

Wyznaczanie ciepła hydratacji cementu metodą semi-adiabatyczną według normy europejskiej PN-EN 196-9

Determination of the heat of cement hydration by the semi-adiabatic method according to the European Standard PN-EN 196-9

1. Wprowadzenie

Jednym z najbardziej charakterystycznych objawów tężenia betonu jest wzrost jego temperatury, spowodowany przez egzotermiczne efekty cieplne. Standardowe metody, branżowe stosowane w Polsce dopuszczały dwa rodzaje oznaczeń ciepła hydratacji: 1) metoda pośrednia, przez wyznaczenie ciepła rozpuszczenia przed i po uwodnieniu cementu, 2) metoda bezpośrednia, polegająca na określeniu wytworzonego ciepła na podstawie przebiegu temperatury próbki tężącego betonu umieszczonej w kalorymetrze semi- lub quasi-adiabatycznym. Ta ostatnia metoda realizowana była w różny sposób. Najczęściej w celu zapewnienia warunków zbliżonych do adiabatycznych używane są naczynia Dewara, stąd pochodzi nazwa metody termosowej stosowanej najczęściej we Francji (1–3). W Polsce w latach 70-tych została wprowadzona norma branżowa określająca metodę i aparaturę do pomiaru ciepła hydratacji cementu w warunkach quasi-adiabatycznych. W oparciu o uzyskany patent (4) Instytut Chemii Fizycznej wykonał odpowiednie przyrządy (kalorymetry KRM) (5–6) i wdrożył metodę pomiaru ciepła hydratacji cementu w Instytucie Przemysłu Materiałów Wiązujących. Powyższa metoda standardowa była obowiązująca przez wiele lat. Jednakże w chwili obecnej metody wyznaczenia ciepła hydratacji cementu muszą być zgodne ze stosowanymi w krajach Unii Europejskiej. Realizacja takiego przedsięwzięcia wymagałaby istotnych i kosztownych zmian w oprzyrządowaniu, zatem Instytut Chemii Fizycznej wystąpił z inicjatywą opracowania układu kalorymetrycznego spełniającego współcześnie stawiane wymogi normy europejskiej przy równoczesnej aplikacji korzystnych rozwiązań konstrukcyjnych zastosowanych w kalorymetrze KRM w wersji zaleconej w dotychczasowej polskiej normie branżowej.

2. Opis przyrządu

Skonstruowany przyrząd zawiera dwa identyczne moduły kalorymetryczne, I i II. Kalorymetry I i II, zamontowane na wspólnej płycie czołowej, są zanurzone w termostacie wodnym, skonstruowanym

1. Introduction

One of the most characteristic symptoms of concrete hardening is an increase of its temperature caused by exothermic heat effects. In Poland trade regulations have so far allowed for two methods of determination of the heat of hydration: 1) an indirect method, consisting in determining the heat of solution before and after cement hydration, and 2) a direct method, consisting in determination of heat release on the basis of the course of temperature of a sample of hardening concrete placed in a semi-adiabatic and quasi-adiabatic calorimeter. The latter method has been practiced in many different ways. Most frequently, in order to ensure that the conditions be as close as possible to adiabatic ones, Dewar vessels (vacuum flasks) have been used, hence this method, when used in France, is also called the vacuum flask method (1–3). In Poland in the seventies a trade standard was introduced, which specified the method and KRM differential calorimeter for measurements of the heat of hydration of cement in quasi-adiabatic conditions (4). The Institute of Physical Chemistry in Warsaw constructed the necessary instruments (KRM calorimeters) (5–6) and put into practice the method of measurement of cement heat of hydration at the Building Materials Research Center. The above-mentioned standard was accepted by many years is still in force, and the instruments constructed at the Institute of Physical Chemistry are used both in the Laboratory of the Building Materials Research Center in Polish cement plants. However, presently the methods of determination of heat of hydration in cement industry in Poland will have to conform with the standard currently obliged in the countries of the European Union. This will make it necessary to introduce major changes in instrumentation that will evidently be very costly. That is why the Institute of Physical Chemistry has initiated a project of constructing a calorimetric system that would conform to European standard requirements, while at the same time would make it possible to apply the construction solutions used so far in the KRM calorimeter in its version recommended by the hitherto existing Polish trade standard.

uprzednio i stosowanym w systemie kalorymetru KRM. Temperatura cieczy w termostacie jest utrzymywana z dokładnością $\pm 0,002$ K za pomocą regulatora proporcjonalno-całkująco-różniczkującego (PID) UNIPAN typ 650 z przystawką mocy typ 650 H UNIPAN, połączonych z systemem grzejmym i czujnikiem temperatury.

