * dt / C$$

$Q$  = värmeenergi (J)

Värmeeffekten  $P$  som är värmetillskott från cemenhydratationen och denna beror av värmeenergin  $Q$  och temperaturen  $T$ . Värdet på  $P$  kan beräknas med hjälp av de isoterma kalorimetrimätningarna vid olika konstanta temperaturer. Värmeförlusten  $q$  beror av hur väl isolerad provkroppen är och det bestäms av avkylningstalet  $k$ . Tidintervallet  $dt$  väljs till 60 sekunder. Simuleringen sker genom att ovanstående beräkningsgång upprepas. Efter varje beräkning genereras en ny total värmeutveckling  $Q$  och en ny temperatur  $T$  varpå en ny värmeeffekt  $P$  genereras. Simuleringen avslutades när värmeutvecklingen blev så hög att isoterma data fattades för någon temperatur.

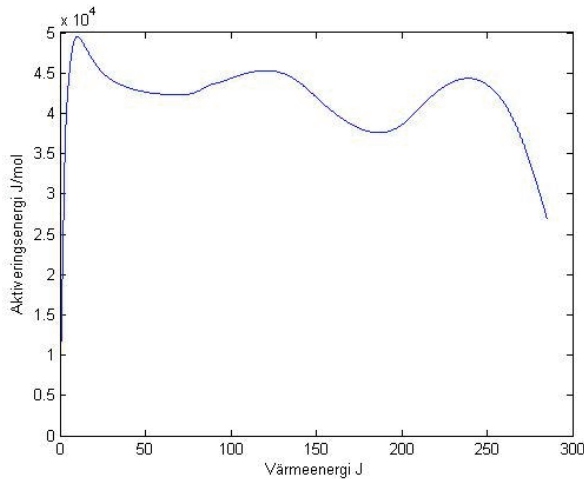
#### 4.3.6 Aktiveringsenergi $E_a$

Aktiveringsenergin är enligt betonghandboken är 65 kJ/mol vid temperaturer under 20 °C och 36 kJ/mol vid temperaturer över 20 °C. Det kan vara av intresse att beräkna aktiveringsenergin från mätningar med isoterm kalorimetri och detta kan göras genom att använda Arrhenius ekvation.

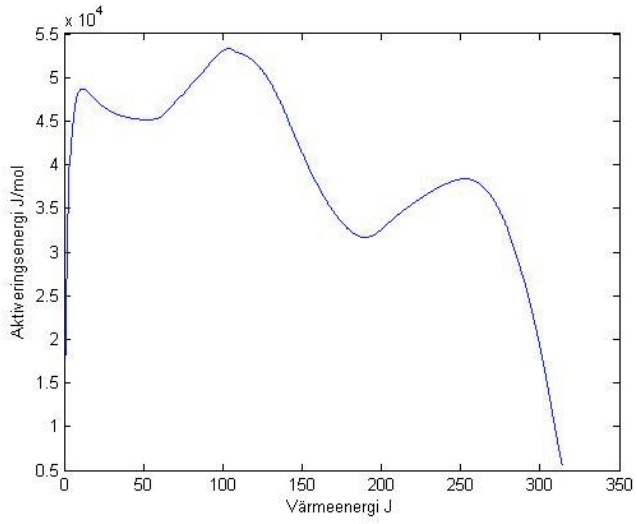
$$\ln(P) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$R = 8,314 \text{ J}/(\text{molK})$$

Beräkningar med Arrhenius ekvation har redan använts för att beräkna värmeeffekten  $P$  vid olika temperaturer  $T$  och till det gjorde en linjär kurvanpassning se figur 13. Den specifika aktiveringsenergin beräknas för Bas- och SH-cement och visas i figur 16 och 17.



Figur 16. Aktiveringsenergi Bas-cement med ett medelvärde på 39 kJ/mol



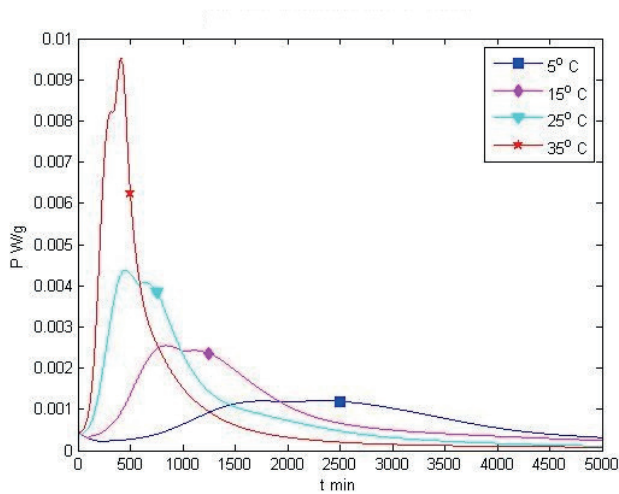
Figur 17. Aktiveringsenergi SH-cement med ett medelvärde på 32 kJ/mol

