

Microstructuurontwikkeling van beton met hoogovenslak

Céline Dieleman

Promotor: prof. dr. Nele De Belie
Begeleiders: Elke Gruyaert, Nicolas Robeyst

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de ingenieurswetenschappen: architectuur

Vakgroep Bouwkundige constructies
Voorzitter: prof. dr. ir. Luc Taerwe
Faculteit Ingenieurswetenschappen
Academiejaar 2009-2010



DE MICROSTRUCTUURONTWIKKELING VAN BETON MET HOOGOVENSLAK

Céline Dieleman

Scriptie ingediend tot het behalen van de academische graad van burgerlijk ingenieur architect

Academiejaar 2009-2010

Promotor: Prof. dr. ir. N. De Belie

Begeleider: ir. E. Gruyaert

Universiteit Gent

Faculteit Ingenieurswetenschappen

Vakgroep Bouwkundige Constructies

Voorzitter: Prof. dr. ir. L. Taerwe

Laboratorium Magnel voor Betononderzoek



DE MICROSTRUCTUURONTWIKKELING VAN BETON MET HOOGOVENSLAK

Céline Dieleman

De auteur geeft de toelating deze scriptie voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de scriptie te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze scriptie.

DANKWOORD

Vooreerst wens ik de mensen te bedanken die het mij mogelijk gemaakt hebben dit afstudeerwerk te realiseren.

Mijn dank gaat daarbij in eerste instantie uit naar mijn promotor prof. dr. ir. Nele De Belie; ik ben blij dat ik de kans heb gekregen dit onderzoek te verrichten. Daarnaast wil ik ook mijn begeleidster ir. Elke Gruyaert bedanken; van bij het begin tot aan het einde werd alles door haar in goede banen geleid. Bij hen beide kon ik met elke vraag of probleem terecht, ook toen niet alle experimenten van een leien dakje liepen en wanneer het schrijven van deze thesis minder vlotte dan gepland.

Dit onderzoek was verder ook onmogelijk geweest zonder de hulp van bepaalde mensen verbonden aan de Faculteit Wetenschappen, die mij zowel hielpen met het uitvoeren van proeven als de nodige raad en tips verschaften bij het verwerken en interpreteren van de resultaten.

Tot slot zou ik in het kader van dit eindwerk ook graag mijn dank betuigen tegenover de personeelsleden van het Laboratorium Magnel; in het bijzonder wil ik daarbij Nathan bedanken, die mij zowel binnen als buiten het labo steeds met de nodige toewijding heeft bijgestaan.

Daarnaast zou ik van dit dankwoord ook gebruik willen maken om een aantal andere mensen oprecht te bedanken. Mijn grootste dankbaarheid gaat daarbij uit naar mijn ouders. Zij hebben mijn afstuderen niet enkel financieel mogelijk gemaakt; ze hebben mij vijf jaar lang op ieder moment en op elke mogelijke manier bijgestaan om alle moeilijkheden waarmee ik als (architectuur)studente kampte, met succes te trotseren. In dat opzicht verdienen ook mijn broer Frederik en al mijn vrienden een welgemeende dankjewel; steun, hulp en ontspanning hoefde ik immers nooit ver te gaan zoeken.

SAMENVATTING

Hoogovenslak is een bijproduct van de staalindustrie. Het ontstaat tijdens de productie van ruw ijzer bij het smelten van erts in hoogovens. Gezien de latent hydraulische eigenschappen en de chemische samenstelling, is hoogovenslak geschikt als gedeeltelijk vervangmiddel voor cement in beton. Het gebruik van hoogovenslak in beton kan enerzijds leiden tot een reductie van de benodigde hoeveelheden cement en anderzijds ook de industriële afvalberg verkleinen; zo wordt een bijdrage geleverd tot het streven naar een meer duurzaam bouwen.

Hoogovenslak wordt niet enkel gebruikt in gemengde cementen, het wordt ook als afzonderlijk bestanddeel toegevoegd aan het betonmengsel. De aanwezigheid van hoogovenslak beïnvloedt zowel het hydratatieproces, de ontwikkeling van de microstructuur, de mechanische sterkte, alsook de uiteindelijke eigenschappen van beton.

In het kader van dit eindwerk werd onderzoek verricht naar het effect van verschillende gehalten hoogovenslak op het hydratatieproces, de reactieproducten en de poriënstructuur van (jong) beton. Daartoe werd cementpasta, mortel en beton beproefd waarbij een gedeelte van het cement vervangen werd door hoogovenslak. Er werd steeds één referentiemengsel S0 met enkel portlandcement gebruikt, de overige vijf samenstellingen waren S15, S30, S50, S70 en S85. De naam van het mengsel duidt het massagehalte hoogovenslak als percentage van de totale massa bindmiddel aan.

In het eerste luik van dit onderzoek werd aan de hand van isotherme calorimetrie en ultrasoonmetingen getracht een beeld te vormen van de invloed van hoogovenslak op het hydratatieproces. In eerste instantie werd daarbij duidelijk dat de hydratatie van hoogovenslak net als de hydratatie van cement gevoelig was voor de omgevingstemperatuur: onder invloed van een verhoogde temperatuur (35°C vs. 20°C) verliep de hydratatiereactie initieel versneld, maar de uiteindelijke hydratatiegraad lag lager dan bij een lagere temperatuur. Verder werd een verlaagde warmteafgifte waargenomen naargelang het slakgehalte van het mengsel. Wat betreft de reactiviteit van het cement werd ongeacht het slakgehalte een verhoging vastgesteld bij de aanwezigheid van hoogovenslak; de reactiviteit van de slakdeeltjes zelf bleek echter af te nemen bij de hoogste slakpercentages. Tot slot werd vanaf 50% cementvervanging door slak gedurende de eerste 48h van het hydratatieproces ook een vertraagde verharding genoteerd.

In het tweede luik werd op basis van thermogravimetrische analyses en elektronen-microscopie het relatieve aandeel van verschillende reactieproducten onderzocht. Daarbij werd vastgesteld dat het gehalte gebonden water steeg naargelang de proefstukken ouder waren, en dat dit gehalte lager lag wanneer het proefstuk hoogovenslak bevatte. Daarnaast lag ook het CH-gehalte lager bij de samenstellingen met hoogovenslak in vergelijking met de referentieproefstukken zonder slak, doch werd niet duidelijk of het CH-gehalte uiteindelijk ook afneemt in de de tijd dankzij de CH-consumptie van de slakhydratatie. Verder werd op het vlak van capillaire porositeit een daling waargenomen bij het verouderen van de proefstukken, echter zonder dat het poriëngehalte duidelijk hoger lag naargelang het slakgehalte.

Tot slot werd met waterdamp- en stikstofsorptie, kwikintrusieporosimetrie gepoogd inzicht te verwerven in de microstructuur van verschillende proefstukken. In het algemeen werd daarbij duidelijk dat de resultaten qua specifieke oppervlakte en poriënvolume enorm afhankelijk waren van de aangewende proefmethode; dit wordt ook veelvuldig gerapporteerd in de literatuur. In het algemeen ontbrak een logisch verband tussen de waargenomen specifieke oppervlaktes; op twee waarnemingen na: enerzijds steeg de specifieke oppervlakte naargelang de leeftijd bij de waterdampsorptieproeven, anderzijds werd bij de kwikproeven een stijging genoteerd naargelang het slakgehalte. Ook bij de poriënvolumes werd enkel bij proefstukken van ca. 5 maanden oud met kwikporosimetrie een echte stijging naargelang het slakgehalte opgemerkt. De poriëngrootteverdelingen afgeleid uit de experimenten zorgden wel voor consistente bevindingen: elk proefstuk, ongeacht de leeftijd of het slakgehalte, vertoonde een zeer uitgestrekte poriëndistributie, met een duidelijke stijging bij de kleinst meetbare poriëstraal. Daarnaast werden ook waterdoorlatendheids-experimenten uitgevoerd; de resultaten echter wezen evenmin op een logisch verband tussen de permeabiliteit van het beton en het gehalte hoogovenslak.

De waargenomen veranderingen in het hydratatieproces zijn in de praktijk zeer waardevol. Door de verlaagde warmteafgifte bijvoorbeeld, kunnen thermische spanningen (gedeeltelijk) worden vermeden en een vertraagde verharding zorgt voor een grotere verwerkbaarheid. Ook qua chemische samenstelling biedt het gebruik van hoogovenslak in beton voordelen; een daling in het CH-gehalte draagt bij tot de chemische resistentie van het beton. Op het vlak van porositeit en microstructuur luiden minder eenduidige conclusies, echter los van de aanwezigheid van hoogovenslak. De grote heterogeniteit van cementachtige materialen alsook het zeer brede spectrum aan poriegroottes leiden tot heel wat experimentele obstakels.

Algemeen kan worden gesteld dat de aanwezigheid van hoogovenslak quasi elk van de bestudeerde eigenschappen en processen beïnvloedt. Doch de precieze rol van (de hoeveelheid) hoogovenslak bleek aan de hand van de uitgevoerde experimenten niet op elk vlak duidelijk waarneembaar.

‘The microstructure development of concrete containing blast furnace slag’

Céline Dieleman

Supervisors: Prof. Dr. Ir. N. De Belie & Ir. E. Gruyaert

Abstract - This paper summarizes the results of a research on the influence of blast furnace slag on the development of the microstructure of concrete. Mixtures containing six different amounts of slag (from 0 to 85% of the binder mass) were tested at several ages. By the use of isothermal calorimetry, ultrasonic measurements, thermal analysis, backscattered electron images, water vapour and nitrogen sorption experiments, mercury intrusion porosimetry and water permeability tests, both the hydration process and the hydration products, as well as the pore structure were examined.

Keywords - blast furnace slag, hydration process, microstructure

1. INTRODUCTION

Blast furnace slag (BFS) is a byproduct of the steel industry. Since this product is latent hydraulic and its composition is very similar to the composition of original portland cement (OPC), it can partly replace cement in concrete. BFS is generally used in blended cements, though it can also be added to the concrete mixture as a separate component or admixture.

The presence of slag influences both the hydration process and the development of the microstructure and mechanical strength, as well as the final characteristics of the concrete.

[1]

The aim of this research is to examine the effect of variable amounts of slag on the hydration process and the reactivity of both binder products, and on the development of the microstructure formed by the heterogeneous pore network.

2. MATERIALS

Most of the experiments were performed on hardening cement paste. Mortar was used for the ultrasonic measurements and for the mercury intrusion porometry as well as the

water permeability tests concrete was applied. Each specimen was produced with a water-to-binder ratio of 0,5.

Six different mixtures of portland cement (CEM I 52,5 N) combined with blast furnace slag were used as binder: one reference mixture S0 without slag and five mixtures containing an increasing amount of slag; S15, S30, S50, S70 and S85. The name of the binder mixture indicates the mass percentage of the slag it contains.

3. RESULTS

a. Hydration process

The heat production of several cement pastes was monitored during the first week of the hydration process, at three different temperatures: 10°C, 20°C and 35°C.

When the total heat production was split between the two binder reactions, it became clear that OPC and BFS produce different amounts of heat. BFS was only in the case of 85% of slag responsible for the major part of the heat produced in seven days.

It appeared that the hydration of BFS is also influenced by the curing temperature just like the hydration of OPC [2]. Initially, a higher temperature induces an accelerated reaction. On the other hand, a temperature of 35°C seems to have a negative effect on the estimated total heat production and thus it lowers the ultimate hydration degree.

The presence of BFS affects the reactivity of OPC in a positive way; but irrespective of the amount of slag, the hydration degree of the cement increased only a few percent. The reactivity of the slag itself, decreases when high percentages are used. In [3] and [4], this decrease was also noticed in mixtures containing at least 80% slag.

By the use of ultrasonic waves in the course of the first 48h after mixing, a clear reduction of speed was noticed in the stiffening process when at least 50% of slag was used.

b. Hydration products

By means of thermal analysis and back scattered elektron images, the relative content of several reaction products was examined.

Concerning the amount of bound water, an increase was noticed in accordance with the age of the sample; and according to the percentage of slag, a decrease appeared.

Furthermore, a decrease in the CH-content appeared also depending on the amount of slag. But, in spite of the expectations and the reaction model of [3], no clear increase in capillar porosity was noticed for the samples containing BFS compared to the reference specimens without slag. On the contrary, the measured porososity showed a decrease according to the age of the cement paste.

c. Microstructure

Finally, water vapour and nitrogen sorption experiments as well as mercury intrusion porosimetry were performed to study the microstructure. However, it needs to be mentioned that those techniques show very variable results; the differences and causes have been discussed repeatedly by several researchers, as for example reported in [5] - [6]. Despite the big differences between the results of the experimental techniques and the lack of a logical relation between the specific surface area (S_{BET}) and the slag content of the samples, a clear resemblance was noticed in the overall form of the pore size distribution of every sample. The distributions were calculated according to the BJH method. For samples of cement paste with 50% of slag, the pore size distribution is illustrated in Fig. 1 and Fig. 2. Fig. 1 shows the result of dynamic water vapour sorption tests, Fig. 2 is obtained by nitrogen sorption. These graphs clearly indicate that most of the (accessible) pores are found within the range of micropores. The pores that are measurable with water vapour have radius between ca. 1 and 110 nm; for nitrogen pores with a radius between ca. 1 and 40 nm can be observed.

4. CONCLUSION

In general, the presence of blast furnace slag clearly affects almost all of the studied

characteristics and processes. However, by the experimental techniques used, the exact effect of (the amount of) slag could not be determined. Especially with regard to the microstructure, clear observations are hard to make due to the heterogeneity and hydrophilicity of cement based materials combined with their broad range of pore sizes.

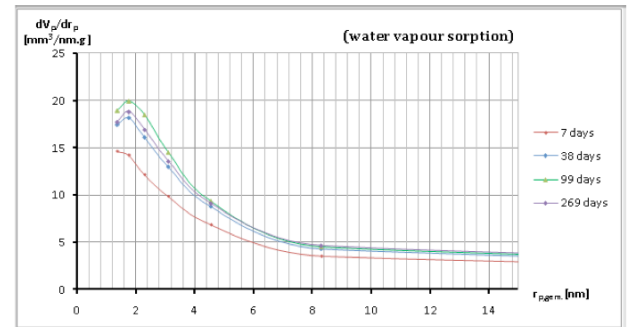


Fig. 1. BJH-pore size distribution obtained by water vapour sorption (cement paste; w/b = 0,5; 50% OPC + 50% BFS)

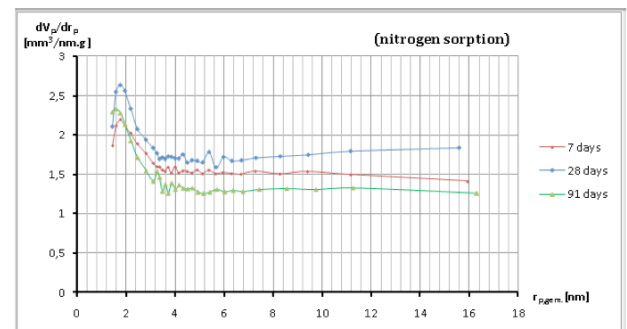


Fig. 2. BJH-pore size distribution obtained by nitrogen sorption (cement paste; w/b = 0,5; 50% OPC + 50% BFS)

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This research was carried out within the framework of a master's thesis at the Faculty of Civil Engineering of Ghent University.