Konstrukcja każdego z modułów kalorymetrycznych (rysunek 1) pod względem własności cieplnych i wymiarów pozostaje zgodna z zaleceniami normy europejskiej. W osłonie ze stali kwasoodpornej (O) umieszczone jest naczynie Dewara (D) o wewnętrznej średnicy 95 mm i głębokości 280 mm. Na dnie naczynia Dewara jest umieszczony element z korka mielonego (K), stanowiący podstawę cylindrycznej, metalowej osłony wewnętrznej (W) ($\phi_{wew} = 82$ mm), oddzielonej od ścianek naczynia Dewara 5 mm warstwą powietrza. W osłonie wewnętrznej umieszczane jest naczynie kalorymetryczne (NK) o średnicy 80 mm i wysokości 165 mm. Po wypełnieniu zaprawą naczynie zamykane jest płaskim krążkiem gumowym (KG). Wykonane podpory uniemożliwiają przesunięcie krążka do wnętrza naczynia pomiarowego. W krążku (KG) zamocowana jest gilza miedziana (G) (długość 110 mm, średnica 10 mm), która po zamknięciu kalorymetru jest zanurzona w zaprawie. Gilza ta spełnia rolę osłony dla termometru oporowego (T) stosowanego do pomiaru temperatury tężącego zaczynu. Na jej dnie znajduje się niewielka ilość oleju, który zapewnia lepszy kontakt cieplny czujnika.

Górną część kalorymetru stanowi pokrywa (P), w której wyróżnia się trzy zasadnicze części. Dolna część ma zapewnić jak najmniejsze straty ciepła z wnętrza kalorymetru do otoczenia przez górną, otwartą część naczynia Dewara. Ten fragment pokrywy o kształcie cylindra ($\phi = 95$ mm, $h = 50$ mm) wykonany jest z mielonego korka (izolacja cieplna). W celu zapewnienia szczelnego przylegania do naczynia Dewara, w korku, w specjalnie wykonanych wyżłobieniach, zainstalowane są uszczelki z miękkiej gumy piankowej. W środkowej części pokrywy znajduje się krążek kauczukowy o średnicy 120 mm.

Konstrukcja górnej części pokrywy, wykonanej z duraluminium, zapewnia jej wielokrotne i powtarzalne umieszczenie w kalorymetrze oraz szczelne zamknięcie. W środku

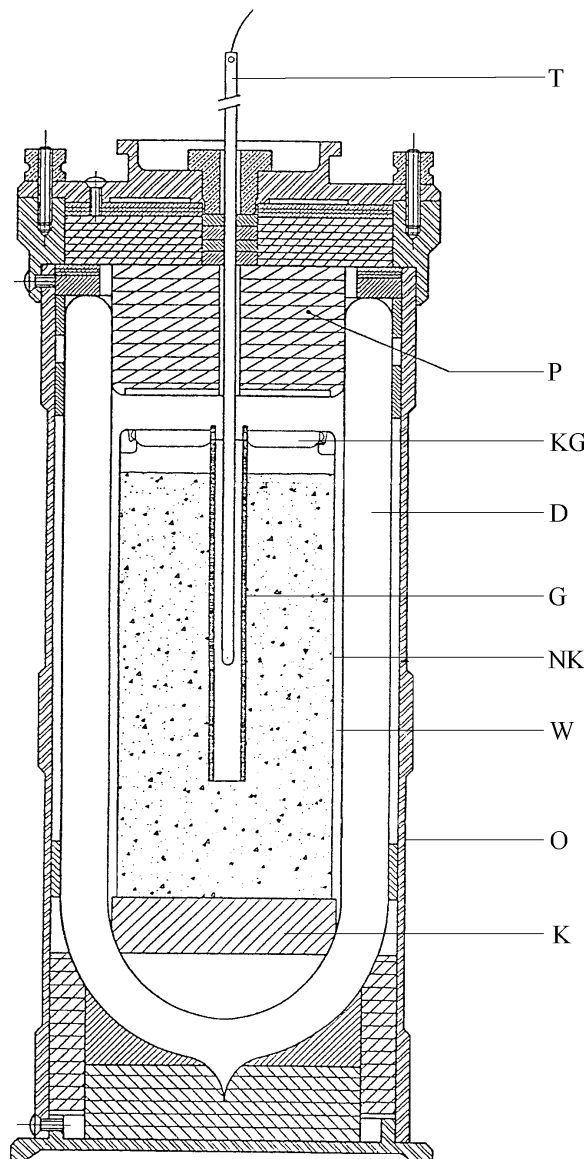
2. Description of the instrument

The elaborated instrument contains two identical calorimetric devices, I and II. Calorimeters I and II are both assembled in the external shield and are immersed in the water thermostat, which was constructed previously and is currently used in the system of KRM calorimeter. The temperature of the liquid in the thermostat is maintained constant with the accuracy of ± 0.002 K by means of the proportional-integral-differential (PID) regulator UNIPAN type 650 with a power supply of type 650 H UNIPAN connected with the heating system and resistance thermometer.