## 5.0 Resultat

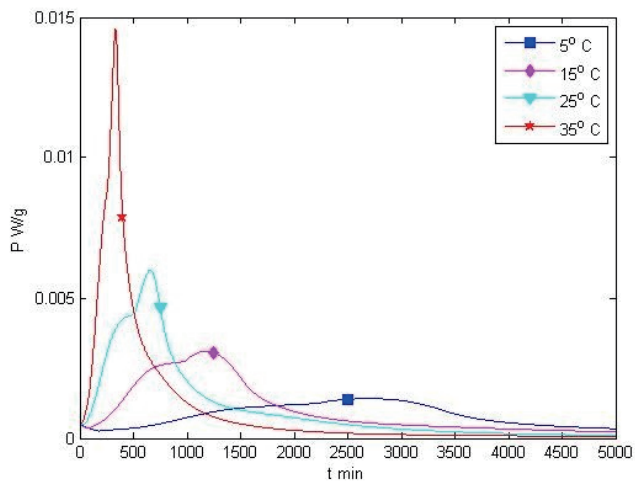
Här redovisas mätresultaten  $P(t)$  och  $P(Q)$  för olika temperaturer samt resultat från beräkningarna av temperaturutveckling.

### 5.1 Isoterm kalorimetri - Värmeeffekt som funktion av tid

Mätning med isoterm kalorimetri på Bas- och SH- cement visas i figur 18 och 19. Man ser tydligt att cementhydratationen går snabbare vid höga temperaturer. Märkligt nog är SH-cement inte snabbare än Bas-cement.



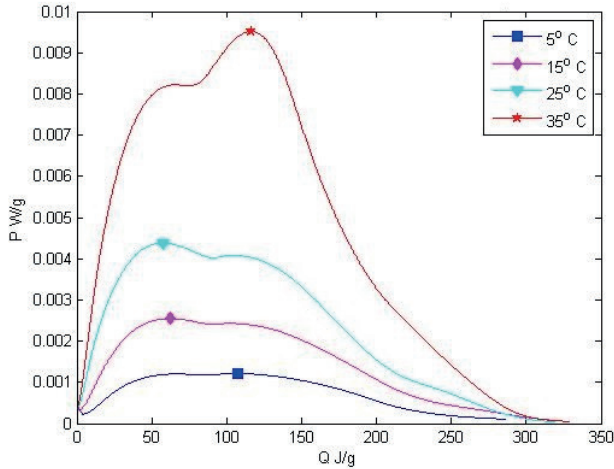
Figur 18. Värmeeffekt som funktion av tiden vid 4 konstanta temperaturer för Bas cement



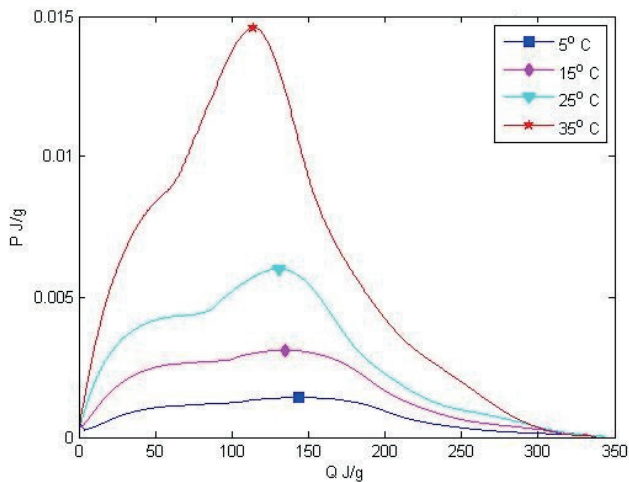
Figur 19. Värmeeffekt som funktion av tiden vid 4 konstanta temperaturer för SH cement

## 5.2 Isoterm kalorimetri – värmeeffekt som funktion av värmeenergi

Mätning med isoterm kalorimetri på Bas- och SH-cement visas i figur 20 och 21. Här syns tydligt att kurvformen ändras när temperaturen ändras. Detta gäller framförallt för Bas-cement där sulfattoppen blir högre än huvudtoppen vid 35 °C.