6. REFERENCES

- [1] Hewlett, *LEA's Chemistry of Cement and Concrete*. London: Arnold, 1998.
- [2] Elkhadiri et al. *Effect of curing temperature on cement hydration*. *Ceramics-Silikaty* 2009;53.
- [3] Chen. *Hydration of Slag Cement, Theory, Modelling and Application*. Twente: University of Twente, 2006.
- [4] Gruyaert et al. *Study of the hydration of portland cement blended with blast furnace slag by calorimetry and thermogravimetry*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2010.
- [5] Juenger, Jennings. *The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste*. *Cement and Concrete Research* 2001;883
- [6] Odler. *The BET-specific surface area of hydrated portland cement and related materials*. *Cement and Concrete Research* 2003;2049

AFKORTINGEN

A	aluminiumoxide (Al_2O_3)
AFm	Alumina, Ferrische mono-fase oxide
AFt	Alumina, Ferrische tri-fase oxide
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BFS	blast furnace slag, hoogovenslak
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
BSE	backscattered elektron
C	calciumoxide (CaO)
CS	calciumsulfaat (CaSO_4)
CH	calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
C-S-H	calciumsilicaathydraat
DVS	dynamic vapour sorption, waterdampsorptie
F	ijzeroxide (Fe_2O_3)
H	waterstofdioxide (H_2O)
M	magnesiumoxide (MgO)
MIP	mercury intrusion porosimetry, kwikintrusieporosimetrie
OPC	original portlandcement, zuiver portlandcement
p_0	verzadigingsdampdruk
rp	poriestraal
RV	relatieve vochtigheid
S	siliciumoxide (SiO_2)
S_{BET}	specifieke oppervlakte berekend met de BET-methode
SEM	scanning elektron microscopy
TGA	thermogravimetrische analyse
w/c	water/cement-factor
w/b	water/bindmiddel-factor

INHOUDSTAFEL

Dankwoord	iii
Samenvatting	iv
Abstract	vii
Afkortingen	ix
DEEL I LITERATUURSTUDIE	1
1. Inleiding	2
2. Hoogovenslak	3
3. Hydratatieproces	6
3.1. Hydratatie van portlandklinker	6
3.1.1. Hydratatie van C_3S	6
3.1.2. Hydratatie van C_2S	9
3.1.3. Hydratatie van C_3A	9
3.1.4. Hydratatie van C_4AF	11
3.2. Hydratatie van hoogovenslak	12
3.3. Hydratatieproducten	16
3.3.1. Calciumsilicaathydraat	16
3.3.2. Hydrotalciet	18
3.3.3. AFt	18
3.3.4. AFm	19
3.4. Warmteontwikkeling	20
3.4.1. Algemeen	20
3.4.2. Invloed van hoogovenslak	22
3.5. Verharding en sterkteontwikkeling	26
4. Poriënstructuur	28
4.1. Definiëring van verschillende poriën	28
4.2. Vorming van de poriënstructuur	29
4.3. Water in een hydraterende cementpasta	30
4.4. Eigenschappen van de poriënstructuur	30
4.4.1. Poriëngroottedistributie	31
4.4.2. Specifieke oppervlakte	32
4.5. Invloed van hoogovenslak op de poriënstructuur	33
5. Sorptie-experimenten	35
5.1. Methodes	35

5.1.1. Statische methode	35
5.1.2. Dynamische methode	37
5.2. Sorptiemechanismen	39
5.3. Type adsorbaat	41
5.3.1. H ₂ O versus N ₂	41
5.3.1.1. De drogingsprocedure	42
5.3.1.2. De hydratatiegraad	43
5.3.1.3. Het initiële watergehalte	44
5.3.1.4. De temperatuur	44
5.3.2. Conclusie	45
5.4. Isotherme sorptiecurves	45
5.5. Hysteresis	47
5.5.1. Capillaire condensatie en verdamping	49
5.5.2. Chemische waterconsumptie	50
5.5.3. Wijzigingen in de poriënstructuur	51
5.6. Berekeningsmethodes	53
5.6.1. Langmuir	53
5.6.2. Brunauer - Emmett - Teller	54
5.6.3. Barrett - Joyner - Halenda	58
DEEL II MATERIALEN EN METHODES	62
1. Inleiding	63
2. Materialen	64
3. Onderzoek naar het hydratatieproces	71
3.1. Isotherme calorimetrie (TAM Air)	71
3.1.1. Proefstukken	71
3.1.2. Proefmethode	72
3.1.3. Verwerkingsmethode	73
3.2. Ultrasoon en semi-adiabaat (FreshCon)	75
3.2.1. Proefstukken	75
3.2.2. Proefmethode	75
3.2.3. Verwerkingsmethode	76
4. Onderzoek naar de hydratatieproducten	77
4.1. Thermogravimetrische analyse (TGA)	77
4.1.1. Proefstukken	77
4.1.2. Proefmethode	78

4.1.3. Verwerkingsmethode	78
4.2. Elektronenmicroscopie (SEM)	80
4.2.1. Proefstukken	80
4.2.2. Proefmethode	81
4.2.3. Verwerkingsmethode	82
5. Onderzoek naar de poriënstructuur	85
5.1. Dynamische watersorptie (DVS)	85
5.1.1. Proefstukken	85
5.1.2. Proefmethode	85
5.1.3. Verwerkingsmethode	86
5.2. Stikstofsorptie (BET)	90
5.2.1. Proefstukken	90
5.2.2. Proefmethode	90
5.2.3. Verwerkingsmethode	91
5.3. Kwikintrusieporosimetrie (MIP)	95
5.3.1. Proefstukken	95
5.3.2. Proefmethode	95
5.3.3. Verwerkingsmethode	97
5.4. Waterdoorlatendheid	99
5.4.1. Proefstukken	99
5.4.2. Proefmethode	100
5.4.3. Verwerkingsmethode	102
DEEL III RESULTATEN EN DISCUSSIE	103
1. Inleiding	104
2. Onderzoek naar het hydratatieproces	105
2.1. Isotherme calorimetrie (TAM Air)	105
2.1.1. Warmteontwikkelingsverloop	105
2.1.2. Totale warmteafgifte	110
2.1.3. Cement versus hoogovenslak	112
2.1.4. Reactiegraad	115
2.2. Ultrasoon en semi-adiabaat (FreshCon)	117
2.2.1. Ultrasoon	117
2.2.2. Semi-adiabaat	122
3. Onderzoek naar de hydratatieproducten	124

3.1. Thermogravimetrische analyse (TGA)	124
3.1.1. Water	124
3.1.2. CH	127
3.2. Elektronenmicroscopie (SEM)	130
3.2.1. Hydratatiegraad	132
3.2.2. Hydratatieproducten	133
4. Onderzoek naar de poriënstructuur	137
4.1. Dynamische watersorptie (DVS)	137
4.1.1. Specifieke oppervlakte (S_{BET})	138
4.1.2. Poriënvolume	140
4.1.3. Poriëngroottedistributie	141
4.2. Stikstofsorptie (BET)	145
4.2.1. Specifieke oppervlakte (S_{BET})	145
4.2.2. Poriënvolume	146
4.2.3. Poriëngroottedistributie	147
4.3. Kwikintrusieporosimetrie (MIP)	149
4.3.1. Specifieke oppervlakte	149
4.3.2. Poriënvolume	149
4.3.3. Poriëngroottedistributie	150
4.4. Waterdoorlatendheid	152
DEEL IV ALGEMENE CONCLUSIES	154
1. Besluit	155
2. Verder onderzoek	158
DEEL V REFERENTIES EN BIJLAGES	159
1. Referenties	160
2. Bijlages	164
2.1. Isotherme calorimetrie	164
2.2. Thermogravimetrische analyse	169
2.3. Elektronenmicroscopie	171
2.4. Kwikintrusieporosimetrie	174
2.5. Waterdoorlatendheid	176
3. Lijst van figuren en tabellen	178

DEEL I LITERATUURSTUDIE

1. INLEIDING

De kwaliteit van beton hangt af van de chemische samenstelling van de verschillende componenten, de al dan niet accurate toegepaste verhoudingen tussen deze materialen en de verdichting en nabehandeling van het beton. De duurzaamheid van beton en de chemische weerstand tegen actoren uit de omgeving zijn gerelateerd aan de kwaliteit¹ van het beton. (De Belie, 2009)

Doordat de pH-waarde van beton 13 bedraagt, is zelfs een kwalitatief beton in se ontvankelijk voor bepaalde chemische reacties. Gezien deze alkaliteit is geen enkel cementachtig materiaal immers volledig bestand tegen langdurige blootstelling aan zuren. (De Belie, 2009) (Audenaert, 2006) De specifieke chemische samenstelling van het cement kan verder wel een beperkende invloed op de reactiviteit van het beton uitoefenen. Bijvoorbeeld bij hoogovencement met een slakgehalte $\geq 65\%$ bestaat weinig of geen gevaar voor expansieve ettringietvorming bij het indringen van sulfaationen. Men kan de risico's reduceren door cementtypes te gebruiken die aangepast zijn aan de omgeving. (CementenBetonCentrum, 2008)

De permeabiliteit bepaalt hoe diep eventuele reagentia het beton kunnen binnendringen en dus de hoeveelheid materiaal die blootgesteld wordt aan de reactie, alsook de snelheid waarmee de reactie verloopt. Reagentia kunnen een permeabel beton eenvoudig binnendringen, terwijl dit transport enkel via diffusie kan plaatsvinden bij beton met een lagere permeabiliteit waardoor de aantasting in dit geval relatief oppervlakkig blijft. De permeabiliteit wordt bepaald door de mate waarin de poriën met elkaar in verbinding staan; zo kan een materiaal met een grote porositeit toch vrij ondoorlatend zijn voor bepaalde stoffen doordat het transport ervan bemoeilijkt wordt door een gebrek aan onderlinge connectiviteit. (Audenaert, 2006)

Door deze invloed op het uiteindelijke duurzaamheidsgedrag is het dus van belang een beeld te hebben van de microstructuur naargelang de samenstelling van het beton en het cement.

¹ Ondanks het feit dat de sterkte van het beton grotendeels van dezelfde factoren afhangt, is de duurzaamheid niet rechtstreeks aan de sterkte gekoppeld.

2. HOOGOVENSLAK

Hoogovenslak (blast furnace slag, BFS) is het basische, korrelvormige product dat ontstaat bij het smelten van ertsen tijdens de productie van ruw ijzer, door het combineren van de silica- en aluminiumverbindingen uit de metaalertsen met de calcium- en magnesiumoxides uit de stenen die instaan voor de temperatuursregeling in de hoogoven. Hoogovenslak wordt dus tijdens het produceren van staal gevormd als bijproduct; de productie van een ton ruw ijzer levert zo'n 300 kg hoogovenslak op. (Hewlett, 1998) (Meinhard & Lackner, 2008) (Audenaert, 2006)

In essentie bevat slak dezelfde oxides als portlandklinker waaruit het klassieke portlandcement voor 95% bestaat, maar volgens andere verhoudingen.

Tabel I.1 geeft respectievelijk de gemiddelde massapercentages en de grenswaarden van de verschillende mineralen² aan die portlandklinker en hoogovenslak bevatten. (Audenaert, 2006) (De Belie)

Tabel I.1. Samenstelling van Portlandklinker en hoogovenslak

Component			Portlandklinker*		Hoogovenslak**	
Calciumoxide	CaO	C	65%	62%-68%	38%	35%-45%
Siliciumoxide	SiO ₂	S	22%	19%-25%	37%	30%-40%
Aluminiumoxide	Al ₂ O ₃	A	5%	2%-9%	15%	10%-20%
Ijzeroxide	Fe ₂ O ₃	F	3%	1%-5%		<1%
Magnesiumoxide	MgO	M		<5%***	10%	5%-15%

* Naast de oxides vermeld in Tabel I.1 bevat portlandklinker ook zeer beperkte hoeveelheden ($\leq 0,5\%$) K₂O en Na₂O. (Bye, 1999)

**Naast de oxides vermeld in Tabel I.1 bevat hoogovenslak ook zeer beperkte hoeveelheden SO₃, FeO, TiO₂, Mn₂O₃, K₂O en Na₂O. (Chen, 2006) (Taerwe, 1997)

***Doorgaans wordt MgO niet vermeld als bestanddeel van portlandklinker. Volgens de Europese norm 197.1 moet het gehalte MgO minder dan 5% bedragen.

² In Tabel I.1 worden de componenten ook aangeduid met de cementnotatie. Dit is een algemeen gebruikte scheikundige notatie waarbij de elementen die veelvuldig voorkomen in de cementchemie vereenvoudigd weergegeven worden. De vereenvoudigde afkortingen die in dit werk gebruikt worden zijn: C (CaO), S (SiO₂), A (Al₂O₃), F (Fe₂O₃), M (MgO), H (H₂O) en S (SO₃). Ook combinaties van verschillende elementen worden vereenvoudigd weergegeven, zoals bijvoorbeeld CH (Ca(OH)₂) en CS (CaSO₄).

In se hebben deze oxides geen hydraulische eigenschappen, dit wil zeggen dat er bij contact met water geen hydratatiereactie wordt gestart. Bij dergelijke reactie verstenen de producten, waarna ze niet langer oplosbaar zijn in water.

Een specifieke thermische behandeling zorgt ervoor dat nieuwe componenten gevormd worden die wel hydraulische eigenschappen bezitten. De aanwezige hoeveelheid van de verschillende oxides bepaalt hoeveel van elk van deze nieuwe componenten wordt gevormd. Voor portlandklinker werden door Bogue (1955) formules opgesteld om de verhoudingen hiervan te begroten, voor hoogovenslak bestaan geen equivalente uitdrukkingen.

Bij portlandklinker worden de fijngemalen kalkhoudende en kleiachtige grondstoffen daartoe gesinterd, hoogovenslak wordt bij het verlaten van de hoogoven afgeschrikt met koud water en fijngemalen. Dit levert voor klinker en slak de componenten weergegeven in Tabel I.2 (Audenaert, 2006) op:

Tabel I.2. Samenstelling van Portlandklinker en Hoogovenslak na behandeling

Portlandklinker		
Dicalciumsilicaat (beliet)	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Tricalciumsilicaat (aliet)	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
Tricalciumaluminaat (celiet)	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Tetracalciumaluminoferriet	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
Hoogovenslak		
Calciumsilicaat (pseudo-wollastoniet)	$\text{CaO}.\text{SiO}_2$	CS
Dicalciumsilicaat (beliet)	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Dicalciumaluminosilicaat (gehleniet)	$2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	C_2AS
Dicalciummagnesiumsilicaat (akermaniet)	$2\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$	C_2MS_2

Zowel de samenstelling als de kenmerken van hoogovenslak doen vermoeden dat portlandklinker in cement kan vervangen worden door hoogovenslak. Voornoemde oxides die hoogovenslak bevat, worden echter door latent hydraulische eigenschappen gekenmerkt, waardoor bij contact met water hoogovenslak slechts zeer langzaam of zelfs niet verhardt. Als zelfstandig bindmiddel komt het hierdoor niet in aanmerking. Deze verharding kan wel geactiveerd worden indien de juiste alkaliteit gegenereerd wordt; waardoor ook de aanwezigheid van portlandklinker de verharding van hoogovenslak in cementpasta kan laten doorgaan. (Audenaert, 2006) (Song, 1999)

De manier waarop deze activatie precies plaatsvindt wordt uitgebreider besproken in sectie 3.2.

Het vervangen van klinker in cement gebeurt bijgevolg gedeeltelijk, en levert 'hoogovencement'. Hoogovenslak kan bij het maken van beton ook rechtstreeks als mineraal toevoegsel worden aangewend. Aangezien het gebruik van hoogovenslak in cement en/of beton mag bestempeld worden als het recycleren van een bijproduct, zijn daar zowel ecologische als economische voordelen aan verbonden. Het gebruik van hoogovencement is sinds een zestigtal jaar reeds een wijdverspreide praktijk en sinds de jaren '70 wordt het ook frequent zuiver toegevoegd aan betonmengsels. (Lewis, 1981)

3. HYDRATATIEPROCES

Een hydratatieproces is een chemisch proces waarbij een watervrij mengsel fysicochemische wijzigingen ondergaat als het in contact komt met water. Bij het hydrateren van cement worden verscheidene reactieproducten gevormd die verschillen van de componenten van het originele mengsel. Van zodra de hydratatieproducten een doorlopende cluster vormen, een percolatiestructuur genoemd, verliest de aanvankelijk vloeibare pasta zijn oorspronkelijke plasticiteit en verhardt (Taerwe, 1997). De kinetiek van dit proces is afhankelijk van een aantal factoren zoals de scheikundige samenstelling van het cementmengsel, het gebruik van bepaalde toevoegsels, de maalfijnheid van het cementpoeder, de water/cement-factor en de temperatuur waarbij de hydratatie gebeurt (Hewlett, 1998).

Gezien de complexiteit van de verschillende reacties en hun onderlinge interacties die deel uitmaken van het volledige hydratatieproces van portlandklinker, en daarnaast dus ook van portlandcement gecombineerd met hoogovenslak, is het zinvol eerst kort de hydratatie van de klinkermineralen afzonderlijk te bespreken.

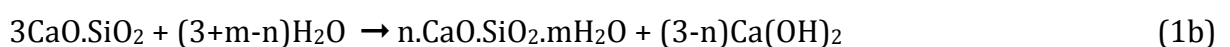
3.1. HYDRATATIE VAN PORTLANDKLINDER

3.1.1. HYDRATATIE VAN C_3S

Portlandklinker bestaat hoofdzakelijk uit 'aliet', dit is tricalciumsilicaat waarvan de exacte samenstelling en de reactiviteit wat kunnen verschillen naargelang het specifieke gebruik in een bepaald type cement. De reactie die C_3S ondergaat bij contact met water, wordt hieronder beschreven; de exacte stoichiometrie is echter niet gekend waardoor de reactievergelijkingen verschillen naargelang de bron. Vergelijking (1d) is de reactie in algemene vorm, in cementnotatie.