As far as thermal properties and dimensions are concerned, the construction of each of the calorimetric devices (Fig. 1) remains in agreement with the recommendations of the European standard. In a shield made of acid-resistant steel (O) a Dewar vessel (D) is placed, 280 mm deep and having internal diameter of 95 mm. On the bottom of Dewar vessel is placed an element made of ground cork (K), which forms the base of a cylindrical metal internal shield

(W) ($\phi_{int} = 82$ mm), separated from the walls of Dewar vessel by a 5 mm air layer. In the internal shield is placed the calorimetric vessel (NK), 165 mm high and having the diameter of 80 mm. After being filled up with mortar, the vessel is closed with a flat rubber disk (KG). Special supports prevent the disk from getting displaced inside the measurement vessel. In the disk (KG) there is also a copper thimble (G) (110 mm long, 10 mm in diameter) which is immersed in the mortar after the calorimeter is closed. It works as a shield for the resistance thermometer (T) that is used for measuring the temperature of the hardening cement grout. On the bottom of the thimble there is a small amount of oil, which ensures better thermal contact of the sensor.

In the upper part of the calorimeter there is the cover (P) which consists of three essential parts. The lower part of the cover is to ensure the least possible heat losses from the calorimeter to the environment by the upper part of Dewar vessel, which is open. It is cylindrical in shape ($\phi = 95$



Rys. 1. Konstrukcja modułu kalorymetrycznego. Opis w tekście

Fig. 1. Construction of calorimetric apparatus. Explanations in the paper

pokrywy wzdłuż jej osi znajduje się otwór, przez który wprowadzany jest do gilzy (GM) platynowy termometr oporowy.

W pomiarach kalibracyjnych w naczyniu kalometrycznym zamiast zaprawy cementowej umieszcza się cylindryczny blok duraluminiowy o wymiarach odpowiadających wymiarom naczynia pomiarowego, wykonany zgodnie z normą europejską. Wewnątrz bloku zainstalowany jest drut grzejny ($R \cong 100 \Omega$). Cylindryczny otwór w środku bloku (odpowiednik miedzianej gilzy), służy do umieszczenia oporowego platynowego czujnika termometrycznego.

3. Pomiar temperatury

Zmianę temperatury θ kalorymetru wytworzoną efektem cieplnym określa się jako różnicę $\theta = T_p(t) - T_o$, gdzie $T_p(t)$ oznacza temperaturę kalorymetru w czasie pomiaru efektu cieplnego, T_o – temperaturę odniesienia (baza), gdy nie działa źródło ciepła. Temperaturę bazy można określić dwojako:

1) Jednorazowo wyznaczyć ją w kalorymetrze I, gdy nie działa w nim źródło ciepła, a temperatura otoczenia jest dostatecznie stabilna (termostat, pomieszczenie klimatyzowane). Zakłada się zatem, że $T_o' = \text{const}$ i $\theta' = T_p'(t) - T_o'$.

2) W czasie pomiaru ciepła hydratacji w kalorymetrze I, kalorymetr II pełni rolę układu odniesienia, jest termicznie bierny i rejestrowana jest jego temperatura T_o'' . Zakładamy przy tym, że gdyby w obu kalorymetrach nie działało źródło ciepła, obie temperatury bazy byłyby identyczne, $T_o' = T_o''$ i $\theta' = T_p'(t) - T_o''$. W takim przypadku zakłada się możliwość wyeliminowania wpływu ewentualnych zakłóceń temperatury otoczenia na kalorymetr pomiarowy przyjmując, że wpływ ten będzie taki sam na oba kalorymetry.

Założenie to jest spełnione wówczas, gdy stałe czasowe τ_1 i τ_2 kalorymetrów I i II są takie same, co oznacza, że ilorazy C_1/α_1 i C_2/α_2 , ($C/\alpha = \tau$) są sobie równe (7). Warunek ten jest niezwykle trudny do spełnienia, chociażby ze względu na fakt zmian wartości współczynnika strat cieplnych α_1 z temperaturą badanej próbki, jak i na skutek różnic właściwości cieplnych układów I i II. Znaczna bezwładność cieplna kalorymetrów powoduje, że wpływ zakłócenia temperatury otoczenia nie jest widoczny wprost; przejawia się on we wskazaniach temperatur kalorymetrów I i II nie w momencie jego wystąpienia, lecz z opóźnieniem czasowym wraz ze zmianą jego amplitudy i kształtu. Dlatego w przypadku różnic wartości τ wynik pomiaru może być znacznie zniekształcony (8). Biorąc pod uwagę wyżej wymienione ograniczenia, w celu minimalizacji skutków ewentualnych zmian temperatury otoczenia, kalorymetry I i II zostały umieszczone w termostacie.

Temperaturę kalorymetrów I i II określa się przez pomiar oporu obu platynowych termometrów oporowych (Pt 100, uprzednio kalibrowanych w zakresie temperatur 20°–80°C), przy użyciu 6,5 cyfrowego multimetru typ Agilent 34790A z 10 kanałowym przełącznikiem w systemie 4-przewodowym. Przetwarzanie zmierzonych wartości oporu czujników platynowych na przyrosty temperatury θ oraz ich zapis następuje przy pomocy wchodzącego w skład

mm, $h = 50$ mm) and is made of ground cork (to provide thermal insulation). In order to ensure its tight adhesion to Dewar vessel, gaskets are installed in the cork, made of soft foam rubber. These are placed in specially carved grooves. In the middle part of the cover there is a rubber disk having the diameter of 120 mm.