Figur 20. Värmeeffekt som funktion av värmeenergi vid 4 konstanta temperaturer för Bas cement

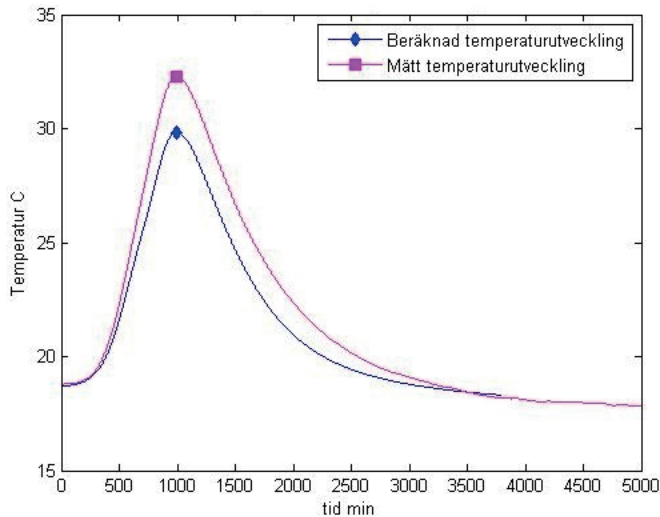


Figur 21. Värmeeffekt som funktion av värmeenergi vid 4 konstanta temperaturer för SH cement

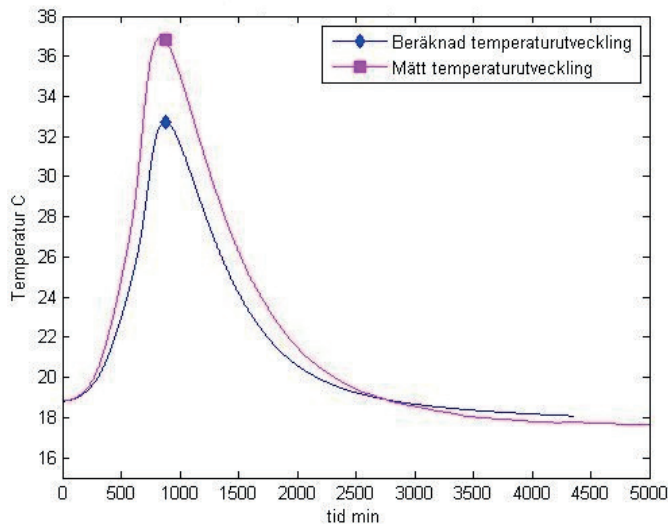
## 5.3 Mätta och beräknade temperaturutvecklingar

### 5.3.1 Betongcylindrar i mineralullisulering

I figur 22 och 23 visas hur den mätta och simulerade temperaturutvecklingen för betong (bruk med tillsatt kvartsitballast) i den halvadiabatiska kalorimetern med mineralullisulering ser ut för Bas- och SH-cement. Provkropparna av betong bestod av 1003 g sand, 595 g sten, 335 g Bas respektive SH cement och 167 g vatten. Totalvikt 2100g. Man ser att kurvformen mellan mätt och beräknad temperaturutveckling är bra men maxtemperaturen är lägre vid beräkning än vid mätning.



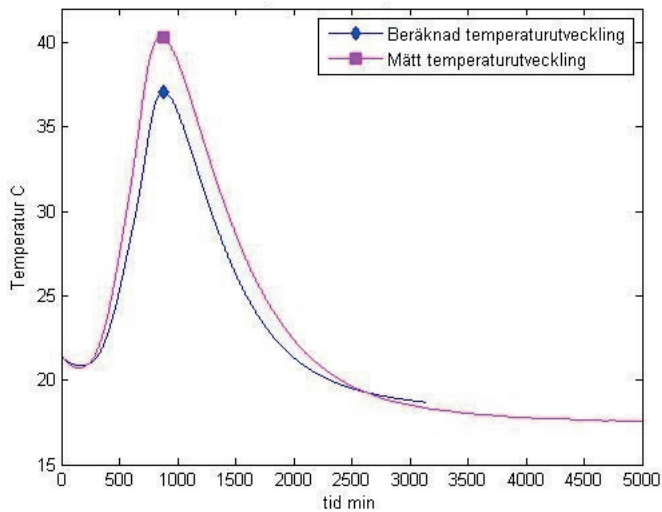
Figur 22. Mätt och beräknad temperaturutveckling för en betong med BAS cement.



