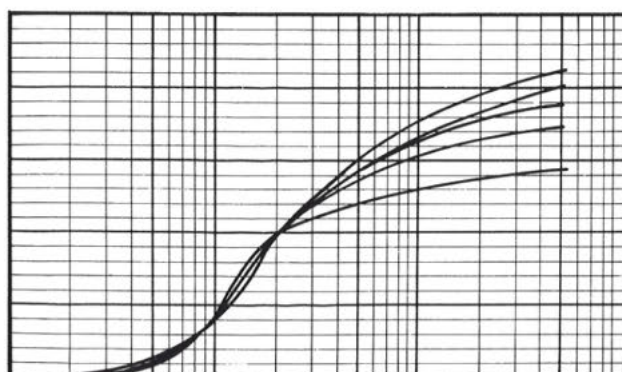
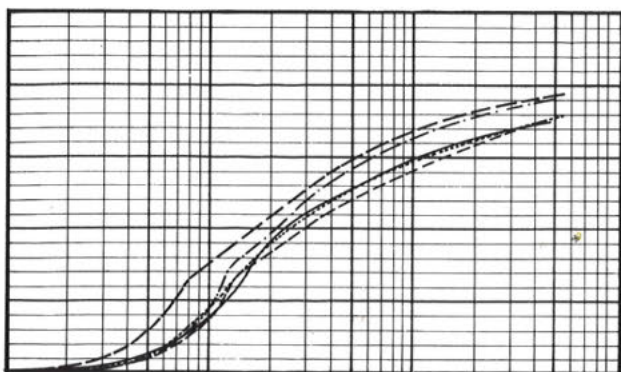
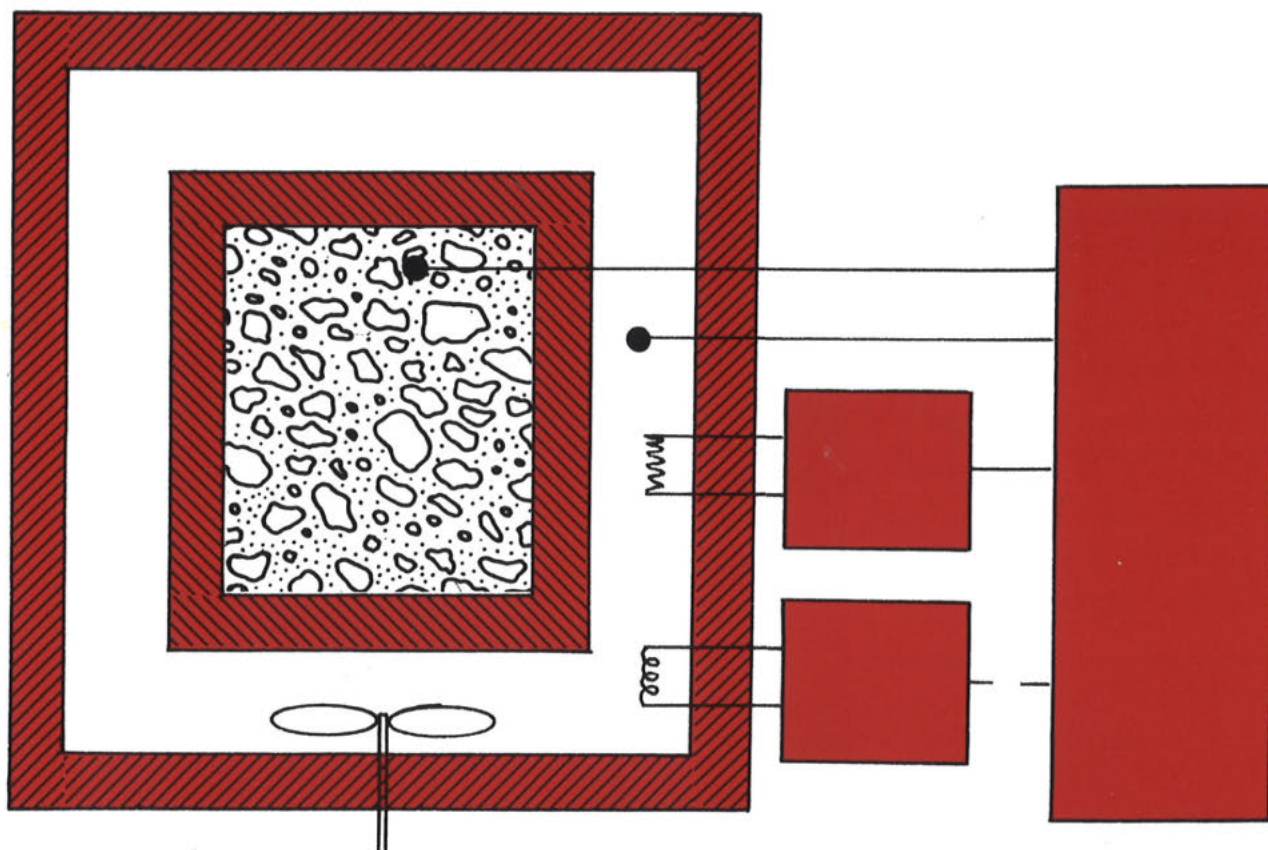


Betons hæridevarme

At Eigil V. Sørensen



De kemiske reaktioner mellem cementens komponenter og vand – hydratiseringen – som foregår under betonens hærdning, er alle ledsaget af varmeudvikling.

Når varmeudviklingshastigheden i et hærdnende betonemne overstiger varmetabet til omgivelserne, stiger temperaturen i emnet. Under kontrollerede forhold kan selvopvarmningen udnyttes til accelereret hærdning, f.eks. i forbindelse med vinterstøbning. På den anden side kan hærdevarmen medføre alvorlige problemer, hvis den udviklede varme ikke kan ledes bort på kontrolleret vis. Temperaturforskelle i betonkonstruktioner kan i så fald nå kritiske størrelser, som medfører revnedannelse som følge af termospændinger i betonen.