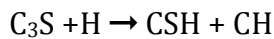
(Taerwe, 1997)



(Hewlett, 1998)



(Meinhard & Lackner, 2008)



(1d)

Tijdens de hydratatie van portlandklinker is C_3S het belangrijkste bestanddeel. C_3S is grotendeels verantwoordelijk voor het verloop van het volledige verhardingsproces van cement; deze hydratatie gebeurt immers in een viertal verschillende fasen die ook algemeen kunnen onderscheiden worden tijdens de hydratatie van cement. (Hewlett, 1998)

Onmiddellijk na het toevoegen van water start de ***pre-inductieperiode***. Dit is de periode waarin C_3S intens maar kortstondig reageert met het toegevoegde water, wat gepaard gaat met het vrijkomen van warmte. De intensiteit en snelheid van de reactie dalen zeer snel waardoor de eerste periode typisch slechts een paar minuten duurt. De volgende fase is de ***inductieperiode***, of ***dormante periode***. Een paar uur lang komt de reactie nagenoeg stil te liggen, tot de hydratatiesnelheid plots opnieuw versnelt en tussen de 5 en 10h een maximum bereikt. Deze versnelling luidt het begin van de derde periode in, de ***post-inductieperiode*** of ***versnellingsperiode*** genaamd, en gaat gepaard met een tweede piek op vlak van warmteontwikkeling. Na dit hoogtepunt komt de ***vertragingsperiode***. Daarin neemt de reactiesnelheid geleidelijk af, maar C_3S -consumptie kan tot maanden later langzaam blijven doorgaan.

Het tijdstip waarop deze periodes voorkomen en de lengte ervan, hangen van allerlei factoren af maar worden voornamelijk gekenmerkt door de invloed van de water-cement-verhouding; de inductieperiode wordt korter naargelang de hoeveelheid toegevoegd water stijgt. Daarnaast speelt ook de temperatuur waarbij het proces doorgaat een opmerkelijke rol, wat verder besproken wordt in paragraaf 3.4.

Een eenduidige verklaring voor het voorkomen van deze vier periodes, gekenmerkt door sterke wijzigingen in activiteit en reactiesnelheid, bestaat niet. Er zijn evenwel verscheidene theorieën ontwikkeld die dit verloop aan de hand van verschillende reactiemechanismes trachten te verklaren, in wat volgt wordt daarvan een beknopt overzicht (Hewlett, 1998) gegeven.

Ten eerste is er de theorie die het plaatsgrijpen van de dormante periode toeschrijft aan het ontstaan van een ondoorlatende laag van reactieproducten aan het oppervlak van de nog ongereageerde C_3S . Dit mineraal lost namelijk zo snel op in de vloeibare fase van de hydraterende pasta, dat de opgeloste ionen door middel van diffusie niet tegen dezelfde snelheid in de oplossing kunnen worden verspreid. Nabij het oppervlak van het

oorspronkelijke mineraal is de concentratie aan ionen dus hoger, de vloeibare fase raakt er al snel oververzadigd. Hierdoor ontstaat op het C_3S - oppervlak een laag neergeslagen calciumsilicaathydraat (C-S-H), wat het contact tussen het water en C_3S verhindert en het verder oplossen belet. Doorheen de dormante periode wordt deze laag reactieproducten echter waterdoorlatend³, wat het oplossen opnieuw mogelijk maakt. Deze wijziging is verantwoordelijk voor de hydratatie die het begin van de versnellingsperiode inluidt.

Een andere verklaring voor de sterke vertraging in de hydratatie schuilt in het vrijkomen van calciumhydroxide. Initieel lost de gevormde $Ca(OH)_2$ op in de vloeibare fase, zonder neer te slaan bij het bereiken van de verzadigingsconcentratie. Het oppervlak van de $Ca(OH)_2$ -nuclei wordt namelijk bezet door silicaationen die neerslaan belemmeren. Het opnemen van de vrijkomende $Ca(OH)_2$ is niet langer mogelijk omdat de Ca^{2+} - en OH^- - concentraties in de vloeibare fase te hoog zijn, waardoor het oplossen van C_3S en de vorming van C-S-H vertragen. Uiteindelijk is de concentratie aan $Ca(OH)_2$ toch hoog genoeg om het effect van de silicaationen teniet te doen en slaat het product neer. Dit maakt de vorming van C-S-H opnieuw mogelijk en luidt de versnellingsperiode in.

Tot slot is een theorie opgebouwd aan de hand van C-S-H afkomstig van verschillende vormingsfasen. Hierbij wordt aangenomen dat de 'eerste fase'-C-S-H-producten niet neerslaan aan het C_3S -oppervlak en dus ook geen barriere vormen voor verdere hydratatie. De initiële vorming van C-S-H wordt echter wel gecontroleerd door de concentratie CH in de vloeibare fase; als deze concentratie het verzadigingspunt bereikt valt de C-S-H-productie namelijk nagenoeg stil. Dit zorgt dan voor het begin van de dormante periode. Eens de thermodynamische activatie-energie overschreden is, gaat de nucleatie van C-S-H van start in een tweede fase. Hier gaat een opnieuw versnelde C-S-H-vorming mee gepaard, wat het einde van de dormante periode betekent. Deze fase van de hydratatie wordt gecontroleerd door de mate waarin er ongereageerd C_3S voorhanden is, de reactie loopt ten einde als alles is geconsumeerd. Dit einde kan bij een lage hoeveelheid toegevoegd water echter ook te wijten zijn aan een gebrek aan volume voor nieuwe reactieproducten, gezien deze de ruimte van de vloeibare fase gaandeweg innemen.

³ De waterdoorlatendheid wordt toegeschreven aan verschillende wijzigingen, zowel op vlak van morfologie als samenstelling, en wordt algemeen ook geassocieerd met het verouderingsproces van het reactieproduct. Daarnaast wordt de C-S-H-laag ook beschreven als een membraan dat bezwijkt onder osmotische druk.

3.1.2. HYDRATATIE VAN C₂S

Het hydrateren van dicalciumsilicaat verloopt analoog aan de hydratatie van tricalciumsilicaat, maar trager. Door dit verschil in tempo grijpen op een bepaald tijdstip verschillende processen plaats. In cementnotatie wordt deze reactie beschreven door:



(Taerwe, 1997)



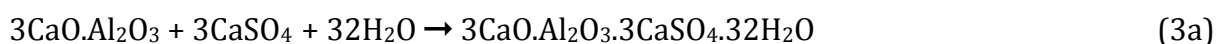
(Meinhard & Lackner, 2008)



3.1.3. HYDRATATIE VAN C₃A

C₃A gaat onmiddellijk hydrateren van zodra het in contact komt met water, zelfs nog tijdens het mengen. Deze 'lepelbinding' zorgt voor een grote warmte-ontwikkeling, maar resulteert in een lage sterkteontwikkeling. Om dergelijke vroegtijdige binding te vermijden, wordt doorgaans CaSO₄ toegevoegd onder de vorm van gips (CaSO₄ · 2H₂O), maar ook hemihydraat (CaSO₄ · ½H₂O) of anhydriet (CaSO₄) kunnen dienst doen als reactievertrager. Deze toevoegingen nemen echter actief deel aan de reacties, waardoor het hydratatieproces pas normaal begint te verlopen als de gipsvoorraad is uitgeput. (Taerwe, 1997)

De reactie waarmee tricalciumaluminaat hydrateert bij de aanwezigheid van gips wordt beschreven door vergelijking (3a) en (3b). Naast de vorming van ettringiet (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O of C₆A₃H₃₂) komt er ook warmte vrij. (Taerwe, 1997) (Hewlett, 1998) (Taylor, 1997) (Meinhard & Lackner, 2008)



Na deze initiële, snelle reactie verlaagt de hydratatiesnelheid opmerkelijk. De meest gangbare verklaring voor het voorkomen van de dormante periode die de eerste reactie opvolgt, ligt in de assumptie dat er rondom de oppervlakte van C_3A een laag ettringiet neerslaat onder de vorm van korte, prismatische kristallen. Hierdoor ontstaat een barriere die verhindert dat de hydratatiereactie van het zeer reactieve C_3A verder doorgaat. Wanneer al het beschikbare calciumsulfaat is geconsumeerd, komt opnieuw een snellere hydratatie van C_3A op gang. Bijgevolg duurt deze dormante periode langer met een toenemend gehalte calciumsulfaat in het originele mengsel. (Hewlett, 1998)

De tweede reactie vindt plaats vanaf de uitputting van het calciumsulfaat, en wordt door vergelijking (4) beschreven. (Taerwe, 1997) (Taylor, 1997)



Van een deel van het ettringiet gevormd tijdens de eerste fase van de C_3A -hydratatie, en C_3AH_6 gevormd in tweede instantie, wordt calciumaluminaatmonosulfaathydraat ($3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$ of C_4ASH_{12}) geproduceerd door de volgende reactie⁴ (Taerwe, 1997) (Hewlett, 1998) (Meinhard & Lackner, 2008):



Bij de geleidelijke ettringietconsumptie, ontstaat verder ook calciumaluminaathydraat (C_4AH_{19}) dat samen met C_4ASH_{12} een vaste oplossing⁵ vormt of onder de vorm van afzonderlijke kristallen voorkomt. (Hewlett, 1998)

Tijdens de hydratatie van portlandcement reageert C_3A na de uitputting van ettringiet ook met CH dat vrijkomt bij de hydratatie van zowel C_3S als C_2S . (Meinhard & Lackner, 2008)



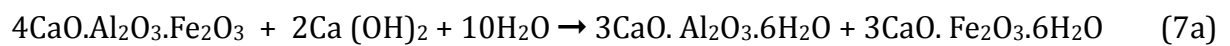
⁴ Deze reactie wordt enkel gegeven in de cementnotatie, aangezien de exacte stoichiometrie niet gekend is.

⁵ Een vaste oplossing ('solid solution') is een oplossing van één of meerdere elementen in een oplosmiddel, met de consistentie van een vaste stof. Een dergelijk product wordt scheikundig niet gezien als een echte vaste stof omdat het eigenlijk gaat om een oplossing die niet vloeibaar is omwille van de (te lage) temperatuur.

3.1.4. HYDRATATIE VAN C₄AF

Onder vergelijkbare omstandigheden worden volgens (Hewlett, 1998) gelijkaardige reactieproducten gevormd bij de hydratatie van calciumaluminoferriet (C₄AF) als bij C₃A, zij het aan andere reactiesnelheden. De verhouding A/F, bepaald door de specifieke samenstelling van C₄AF, beïnvloedt de reactiviteit van het mineraal; een groter F-gehalte vertraagt de reacties.

C₄AF gaat eveneens een binding aan met CH vrijgekomen bij de hydratatie van C₃S en C₂S, waarbij het uiteenvalt in twee reactieproducten, volgens vergelijking (7a) en (7b). (Taerwe, 1997) (Meinhard & Lackner, 2008)



3.2. HYDRATATIE VAN HOOGOVENSLAK

Zoals reeds aangehaald in sectie 2 kan hoogovenslak niet als zelfstandig bindmiddel worden gebruikt; de hydratatie ervan moet geactiveerd worden door het toevoegen van andere stoffen. Volgens (Song, 1999) wordt er rond de slakdeeltjes immers een oppervlaktelaag van aluminosilicaatproducten gevormd van zodra de deeltjes slechts enkele minuten worden blootgesteld aan water. Doordat deze laag ondoorlatend is, verhindert ze de verdere hydratatie van de slakdeeltjes. De oplosbaarheid van deze silicaatlaag is zeer beperkt, tenzij er in de oplossing een chemische activator aanwezig is die een pH-waarde $\geq 11,5$ genereert. Zowel alkaliën, bijvoorbeeld natriumhydroxide, calciumhydroxide, natriumcarbonaat en natriumsilicaat, als sulfaten kunnen de rol van activator op zich nemen. (Hewlett, 1998)

Sommige van deze activatoren zetten de reactie enkel in gang zonder verder mee te spelen in het hydratatieproces, zoals bijvoorbeeld NaOH; terwijl sulfaten daarentegen wel deelnemen aan de reacties waarbij ettringiet gevormd wordt. (Chen, 2006)

Ook het gecombineerde gebruik van meer dan één activator kan de hydratatie van hoogovenslak in gang zetten. (Hewlett, 1998)

Daarnaast kan verhardende portlandcementpasta als alkalische oplossing met zowel kalium- als natrium-ionen, ook dienst doen als activator voor de hydratatie van hoogovenslak. Daarna blijft in cementpasta de slakhydratatiereactie verder doorgaan zolang er dankzij het hydrateren van de portlandklinker CH voorhanden is. (Taerwe, 1997) (Chen, 2006) (Meinhard & Lackner, 2008)

Aangezien de hydratatiereacties van zowel het portlandcement als hoogovenslak grotendeels simultaan gebeuren en er interacties tussen de beide processen plaatsvinden, is het hydratatieproces van hoogovencement complexer dan dat van zuiver portlandcement.

Het reageren van hoogovencement met water gebeurt in twee fases:

Eerst vormen de calciumsilicaten uit de portlandklinker calciumsilicaathydraat, calciumhydroxide en warmte, volgens vergelijkingen (8) en (9).



Deze reacties zijn gelijk aan de hydratatiereacties van de klinkermineralen C_3S en C_2S , beschreven in vergelijkingen (1) en (2). De hydratatie van C_3S vindt bij aanwezigheid van hoogovenslak echter vroeger plaats dan wanneer het mengsel louter portlandcement bevat. Er is dankzij de slakdeeltjes in de hydraterende cementpasta immers sprake van een heterogene nucleatie; de slakdeeltjes doen bij de vorming van neerslaande reactieproducten dienst als nucleatieplaatsen, wat het hydrateren versnelt. (Escalante, 2001) Een bijkomende verklaring voor deze vervroegde hydratatie vindt men in het feit dat er relatief meer water voorhanden is ten opzichte van de absolute hoeveelheid cement. De hoeveelheid water wordt namelijk niet langer bepaald aan de hand van de gewenste water-cement-factor; deze wordt vervangen door de verhouding water/bindmiddel of water/(cement+slak). Het watergehalte is ten opzichte van de hoeveelheid cement dus groter, wat zorgt voor een initieel grotere reactiviteit. De slakreacties die op deze hydrolyse volgen, zijn echter veel complexer dan het hydratatieproces van portlandcement en ook minder goed gekend.

De reactieproducten die voortkomen uit het hydratatieproces van hoogovenslak zijn in de eerste plaats afhankelijk van het product dat wordt aangewend als activator. Tabel I.3 (Hewlett, 1998) geeft hiervan een overzicht.

Tabel I.3. Reactieproducten bij de hydratatie van hoogovenslak naargelang de activator

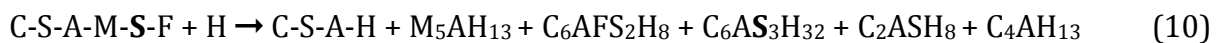
Activator	Reactieproducten	Opmerkingen
NaOH Na ₂ CO ₃	C-S-H C ₄ AH ₁₃	C/S-ratio in C-S-H is lager dan bij portlandcement
Na-silicaat	C ₂ AH ₈ Mg(OH) ₂	C ₃ AH ₁₃ kan ook Si bevatten
Ca(OH) ₂	C-S-H C ₄ AH ₁₃	Geen C ₂ AH ₈ aanwezig
Sulfaat	C-S-H AFt Al(OH) ₃	S in slak reageert als auto-activator
Cement	C-S-H AFm AFt (vooral ettringiet) hydrotalciet (M ₅ AH ₁₃) hydrogarnet (C ₆ AFS ₂ H ₈) vicatiet (C ₃ S ₂ H ₃)	In één pasta worden niet altijd al deze fases aangetroffen.

De specifieke stoichiometrie van de hydratatiereacties van de combinatie van slak met cement werd reeds door verschillende onderzoekers bestudeerd (Taylor, 1997), alsook de hydratatiereactie van hoogovenslak bij aanwezigheid van zuiver calciumhydroxide (Richardson, 2002).

Taylor meent dat de reactieproducten zich in randjes rond de slakdeeltjes vormen en dat de producten die voortkomen uit de hydratatiereactie van hoogovencement hoofdzakelijk dezelfde zijn als bij het hydrateren van portlandcement. Daarbij wordt in (Richardson, 2002) het volgende vooropgesteld:

- . De vrijgekomen CH wordt - zij het gedeeltelijk – geconsumeerd.
- . S en A treden aan bij het vormen van een C-S-A-H-fase, analoog aan de C-S-H-fase als hydratatieproduct van zuiver portlandcement.
- . De gemiddelde C/S-ratio van het C-S-A-H-product ligt in het algemeen lager (ca. 1,5 à 1,6) dan bij C-S-H in zuivere portlandcementpasta, doch nabij klinkerdeeltjes heeft de aanwezigheid van hoogovenslak in cementpasta geen invloed op de samenstelling van het C-S-H-product en bedraagt de C/S-ratio ca. 1,7.
- . De hoeveelheid A die niet opgenomen is in de C-S-A-H-fase, gaat over naar een alumina, ferrische oxide, monosulfaat-fase (AFm).