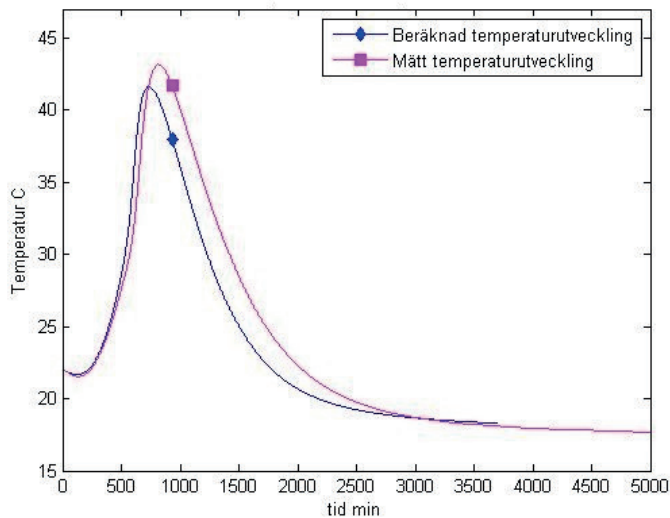
Figur 23. Mätt och beräknad temperaturutveckling för en betong med SH cement.

### 5.3.2 Cementbrukcyklinder i mineralullisolering

I figur 24 och 25 visas hur den beräknade och simulerade temperaturutvecklingen för cementbruk i den halvadiabatiska kalorimetern med mineralullsisolering ser ut för Bas- och SH-cement. Provkropparna av cementbruk bestod av 1350 g sand, 450 g cement och 225 g vatten. Totalvikt 2025g. Man ser att kurvformen mellan mätt och beräknad temperaturutveckling är bra även om den för SH-cement inte är fullt så bra som för Bas-cement. Maxtemperaturen skiljer sig dock mellan metoderna och är lägre vid beräkning än vid mätning.



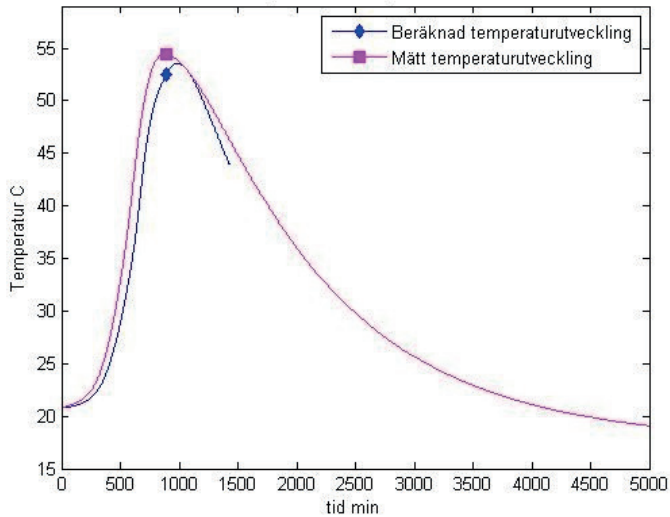
Figur 24. Mätt och beräknad temperaturutveckling för ett bruk med BAS cement.



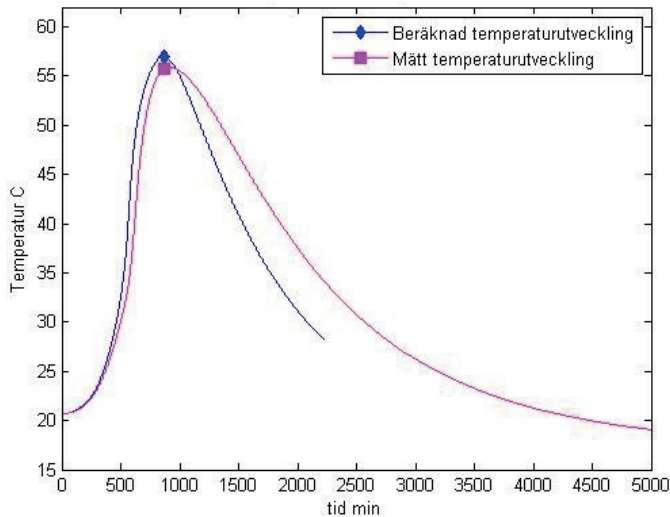
Figur 25. Mätt och beräknad temperaturutveckling för ett bruk med SH cement.