The upper part of the cover is made of duraluminium, which ensures that it can be placed correctly in the calorimeter many times, and also be closed tightly. In the middle of the cover along its axis there is an opening through which a platinum resistance thermometer is introduced into the thimble (GM).

In calibration measurements a cylindrical duraluminium block is put into the calorimetric vessel instead of cement grout. Its dimensions correspond to those of the measurement vessel, constructed in agreement with the European standard. Inside the block a heating element (wire) is installed ($R \cong 100 \Omega$). The cylindrical opening in the middle part of the block (an equivalent of the copper thimble) is used to fix the platinum resistance thermometric sensor.

3. Temperature measurement

The temperature change θ of the calorimeter, caused by the heat effect, is defined as a difference $\theta = T_p(t) - T_o$, where $T_p(t)$ denotes temperature of the calorimeter during the measurement of heat effect, T_o – is the reference (base) temperature when there is no heat source. The base temperature can be estimated in two ways:

1) By performing just one temperature determination in calorimeter I, when the source of heat is not working and the temperature of the environment is stable enough (a thermostat and air-conditioned room should be ensured). It is thus assumed that $T_o' = \text{const}$ and $\theta' = T_p'(t) - T_o'$.

2) During the measurement of heat of hydration performed in calorimeter I, calorimeter II plays the role of the reference system, it is thermally inert and its temperature is being registered T_o'' . At the same time we assume that if the source of heat were not working in both calorimeters, then both base temperatures would be identical $T_o' = T_o''$ and $\theta' = T_p'(t) - T_o''$. In such a case it would also be possible to eliminate the effect of disturbances of temperature from the environment on the measurement calorimeter, assuming that the effect would be the same on both calorimeters.

The above assumption is fulfilled in the case when the time constants τ_1 and τ_2 of the calorimeters I and II are the same, which means that the quotients C_1/α_1 and C_2/α_2 , ($C/\alpha = \tau$) are equal, respectively (7). This condition is however extremely difficult to fulfill because of such factors as changes of heat loss coefficient α_1 together with the temperature of the examined sample, and also because of the differences in thermal properties of the systems I and II. Because of considerable thermal inertia of the calorimeters, the effect of temperature disturbance of the environment is not visible directly, it cannot be seen in readings of temperatures of calorimeters I and II at the moment when it actually occurs, but only after a certain time delay, when its amplitudes and shape are changed. Therefore, in the case of differences of the τ value, the result of measurement can be considerably distorted (8). Taking into

układu pomiarowego komputera. Należy zaznaczyć, że w początkowym okresie pomiaru zastosowana jest większa częstotliwość próbkowania.

4. Określanie efektów cieplnych

Obliczanie efektów cieplnych towarzyszących hydratacji cementu jest wykonywane na podstawie zależności określonych przez metodę dynamiczną pomiarów (9) stosowaną w kalorymetrach nieizotermiczno-nieadiabacyjnych.

Ciepło hydratacji θ na jednostkę masy cementu, wytworzone w danej chwili czasowej, może być wyrażone zależnościami (10):

$$q = \frac{C_T}{m_c} \theta + \frac{1}{m_c} \int_i^t \alpha \theta dt \quad [1]$$

gdzie C_T w $J \cdot ^\circ C^{-1}$ oznacza całkowitą pojemność cieplną kalorymetru pomiarowego I; m_c w g – masę cementu umieszczonego w naczyniu pomiarowym, θ w $^\circ C$ – przyrost temperatury naczynia pomiarowego w momencie czasu t w h, α w $J \cdot h^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ – współczynnik strat cieplnych kalorymetru. Przyrost temperatury kalorymetru pomiarowego jest określony w odniesieniu do kalorymetru II, który stanowi obiekt termicznie bierny o temperaturze termostatu (otoczenia).

Pierwszy człon prawej strony równania [1] określa ilość ciepła zakumulowanego w kalorymetrze pomiarowym I, drugi – ilość ciepła wymienionego pomiędzy tym kalorymetrem i jego otoczeniem.

Zgodnie z równaniem [1], ciepło hydratacji wytworzone w okresie czasu $(t_f - t_i) = \Delta t_k$, dostatecznie krótkim, by można było odpowiadający mu odcinek krzywej θ przyjmując jako prostoliniowy, można wyrazić jako:

$$\Delta q_k = \frac{C_T}{m_c} \Delta \theta_k + \frac{1}{m_c} \alpha_{k(sr)} \theta_{k(sr)} \Delta t_k \quad [2]$$

Równanie [2] można aproksymować za pomocą zależności:

$$C_T = 0,75(m_c + m_s) + 3,76m_e + 0,50m_b + \mu \quad [3]$$

gdzie $\alpha_{k(sr)}$, $\theta_{k(sr)}$ oznaczają średnie wartości α i θ dla przedziału czasu Δt_k .