Såvel fordele som ulemper i forbindelse med betonens hærdevarme må tages i betragtning ved udformningen af en given hærdeproces. I forbindelse hermed er kendskab til den aktuelle betons varmeudviklingsforløb selvsagt af afgørende betydning. Denne publikation giver en gennemgang af de faktorer, der har indflydelse på varmeudviklingen, og orienterer om relevante målemetoder.

Hydratiseringsvarme

Udviklingen af hærdevarme i beton er et resultat af de kemiske processer, som foregår, når cement reagerer med vand (hydratiserer).

De fire hovedkomponenter i portlandcement er klinkerminerale C₃S, C₂S, C₃A og C₄AF [1], [2].

De bidrager forskelligt til cementens varmeudvikling. Ved fuldstændig hydratisering af klinkerminerale C₃S, C₂S, C₃A og C₄AF udvikles varmemængder på henholdsvis ca. 500, 260, 900 og 300 kJ/kg. Cementer med et højt indhold af C₃S og/eller C₃A giver en hurtig og høj varmeudvikling i forhold til cementer med højt indhold af C₂S/C₄AF.

Ud over cementens kemiske sammensætning og finhed kan forskellige andre faktorer påvirke betonens varmeudvikling. De vigtigste er temperaturen, vand/cementforholdet, anvendelse af tilsætningsstoffer samt anvendelse af flyveaske og silica-pulver.

Måling af varmeudviklingen

Måling af cementens hydratiseringsvarme kan foretages ved forskellige kalorimetriske metoder. De tre mest almindelige metoder er:

1. Opløsningskalorimetri, hvor opløsningsvarmen i syre bestemmes for en serie prøver af cementpasta med forskellige hydratiseringstider. Hydratiseringsvarmen for hver enkelt prøve bestemmes da ved subtraktion af opløsningsvarmen for en uhydratiseret cementprøve.
2. Ledningskalorimetri, hvor man måler varmemstrømmen fra en lille prøve af cementpasta, som hydratiserer ved konstant temperatur. Den totale varmeudvikling som funktion af tiden fås da ved integration af den målte varmemstrøm.

3. Adiabatisk kalorimetri, hvor prøven hærdner under adiabatiske forhold, dvs. således at prøven ikke udveksler varme med omgivelserne. Herved omsættes hydratiseringsvarmen fuldstændigt til en temperaturstigning i prøven. Med kendskab til betonprøvens varmeyfælde kan den målte temperaturstigning derefter omregnes til udviklet varmemængde.

Adiabatisk kalorimetri har den fordel, at man kan benytte forholdsvis store prøver. Dette gør metoden særlig velegnet til måling på betonprøver, hvor et prøvevolumen på 5–8 liter ofte er nødvendigt for at sikre, at prøven er repræsentativ for den aktuelle betonblanding.

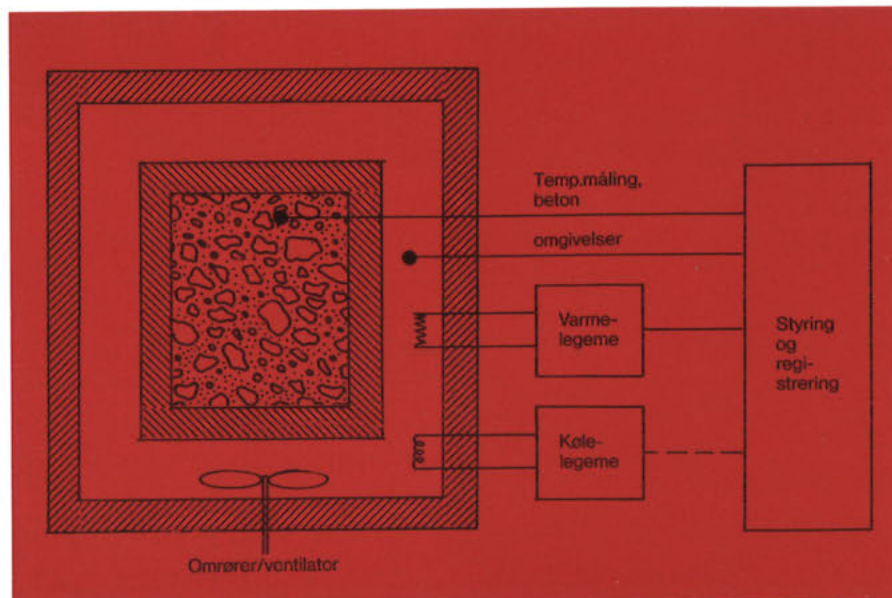
Ved den adiabatiske måling hydratiserer cementen under stigende temperatur, hvilket kan være en ulempe for visse anvendelser af måleresultatet. Når måleresultatet imidlertid skal anvendes som data ved beregning af temperaturtilstanden i et hærdnende betonemne, er metoden velegnet, idet emnets temperaturforløb ofte er nærmere et adiabatisk end et isotermt forløb.

Adiabatisk kalorimetri

Apparatur. Som tidligere nævnt er den adiabatiske tilstand karakteriseret ved, at ingen varmeudveksling finder sted mellem prøven og dens omgivelser. Denne tilstand ville svare til, at prøven var ideelt godt varmeisoleret.

Eksperimentelt realiseres betonprøvens adiabatiske tilstand ved at sikre, at omgivelsernes temperatur til stadighed er den samme som prøvens. Herved bliver varmemstrømmen mellem prøven og omgivelserne lig med nul, idet den drivende kraft, temperaturforskellen, er lig med nul.

En principskitse af et adiabatisk kalorimeter er vist i figur 1a. Kalorimeterets styreenhed sammenligner betonprøvens og omgivelsernes temperatur og sørger for, ved



Figur 1a. Adiabatisk kalorimeter, principskitse.



Figur 1b. CBL's adiabatiske kalorimeter.

periodevis aktivering af varmelegemet, at de to temperaturer er ens (eller meget nær ens). Hvis betonens starttemperatur er i nærheden af eller lavere end temperaturen i det rum, hvor kalorimeteret er opstillet, er det nødvendigt også at anvende køling som antydnet i figur 1a. Det temperaturregulerende medium, som omgiver betonprøven, kan være luft eller væske.