### 5.3.3 Cementbrukscylinder i termos

I figur 26 och 27 visas hur den beräknade och simulerade temperaturutvecklingen för cementbruk i den halvadiabatiska kalorimeteren i en termos ser ut för Bas- och SH-cement. Provkropparna av cementbruk bestod av 1350 g sand, 450 g cement och 225 g vatten. Totalvikt 2025g. Man ser att maxtemperaturen mellan mätt och beräknad temperaturutveckling är bra för båda cementen. Men likheten i kurvform mellan mätt och beräknad temperaturutveckling är mindre bra.



Figur 26. Mät och beräknad temperaturutveckling för ett bruk med BAS cement.



Figur 27. Mät och beräknad temperaturutveckling för ett bruk med SH cement.

## 6.0 Diskussion

I detta projekt har värmeutvecklingen mätts vid olika temperaturer i härdande bruksprover. Resultatet från dessa mätningar har sedan använts i simuleringar som har jämförts med temperaturmätningar i halvadiabatiska kalorimetrar. Överensstämmelsen mellan mätningar och simuleringar är relativt god, men det verkar finnas systematiska skillnader mellan dem. Nedan diskuteras huvudsakligen olika möjliga orsaker till dessa skillnader.

För att kunna beräkna värmen som utvecklas i betong med denna metod är det avgörande hur väl teorin bakom projektet stämmer med verkligheten. Resultatet visar att cementshydratation sker snabbare vid högre temperatur vilket stämmer väl med teorin för cementshydratation. Den teori som beskriver hur värmeeffekten  $P$  och värmeenergin  $Q$  mätta vid olika temperaturer förhåller sig till varandra visar sig också stämma väl med mätningarna. Dock ser man att  $P(Q)$ -kurvorna inte har riktigt samma form vid olika temperaturer, vilket indikerar att de inte bara är hydrationsprocessens hastighet som påverkas av temperaturen, utan även de kemiska reaktionernas förlopp.

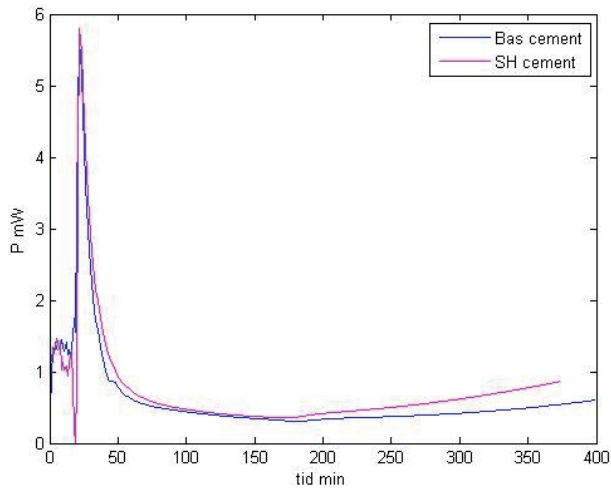
Den beräknade temperaturutvecklingen i mineralullcylindern skiljer sig från den uppmätta både för betong och cementbruk på ett liknande sätt. Den beräknade maxtemperaturen är entydigt några grader lägre men kurvformen liknar i hög grad den uppmätta. Vid beräkning av temperaturutvecklingen för cementbruk i termoserna är den beräknade maxtemperaturen närmare den verkliga men kurvformen är mindre lik då temperaturen i kroppen sjunker snabbare vid beräkning än mot den uppmätta.

### 6.1 Hantering av initiell hydratation

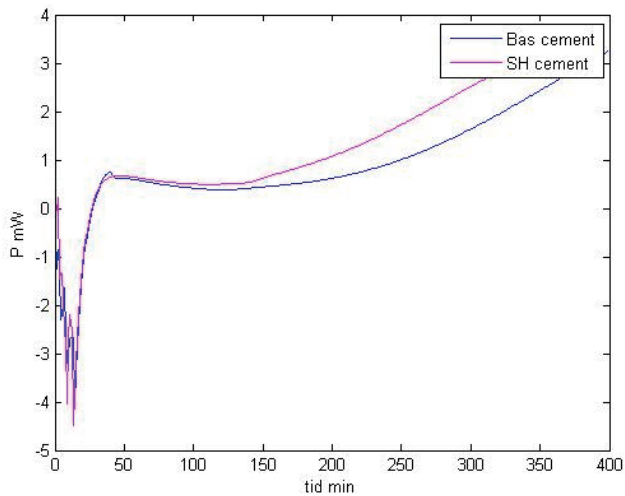
Förloppet cementshydratation som beskrivs i detalj under rubriken cement förenklas och denna förenkling är nödvändig men i hög grad genomförbar utan att påverka det slutliga resultatet. Förenklingen är rimlig då värmeutveckling som sker direkt när cement och vatten blandas är relativt kortvarig och endast en liten del av den totala värmeproduktionen. Även i betongens vilofas utvecklas endast små mängder värme. Med denna vetskap väljs att helt bortse från denna värmeutveckling. Denna förenkling är ytterligare praktiskt genomförbar då denna värmeutveckling sker på fabrik där betongen blandas och bidrar inte till den värmeutveckling som utvecklas på byggarbetsplats[14]. För mätningen i isoterm kalorimetri innebär detta att värmeproduktionen i det tidigaste skedet av cementshydratationen försummas och vad detta innebär grafiskt visar figur 3.