Volgens (Meinhard & Lackner, 2008) zijn de voornaamste reactieproducten die uit de hydratatie van hoogovenslak voortkomen C-S-A-H, M_5AH_{13} (hydrotalciet) en $C_6AS_3H_{32}$ (ettringiet). Daarnaast wordt er ook nog C_4AH_{13} (tetracalciumaluminaathydraat), C_2ASH_8 (straetlingiet of gehleniet) en $C_6AFS_2H_8$ (hydrogarnet) gevormd. De reactie wordt weergegeven door vergelijking (10).



Daarbij wordt het volgende gesteld:

- . De hoeveelheid M_5AH_{13} volgt uit de hoeveelheid M dat de hoogovenslak initieel bevat, de hoeveelheid $C_6AFS_2H_8$ is aan het F-gehalte gerelateerd, en $C_6AS_3H_{32}$ wordt bepaald door de hoeveelheid S.
- . A gaat eerst bindingen aan met M, F en S, wat respectievelijk hydrotalciet, hydrogarnet en ettringiet oplevert. Daarna wordt de overgebleven hoeveelheid A ter vervanging van S aangewend bij het de vorming van C-S-H (of C-S-A-H). De initiële C/S-ratio van de hoogovenslak bepaalt daarbij de mate waarin deze substitutie doorgaat.

. Indien bij het vormen van C-S-H de maximale consumptie van A bereikt is, wordt het overblijvende aandeel A ingezet om C_2ASH_8 en C_4AH_{13} te produceren.

Het relatieve aandeel van de verschillende reactieproducten dat een hydraterende cementpasta bevat, kan onder andere bestudeerd worden aan de hand van thermogravimetrische analyses (TGA), elektronenmicroscopie (SEM) of X-stralendiffractie (XRD) (Richardson, 2002).

3.3. HYDRATATIEPRODUCTEN

3.3.1. CALCIUMSILICAATHYDRAAT

Dit reactieproduct is het belangrijkste bestanddeel van verhard cement, want de hydratatie van zowel portland- als hoogovencement levert hoofdzakelijk calciumsilicaathydraat op. In een gehydrateerde portlandcementpasta is C-S-H goed voor 50 à 60% van het volume vaste stoffen. (Taerwe, 1997)

De exacte chemische samenstelling van dit silicaat is variabel naargelang de w/c-factor, de temperatuur en de hydratatiegraad (Taerwe, 1997). Ook de verschillen tussen de hydrataties van portland- en hoogovencement hebben gevolgen voor de C-S-H-fase. Zoals reeds aangehaald in 3.2. levert de hydratatie van hoogovencement C-S-A-H op, wat in tegenstelling tot het gelijkaardige C-S-H bij portlandcement, ook A bevat. Daar de aanwezigheid van A kan gezien worden als een vervanging van S in de structuur van dit product, kent C-S-A-H steeds een verlaagde ratio C/S ten opzichte van C-S-H. (Hewlett, 1998) (Richardson, 2002) (Meinhard & Lackner, 2008)

De C-S-H-fase is weinig kristallijn; het gaat om een poreuze vaste stof met gel-achtige eigenschappen. Deze 'C-S-H-gel' heeft een complexe poriënstructuur en is verantwoordelijk voor het grootste deel van de inwendige oppervlakte in verharde cementpasta (Juenger, 2001). Uit verscheidene experimenten - samenvattend aangehaald in (Tennis, 2000) - is evenwel gebleken dat deze inwendige oppervlakte grote variaties kent onder invloed van wijzigende parameters zoals de water/cement-factor en de temperatuur waarbij het verhardingsproces plaatsvindt. Verschillende onderzoekers (Taylor, 1997) (Hewlett, 1998) (Jennings, 2000) wijzen daarenboven op het feit dat C-S-H-gel aanwezig in een gehydrateerde cementpasta niet overal dezelfde eigenschappen vertoont. De exacte samenstelling, inwendige oppervlakte, porositeit, densiteit etc. worden niet gekenmerkt door constante waarden over de gehele cementpasta. Volgens (Hewlett, 1998) wordt bij de aanwezigheid van hoogovenslak in eerste instantie een gelachtige laag met een hoger silica-gehalte en een grotere densiteit dan gebruikelijk bij zuiver portlandcement gevormd rondom de slakdeeltjes. In (Richardson, 2002) wordt eveneens gesteld dat dit hydratatieproduct zich voornamelijk aan de randen van de slakdeeltjes vormt, en dat in andere zones in de cementpasta zelfs nauwelijks C-S-H-gel ontstaat.

Een fysisch model voor de structuur van C-S-H-gel in portlandcementpasta wordt gegeven in (Jennings, 2000) op basis van (Tennis & Jennings, 2000). In eerste instantie worden stoichiometrisch eenvoudige hydratatiereacties gehanteerd; de kinetiek van de reacties die doorgaan bij het hydratatieproces wordt beschreven aan de hand van de vergelijkingen van Avrami⁶. Zo kan men op basis van de chemische samenstelling van het cement en de water/cement-factor op ieder tijdstip het gehalte aan C-S-H berekenen in functie van de tijd. Het model voor de C-S-H-structuur zelf is het resultaat van een iteratief proces; verscheidene combinaties van verschillende structuren van een verschillende schaal werden getoetst aan observaties. Daar de structuur op zich op geen enkele manier kan 'gezien' worden, fungeren experimentele data omtrent de densiteit, de specifieke inwendige oppervlakte, het watergehalte en de porositeit hierbij als randvoorwaarden⁷. Daarenboven stemt het vooropgestelde model ook overeen met de andere bestaande modellen die de microstructuur op grotere of kleinere schaal karakteriseren.

In dit model wordt de microstructuur van de gel tussen 1 en 100 nm gekarakteriseerd aan de hand van basiseenheden C-S-H. Dit zijn regelmatige, veelvlakkige deeltjes C-S-H waarvan de specifieke inwendige oppervlakte ca. 1000 m²/g bedraagt en de vorm van deze eenheden wordt benaderd door een sfeer met een diameter van ongeveer 2 nm. Kleinere C-S-H-deeltjes zijn initieel verspreid aanwezig in het capillaire poriënsysteem, terwijl grotere basiseenheden in meer begrensde zones tegen nog ongehydrateerd cement- en/of slakdeeltjes aan gevormd worden. Naargelang de manier waarop een aantal van deze eenheden samenvlokken tot een grotere structuur, worden twee verschillende types C-S-H-gel gedefinieerd: gel met een lage densiteit (LD C-S-H) en gel met een hoge densiteit (HD C-S-H). De vlokken vormen in beide gevallen een soort bolvormige eenheden waartussen zich poriën bevinden, 'globules' genaamd. Deze globules worden doorheen het hydratatieproces zelfconsistent, dit wil zeggen dat de structuur ervan niet meer wijzigt, tenzij er algemene veranderingen plaatsgrijpen, bijvoorbeeld een daling in relatieve vochtigheid of een stijging in temperatuur.

Het type C-S-H-gel met lage densiteit ontstaat tussen 4 en 24h na het mengen. Tijdens deze periode verandert de structuur snel doorheen de tijd dankzij het neerslaan en aaneenklitten van de kleinste basiseenheden tot een onregelmatige driedimensionale

⁶ Dit zijn vergelijkingen die beschrijven hoe bepaalde vaste stoffen bij een constante temperatuur faseveranderingen ondergaan, zoals bijvoorbeeld gebeurt bij kristallisatieprocessen.

⁷ Tabel 1,2 en 3 van (Tennis & Jennings, 2000) geven weer aan de hand van welke experimenten en bronnen de gebruikte criteria gedefinieerd werden.

structuur, verspreid over het volume van de pasta. In de daaropvolgende fase wordt voornamelijk C-S-H-gel met een hogere densiteit en een zeer fijne interne structuur tegenaan ongehydrateerde cementdeeltjes gevormd. De droge volumieke massa van de LD- en HD-C-S-H-gel bedraagt respectievelijk 1400 kg/m^2 en 1670 kg/m^2 . Aangezien deze waarden veel lager liggen dan de massadichtheid van C-S-H als niet-poreuze vaste stof (ca. 2500 kg/m^3), wordt voor beide types C-S-H-gel in cementsteen gesteld dat ze gelporiën bevatten.

3.3.2. HYDROTALCIET

Hydrotalciet is de benaming voor M_5AH_{13} , een dubbel gelaagd hydroxide⁸. Over de microstructuur van dit product bestaat onenigheid. De aanwezigheid in hydraterende hoogovencementpasta's - zij het niet onder zuivere vorm - wordt echter door verschillende onderzoekers bevestigd, wat in (Richardson, 2002) geresumeerd is weergegeven. Hydrotalciet wordt in eerste instantie beschreven als het product dat door M en A gevormd wordt en zich op microschaal binnenin de structuur van de C-S-H-gel bevindt. Er wordt door onderzoekers geciteerd in (Richardson, 2002) ook gesteld dat hydrotalciet de enige fase is waarin zich M bevindt in gehydrateerd hoogovencement, en bijgevolg vormt het aandeel M dat via hydrotalciet opgenomen is in de C-S-H-gelstructuur de volledige massa M aanwezig. In (Richardson, 2002) wordt daarnaast de bevinding aangehaald dat hydrotalciet zich aan de randen van het C-S-H-product vormt, terwijl ook wordt aangegeven dat de meer inwendige C-S-H die zich rond de slakkorrels vormen hogere concentraties aan M en A bevatten dan de C-S-H-gel die verder verwijderd is van de slakdeeltjes.

3.3.3. AFT

De Alumina, Ferrische oxide, tri- fase is de verzamelnaam voor een aantal reactieproducten met als algemene formule $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, waarbij X staat voor een bepaald ion. Het drievoudige voorkomen van dit ion levert de term 'tri'. Deze producten komen voor onder de vorm van hexagonale, prismatische of naaldvormige kristallen. (Taylor, 1997)

⁸ Een dubbel gelaagd hydroxide is een waterbevattend product dat zich in een ongebruikelijke scheikundige toestand bevindt. Het bestaat uit verschillende positief geladen lagen waartussen zich anionen met wisselende lading ophouden.

Ettringiet ($C_6AS_3H_{32}$) is bij cementhydratie het meest voorkomende onder de reactieproducten van dit type (Taylor, 1997) (Hewlett, 1998). Ettringiet aanwezig in cementpasta ondergaat bij 125-130°C een groot massaverlies door de snelle afgifte van water. In tegenstelling tot ettringietkristallen die natuurlijk voorkomen, wordt de synthetische versie ook zeer snel quasi amorf indien het product wordt verwarmd, gedroogd of blootgesteld aan een vacuümdruk. (Taylor, 1997)

3.3.4. AFM

De Alumina, Ferrische oxide, mono-fase is de verzamelnaam voor een aantal reactieproducten met als algemene formule $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6] X xH_2O$ waarbij X staat voor een bepaald ion. Dit ion komt enkelvoudig voor, vandaar de term 'mono'.

Dergelijke producten kunnen gevormd worden bij de hydratatie van cement, waarbij X dan veelal staat voor OH^- , SO_4^{2-} of CO_3^{2-} . Een fractie van deze producten is kristallijn en kan meerdere types ionen bevatten, maar het grootste deel vormt laagjes en zit zo vermengd in de C-S-H-gel. (Taylor, 1997)

Bij de hydratatie van cement gecombineerd met hoogovenslak neemt dit product op jonge leeftijd monosulfaat op. Naargelang de hydratatie vordert, wordt steeds meer S^{2-} dat vrijkomt uit de slakdeeltjes hierin opgenomen.

Indien de hoogovenslak initieel een hoog gehalte Al_2O_3 kent, wordt aangenomen dat het reactieproduct ook meer Al_2O_3 bevat en kan voorkomen onder de vorm van straetlingiet of gehleniet (C_2ASH_8), waarbij X in de algemene AFm-formule het anion $H_2SiO_4^{2-}$ voorstelt. (Hewlett, 1998)

3.4. WARMTEONTWIKKELING

3.4.1. ALGEMEEN

Zoals reeds aangehaald gaat het hydratatieproces van cement gepaard met een zekere warmteproductie; de reacties verlopen exotherm. De samenstelling van het cement heeft zowel een invloed op de totale hoeveelheid warmte die geproduceerd wordt, als op de snelheid waarmee deze hydratatiwarmte vrijkomt.

Een begroting van de totale hoeveelheid warmte die wordt afgegeven doorheen het hydratatieproces gebeurt aan de hand van (semi-)adiabatische of isotherme proeven op mortel. Tabel I.4 geeft de totale warmtehoeveelheden afgegeven door mortelmengsels met een water/bindmiddel-factor van 0,5 en verschillende slakgehaltenes. Het experiment duurde 14 dagen, onder semi-adiabatische omstandigheden.

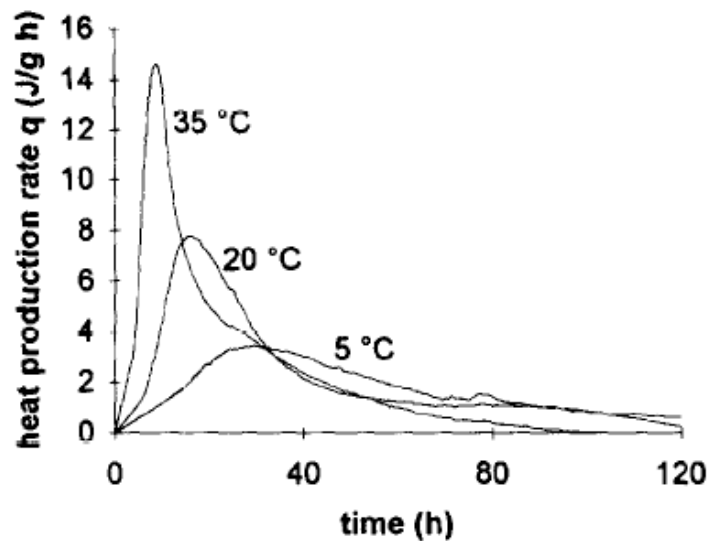
Tabel I.4. Totale hydratatiwarmteafgifte (Gruyaert & Robeyst, 2008)

	0% BFS	15% BFS	30% BFS	50% BFS	70% BFS	85% BFS
Q [J/g]	411	411	400	363	308	253

Er kan worden gesteld dat er bij de hydratatie minder warmte vrijkomt indien het mengsel naast portlandklinker ook hoogovenslak bevat. Bij het vervangen van meer dan 30% cement door hoogovenslak is dit verschil in warmteproductie significant (Gruyaert & Robeyst, 2008). Dit heeft tot gevolg dat het risico op vroegtijdig scheuren door inwendige thermische spanningen bij het gebruik van hoogovencement of slak als mineraal toevoegsel gereduceerd wordt ten opzichte van het aanwenden van louter portlandcement.

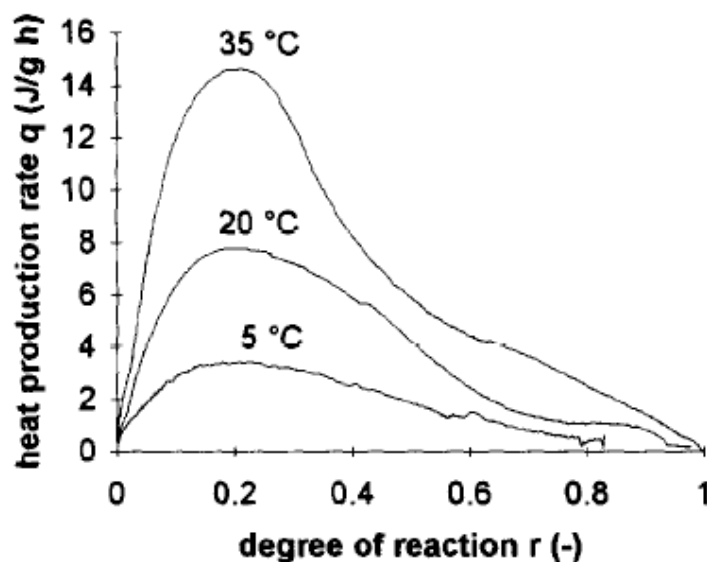
Het tijdsverloop van de snelheid waarmee warmte zich ontwikkelt bij het hydrateren van portlandcement kent twee pieken. Een eerste piek komt nagenoeg ogenblikkelijk na het toevoegen van het water voor en wordt na enkele minuten reeds gevolgd door een periode met een sterk verlaagde activiteit, de dormante periode of inductieperiode. De warmte die bij de eerste piek vrijkomt, kan moeilijk gemeten worden en de geïntegreerde bijdrage is bovendien slechts goed voor een paar procent van de totale warmteproductie Q [J/g]. Deze piek wordt doorgaans dan ook buiten beschouwing gelaten. De tweede piek in de warmteontwikkelingssnelheid is te wijten aan de hydratatie van C_3S en wordt sterk beïnvloed door de temperatuur waarbij het proces

plaatsgrijpt. Bij een hogere omgevingstemperatuur komt de warmte zowel sneller als vroeger vrij. Dit wordt geïllustreerd in Figuur I.1 (De Schutter & Taerwe, 1995).