Måleresultat. Resultatet af en måling med det adiabatiske kalorimeter er den aktuelle betons adiabatiske temperaturforløb, dvs. temperatur som funktion af tid (figur 2 a). For at bringe dette resultat på en mere generel og anvendelig form omregnes først temperaturstigningen til udviklet varmemængde pr. kg cement (figur 2 b) efter formlen

$$Q = \frac{(T - T_s) \cdot c \cdot \rho}{C} \quad (1)$$

hvor Q = varmemængde (kJ/kg cement)

T = temperatur (°C)

T_s = starttemperatur (°C)

c = betonens varmekapacitet (kJ/kg / °C)

ρ = betonens densitet (kg/m³)

C = betonens cementindhold (kg/m³).

Betonens varmekapacitet c afhænger af betonsammensætning, hærdningsgrad og temperatur. Indtil der foreligger detaljerede data for varmekapaciteten [4], har det været almindelig praksis at anvende en konstant værdi, som beregnes for den friske beton ud fra sammensætningen, idet varmekapaciteten for vand er 4,19 kJ/kg/°C, og varmekapaciteten for de indgående faststoffer (cement, flyveaske, silica-pulver, sand og sten) sættes til 0,84 kJ/kg/°C.

Dernæst omregnes tiden til maturity (modenhed), dvs. ækvivalent alder ved 20°C isotherm hærdning efter udtrykket [3]:

$$\Delta M_{20} = \exp \left(\frac{E(T)}{R} \cdot \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T+273} \right) \right) \Delta t \quad (2)$$

hvor ΔM₂₀ = Tilvækst i maturity (modenhed) med referencetemperatur 20°C (timer)

Δt = Tilvækst i tid (timer)

E(T) = Eksperimentel aktiveringsenergi (kJ/mol)

R = Gaskonstanten (= 8,3144 J/mol/°C)

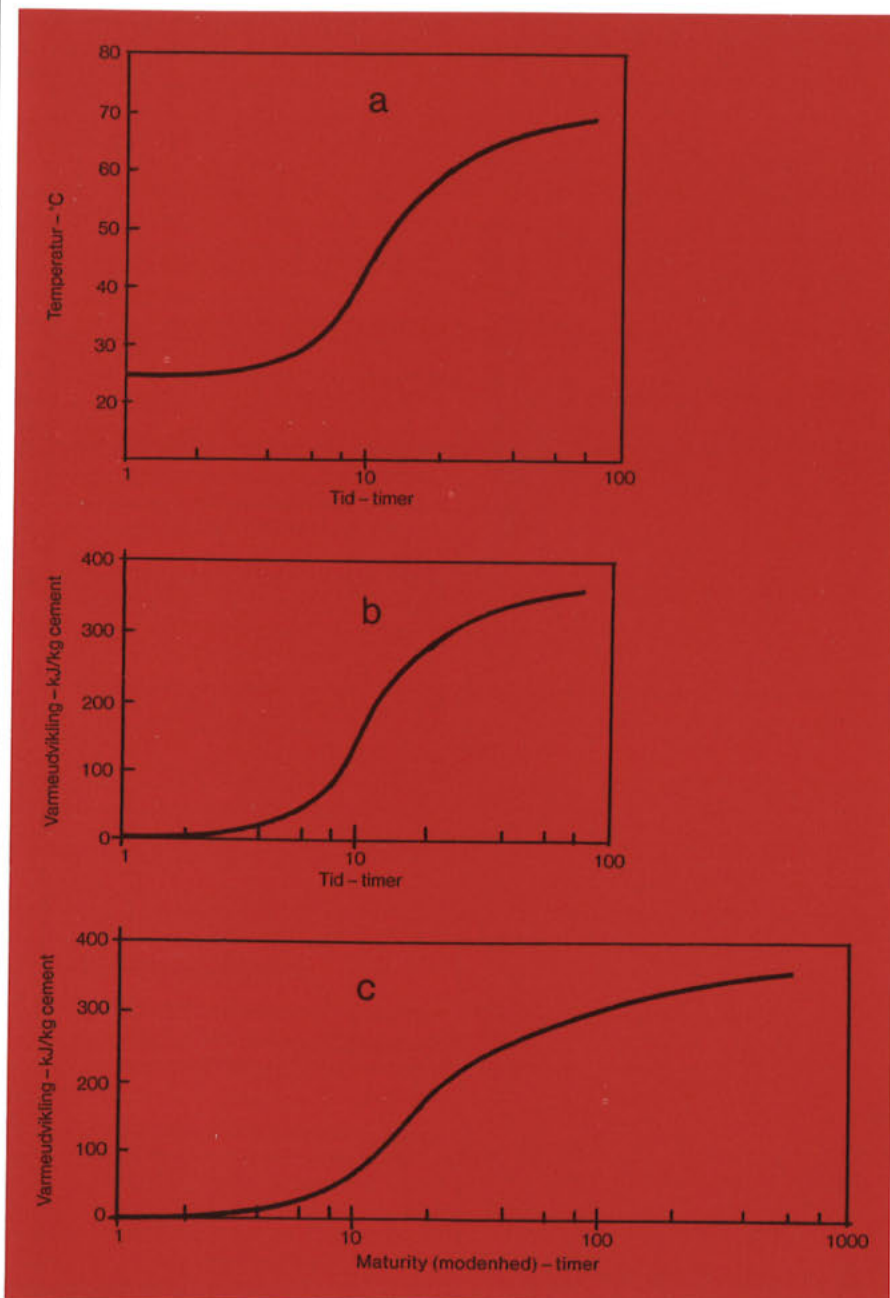
T = Temperatur (°C)

For E benyttes [3]:

E = 33,5 kJ/mol for T ≥ 20°C

E = 33,5 + 1,47 · (20 - T) kJ/mol for T < 20°C

Det oprindelige måleresultat er hermed omregnet til udviklet varmemængde pr. kg cement, som funktion af maturity – eller med andre ord til isotherm varmeudvikling ved 20°C (figur 2 c). Denne form er velegnet som basis for beregning af temperaturforløbet under praktiske, ikke-adiabatiske forhold, hvor der optræder varmetab til omgivelserne. Ved sådanne beregninger foretages i princippet de samme transformationer i omvendt rækkefølge.