Wartość całkowitej pojemności cieplnej C_T określa się na podstawie zależności (10):

$$P = V^2 \cdot R^{-1} = \alpha \cdot \theta \quad [4]$$

gdzie: m_c , m_s , m_e , m_b odpowiadają liczbie gramów odpowiednio: cementu, piasku, wody i naczynia pomiarowego, zaś μ jest pojemnością cieplną pustego kalorymetru. Wartości 0,75, 3,76 i 0,50 są wyrażone w jednostkach C ($J \cdot ^\circ C^{-1} \cdot g^{-1}$). Przyjmuje się przy tym, że zaprawa powinna zawierać 350 g cementu, 1050 g piasku i 175 g wody destylowanej.

Jak wynika z zależności [1] – [3] w celu wyznaczenia efektu cieplnego na podstawie pomiaru kalorymetrycznego należy określić wartości θ w czasie t , wykorzystując stałe doświadczalne uprzed-

account the above-mentioned limitations, and in order to minimize the effects of expected temperature changes of the environment, both calorimeters I and II were placed in a hermostat.

The temperature of calorimeters I and II is determined by measuring the resistance of both platinum resistance thermometers (Pt 100, pre-calibrated in the temperature range 20°–80°C), by using a 6.5 digital multimeter type Agilent 34790A with a 10-channel switch in a 4-conductor system. The processing of the measured resistance values of platinum sensors on temperature increases θ and their description is done by a computer included in the measurement system. It should be noted here that in the initial period of measurement a reater frequency of sampling is applied.

4. Determination of heat effects

The calculation of heat effects accompanying cement hydration is performed on the basis of the dependences determined by the dynamic method of measurements (9) applied in nonisothermal-nonadiabatic calorimeters.

The heat of hydration θ per unit of cement mass, released at a given time, can be expressed by the equation (10):

$$q = \frac{C_T}{m_c} \theta + \frac{1}{m_c} \int_i^t \alpha \theta dt \quad [1]$$

where C_T , $J \cdot ^\circ C^{-1}$ is total heat capacity of the measuring calorimeter I, m_c , g is cement mass placed in the measurement vessel, θ , $^\circ C$ – temperature increase of the measurement vessel at time t , h, α , $J \cdot h^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ – heat loss coefficient of the calorimeter. The temperature increase of the measurement calorimeter is established in relation to calorimeter II, which is a thermally inert object having the temperature of the thermostat (the environment).

The first term of the right-hand side of equation [1] specifies the amount of heat accumulated in the measurement calorimeter I, the second term – the amount of heat exchanged between this calorimeter and the environment.

According to equation [1], the heat of hydration released during a period of time $t_f - t_i = \Delta t_k$, being short enough to assume that the corresponding segment of curve θ is a straight line, can be expressed as:

$$\Delta q_k = \frac{C_T}{m_c} \Delta \theta_k + \frac{1}{m_c} \alpha_{k(sr)} \theta_{k(sr)} \Delta t_k \quad [2]$$

Equation [2] can be approximated by using the dependence:

$$C_T = 0.75(m_c + m_s) + 3.76m_e + 0.50m_b + \mu \quad [3]$$

where $\alpha_{k(sr)}$, $\theta_{k(sr)}$ denote mean values of α and θ for the time interval Δt_k .

The total heat capacity C_T is determined on the basis of the equation (10):

$$P = V^2 \cdot R^{-1} = \alpha \cdot \theta \quad [4]$$

where m_c , m_s , m_e , and m_b correspond to the number of grams of cement, sand, water and the measurement vessel, respectively,

nio określone: wartości współczynnika strat ciepłych α oraz pojemność cieplną μ pustego kalorymetru. Ta ostatnia wartość jest niezbędna do określenia wartości całkowitej pojemności cieplnej CT kalorymetru pomiarowego na podstawie zależności [4].

5. Wyznaczanie współczynnika strat ciepłych α

Wyznaczanie współczynnika strat ciepłych α polega na wytworzeniu w kalorymetrze stałego efektu cieplnego przez okres czasu wystarczający do uzyskania nowego stanu stacjonarnej wymiany ciepła. Ma to miejsce wówczas, gdy ilość ciepła wymienionego pomiędzy kalorymetrem i jego otoczeniem, równa $\alpha \cdot \theta$, dokładnie odpowiada ciepłu generowanemu w kalorymetrze. Stanowi temu odpowiada określona, stała w czasie i zależna od wytwarzanego efektu cieplnego wartość θ . Jako stały w czasie efekt cieplny stosowany jest zazwyczaj efekt cieplny Joule'a. Moc cieplna P wytwarzana w kalorymetrze określona jest wówczas zależnością:

$$P = V^2 \cdot R^{-1} = \alpha \cdot \theta \quad [5]$$

a tym samym współczynnik strat ciepłych może być wyrażony jako:

$$\alpha = V^2 \cdot R^{-1} \theta^{-1}, \quad \text{W}^\circ\text{C}^{-1} \quad [6]$$

lub inaczej:

$$\alpha = 3600 V^2 \cdot R^{-1} \theta^{-1}, \quad \text{J} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \quad [7]$$

przy czym w zależnościach [5] – [7] poszczególne symbole oznaczają: V w V – napięcie na grzałce umieszczonej w kalorymetrze, R w Ω – opór grzałki, P w W – moc, θ – różnicę temperatur pomiędzy kalorymetrem I i kalorymetrem II przy przyjęciu, że kalorymetr II stanowi obiekt termicznie bierny o temperaturze otoczenia (termostat), α w $\text{J} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ – współczynnik strat ciepłych kalorymetru.