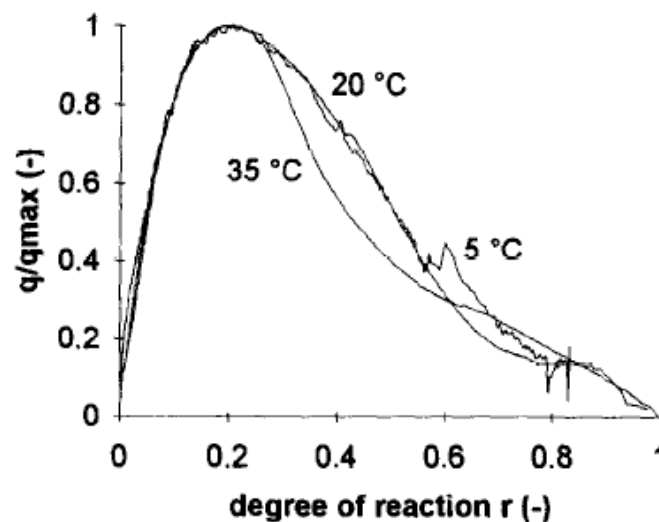
Figuur I.1. Warmteontwikkeling: snelheid [J/g.h] vs. tijd [h] (De Schutter & Taerwe, 1995)

Als de snelheid q [J/g.h] echter uitgezet wordt in functie van de reactiegraad, worden veeleer gelijkvormige grafieken bekomen voor experimenten bij verschillende temperaturen, zoals geïllustreerd in Figuur I.2 (De Schutter & Taerwe, 1995).



Figuur I.2. Warmteontwikkeling: snelheid [J/g.h] vs. reactiegraad [-] (De Schutter & Taerwe, 1995)

Indien $q(r)$ tot slot gedeeld wordt door de maximale snelheid waarmee warmte vrijkomt ($q_{\max}$), resulteert dit in gestandaardiseerde curven; onafhankelijk van de temperatuur nagenoeg samenvallende curven die de warmteontwikkeling doorheen het hydratatieproces van portlandcement typeren. Dergelijke gestandaardiseerde curven worden weergegeven in Figuur I.3 (De Schutter & Taerwe, 1995).

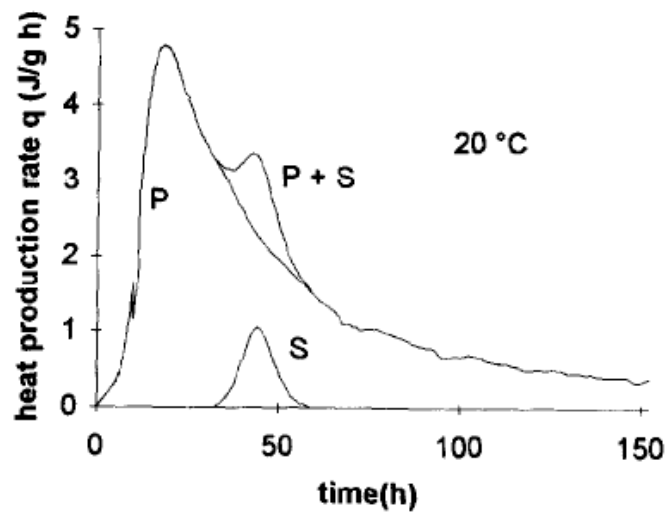


Figuur I.3. Gestandaardiseerde warmteontwikkelingscurven (De Schutter & Taerwe, 1995)

3.4.2. INVLOED VAN HOOGOVENSLAK

De hydratatiereactie van cement met hoogovenslak is samengesteld uit twee verschillende reacties: de P-reactie en de S-reactie. De P-reactie is de klinkerreactie die analoog verloopt aan de hydratatie van zuiver portlandcement. Zoals reeds aangehaald in 3.2.1. vindt de hydratatie van C_3S bij aanwezigheid van hoogovenslak echter sneller plaats en komt de tweede piek in warmteontwikkelingssnelheid dan ook vroeger voor. De S-reactie is de eigenlijke slakreactie die door eerstgenoemde wordt geactiveerd en zorgt typisch voor een derde maximum.

De curve voor de S-reactie voorgesteld in Figuur I.4. (De Schutter & Taerwe, 1995) is eerder symmetrisch en geeft een snel beëindigen van de slakreactie aan. Volgens (Gruyaert & Robeyst, 2008), (Meinhard & Lackner, 2008) en (Chen, 2006) echter, zorgt de S-reactie inderdaad voor een derde maximum, maar blijft deze hydratatiereactie net zoals de P-reactie langer doorgaan en blijft de S-reactie bijgevolg ook verantwoordelijk voor een bepaald aandeel in de warmteafgifte.



Figuur I.4. Warmteontwikkelingsverloop: P- en S-reactie (De Schutter & Taerwe, 1995)

Bij het uitzetten van de snelheid waarmee de hydratatiwarmte vrijkomt tegenover de tijd wordt voor beide reacties duidelijk dat de omgevingstemperatuur een rol speelt; de manier waarop de reactiewarmte verband houdt met de temperatuur verschilt echter: de hydratatie van hoogovenslak is gevoeliger voor de heersende temperatuur (Hewlett, 1998).

Het verloop van de warmteontwikkeling van de totale hydratatiereactie kan worden beschreven door superpositie van de twee opeenvolgende P- en S-reacties maar gezien het verschil in temperatuursfactor kan de gesuperponeerde snelheidscurve in functie van de reactiegraad niet temperatuursonafhankelijk weergegeven worden door $q(t)$ te delen door $q_{\max}$ (De Schutter & Taerwe, 1995).

Een algemeen hydratatiemodel waarmee de warmteontwikkeling kan voorspeld worden op basis van het type cement, de reactiegraad r en de omgevingstemperatuur θ wordt gegeven in (De Schutter & Taerwe, 1995). Voor cementpasta waarvan het bindmiddel minder dan 50% hoogovenslak bevat, wordt dit model geoptimaliseerd in (Gruyaert & Robeyst, 2008).

In eerste instantie wordt de S-reactie van de P-reactie gescheiden zoals voorgesteld in (Meinhard en Lackner 2008) op basis van de cumulatieve warmteproductie: om het aandeel van de slakreactie in de totale warmteproductie te kennen, wordt de gemeten waarde Q [J/g] verminderd met de warmte vrijgegeven door het referentieproefstuk met zuiver portlandcement, gewogen aan de hand van de fractie cement in het bindmiddel

van het beschouwde proefstuk. Deze verschaling wordt echter bestempeld als een onderschatting van de vroege warmteproductie door de P-reactie, gezien de hydratatie van C_3S gestimuleerd wordt door de aanwezigheid van slakdeeltjes. Ter compensatie worden de wegingsfactoren dan ook verhoogd. Het begin van de slakreactie wordt daarna gedefinieerd als het tijdstip waarop de verschaalde klinkerreactie begint af te wijken van de gemeten Q-waarde. Uit experimenten bij 10°C, 20°C en 35°C op proefstukken met verschillende slakpercentages blijkt dat dit begin louter van de temperatuur afhankelijk is, en respectievelijk na ca. 34h, 22h en 9.5h plaatsgrijpt (Gruyaert & Robeyst, 2008).

Bij het eigenlijke modelleren wordt voor de P-reactie gebruik gemaakt van de gestandaardiseerde, temperatuursonafhankelijke curves, door (De Schutter & Taerwe, 1995) beschreven aan de hand van (11).

$$\frac{q_p}{q_{p,max}} = c_p \cdot \left[\sin(r_p \cdot \pi) \right]^{a_p} \cdot \exp(-b_p \cdot r_p) \quad (11)$$

Daarbij staat r_p voor $Q_p(t)/Q_{p,max}$. De constanten a_p , b_p en c_p worden begroot aan de hand van de methode van de kleinste kwadraten.

Het effect van de temperatuur op de reactiesnelheid wordt door de Arrheniusfunctie beschreven in (12).

$$q_{p,max,\theta} = q_{p,max,20^\circ C} \cdot \exp \left[\frac{E_p}{R} \cdot \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273 + \theta} \right) \right] \quad (12)$$

In (12) wordt de universele gasconstante voorgesteld door R , E_p staat voor de schijnbare activatie-energie van de P-reactie. E_p verhoudt zich lineair met het aandeel cement in het bindmiddel, en wel als uitgedrukt in (13).

$$E_p = -8,72 \cdot c + 39,416 \quad (13)$$

Bij een reactiegraad van het cement van ongeveer 0.35 gaat de S-reactie van start. Ondanks een grotere variatie van de experimenteel bekomen waarden, valt ook deze hydratatiwarmteontwikkeling te modelleren. Hiervoor dient de slakreactie evenwel gesplitst te worden. Voor een reactiegraad $r_s \leq 0.2$ wordt (14) vooropgesteld, daarna vergelijking geldt (15).

$$\frac{q_s}{q_{s,\max}} = c_s \cdot \left[\sin(r_p \cdot \pi) \right]^{a_s} \cdot \exp(-b_s \cdot r_s) \quad (14)$$

$$\frac{q_s}{q_{s,\max}} = c_s \cdot \left[\sin(r_p \cdot \pi) \right]^{a_s} \cdot \exp(-b_s \cdot r_s) + f_s \left[\sin\left(\left(\frac{r_s - 0,2}{0,8}\right) \cdot \pi\right) \right]^{d_s} \cdot \exp(-e_s \cdot r_s) \quad (15)$$

3.5. VERHARDING EN STERKTEONTWIKKELING

De aanwezigheid van hoogovenslak in beton brengt tijdens het verhardingsproces naast de gewijzigde warmteafgifte besproken in sectie 3.4 een aantal praktische voordelen met zich mee.

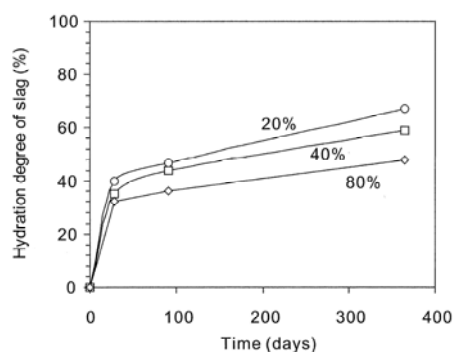
Ten eerste treedt er in het verhardingsproces een vertraging op, wat een grotere verwerkbaarheid teweegbrengt. Het verhardingsproces van beton dat hoogovenslak bevat, duurt namelijk langer naarmate het mengsel meer slak bevat. Zo zorgt een verhoging van 35 tot 65% slak voor een vertraging van een uur vooraleer het mengsel plasticiteit verliest en daadwerkelijk begint te verharden.

Daarenboven is de massadichtheid van hoogovenslak kleiner dan die van portlandklinker, respectievelijk $2,9 \text{ g/cm}^3$ tegenover $3,1 \text{ g/cm}^3$. Dit leidt ertoe dat het gebruik van hoogovenslak voor een groter volumeaandeel aan cementpasta in de betonspecie zorgt, zonder dat de massafractie bindmiddel in het beton hoeft te wijzigen. Dit vergroot eveneens de verwerkbaarheid.

Tot slot wordt de mate waarin vers beton onderhevig is aan ontmenging doorgaans gereduceerd ten opzichte van beton dat met zuiver portlandcement vervaardigd is. (Chen, 2006)

Het gebruik van hoogovenslak in cement zorgt echter wel voor een gereduceerde sterkte op jonge leeftijd. Dit kan op zich tegengegaan worden door de fijnheid van het slakpoeder te verhogen, doch het effect hiervan is minder groot dan bij het verfijnen van portlandklinker.

Tegenover de lagere sterkte op jonge leeftijd, staat dan wel het feit dat de uiteindelijke sterkte hoger kan liggen dankzij de toevoeging van slak. Het effect van de aanwezigheid van bepaalde slakgehalten op de druksterkte wordt geïllustreerd in Figuur I.5.



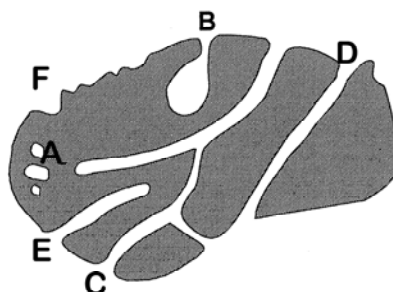
Figuur I.5. De invloed van hoogovenslak op de ontwikkeling van de druksterkte van cementpasta (Chen, 2006)

De sterkteontwikkeling en het verhardingsproces van verse cementgebonden materialen kunnen aan de hand van verschillende technieken opgevolgd worden. Enerzijds is er het eerder traditionele onderzoek dat bijvoorbeeld met het 'Vicat-apparaat' of met de 'Proctor-naald' kan uitgevoerd worden, respectievelijk op cementpasta en mortel. Daarnaast wordt tegenwoordig eveneens gebruik gemaakt van niet-destructieve ultrasoonmetingen, die zowel op beton als mortel kunnen uitgevoerd worden. Hierbij worden zowel de snelheid waarmee de ultrasone signalen worden overgebracht in het medium, als de energie-overdracht aangewend als parameters voor het hydratatieproces. In (Robeyst et al., 2008) wordt het verband tussen de beide types resultaten onderzocht en besproken; dit valt evenwel buiten het bestek van deze scriptie.

4. PORIËNSTRUCTUUR

4.1. DEFINIËRING VAN VERSCHILLENDE PORIËN

De 'International Union of Pure and Applied Chemistry', of kortweg IUPAC, deelt poriën naargelang de poriegrootte in drie categorieën in: microporiën met $d \leq 2$ nm, mesoporiën met $2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$ en macroporiën met $d \geq 50 \text{ nm}$. Daarnaast worden poriën ook volgens de vorm van de doorsnede ondergebracht in verschillende soorten, zoals te zien op Figuur I.6. Daarbij is A een gesloten porie; B een open, inktflesvormige porie; C een open, cilindrische porie; D een open, trechtervormige porie; E een blinde porie en F ruwheid, onregelmatigheden aan het oppervlak die niet dieper zijn dan breed.



Figuur I.6. Soorten poriën met verschillende vorm (volgens IUPAC)

Onderzoekers stelden daarnaast reeds vele verschillende classificaties van de poriën in verharde cementpasta's en/of beton op (voorbeelden weergegeven in Tabel I.5 - I.7), maar over een indeling in drie grote groepen poriën bestaat evenwel een consensus. In dalende volgorde op vlak van diameter worden luchtholten, capillaire poriën en gelporiën gedefinieerd. Dergelijke classificaties zijn enigszins arbitrair, daar een reël poriënsysteem door een continue distributie gekenmerkt wordt.

Tabel I.5. Poriënclassificatie volgens Mindess (1981)(Audenaert, 2006)

Type porie		Diameter
luchtholten		$d > 10 \mu\text{m}$
capillaire poriën	grote capillaire poriën	$50 \text{ nm} \leq d < 0,5 \mu\text{m}$
	medium capillaire poriën	$10 \text{ nm} \leq d < 50 \text{ nm}$
gelporiën	kleine capillaire poriën	$2,5 \text{ nm} \leq d < 10 \text{ nm}$
	microporiën	$0,5 \text{ nm} \leq d < 2,5 \text{ nm}$
	interlayer' microporiën	$d < 0,5 \text{ nm}$

Tabel I.6. Poriën classificatie volgens Powers (1964) (Brandt, 1995)

Type porie	Diameter
luchtholten	$d > 10 \mu\text{m}$
capillaire poriën	$0,01 \mu\text{m} \leq d < 10 \mu\text{m}$, meestal $0,02 \mu\text{m}$ à $0,03 \mu\text{m}$
gelporiën	$0,5 \text{ nm} \leq d < 10 \text{ nm}$

Tabel I.7. Poriën classificatie volgens (Espinosa, 2006)

Type porie		Diameter
capillaire poriën	macrocapillaire poriën	$50 \text{ nm} \leq d < 1 \mu\text{m}$
	micro-/mesocapillaire poriën	$25 \text{ nm} \leq d < 50 \text{ nm}$
gelporiën	meso gelporiën	$1 \text{ nm} \leq d < 25 \text{ nm}$
	micro gelporiën	$d < 1 \text{ nm}$

4.2. VORMING VAN DE PORIËNSTRUCTUUR

De vorming van de poriënstructuur in verhardende cementpasta hangt hoofdzakelijk af van het hydratatieproces. Parameters die bepalend zijn voor de structuur, zoals het totale volume poriën, de poriëndistributie, de inwendige oppervlakte, de tortuositeit en de verbindingen tussen de poriën, wijzigen naargelang de hydratatie vordert en zo wordt het aanvankelijk continue netwerk van poriën meer en meer gesloten. (Audenaert, 2006)

Capillaire poriën vormen aanvankelijk een netwerk waarin tussen de verschillende poriën, overal verspreid in de cementpasta, een grote connectiviteit bestaat. Naarmate de hydratatie vordert worden een groot aantal van deze verbindingen opgevuld door gel en andere reactieproducten, zodat de capillaire poriën onderling slechts in verbinding staan door middel van gelporiën. (Neville, 1995)

Terwijl gelporiën intrinsiek deel uitmaken van de gelstructuur, ontstaan capillaire poriën louter doordat het volume van de hydratatieproducten kleiner is dan het volume van de oorspronkelijke samenstelling. Om een goede hydratatie van cement te garanderen, is een water-cementfactor van minimaal 0,35 à 0,4 vereist (Brandt, 1995). Dit is voldoende voor de chemische reacties, en daarnaast voorziet een dergelijk watergehalte het mengsel van een volume dat groot genoeg is om de gevormde reactieproducten te herbergen. Indien het watergehalte veel hoger ligt dan nodig voor de hydratatie, is het aandeel water dat niet geconsumeerd wordt verantwoordelijk voor een bijkomend poriënvolume (Audenaert, 2006). Luchtholten ontstaan onvermijdelijk bij het mengen en nabehandelen (Brandt, 1995).