Figur 2. Adiabatisk kalorimetri. Måleresultat.

2a: Temperatur som funktion af tid.

2b: Udviklet varme (kJ/kg cement) som funktion af tid.

2c: Udviklet varme (kJ/kg cement) som funktion af maturity (modenhed).

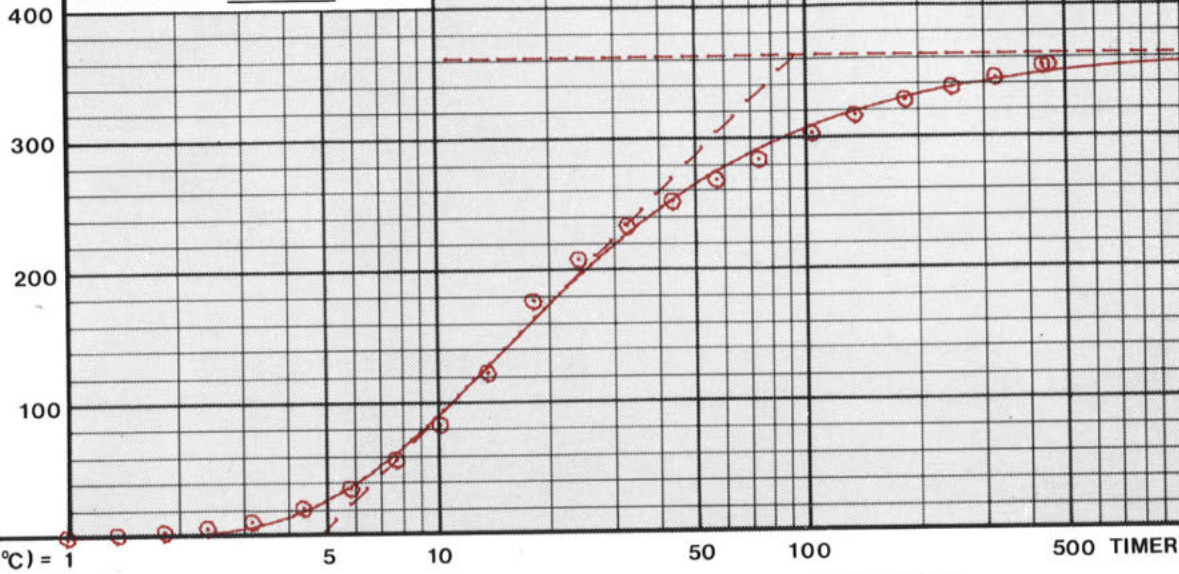
1. SAG

REKVIRENT : EVS CEMENT : PC (A) JOURNAL NR. : 108
 CBL-SAG : S-7044 TS : 21.1 GRC DATERET : 1981.11.06

2. VARMEUDVIKLING

VARMEFYLDE : 1.06 kJ/kg°C

ADIABATISK VARMEUDVIKLING Q(M) kJ/kg cement



M(20°C) = 1 5 10 50 100 500 TIMER

MÅLT : ○ ○ ○ LINEÆR : - - - - EXPONENTIEL : _____

3. BEREGNINGSPARAMETRE

LINEÆR MODEL: $Q(M) = Q_0 \cdot \ln(M/\tau_0)$ EXPONENTIEL MODEL: $Q(M) = Q_\infty \cdot \exp(-(\tau_e/M)^\alpha)$
 $Q_0 = 122.2$ kJ/kg $\tau_0 = 4.6$ h $Q_\infty = 361.1$ kJ/kg $\tau_e = 13.7$ h $\alpha = .92$

4. BETONSAMMENSÆTNING

	TYPE	MASSEF. kg/m ³	VÆGT kg/m ³	VOLUMEN m ³	BEMÆRKNINGER
CEMENT	PC (A)	3150	310	.098	
VAND		1000	155	.155	
LUFT				.015	MÅLT
TILSLAG					
	KVARTSSAND 0/4	2630	861	.327	CBL TQR 1:1:1
	SQSTEN 8/16	2540	1052	.414	CBL TQR
TSS.					

5. BETONDATA

RUMVÆGT kg/m ³	V/C - FORHOLD	LUFTINDHOLD %
MÅLT : 2367	EFFEKTIVT :	MÅLT 1 : 1.5
BEREGNET : 2378	ABSOLUT : .50	MÅLT 2 :

6. BEMÆRKNINGER

SAETMAAL : 2 CM

PRØVGT = 12.740 KG

Figur 3 viser resultatet af en måling udført med Cement- og Betonlaboratoriets adiabatiske kalorimeter. Her er måleresultatet anført på et dokumentationsblad (i øvrigt identisk med [5]), sammen med supplerende oplysninger om den aktuelle beton, såsom udstøbningsstemperatur (TS), varmefyldte, betonsammensætning og friskbetondata. Måleresultatet er givet som varmeudviklingen Q i kJ/kg cement som funktion af maturity M_{20} . Under punkt 3 i dokumentationsbladet er givet parametrene for to matematiske modeller for varmeudviklingen. Den såkaldte lineære model

$$Q = Q_0 \cdot \ln\left(\frac{M}{\tau_0}\right) \quad (3)$$

med de to parametre Q_0 og τ_0 beskriver en begrænset del af varmeudviklingsforløbet, se figur 4, medens den eksponentielle model

$$Q = Q_\infty \cdot \exp\left(-\left(\frac{\tau_e}{M}\right)^\alpha\right) \quad (4)$$

med de tre parametre Q_∞ , τ_e og α ses at give en udmærket beskrivelse af varmeudviklingsforløbet over hele tidsskalaen. Parametrene i den eksponentielle model bestemmes ved ikke-lineær regressionsanalyse, således at summen af afvigelses kvadrater bliver minimum. Heraf afledes parametrene i den lineære model analytisk. Betydningen af de 5 parametre fremgår af figur 4.

Det skal bemærkes, at målingens varighed har en vis indflydelse på parameterværdierne. Alle i denne publikation refererede værdier svarer til målinger op til ca. 500 maturity-timer.