Ze względu na fakt, że w quasi-adiabatywnych warunkach pomiaru temperatura hydratyzującego cementu wzrasta niekiedy o $20^\circ\text{--}30^\circ\text{C}$, wyznacza się kilka wartości współczynnika strat ciepłych w równie dużym przedziale zmian θ (do 30°C). W tak znacznym zakresie przyrostu temperatur wartość α nie jest stała, lecz wyraża się zależnością liniową:

$$\alpha(\theta) = a + b\theta \quad [8]$$

gdzie stałe a i b wyznacza się metodą najmniejszych kwadratów.

Jak podano wyżej przy opisie konstrukcji kalorymetru, w okresie wzorcowania w miejsce naczynia pomiarowego w osłonie wewnętrznej kalorymetru I umieszcza się blok duraluminiowy, w którym znajduje się grzałka oraz termometr oporowy. Pomiar rozpoczyna się po uzyskaniu stanu równowagi cieplnej w obu kalorymetrach ($T_p, T_o = \text{const}$). Wówczas w obwód grzałki włącza się prąd o stałym i dokładnie znanym natężeniu. W zastosowanym układzie zasilanie prądem odbywało się przy użyciu zasilacza kalibracyjnego SQ12 produkcji LUMEL, Polska. Spadek napięcia w obwodzie mierzono przy użyciu oporu wzorcowego $R_N = 1 \Omega$. Zarówno spadek napięcia na oporze wzorcowym jak i na obwodzie grzałki był mierzony poprzez przełącznik firmy TINSLEY przy

whereas μ is the heat capacity of the empty calorimeter. The values of 0.75, 3.76 and 0.50 are expressed in C units ($\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$). At the same time it is assumed that the mortar should contain 350 g of cement, 1050 g of sand, and 175 g of distilled water.

As it results from the dependences [1] – [3], in order to determine the heat effect as a result of calorimetric measurement it is necessary to calculate the value of θ in time using the previously determined experimental constants: the heat loss coefficient α and heat capacity μ of the empty calorimeter. The latter value is essential for determination of total heat capacity C_T of the measurement calorimeter on the basis of [4].

5. Determination of heat loss coefficient α

Determination of heat loss coefficient α consists in creating inside the calorimeter a permanent heat effect during a period of time long enough to obtain a new state of stationary heat exchange. This happens when the amount of heat exchanged between the calorimeter and the environment, equal to $\alpha \cdot \theta$, corresponds precisely to the heat generated in the calorimeter. To such a state corresponds the value of θ , which is constant in time and depends on the released heat effect. As a heat effect constant in time the Joule's heat effect is usually used. The heat power P generated in the calorimeter is then established by the equation:

$$P = V^2 \cdot R^{-1} = \alpha \cdot \theta \quad [5]$$

Hence, the heat loss coefficient can be expressed as:

$$\alpha = V^2 \cdot R^{-1} \theta^{-1}, \quad \text{W}^\circ\text{C}^{-1} \quad [6]$$

or else as:

$$\alpha = 3600 V^2 \cdot R^{-1} \theta^{-1}, \quad \text{J} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \quad [7]$$

while in dependences [5] – [7] the particular symbols denote: V , V – voltage of electric current flowing through the heating element that is fixed in the calorimeter, R , Ω – resistance of the heating element, P , W – power, θ – temperature difference between calorimeter I and calorimeter II while assuming that calorimeter II is a thermally inert object which has the temperature of the environment (thermostat), α , $\text{J} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ – heat loss coefficient of the calorimeter.

Because in semi-adiabatic conditions of measurement the temperature of hydrating cement considerably increases, sometimes by as much as $20^\circ\text{--}30^\circ\text{C}$, several determinations of heat loss coefficient are made within an equally large range of θ changes (up to 30°C). Within such a large range of temperature increase, the value of α is not constant, but is expressed by a linear dependence:

$$\alpha(\theta) = a + b\theta \quad [8]$$

where constants a and b are determined by the least-squares method.

As it has already been said when describing the construction of the calorimeter, during calibration in the internal shield of calorimeter I instead of the measurement vessel a duraluminium block is placed, in which there is a heating element and a resistance thermometer. The measurement begins after attaining a state of

użyciu woltomierza cyfrowego V-542.1 firmy Meratronik.