4.3. WATER IN EEN HYDRATERENDE CEMENTPASTA

Een verhardend, cementgebonden materiaal bevat water dat in verschillende types valt onder te verdelen. Het vrij en fysisch geadsorbeerd water kan verdampen, terwijl het chemisch gebonden water onverdampbaar is. Het vrije water is de hoeveelheid water die verdampt bij verwarming tot 105°C en is beschikbaar voor verdere hydratatie van het cement. Daarnaast bevatten de poriën naargelang de heersende relatieve vochtigheid ook water dat fysisch aan de poriewanden gebonden is. Chemisch gebonden water wordt gezien als een intrinsiek onderdeel van de reactieproducten, na een volledige hydratatie bedraagt de massa van het chemisch gebonden water ca. 22 tot 25% van de massa van het niet-gehydrateerde portlandcement. (Audenaert, 2006)

Door een proefstuk op te warmen tot 1000°C verdampt bijgevolg eerst het vrij water (20°C - 105°C) en vervolgens komt ook het gebonden water vrij. Bij een dergelijke verwarming worden daarnaast ook bepaalde reactieproducten ontbonden.

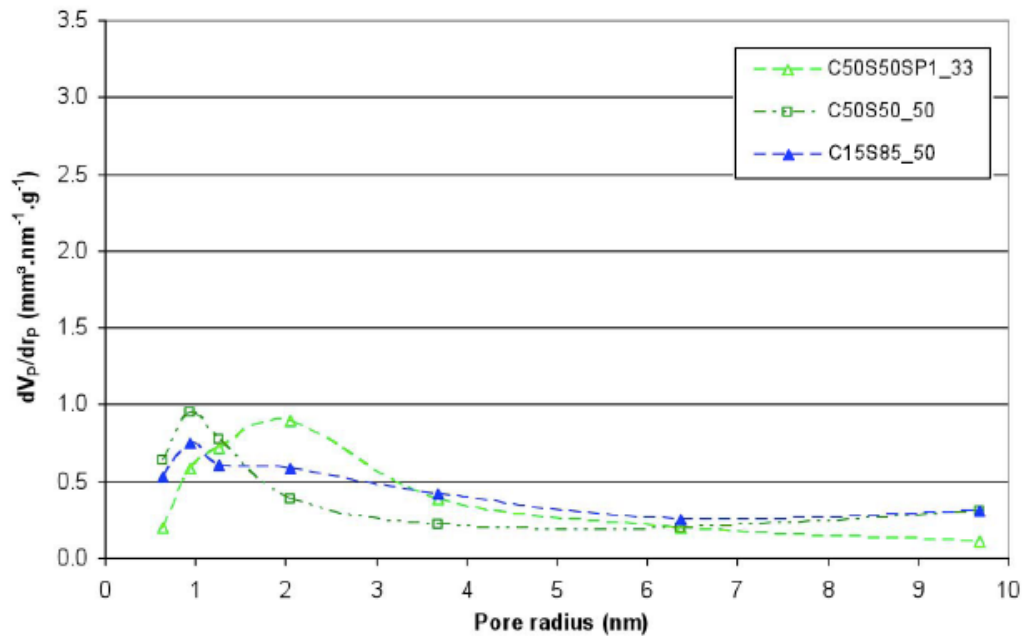
4.4. EIGENSCHAPPEN VAN DE PORIËNSTRUCTUUR

De porositeit, poriëngrootteverdeling en specifieke oppervlakte van een materiaal kan enerzijds direct, met behulp van een (elektronen)microscop of X-stralen, en anderzijds indirect door middel van kwikporosimetrie of gasadsorptie worden bepaald. De directe methodes kunnen gebruikt worden om zowel gesloten als open poriën te karakteriseren, terwijl de genoemde indirecte methodes enkel toegang hebben tot de open poriën (Kalliopi, 2005). Daarenboven is elke methode slechts geschikt voor bepaalde poriegroottes: gasadsorptieproeven leveren vooral informatie over mesoporiën ($2\text{nm} \leq d \leq 50\text{nm}$), kwikporosimetrie wordt aangewend om de poriestructuur met diameter tussen 2,5nm en 100µm te onderzoeken, terwijl microscopie tot slot kan worden gebruikt voor de grotere poriën (De Belie et al., 2010), zoals capillaire poriën en luchtholten. De resultaten vertonen vaak grote verschillen naargelang de methode; over de vergelijkbaarheid en relaties tussen deze resultaten bestaat ondanks veelvuldig onderzoek naar de microstructuur van cementgebonden materialen nog een grote onenigheid.

Het duurzaamheidsgedrag van beton is zeer afhankelijk van de mate waarin het inwendig transport van vloeistoffen en gassen mogelijk is, met name van de permeabiliteit. Dergelijke fluïda afkomstig uit de omgeving verplaatsen zich doorheen het materiaal via de weg die het minst weerstand biedt; in eerste instantie betekent dit langsheen de grootste poriën; via capillaire opzuiging doorheen poriën die het minst water bevatten en poriën die met elkaar in verbinding staan door middel van kanaaltjes. Aangezien de grootste poriën in beton, de luchtholten, slechts in zeer beperkte mate onderling in verbinding staan (Audenaert, 2006) en de gelporiën te klein zijn om via capillaire effecten vloeistof door te laten (Brandt, 1995), is het de capillaire porositeit die de grootste rol speelt op vlak van resistentie tegen invloeden van buitenaf. Hierdoor is het van belang niet alleen te weten hoeveel het totale volume poriën bedraagt, maar ook het relatieve aandeel van de verschillende poriegroottes te kennen. Volgens (Brandt, 1995) zijn de gelporiën goed voor 40 à 55% van het totale poriënvolume en maken ze zo'n 28% uit van portlandcementpasta. Daarnaast bedraagt het volume aan capillaire poriën 0 tot 40% van het totale volume, afhankelijk van de toegepaste water-cementfactor en de hydratatiegraad. Het volumeaandeel luchtholten mag daarnaast volgens (Brandt, 1995) slechts $\leq 1\%$ bedragen om te kunnen spreken van een goede uitvoering. Doch, volgens (Boel, 2007) is omwille van de vorst-dooiweerstand een luchtgehalte van ca. 4% aangewezen bij een mild klimaat.

Een algemeen model dat de structuur van een verharde portlandcementpasta beschrijft, werd in 1948 ontwikkeld door Powers en Brownyard. Op basis van de samenstelling en nabehandelingscondities kan hiermee het aandeel ongehydrateerd cement, de hoeveelheid hydratatieproducten en de capillaire porositeit voorspeld worden.

Figuur I.7 (De Belie et al., 2010) toont de poriëngrootteverdeling op vlak van meso- en microporiën van drie verschillende cementpasta's, waaronder twee cementpasta's waarbij een deel van het portlandcement vervangen is door hoogovenslak, met een leeftijd van 18 maanden. C50S50_50 bevat naast 50% portlandcement (CEM I 52,5 N) 50% slak, en heeft een water/bindmiddelverhouding van 0,5. C15S85_50 is een gelijkaardige pasta met 85% slakvervanging. Deze curves zijn verkregen op basis van de BJH-berekeningsmethode (zie sectie 5.6.3) toegepast op de waterdampadsorptiecurve.



Figuur I.7. Micro- en mesoporiëngroottedistributie van drie verschillende cementpasta's (De Belie et al., 2010)

4.4.2. SPECIFIEKE OPPERVLAKTE

De permeabiliteit van beton is niet alleen afhankelijk van het watergehalte dat kan opgenomen worden in het volume poriën, maar ook van de specifieke oppervlakte van het materiaal (Powers, 1979). De specifieke oppervlakte van een poreus materiaal wordt gedefinieerd als oppervlakte per gram product, doorgaans in $[m^2/g]$. Deze oppervlakte betreft zowel de externe oppervlakte, waartoe ook de wanden van caviteiten (breedte > diepte) behoren, als de interne oppervlakte (de totale oppervlakte van alle poriewanden) (Rouquerol, 1999).

De experimenteel verkregen waarde voor de specifieke oppervlakte van een bepaald materiaal is zeer sterk afhankelijk van de techniek die aangewend wordt om deze te bepalen. In (Juenger & Jennings, 2001) wordt gesteld dat geen twee verschillende technieken bestaan die voor eenzelfde cementpasta dezelfde specifieke oppervlakte opleveren. Daarnaast kan één bepaalde methode ook zeer uiteenlopende resultaten opleveren. Zo worden in (Juenger & Jennings, 2001) specifieke oppervlaktes variërend van 5 à 250 m^2/g aangehaald, verkregen op basis van stikstofadsorptie uitgevoerd op hetzelfde type verharde cementpasta. Daarenboven wordt het resultaat ook beïnvloed door de manier waarop het proefstuk op het experiment wordt voorbereid, zoals besproken wordt in sectie 5.

Tabel I.8 geeft de specifieke oppervlaktes in $[m^2/g]$ van drie cementpasta's, waarvoor de BET-berekeningsmethode is toegepast op isotherme desorptiecurves verkregen door statische ($SBET_{H_2O,stat}$) en dynamische ($SBET_{H_2O,dyn}$) waterdampsorptie- en stikstofsorptieproeven ($SBET_{N_2}$). C_50 is een zuivere portlandcementpasta (CEM I 52,5 N) met een leeftijd van 4 maanden. C50S50_50 bevat naast 50% portlandcement 50% slak en C15S85_50 is een gelijkaardige pasta met 85% slakvervanging; beide 18 maanden oud. Elk van de drie cementpasta's werd gemaakt met een water-/bindmiddelfactor van 0,5.

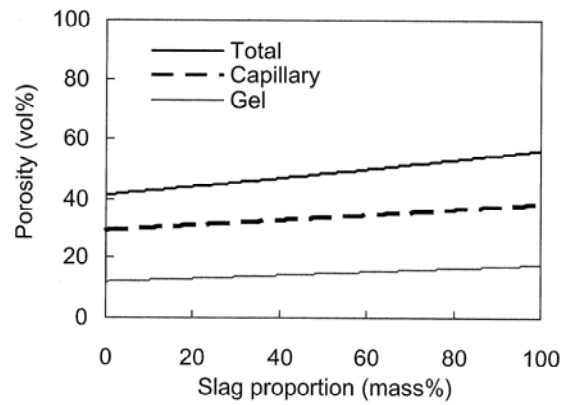
Tabel I.8. Specifieke oppervlakte in $[m^2/g]$ van drie verschillende cementpasta's (De Belie et al., 2010)

Proefstuk	$SBET_{H_2O,stat}$	$SBET_{H_2O,dyn}$	$SBET_{N_2}$
C_50	123	101	24
C50S50_50	131	118	41
C15S85_50	135	121	67

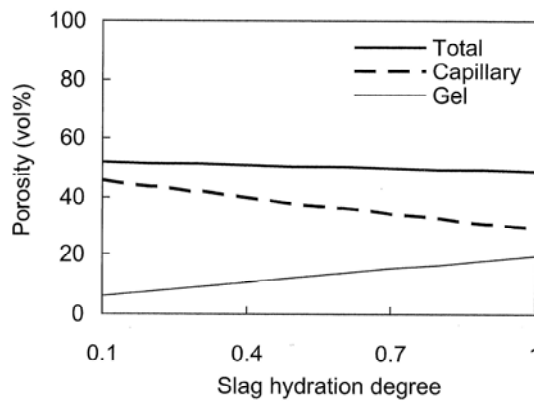
4.5. INVLOED VAN HOOGOVENSLAK OP DE PORIËNSTRUCTUUR

De aanwezigheid van hoogovenslak in cementpasta zorgt zowel op vlak van totale porositeit als poriëngroottedistributie voor een verschil ten opzichte van cementpasta die zuiver portlandcement bevat. (Chen, 2006; Hewlett, 1998; Uchikawa et al., 1996)

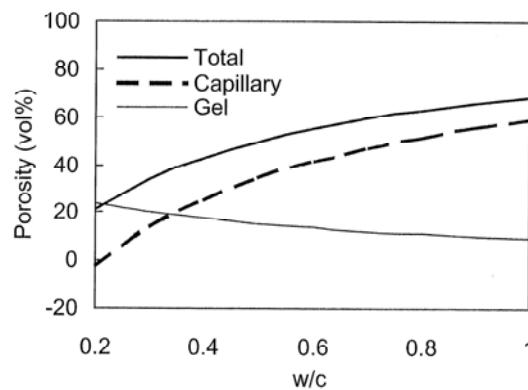
Ten opzichte van een cementpasta met zuiver portlandcement stijgen volgens (Chen, 2006) bij een constante slakhydratatiegraad van 0,7 zowel het totale volume poriën, het volume capillaire poriën, alsook in mindere mate het volume gelporiën naargelang het slakgehalte. Met een stijgende hydratatiegraad echter, neemt de gelporositeit toe terwijl het volume capillaire poriën daalt. Indien het initiële watergehalte verhoogd wordt, stijgt laastnoemd volume daarentegen eveneens. Zowel de reactiviteit van de aanwezige hoogovenslak als de water/cement-factor zijn dus van belang voor de porositeit van de cementpasta. Deze bevindingen worden - als resultaat van een slak- en cementreactiemodel - weergegeven in Figuur I.8 - I.10 (Chen, 2006).



Figuur I.8. Effect van het slakgehalte op de porositeit van een hydraterende cementpasta (slakhydratatiegraad = 0,7, w/b = 0,5)



Figuur I.9. Effect van het slakhydratatiegraad op de porositeit van een hydraterende cementpasta (w/b = 0,5, 60% slak)



Figuur I.10. Effect van de water/cement-factor op de porositeit van een hydraterende cementpasta (slakhydratatiegraad = 0,7, 60% slak)

5.SORPTIE-EXPERIMENTEN

5.1. METHODES

Zoals hierboven reeds vermeld, zijn er verschillende methodes om de eigenschappen van de poriënstructuur van beton te onderzoeken, onder andere aan de hand van het sorptiegedrag van verharde cementpasta bij verschillende relatieve dampdrukken. Het gebruik van verharde cementpasta's in plaats van beton is hier gerechtvaardigd aangezien de aanwezigheid van granulaten geen rol speelt in de sorptieprocessen. De poriën waarin dit proces plaatsvindt, zijn veel kleiner dan de heterogeniteiten aan het contactvlak tussen matrix en granulaten (Baroghel-Bouny, 2007).

Bij deze sorptieproeven wordt het proefstuk onderworpen aan een bepaalde dampdruk; de massa of het volume van de door het poreuze proefstuk opgenomen hoeveelheid adsorbaat wordt gemeten en weergegeven in functie van de heersende relatieve dampdruk.

De dampdruk regelen kan: isotherm in een vacuüm systeem; met een gemengde stroom van droge en verzadigde lucht; door de temperatuur te regelen of met behulp van een bepaalde verzadigde zoutoplossing bij een bepaalde temperatuur. Daarbij wordt een onderscheid gemaakt tussen de methodes waarbij één constante dampdruk aan het proefstuk opgelegd wordt, en de experimenten die gebruik maken van wijzigende dampdrukken. Dit zijn respectievelijk de statische en dynamische methode.