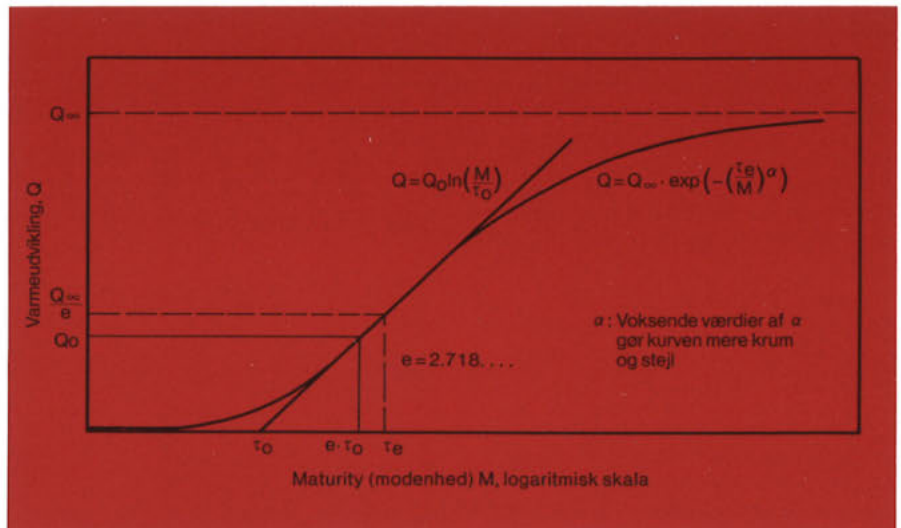
Af praktiske grunde vælges sædvanligvis en logaritmisk tidsakse ved optegningen af varmeudviklingsforløbet, idet denne form tillader en detaljeret beskrivelse af det tidlige forløb sammen med en hensigtsmæssig repræsentation af det sene varmeudviklingsforløb (jf. figur 5).

Målemetodens repeterbarhed er efter CBL's erfaring god. Figur 6 illustrerer dette med de målte varmeudviklingsforløb for 3 ens proportionerede betonblandinger.

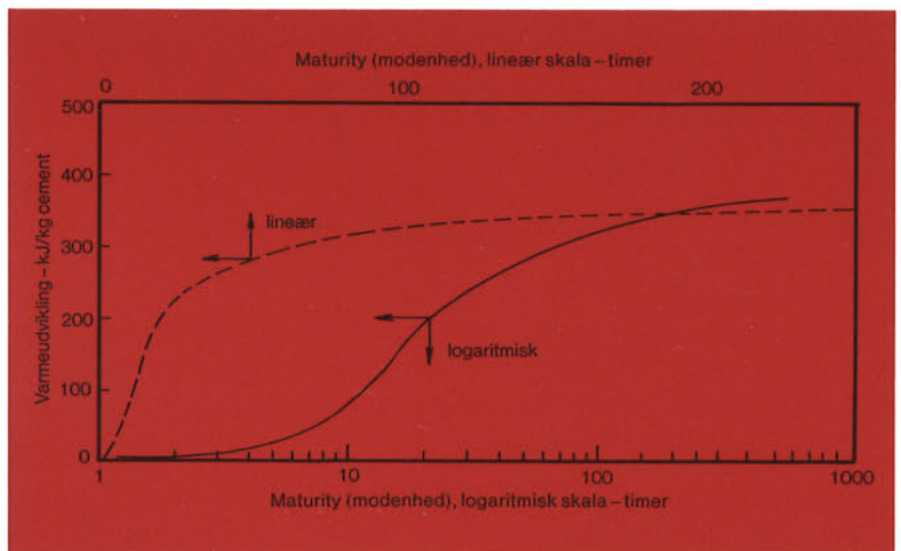
Indvirkende faktorer

Som tidligere nævnt påvirker en række faktorer betonens varmeudviklingsforløb. I det følgende gennemgås de vigtigste ved nogle eksempler.

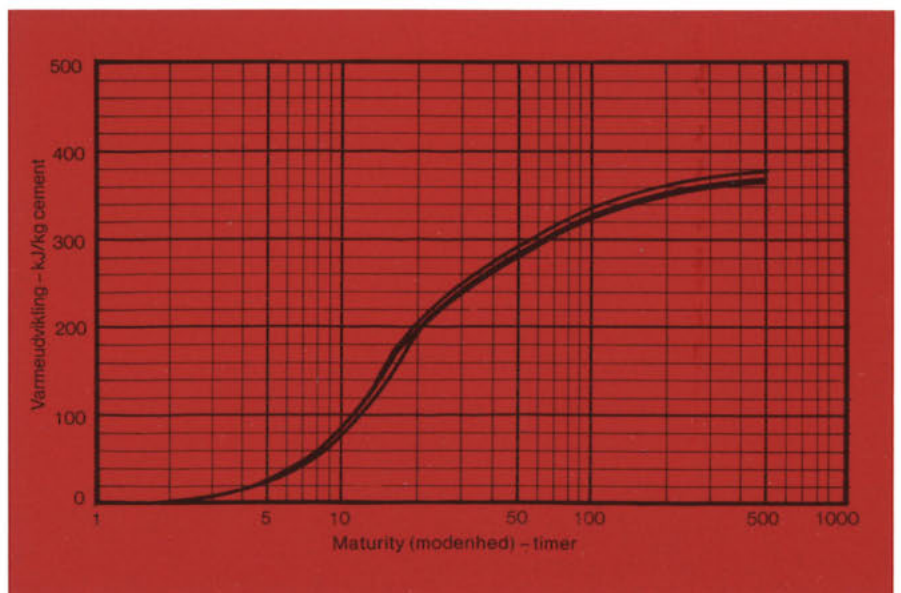
Cementtypen. Cementens finhed og kemiske sammensætning har, som tidligere nævnt, en væsentlig indflydelse på betonens varmeudviklingsforløb. Figur 7 viser varmeudviklingsforløbet for 5 betonblandinger med ens sammensætning, men med forskellige cementtyper. Med Hvid Portland-Cement, som dels har et højt C_3S -indhold, dels er fint formalet, fås en hurtig og forholdsvis høj varmeudvikling. Med de aktuelle prøver af Portland-Cement, Lav-



Figur 4. Matematiske modeller for varmeudviklingen. Betydningen af parametrene Q_0 og τ_0 i den lineære model, samt af parametrene Q_∞ , τ_e og α i den eksponentielle model.