6. Wyznaczania pojemności cieplnej pustego kalorymetru. Stała czasowa kalorymetru

Drugą wielkością, którą należy wyznaczyć na drodze wzorcowania, jest pojemność cieplna μ pustego kalorymetru. Wartość tę otrzymuje się przez wyznaczenie wartości C_T dla przypadku, gdy w kalorymetrze I umieszczony jest blok duraluminium o znanej pojemności cieplnej C_e . Pomiar wykonuje się w sposób następujący. Po okresie grzania ze stałym efektem cieplnym i po uzyskaniu nowego stanu równowagi cieplnej prąd zostaje wyłączony i od tego momentu zaczyna się pomiar, mający na celu wyznaczenie pojemności cieplnej pustego kalorymetru. W tym przypadku kalorymetr stanowi obiekt termicznie bierny ($q = 0$) i tym samym przebieg zmian temperatury θ , po prostych przekształceniach zależności [1], opisuje równanie:

$$-C_T d\theta = \alpha q dt = (a+b\theta)\theta dt \quad [9]$$

lub inaczej

$$C_T = \frac{at}{\log \frac{\theta_0 \alpha_t}{\theta_t \alpha_0}} \quad [10]$$

gdzie t – czas upływający od wyłączenia źródła prądu, θ_0, α_0 – odpowiednio wartości przyrostu temperatury i współczynnika α w momencie początkowym oziębienia, θ_t, α_t – wartości w momencie końcowym oziębienia. Pomiar taki wykonuje się przez co najmniej 20–30 godzin. Mając wyznaczone C_T i znając pojemność cieplną bloku duraluminiowego C_e można wyznaczyć μ jako:

$$\mu = C_T - C_e \quad [11]$$

Na podstawie uzyskanej krzywej oziębienia można oszacować stałą czasową τ przyjmując, że krzywa ta jest opisana funkcją jednowykładniczą:

$$\theta(t) = \theta_0 e^{-t/\tau} \quad [12]$$

gdzie θ_0 , początkowa różnica temperatur oziębienia w °C, $\theta(t)$ – przebieg zmian temperatury w czasie.

W przypadku krzywej ogrzewania mamy:

$$\theta(t) = \theta_t e^{(1 - e^{-t/\tau})} \quad [13]$$

gdzie θ_t jest temperaturą uzyskaną po odpowiednio długim okresie wytwarzania stałego w czasie efektu cieplnego, charakteryzującą nowy stan równowagi. Sposobów wykorzystania zależności [12] i [13] do oznaczeń τ jest wiele (7).

Wykorzystując wyżej podane zależności, dane pomiarowe $\theta(t)$ oraz stałe doświadczalne α i μ , za pomocą opracowanego programu można uzyskać w formie tabel i wykresów następujące dane: a) przebieg zmian θ w czasie t , b) szybkość zmian wydzielanego ciepła W w czasie t w $J \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, c) ilość wytworzonego ciepła po czasie t_1, t_2, \dots, t_f począwszy od momentu t_i zainicjowania procesu w $J \cdot g^{-1}$. Ponadto możliwe jest określanie szybkości zmian wydzielanego

thermal equilibrium in both calorimeters ($T_p, T_o = \text{const}$). Then in the heating circuit the power supply of constant and precisely known intensity is switched on. In the system applied the power supply was done by using an SQ12 calibration power supply adaptor, produced by the LUMEL, Poland. The drop of voltage in the circuit was measured by using calibration resistance $R_N = 1 \Omega$. Both the drop of voltage on calibration resistance and on the heating circuit were measured by a TINSLEY switch using a V-542.1 Meratronik digital voltmeter.

6. Determination of heat capacity of an empty calorimeter. Time constant of the calorimeter

Another quantity that must be determined by calibration is the heat capacity μ of the empty calorimeter. This value is obtained by establishing the value of C_T for such a case when in calorimeter I a duraluminium block of known heat capacity C_e is placed. The measurement is performed in the following way. After heating it with a constant heat effect and after attaining a state of thermal equilibrium the power supply is switched off and from this moment on the measurement begins, with the aim to determine heat capacity of the empty calorimeter. In this case the calorimeter is a thermally inert object ($q = 0$) and thus the course of temperature changes θ , after simple transformations of the dependence [1], is described by the equation:

$$-C_T d\theta = \alpha q dt = (a+b\theta)\theta dt \quad [9]$$

or in a somewhat different way:

$$C_T = \frac{at}{\log \frac{\theta_0 \alpha_t}{\theta_t \alpha_0}} \quad [10]$$

where t – is the time elapsed from switching off the power supply, θ_0, α_0 – are, respectively, the values of temperature increase and coefficient α at the initial moment of cooling, θ_t, α_t are the above values at the final moment of cooling. Such a measurement is performed for at least 20–30 hours. If we have the C_T value determined and if we know the heat capacity of the duraluminium block, C_e , then it is possible to estimate μ in the form:

$$\mu = C_T - C_e \quad [11]$$

On the basis of the obtained curve of cooling one can evaluate the time constant τ assuming that this curve is described by a single-exponential function:

$$\theta(t) = \theta_0 e^{-t/\tau} \quad [12]$$

where θ_0 is the initial difference between the temperatures of cooling, °C, and $\theta(t)$ is the course of temperature changes in time.