5.1.1. STATISCHE METHODE

Bij de statische methode wordt het proefstuk isotherm en onder atmosferische druk onderworpen aan één bepaalde vaste relatieve dampdruk, tot er een evenwichtssituatie wordt bereikt waarbij het adsorbaatgehalte constant blijft. De meting gebeurt gravimetrisch; via een weging wordt de hoeveelheid adsorbaat opgenomen in het sample bepaald. Het realiseren van de juiste dampdruk gebeurt doorgaans met behulp van een verzadigde zoutoplossing in een desiccator. Ieder type zout zorgt voor een bepaalde relatieve vochtigheid. Na het bereiken van een evenwicht kan met behulp van een ander type verzadigde zoutoplossing overgegaan worden naar een volgende relatieve dampdruk. In Tabel I.9 worden een aantal zouten met de relatieve vochtigheden die ze garanderen bij een temperatuur van 25°C weergegeven (Greenspan, 1977).

Tabel I.9. Zouten met bijhorende relatieve vochtigheid bij 25°C (Greenspan, 1977)

ZOUT	relatieve vochtigheid [%]
cesiumfluoride	3.39 ± 0.94
lithiumbromide	6.37 ± 0.52
zinkbromide	7.75 ± 0.39
kaliumhydroxide	8.23 ± 0.72
lithiumchloride	11.30 ± 0.27
calciumbromide	16.50 ± 0.20
lithiumiodide	17.56 ± 0.13
kaliumacetaat	22.51 ± 0.32
kaliumfluoride	30.85 ± 1.3
magnesiumchloride	32.78 ± 0.16
natriumiodide	38.17 ± 0.50
kaliumcarbonaat	43.16 ± 0.39
magnesiumnitraat	52.89 ± 0.22
natriumbromide	57.57 ± 0.40
koolstofchloride	64.92 ± 3.50
kaliumiodide	68.86 ± 0.24
strontiumchloride	70.85 ± 0.04
natriumnitraat	74.25 ± 0.32
natriumchloride	75.29 ± 0.12
ammoniumchloride	78.57 ± 0.40
kaliumbromide	80.89 ± 0.21
ammoniumsulfaat	80.99 ± 0.28
kaliumchloride	85.06 ± 0.38
strontiumnitraat	85.06 ± 0.38
kaliumnitraat	93.58 ± 0.55
kaliumsulfaat	97.30 ± 0.45
kaliumchromaat	97.88 ± 0.49

Deze procedure is eenvoudig en goedkoop, en daarenboven staan geen beperkingen op de begin- en eindwaarden van de vochtigheid, het aantal cycli dat het proefstuk ondergaat of de afmetingen van het proefstuk. Hiertegenover staat wel dat de metingen discontinu gebeuren - maar met een groot aantal meetwaarden kunnen echter wel isotherme sorptiecurves opgesteld worden - en het experiment doorgaans zeer lang duurt. De totale duur van de proef hangt af van hoe snel de evenwichtssituatie bereikt wordt; en dus zowel van de grootte van het proefstuk als van de graad van nauwkeurigheid waarmee de massa als constante wordt gedefinieerd.

Zo starten de experimenten in (Baroghel-Bouny, 2007) met een desorptieproces in een twaalfstal stappen tussen 100 en 0% relatieve vochtigheid, waarna analoog een adsorptieproces plaatsvindt dat verder door een willekeurig aantal sorptiecycli kan gevolgd worden. Een proefstuk van 8 g vermalen cementpasta heeft daarbij een aantal maanden nodig om een stabiele massa te bereiken, dit wil zeggen dat het gedurende meerdere weken geen schommelingen $\geq 0,001\text{g}$ ondergaat.

In (De Belie et al., 2010) wordt beroep gedaan op 10 verschillende verzadigde zoutoplossingen die proefstukken van 5 g vermalen cementpasta aan 10 verschillende dampdrukken onderwerpen. Zo wordt stapsgewijs een desorptie gaande van 97 tot 3% relatieve vochtigheid gerealiseerd. Een evenwicht wordt hier per definitie bereikt indien de massa van het proefstuk gedurende 24h enkel schommelingen $\leq 0,001\text{ g}$ vertoont.

5.1.2. DYNAMISCHE METHODE

Isotherme sorptiecurves zijn automatisch het verkregen resultaat indien het proefstuk onderworpen wordt aan een sorptie-experiment van dynamische aard, waarbij een stapsgewijs wijzigende relatieve dampdruk wordt opgelegd.

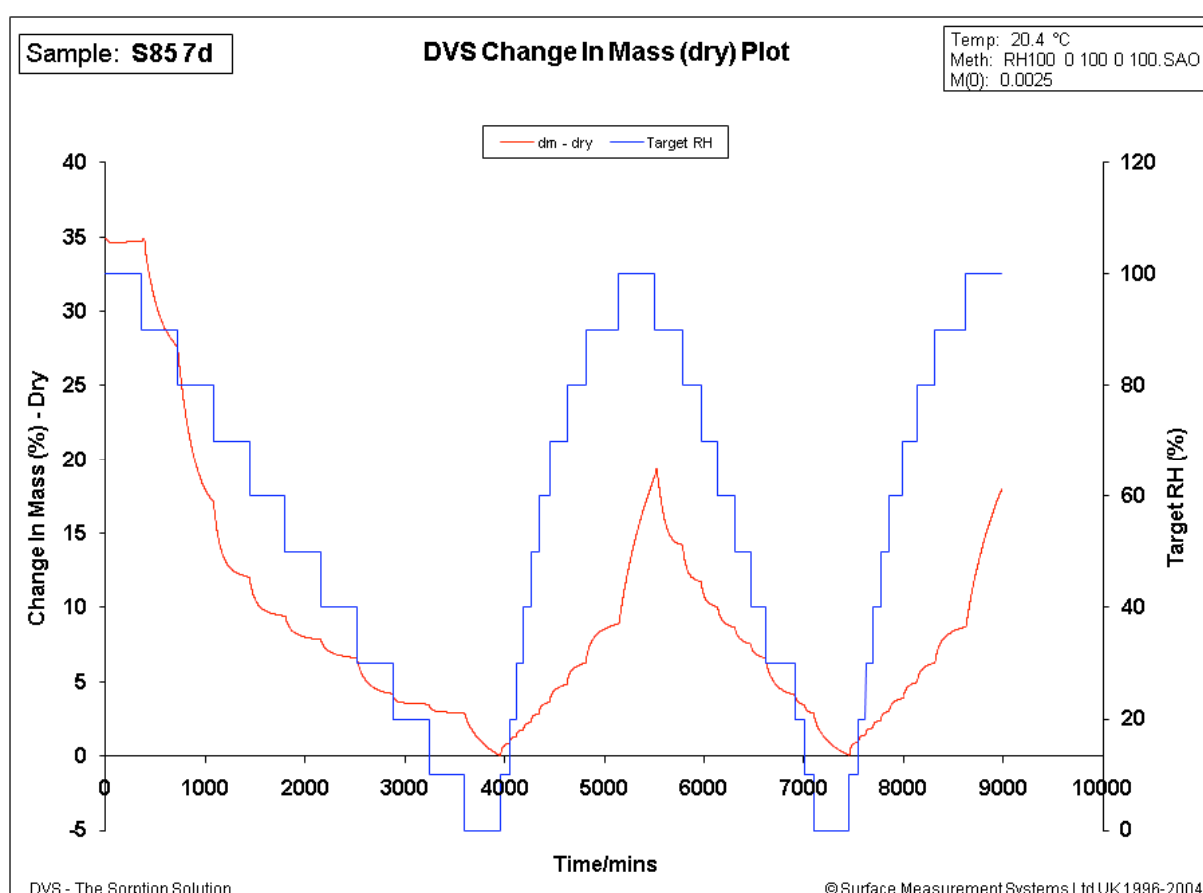
Om een dynamisch sorptie-experiment uit te voeren kan men gebruik maken van een dynamische sorptiebalans. Terwijl een mengstroom van droge en verzadigde lucht de juiste dampdruk realiseert, wordt het proefstuk continu gewogen door een microbalans. De dampdruk wordt automatisch opgevoerd of verlaagd wanneer het gehalte adsorbaat in het proefstuk gedurende een bepaalde periode een zekere stabiliteit vertoont.

Dergelijk massaevenwicht wordt volgens (Johansson, 2008) bereikt indien $dm/dt < 0,0002$ (massawijziging in percent per minuut). Daarbij bedraagt de massa van het proefstuk initieel (na een verblijf van één maand onder 70% relatieve vochtigheid) ca. 40 mg. Daarnaast wordt de duur van één stap (5 à 10% relatieve vochtigheid) ook in de tijd gelimiteerd; indien het proefstuk na 24h namelijk nog steeds niet in een

evenwichtstoestand verkeert, wordt ook overgegaan naar de volgende relatieve vochtigheid.

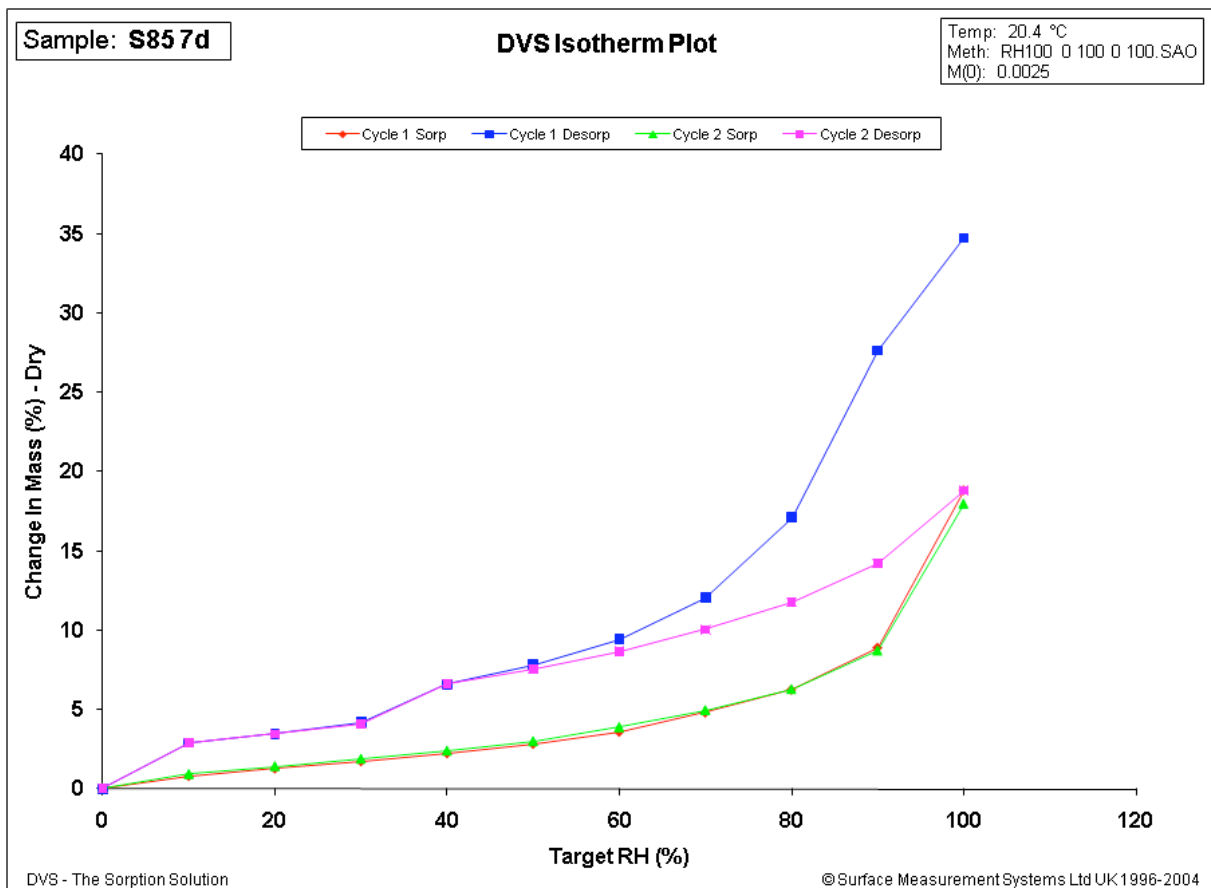
In (De Belie et al., 2010) worden 'droge' proefstukken van 0,1 g, voorafgaandelijk bewaard bij 3% RV, onderworpen aan een adsorptie waarbij de relatieve vochtigheid van 0% tot 90% wordt opgevoerd in stappen van 10%. De wijzigingen in dampdruk worden doorgevoerd wanneer de massawijzigingen minder dan 0,2% per minuut bedragen.

Een voorbeeld van de massawijzigingen, naast de gewenste relatieve vochtigheid uitgezet in functie van de tijd, als resultaat een dergelijk experiment wordt weergegeven in Figuur I.11.



Figuur I.11. Voorbeeld van een plot van een dynamische waterdamsorptietest

Gezien zowel de statische als dynamische methode isotherme sorptiecurves opleveren, kunnen beide procedures als gelijkwaardig beschouwd worden bij de verwerking ervan. Een voorbeeld van dergelijke isotherme curve wordt gegeven in Figuur I.12. De duur van het experiment kan evenwel een invloed hebben op de verkregen resultaten; hoe langer de test duurt, hoe meer kans er bestaat dat bepaalde fenomenen besproken in sectie 5.5 de poriënstructuur daadwerkelijk beïnvloeden.



Figuur I.12. Voorbeeld van een isotherme sorptiecurve, verkregen aan de hand van een dynamische waterdampsorptietest

5.2. SORPTIEMECHANISMEN

Adsorptieprocessen worden veroorzaakt door een aantal verschillende interacties die plaatsgrijpen tussen een vaste stof en de moleculen van een fluïdum, het adsorbaat.

In eerste instantie dient het adsorbaat de inwendige structuur van het materiaal binnen te dringen. Bij de besproken experimenten gaat het om een gas dat de poriën betreedt door middel van diffusie. Indien diffusie bemoeilijkt wordt, bijvoorbeeld door de geometrie van het poriënnetwerk, kan de migratie van gasmoleculen toch plaatsgrijpen dankzij geactiveerde diffusie, een fenomeen dat thermisch geïnitieerd dient te worden. (Odler, 2003)

Eens het gas zich binnenin de porie bevindt, kan het adsorberen aan de poriewanden door middel van een aantal interacties tussen de wand en de gasmoleculen. Deze interacties dienen te worden ingedeeld in twee types. (Rouquerol, 1999)

Het eerste type betreft interacties van fysische aard, die fysisorptie veroorzaken. Een dergelijke vorm van adsorptie kan in macro- en mesoporiën optreden door adhesie, door Van der Waals in 1873 beschreven als fysische krachten die verband houden met het gedrag van ideale gassen. Naast deze vorm van fysisorptie (veroorzaakt door adhesie) kan er ook fysisorptie plaatsvinden door middel van capillaire condensatie (en verdamping). Deze fenomenen treden op door de effecten van oppervlaktespanning, voornamelijk in de kleinere poriën. (Espinosa, 2006) Het is Kelvin die in 1848 stelt dat door het ontstaan van holle menisci in de poriën steeds meer gasmoleculen fysisch gebonden worden aan de poriewanden. Daarbij speelt in eerste instantie de porie zelf een rol: voor elke poriegrootte bestaat een andere relatieve dampdruk waarbij capillaire condensatie optreedt, alsook waarbij het adsorbaat capillair zal verdampen. Boven een gekromd oppervlak treedt condensatie immers steeds bij een lagere relatieve dampdruk op dan boven een vlak oppervlak. Indien de dampdruk wordt opgevoerd, treedt er dus eerst condensatie op in de kleinste poriën; terwijl bij afnemende dampdruk het condensaat eerst verdampt in de grootste poriën. Zo wordt gas volgens de Kelvinvergelijking (zie sectie 5.5.1) bij de laagste relatieve dampdrukken ($p/p_0 \leq 0,3$) slechts geadsorbeerd in poriën met een radius $\leq 1,5$ nm. (Lowell, 1979)

Over het gehele oppervlak van de vaste stof kan het adsorbaat door middel van fysische adsorptie een condensaatlaag vormen, die naargelang de heersende gasdruk een bepaald aantal moleculelagen bevat. Wanneer men deze dampdruk verlaagt, verdampt de geadsorbeerde laag en gedragen de moleculen zich na deze desorptie onveranderd, gelijk aan die van het oorspronkelijke adsorbaat. (Rouquerol, 1999)

Ten tweede kunnen de moleculen van het fluïdum zich ook aan de vaste stof hechten door er een chemische binding mee aan te gaan. Deze chemisorptie wordt voor het eerst beschreven door Langmuir (1916) en is slechts mogelijk indien de vaste stof over de geschikte reactiviteit beschikt en de oppervlakte ervan voldoende reactieve plaatsen bevat. Hierdoor leveren dergelijke bindingen doorgaans geen volledige adsorbaatlaag op. Daarenboven kunnen de adsorbaatmoleculen niet gerecupereerd worden door de gasdruk te verlagen; de moleculen ondergaan immers chemische wijzigingen tijdens de adsorptie. (Rouquerol, 1999)

Bij een lage relatieve vochtigheid wordt het adsorbaat slechts op de meest reactieve plaatsen aan de oppervlakte van het proefstuk gebonden, en worden enkel de kleinste poriën gevuld. Bij een hoge relatieve vochtigheid worden ook de minder reactieve zones van het oppervlak bezet met adsorbaatmoleculen terwijl de grotere poriën eveneens vol

raken⁹. Welke mechanismen plaatsgrijpen en welke poriegroottes precies opgevuld worden bij een bepaalde dampdruk is afhankelijk van het materiaal van het proefstuk in combinatie met het type adsorbaat. (Rouquerol, 1999)

5.3. TYPE ADSORBAAT

Uit verscheidene experimenten waarin het sorptiegedrag van cementachtige materialen bestudeerd wordt, blijkt dat verschillende sorptiegassen consistent verschillende resultaten opleveren. (Juenger & Jennings, 2001; Mikhail et al., 1963) De waarden voor de eigenschappen van de poriënstructuur die we door middel van sorptietests kunnen bekomen, zijn dus afhankelijk van het als adsorbaat gebruikte gas. Voor cementachtige materialen worden doorgaans waterdamp en stikstofgas aangewend. Het gebruik van waterdamp levert nagenoeg altijd hogere waarden op voor de specifieke oppervlakte dan wanneer als adsorbaat voor stikstof gekozen wordt. (Mikhail et al., 1963)

De onderlinge verschillen en mogelijke oorzaken worden in wat volgt besproken.