Figur 5. Varmeudviklingsforløbet optegnet med lineær og logaritmisk tidsakse (maturity-akse).



Figur 6. Resultater fra 3 gentagne målinger af varmeudviklingsforløbet for samme beton.

alkali Sulfatbestandig Cement og Portland-Flyveaske-Cement fås næsten ens varmeudviklingsforløb, som et resultat af samspillet mellem cementernes kemiske sammensætning og deres finhed. I forhold til Portland-Cement er Rapid-Cement finere formalet, hvilket giver anledning til en hurtigere varmeudvikling.

Parametrene i den eksponentielle model for de 5 varmeudviklingsforløb er anført i tabel 1.

Vand/cement-forhold (v/c). Varmeudviklingsforløb for beton med forskellige sammensætninger, svarende til effektivt vand/cement-forhold v/c_{eff} i intervallet fra 0,27 til 0,64, og med samme cementtype, er vist i figur 7. Det ses, at det tidlige varmeudviklingsforløb er stort set ens for de 5 betoner, medens den udviklede varmemængde pr. kg cement ved de senere terminer vokser mærkbart med v/c. Dette skyldes, at et højere v/c giver bedre betingelser for en høj hydratiseringsgrad af cementen, idet både plads- og »vandreserve«-forholdene i mikrostrukturen bedres med voksende v/c. Det bør nævnes, at den totale varmeudvikling pr. kg beton – og dermed den adiabatisk temperaturstigning – udviser et anderledes mønster, idet betonernes cementindhold var voksende med aftagende v/c. Betonen med det laveste v/c (= 0,27) havde et noget lavere vandindhold end de øvrige og blev fremstillet med brug af superplastificeringsstof. De øvrige kurver refererer til beton uden tilsætningsstoffer.

Parametrene i den eksponentielle model for de 4 betoner med højest v/c fremgår af tabel 2. Betonerne er oprindelig proportioneret ud fra tørre materialer og totalt v/c. Effektivt v/c er herefter beregnet ud fra tilsætningsstoffets absorptionsprocent (0,6% for sandet, 0,9% for stenene).

v/c effektivt	v/c totalt	Q_{∞} kJ/kg/°C	τ_e timer	α
0,36	0,40	340	12,5	1,11
0,45	0,50	376	14,4	1,03
0,54	0,60	405	15,8	0,95
0,64	0,70	430	16,7	0,93

Tabel 2. Parameterværdier for den eksponentielle model for 4 v/c-forhold (betoner med samme vandindhold og varierende cementindhold).

Ved lineær regressionsanalyse på de enkelte parametre findes følgende udtryk

$$\begin{aligned}
 Q_{\infty} &= 228 + 321 \cdot v/c \text{ (kJ/kg cement)} \\
 \tau_e &= 7,40 + 15,0 \cdot v/c \text{ (timer)} \\
 \alpha &= 1,33 - 0,66 \cdot v/c
 \end{aligned}
 \quad (5)$$

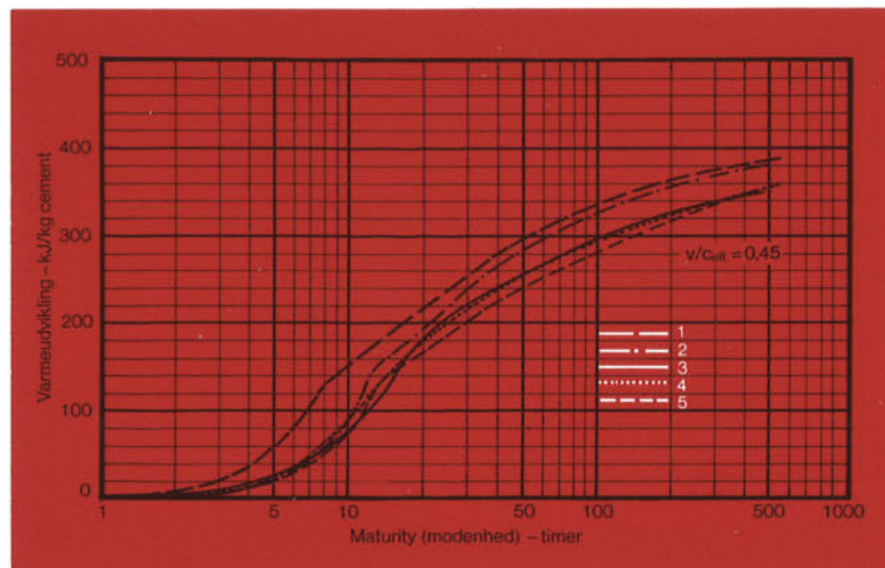
gældende for effektivt v/c i intervallet ca. 0,35–0,65.

Dette udtryk er optegnet i figur 9 for v/c_{eff} = 0,35, 0,45, 0,55 og 0,65 til sammenligning med måleresultaterne i figur 8.

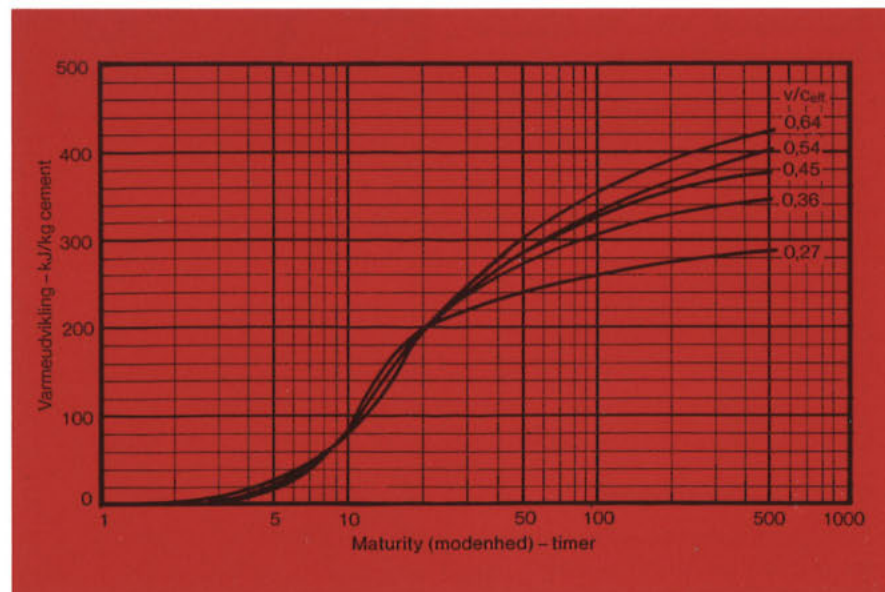
Udgangstemperatur. Betonens temperatur ved starten af en adiabatisk måling kan have en vis indflydelse på resultatet, idet den udviklede varmemængde har tendens til at aftage noget med stigende temperaturniveau, analogt med udviklingen af tryk-