Det blandade bruket placerades i kalorimetern ca 10 min efter blandning och vid denna tid sker fortfarande kemiska reaktioner som har med blandningen att göra och ingen nämnvärd hållfasthet bildas. Hur länge denna reaktion pågår och hur mycket värme som produceras går inte att tolka från mätningar med isoterm kalorimetri i detta fall. Detta beror delvis på att kalorimetern inte ger tillförlitlig data i tidigt skede pga. inledande störning när proven placeras i kalorimetern. Det kan vara svårt att avgöra vad som är störningar och vad som är mätt värme. Med detta som bakgrund valdes en tid  $t$  där mätningarna stabiliserats och cementbruket befann sig i sin vilofas. Valet gjordes av beräkningsmässiga skäl men kan göras annorlunda för att med större säkerhet beräkna den energi som produceras i tidigt skede. Det generella antagandet är att blandningsenergin och energi som produceras fram till 85 min är oberoende av temperatur. Denna energi bidrar inte till den kritiska värmeutvecklingen för betong på arbetsplats och det är därför den kan försummas. I figur 28 och 29 är värmeeffekt ritad mot tiden för Bas- respektive SH-cement vid temperaturen 15 °C och 25 °C mätt i samma kalorimeter men vid olika tillfällen. Med denna metod antas att värmeenergin som bildas i det tidiga skedet är temperaturoberoende och därför lika stor för alla mätningar. Denna förenkling kan därför bidra till att resultatet inte är helt exakt. Vid beräkning av temperaturutveckling i de isolerade provkropparna startades därför beräkningen vid den temperatur provkroppen hade efter 85 minuters härdning.





Figur 28. Värmeeffekt som funktion av tid för Bas och SH cement vid start av mätning vid 15 °C



Figur 29. Värmeeffekt som funktion av tid för Bas och SH cement vid start av mätning vid 25 °C

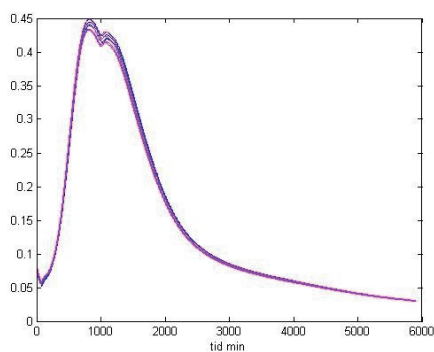
## 6.2 Beräkning av värmeeffekt $P$ från isotherm kalorimetri

Vid interpolering är den beräknade värmeeffekten  $P$  mellan 5 och 35 °C bra men när värmeeffekten ska beräknas för temperaturer över 35 °C och under 5 °C används extrapolering. Detta är en rimlig metod för att beräkna värmeeffekten om man inte har tillräckligt med data för att kunna interpolera, men den förutsätter att det linjära förhållandet som Arrhenius ekvation innebär mellan  $\ln(P)$  och  $1/K$  gäller utanför intervallet precis som det gör i intervallet. Detta antagande behöver inte vara sant även

om det är en rimlig uppskattning och för att kontrollera detta antagande kan mätningar med isoterm kalorimetri genomföras för högre temperaturer. Utan fler mätningar går det inte att med säkerhet säga att det linjära förhållandet fortsätter vid högre temperaturer än 35 °C.

### 6.3 De isoterma mätningarnas osäkerhet

Vid beräkning har mätdata från fyra mätningar använts och dessa fyra mätningar motsvarar en temperatur 5, 15 25 och 35 °C. Detta ger fyra värmeeffekt-resultat för varje cementsort och temperatur och det är ett medelvärde av dessa data som är grunden till de resultat som visas. Under projektet har mer mätdata genererats än vad som använts. När dessa dubbelmätningar jämförts är variationerna små, vilket indikerar att använd data är representativ. I figur 30 ges ett exempel på att mätningar vid olika tidpunkt gav mycket liknande resultat.