In the case of the curve of heating we have:

$$\theta(t) = \theta_t e^{(1 - e^{-t/\tau})} \quad [13]$$

where θ_t is the temperature obtained after an adequately long time of releasing a heat effect which is constant in time. This temperature characterizes a new state of equilibrium. There are many ways to use the dependences [12] and [13] for determinations of τ (7).

By using the above-given dependences, measurement data $\theta(t)$

ciepła w pierwszym okresie hydratacji cementu, dzięki zwiększonej częstotliwości naboru danych w tym okresie pomiaru.

Wydruki z danymi pomiarowymi mają formę raportu końcowego z podaniem informacji o zleceniodawcy, wykonawcy badań, rodzaju materiału i jego producencie, charakterystyce materiału (powierzchnia właściwa, stosunek c/w itp.), dacie pomiaru, składzie próbki, wartości charakteryzujących przyrząd (stałe przyrządu) oraz zastosowanym szablonie pomiarowym (czas trwania pomiaru, próbkowanie), tablic i wykresów.

7. Wyniki oznaczeń

Niżej przykładowo zostały podane wartości współczynników strat ciepłych, pojemności pustego kalorymetru oraz stałe czasowe uzyskane dla kalorymetrów I i II wchodzących w skład układu kalorymetrycznego:

I $\alpha(\theta) = 83,64 + 0,238\theta$ (α wyrażona w $J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$), współczynnik korelacji 0,99,

$$\mu = 651 J \cdot K^{-1}, \quad \tau = 1725 \text{ min}$$

II $\alpha(\theta) = 84,09 + 0,190\theta$ (α wyrażona w $J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$), współczynnik korelacji 0,99,

$$\mu = 654 J \cdot K^{-1}, \quad \tau = 1711 \text{ min.}$$

Przedstawione wartości współczynników α obu pojedynczych kalorymetrów (I i II) spełniają wymagania normy europejskiej, która zaleca stosowanie kalorymetrów charakteryzujących się wartością $\alpha < 100 J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$ przy przyroście temperatury o $20^\circ C$.

Literatura / References

1. J. Cleret de Langevant, Rev. Mat. Constr., 461, 39 (1954).
2. W. Zielenkiewicz, Voung-Chau, Cement-Wapno-Gips, 5, 127 (1962).
3. W. Zielenkiewicz, T. Krupa, Termochemia i kalorymetria cementu. IPWMB, Kraków 1975
4. Patent PRL66085, 1972.
5. W. Zielenkiewicz, A. Zielenkiewicz, E. Utzig, M. Żółkiewski, Pomiary Automatyka Kontrola 3, 54 (1991).
6. A. Zielenkiewicz, Cement-Wapno-Gips 11, 358 (1973).
7. W. Zielenkiewicz, E. Margas, Theory of Calorimetry. Kluwer Academic Publishers B.V., 2002.
8. W. Zielenkiewicz, Analysis of temperature variations in the system thermostat-nonisothermal-nonadiabatic calorimeter, caused by disturbances in thermostat temperature. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 14, 589 (1966).
9. W. Zielenkiewicz, Pomiary efektów ciepłych. Metody i zastosowania. CUN, PAN, Warszawa 2000.
10. Norma NF P15-436, Lints. Mésure de la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie semi-adiabatique (dite méthode du calorimètre de Langevat).

and experimental constants α and μ , as well as a specially elaborated computer software, the following data can be obtained in the form of tables and diagrams: a) the course of changes θ during the time t , b) the rate of changes of heat released during the time t , $J \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, c) the amount of heat released after the time t_1, t_2, \dots, t_i beginning from the moment of initiation of the process, t_i , $J \cdot g^{-1}$. Additionally, it is also possible to determine the rate of changes of the heat given off during the first period of cement hydration, because at this particular period of measurement the data acquisition is done more frequently.

The print-outs containing measurement data are in the form of a final report, giving information about the client, performer of investigations, kind of material and its producer, characteristics of the material (e.g. specific surface, c/w ratio), date of measurement, composition of the sample, the values characterizing the instrument (instrument constants), and the applied measurement pattern (such as the duration of the measurement, sampling) of the tables and diagrams.

7. Results of determinations

Below, as an example, are given the values of heat loss coefficients, heat capacity of the empty calorimeter and the time constants obtained for calorimeters I and II, which are included in the calorimetric system:

I $\alpha(\theta) = 83,64 + 0,238\theta$ (α expressed in $J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$), correlation coefficient 0.99,

$$\mu = 651 J \cdot K^{-1}, \quad \tau = 1725 \text{ min}$$

II $\alpha(\theta) = 84,09 + 0,190\theta$ (α expressed in $J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$), correlation coefficient 0.99,

$$\mu = 654 J \cdot K^{-1}, \quad \tau = 1711 \text{ min.}$$

The presented values of α coefficients in both individual calorimeters (I and II) fulfill the requirements of the European standard, which recommends the use of calorimeters characterized by the α value $\alpha < 100 J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$ at the temperature increase by $20^\circ C$.