Cement nr.	Cementtype	Q_{∞} kJ/kg cement	τ_e timer	α
1	Hvid Portland-Cement	407	10,0	0,78
2	Rapid-Cement	398	13,5	0,93
3	Portland-Cement	361	13,7	0,92
4	Lavalkali Sulfatbestandig Cement	366	13,9	0,86
5	Portland-Flyveaske-Cement	371	15,7	0,82

Tabel 1. Parameterværdier for den eksponentielle model for 5 cementtyper, effektivt v/c = 0,45.



Figur 7. Varmeudviklingsforløb for beton med forskellige cementtyper. 1. Hvid Portland-Cement. 2. Rapid-Cement. 3. Portland-Cement. 4. Lavalkali Sulfatbestandig Cement. 5. Portland-Flyveaske-Cement.



Figur 8. Varmeudviklingsforløb for beton med forskellige effektive v/c og samme cementtype.

styrke. Forskydninger af temperaturniveauet vil dog maksimalt andrage ca. 15°C, svarende til en variation af udgangstemperaturen fra 5–10°C til 20–25°C. En sådan forskydning af hærdetemperaturen har formentlig kun ringe indflydelse på varmeudviklingen.

Tilsætningsstoffer. Når kemisk virkende tilsætningsstoffer anvendes til regulering af

betonens hærdforløb, vil varmeudviklingsforløbet i reglen ændres tilsvarende: hærdningsaccelererende tilsætningsstoffer fremskynder varmeudviklingen, og hærdningsretarderende stoffer forsinkes denne. Den totale varmeudvikling forbliver dog stort set uændret. Visse plastificerende tilsætningsstoffer har en retarderende virkning, som kan påvirke varmeudviklingsforløbet mærkbart.

Flyveaske. Diverse undersøgelser, refereret i faglitteraturen, har kunnet give anledning til at forvente, at beton med flyveaske har en langsommere udvikling af hærdevarme, og at den totale varmeudvikling er lavere end gældende for traditionel beton.

På CBL er der gennemført en række målinger af varmeudviklingen i pasta- og betonprøver ved såvel isotherm som adiabatisk kalorimetri. Disse målinger har vist, at varmeudviklingen i en prøve med flyveaske ikke er markant forskellig fra varmeudviklingen i en prøve uden flyveaske, som opfylder de samme krav til styrkeudvikling op til 28 døgns modenhed.

Figur 10 viser et eksempel herpå. Her er den adiabatisk temperaturstigning plottet som funktion af sand tid. E0 er en traditionel beton uden flyveaske, E1 og E2 indeholder henholdsvis 17% og 34% flyveaske (i forhold til cement- plus flyveaskemængden).

For at opnå ensartede styrkeudviklinger i de tre betoner op til 28 dogn (vandlagring ved 20°C) er E1 og E2 proportioneret ud fra et aktivitetsindeks for flyveasken på 0,3. Som det ses i tabellen i figur 10 fås stort set samme styrkeudvikling for de tre betoner, men også næsten samme adiabatisk temperaturstigning.

Silica-pulver. Igangværende undersøgelser på CBL har til formål at vurdere effekten af silica-pulver i beton på både styrke, tæthed og varmeudvikling. Foreløbige resultater tyder på, at beton med silica-pulver udviser en noget lavere varmeudvikling end traditionel beton med lignende styrkeudvikling.

Eksempel

Til brug ved en vejledende beregning af temperaturtilstanden i en betonkonstruktion under hærningen søges data for betonens (cementens) varmeudvikling. Man påregner at anvende Lavalkali Sulfatbestandig Cement med effektivt $v/c = 0,39$.

Tabel 1 indeholder parameterværdierne for den eksponentielle varmeudviklingsmodel for Lavalkali Sulfatbestandig Cement ved $v/c_{\text{eff}} = 0,45$. For det aktuelle v/c kan parameterværdierne som en første tilnærmelse beregnes ud fra formlerne (5), som da skrives:

$$Q_{\infty} = Q_{\infty, v/c=0,45} \cdot (0,61 + 0,86 \cdot v/c) \text{ kJ/kg cement}$$

$$\tau_e = \tau_{e, v/c=0,45} \cdot (0,52 + 1,06 \cdot v/c) \text{ timer}$$

$$\alpha = \alpha_{v/c=0,45} \cdot (1,29 - 0,64 \cdot v/c)$$

Heraf fås

$$Q_{\infty} = 366 \cdot (0,61 + 0,86 \cdot 0,39) = 346 \text{ kJ/kg cement}$$

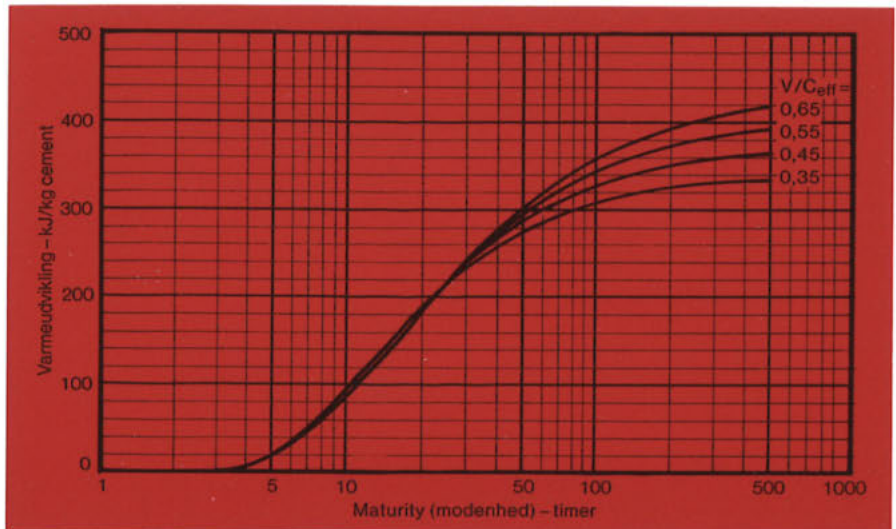
$$\tau_e = 13,9 \cdot (0,52 + 1,06 \cdot 0,39) = 13,0 \text{ timer}$$