Figur 30. Mätdata från olika mätningar med isoterm kalorimetri

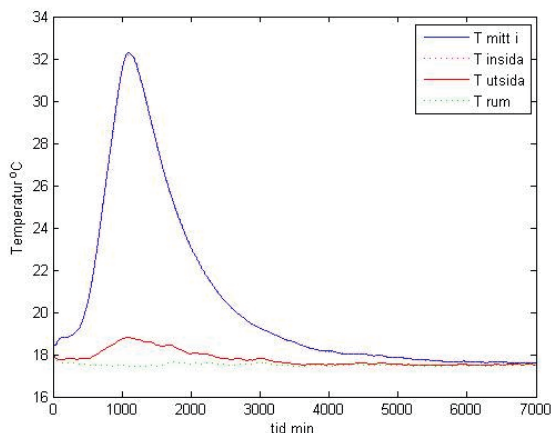
### 6.4 Cementpastans värmekapacitet

Cementbruk som består av cement, vatten och sand har olika värmekapacitet beroende på hur långt i cementhydratationsförloppet processen har skett dvs. cementbruk har inte samma värmekapacitet som summan av sina ingående komponenter. Det är därför svårt att med säkerhet säga vilken värmekapacitet provkroppen har genom härdningsprocessen. Denna skillnad är inte stor men den inverkar på den beräknade temperaturutvecklingen. En mindre korrektion har gjorts för detta men en bättre bedömning kan göras med mer information om värmekapacitet under cementhydratationsförloppet. Cement har en komplicerad kemi vilket gör det svårt att uppskatta exakt de reaktioner som sker i en provkropp från mätningar i små prover. Skillnader i cementshalt bör vara små då mätningar gjorts parallellt under en relativt kort tid med noggranna mätningar av vikt innan blandning.

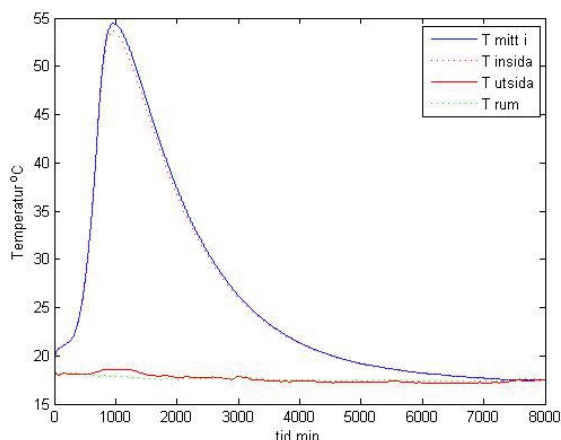
### 6.5 Avkylningstalet

Avkylningstalet  $k$  har troligen inga större fel då den inte är beräknad från geometri och värmeledningstal utan kommer från en mätt avkylningsfaktor. Vid beräkning av  $k$  kontrollerades att denna faktor inte var temperaturberoende som visas i figur 14 och 15. Man kan se att det inte finns en tydlig förändring av medelvärdet för  $k$  vid olika intervall av mätningen. Det är därför rimligt att denna faktor som bidrar till en värmeförlust för provkropparna var bra. Det finns forskning som visar att den värme som produceras värmer upp kringliggande material vilket leder till en värmeenergiförlust och denna förlust är större vid sämre avkylningstal[15]. I detta projekt har denna faktor försumrats vilket kan ha bidragit till skillnaden mellan den beräknade och mätta temperaturutvecklingen. I figur 31 och

32 visar ett exempel på skillnaden i värmeförlust mellan de använda isoleringarna. Värmeförlusten är större i mineralullcyllindern vilket innebär att mer närliggande material värmts upp.



Figur 31. Temperaturer vid olika punkter vid cementbruksgjutning i mineralull



Figur 32. Temperatur vid olika punkter vid cementbruksgjutning i termos

## 6.6 Cementhydratation

Kurvformerna i  $P(Q, T)$ -diagrammen har något olika form, framförallt vid högre temperaturer. Detta indikerar att cementreaktionerna sker på något olika sätt vid olika temperaturer. Detta kan vara en orsak till att simuleringarna inte stämmer perfekt. I så fall är det möjligt att halv-adiabatiska mätningar har den fördelen att temperaturutvecklingen under en sådan mätning approximativt följer temperaturutvecklingen under verkliga förhållanden, och att cementreaktionernas temperaturberoende därför inte påverkar en sådan mätning lika mycket som isoterma mätningar. Detta är dock spekulationer som bör undersökas vidare.

En möjlighet att studera om inte bara temperaturen, utan även temperaturhistorien påverkar cementshydratationen är att göra isoterma mätningar där man byter mellan två olika temperaturer på olika sätt[16]. Man kan använda denna mätmetod på olika sätt för att kontrollera om temperaturhistoriken påverkar hydratationsprocessen och detta skulle vara en ytterligare verifieringsmetod för data från isoterm kalorimetri.

## 7.0 Slutsats

Teorin bakom projektet som beskriver hur värmeeffekten  $P$  vid cementshydratation beror på temperaturen  $T$  och värmeenergin  $Q$  visar sig stämma väl med mätningar i isoterm kalorimetri. Detta innebär en möjlighet att utifrån dessa data kunna beräkna värmen som produceras i en isolerad provkropp av betong eller cementbruk. Med detta och en faktor som beskriver avkylningen av provkroppen kan en temperaturutveckling beräknas.

Hur väl den beräknade temperaturutvecklingen står sig mot uppmätt temperaturutveckling skiljer sig från val av cement, isolering och ballastinnehållet. Generellt är den beräknade maxtemperaturen något lägre än den uppmätta för provkroppar i mineralulicylindern men kurvformen är mycket lik. Den beräknade maxtemperaturen i termosflaskan är mycket nära den uppmätta men kurvformen är mindre lik. Orsaker till detta kan vara många men som exempel kan extrapolering ger osäker data vid högre temperaturer, komplicerad cementkemi vid cementshydratation är en komplex kemisk reaktion och val av starttid för mätt data där man antar att de tidiga reaktionernas värmeutveckling är temperaturoberoende. För att med säkerhet identifiera vilka faktorer som påverkar temperaturutvecklingen bör en känslighetsanalys av variabler i verifikationsmetoden göras.

## 8.0 Referenser

1. Petersons, N., *Sprickor*, in *Betonghandboken*. 1994, AB Svensk Byggtjänst.
2. Göran Möller, N.P., *Hållfasthet*, in *Betonghandboken*. 1994, AB Svensk Byggtjänst.
3. Jan-Erik Jonasson, M.E., Stig Bernander, *Temperatur, mognadsutveckling och egenspanningar i ung betong*, in *Betonghandboken*. 1994, AB Svensk Byggtjänst.
4. Wadsö, L., *Using isothermal(heat conduction) calorimetry to study the effects of mixing intensity on reaction rate of cement mortars*. 2014, Building Material.
5. Johansson, S.-E., *Cement*, in *Betonghandboken*. 1994, AB Svensk Byggtjänst och Cementa AB.
6. Wadsö, L., *Construction Material Science*. 2014, KFS Lund.
7. Heidelbergcement. *Snabbhårdnande cement (SH)*. 2014 [cited 2014 20 Maj]; Produktblad SH cement].
8. Heidelbergcement. *Bascement*. 2014 [cited 2014 20 Maj]; Produktblad Bascement].
9. MAPEI. *Dynamon SX-AS*. 2014 [cited 2014 20 Maj]; Produktblad tillsatsmedel].
10. Institute, S.S., *Cementprovning- Del 9: Värmeutveckling- Semiadiabatisk metod*, in *5.2 Procedure*. 2010.
11. IBN, *Isothermal Conduction Calorimetry (ICC) for the determination of heat of hydration of cement: State of Art Report and Best Practice*. 2006.
12. Wadsö, L., *Operational issues in isothermal calorimetry*. Cement and Concrete Research, 2010. 40(7): p. 1129-1137.
13. Bentz, D.P., *Transient plane source measurements of the thermal properties of hydrating cement pastes*. Materials and Structures/Materiaux et Constructions, 2007. 40(10): p. 1073-1080.
14. De Schutter, G., *Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement*. Cement and Concrete Research, 1999. 29(1): p. 143-149.
15. Fjällström, P., *Measurement and modelling of Young Concrete Properties*, in *Department of Civil, Environmental and Natural Resources*. 2013, Luleå University of Technology.
16. Thomas, J.J., *The instantaneous apparent activation energy of cement hydration measured using a novel calorimetry-based method*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. 95(10): p. 3291-3296.



**LUNDS UNIVERSITET**  
Lunds Tekniska Högskola

**LUNDS TEKNISKA HÖGSKOLA**

**Byggnadsmaterial**

**Box 118, 221 LUND**

**[www.byggnadsmaterial.lth.se](http://www.byggnadsmaterial.lth.se)**