$$\alpha = 0,86 \cdot (1,29 - 0,64 \cdot 0,39) = 0,89$$

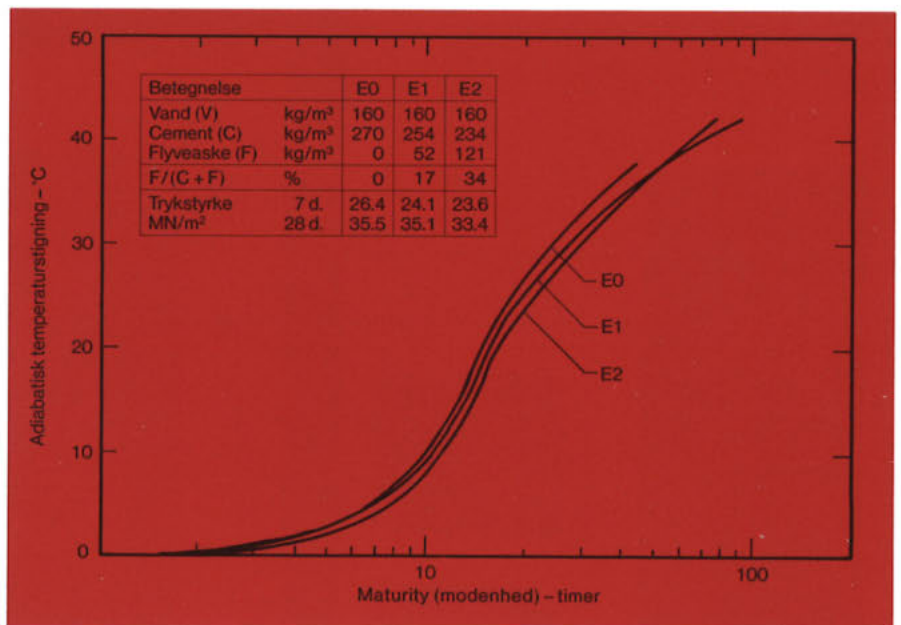
og dermed udtrykket

$$Q = 346 \cdot \exp\left(-\left(\frac{13,0}{M}\right)^{0,89}\right)$$

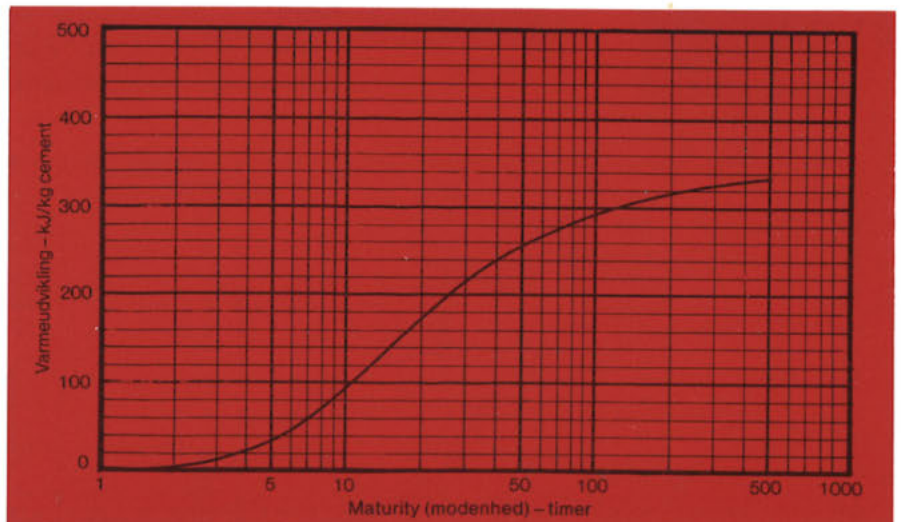
Dette udtryk er optegnet i figur 11.



Figur 9. Varmeudviklingsforløb efter udtrykket $Q = Q_{\infty} \cdot \exp\left(-\left(\frac{\tau_e}{M}\right)^{\alpha}\right)$, hvor Q_{∞} , τ_e og α er beregnet efter (5), (jf. tilsvarende målte forløb i figur 8).



Figur 10. Adiabatisk temperaturstigning i beton med tilsat flyveaske, samt i traditionel beton med samme tidlige trykstyrkeforløb.



Figur 11. Grafisk afbildning af udtrykket $Q = 346 \cdot \exp\left(-\left(\frac{13,0}{M}\right)^{0,89}\right)$.

Litteratur

- [1] »Portlandcement«, CtO – Cementfabrikkernes tekniske Oplysningskonor, serie: Beton-Teknik 1/01/1978.
- [2] Freiesleben Hansen, P.: »Hærdeteknologi 1, Portlandcement«, Aalborg Portland og bkf-centralen, 1978.
- [3] Freiesleben Hansen, P. & Pedersen, E. J.: »Måleinstrument til kontrol af betons hærdning«, Nordisk Betong nr. 1, 1977, pp. 21–25.
- [4] Kjær, U.: »Betons egenskabsudvikling – termiske egenskaber af hærdnende cementpasta«. Foreløbig rapport. bkf-centralen, Lyngby, rapport nr. R: 103 (1980).
- [5] »Adiabatisk kalorimetri, dokumentationsblad«. Bestillings nr.: H2. bkf-centralen, Lyngby.