5.3.1. H₂O VERSUS N₂

Het gebruik van waterdamp als adsorbaat geeft in eerste instantie aanleiding tot een te grote specifieke oppervlakte daar een fractie van de watermoleculen niet geadsorbeerd wordt door de inwendige poriënstructuur, maar binnendringt tussen de verschillende lagen C-S-H. Dit zijn oppervlaktes die bij N₂-adsorptie niet worden in rekening gebracht aangezien deze zones ontoegankelijk zijn voor stikstofmoleculen; stikstofdeeltjes hebben slechts toegang tot holtes die tussen 1 en 40nm groot zijn. (Juenger & Jennings, 2001)

Daarenboven beschikt een aantal poriën, in se groot genoeg om stikstofmoleculen te bevatten, slechts over een beperkte opening waarlangs N₂-moleculen in tegenstelling tot de kleinere H₂O-moleculen niet binnenraken. (Espinosa, 2006; Mikhail et al., 1963; Odler, 2003)

Naast het feit dat de grootte van de stikstofmoleculen de penetratie door dergelijke smalle openingen verhindert, wordt voor de watermoleculen een grotere permeabiliteit gecreëerd door de temperatuur waarbij de experimenten doorgaan. Het binnendringen

⁹ In (Lowell, 1979) wordt dit echter genuanceerd; er wordt gesteld dat bij een lage dampdruk de gebonden moleculen niet enkel de meest reactieve oppervlakteplaatsen bezetten, maar ook ook de minder reactieve worden bezet, waar de gemiddelde verblijfstijd van de moleculen dan wel beduidend korter is.

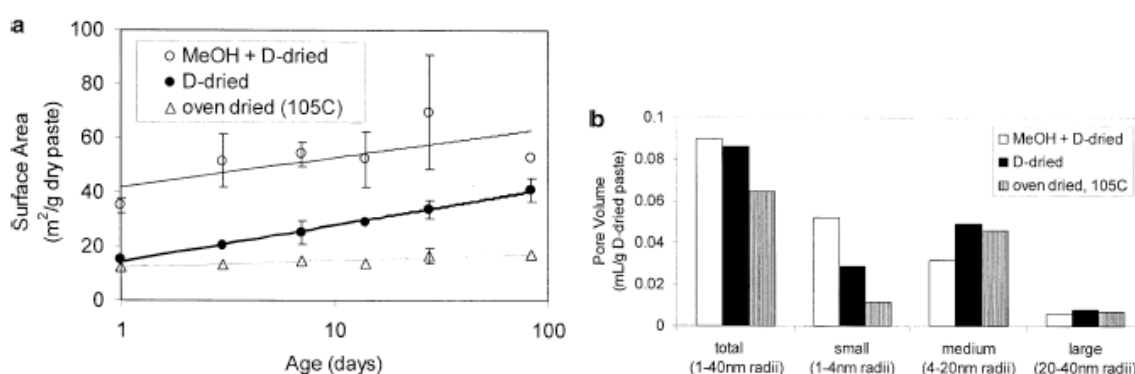
van poriën met een vernauwde opening kan immers gebeuren door middel van geactiveerde diffusie, waarvan de snelheid sterk afhankelijk is van de temperatuur, die gezien de ongelijke verdampingseigenschappen van de adsorptiegassen bij experimenten met waterdamp significant hoger ligt. Deze gaan doorgaans door bij ca. 20°C, terwijl stikstof als adsorbaat wordt aangewend bij -196°C. (Odler, 2003)

In de literatuur (Mikhail et al., 1963) wordt ook verwezen naar het feit dat cementachtige materialen hydrofiel zijn. Tussen de cementmatrix en het adsorbaat heerst een grotere aantrekkingskracht indien het gaat om waterdamp, wat opnieuw gepaard gaat met een hoger opgenomen hoeveelheid adsorbaat en bijgevolg grotere waarden voor de specifieke oppervlakte.

Ten slotte zijn de experimenten uitgevoerd met stikstof ook gevoeliger voor de invloed van bepaalde parameters (Juenger & Jennings, 2001; Odler, 2003); dit wordt besproken in wat volgt.

5.3.1.1. DE DROGINGSPROCEDURE

De manier waarop proefstukken op gasadsorptieproeven worden voorbereid, meer bepaald worden gedroogd, heeft de grootste invloed op de proefresultaten (Juenger & Jennings, 2001). De spreiding teweeggebracht door de droogmethode wordt geïllustreerd in Figuur I.13.



Figuur I.13. Het effect van de droogmethode op de specifieke oppervlakte (a) en poriëngroottedistributie (b) bekomen door stikstofadsorptieproeven (Juenger & Jennings, 2001)

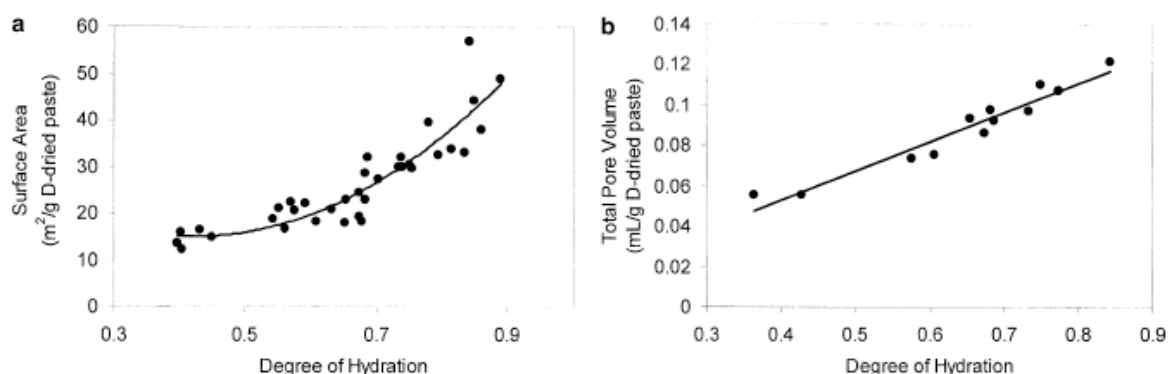
Eenzijds wordt gesteld (Korpa, 2006; Odler, 2003) dat het water dat vrij of geadsorbeerd aanwezig is in een proefstuk, voorafgaandelijk aan het experiment dient verwijderd te worden om tijdens het experiment een goede gasadsorptie te kunnen bewerkstelligen. Daarbij duiken echter een aantal moeilijkheden op.

Ten eerste kan het vervangen van poriënwater door een solvent zoals bijvoorbeeld methanol een verdubbeling veroorzaken in de waargenomen specifieke oppervlakte, terwijl het totale volume poriën niet significant wordt beïnvloed (Litvan, 1976). Het volume aan kleine poriën, met als radius 1-4nm, ligt daarentegen wel aanzienlijk hoger dan wanneer het poriënwater niet vervangen wordt door een solvent. Dit wijst er op dat de watervervanging de poriënstructuur in stand houdt tijdens het drogen; de kleinste poriën storten niet in gezien het water niet 'agressief' aan de poriën wordt onttrokken. Daarnaast wordt bij droging vaak niet enkel dit verdampbare water verwijderd, maar ook water dat fysisch of chemisch is opgenomen in de structuur van de hydratatieproducten waardoor de inwendige structuur ruwer wordt. (Juenger & Jennings, 2001) Tot slot verschilt de hoeveelheid water die tijdens de voorbereiding verwijderd wordt sterk naargelang de gebruikte methode.

Om deze redenen wordt in (Ahs, 2008; Rouquerol, 1999) toch geopteerd om de proefstukken voor waterdampsorptie-experimenten niet te drogen en de experimenten aan te vangen met een desorptie in plaats van een adsorptieproces. In (Juenger & Jennings, 2001) wordt daarentegen gepleit voor afspraken omtrent een standaard voorbereidingsproces, opdat de waarden die verschillende onderzoekers publiceren zouden kunnen vergeleken worden.

5.3.1.2. DE HYDRATATIEGRAAD

Daar het gehalte C-S-H-gel stijgt met de leeftijd en hydratatiegraad van een verhardende cementpasta, neemt het volume aan gelporiën toe. Hierdoor stijgen ook de specifieke oppervlakte en het poriënvolume, gemeten met adsorptieproeven. Dit is geïllustreerd in Figuur I.14. (Juenger & Jennings, 2001)



Figuur I.14. Het effect van de hydratatiegraad op de specifieke oppervlakte (a) en poriëngroottedistributie (b) bekomen door stikstofadsorptieproeven (Juenger & Jennings, 2001)

In (Odler, 2003) wordt gesteld dat de specifieke oppervlakte bekomen met waterdamp lineair toeneemt naarmate de hydratatiegraad stijgt, terwijl de stijging die opgemerkt wordt bij waarden verkregen op basis van stikstof als adsorbaat geen proportionaliteit met de hydratatiegraad vertoont. In de beginfase van de hydratatiereactie is het netwerk van gevormde reactieproducten relatief open en dus toegankelijk voor stikstofmoleculen. De opgenomen hoeveelheid stikstofgas neemt hierbij proportioneel toe met de hoeveelheid gevormde reactieproducten. Naarmate de reactie echter vordert, raakt de C-S-H-structuur meer verweven en worden de poriën kleiner, en zo ook gedeeltelijk ondoordringbaar voor de stikstofmoleculen. De proportionele verhouding houdt hierbij op, gezien een fractie van de inwendige oppervlakte niet langer bedekt kan worden met stikstof. In een derde fase groeit deze onbeklede fractie sneller aan dan de vorming van hydratatieproducten plaatsvindt, waardoor de inwendige oppervlakte schijnbaar daalt. Deze tegenstrijdigheid treedt niet op bij het gebruik van water.

5.3.1.3. HET INITIËLE WATERGEHALTE

De water-cementfactor beïnvloedt de specifieke oppervlakte in eerste instantie in de zin dat het initiële watergehalte een grote rol speelt in het hydratatieproces; of een verhardende cementpaste op een bepaalde leeftijd al dan niet een bepaalde hydratatiegraad bereikt hangt er namelijk grotendeels van af. (Juenger & Jennings, 2001) Daarnaast bepaalt het initiële watergehalte ook de ruimte voorhanden voor de gevormde reactieproducten. Bij een lage water-cementfactor is het volume waarin C-S-H-gel aangemaakt kan worden kleiner, waardoor ook het totale volume poriën toegankelijk voor adsorbaatmoleculen daalt. (Juenger & Jennings, 2001; Mikhail et al., 1963)

5.3.1.4. DE TEMPERATUUR

Doordat de temperatuur effect heeft op de hydratatiegraad, oefent ook deze parameter een onrechtstreekse invloed uit op de resultaten van sorptieproeven. (Juenger & Jennings, 2001)

Daarnaast worden bij een hogere adsorptietemperatuur consistent grotere hoeveelheden stikstof opgenomen door de geactiveerde diffusie, zoals reeds hierboven vermeld. Heel wat poriën zijn voor stikstofmoleculen namelijk louter op basis van deze geactiveerde diffusie toegankelijk, terwijl dit voor waterdamp in veel minder gevallen zo is. (Odler, 2003)

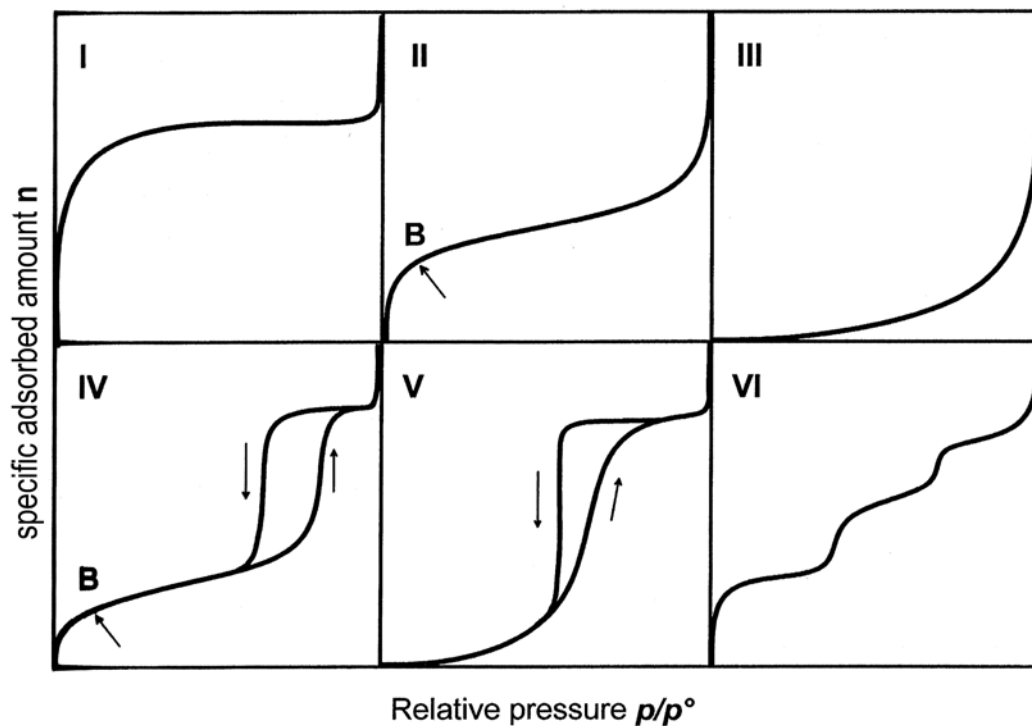
In de literatuur wordt op basis van bovenvermelde beschouwingen aangeraden sorptie-experimenten uit te voeren met waterdamp. Bovendien steunt dit op de redenering dat de- en adsorpties van waterdamp het dichtst aanleunen bij de omstandigheden waaraan beton in situ wordt blootgesteld. Desalniettemin worden heel wat experimenten uitgevoerd met stikstof, daar de afhankelijkheid van de besproken parameters ook heel wat bijkomende informatie kan verschaffen.

5.4. ISOTHERME SORPTIECURVES

Zoals reeds aangehaald wordt het resultaat van een sorptie-experiment typisch weergegeven in een isotherme sorptiecurve, waar de hoeveelheid geadsorbeerd gas tegenover de volledige massa van het proefstuk in functie van de gasdruk en de temperatuur wordt uitgezet. Met N als hoeveelheid geadsorbeerd gas, m als de massa van het proefstuk, p/p_0 de verhouding tussen de heersende dampdruk p waarbij een massa-evenwicht wordt bereikt en de verzadigingsdampdruk van het adsorbaat p_0 bij een bepaalde temperatuur T , luidt het typevoorschrift voor dergelijke functies (Rouquerol, 1999):

$$\frac{N}{m} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_T \quad (16)$$

Gezien het sorptiegedrag van vaste stoffen afhankelijk is van zowel de eigenschappen van het absorbaat en die van de substantie zelf, en gezien de combinatie van deze twee eveneens een rol speelt in het sorptieproces, nemen experimentele sorptiecurves zeer verscheiden vormen aan. Deze verschillende grafieken vallen doorgaans echter wel te classificeren aan de hand van een aantal typecurves, zoals weergegeven in Figuur I.15 (Rouquerol, 1999). Hierbij gaat het wel om sorptieprocessen die louter te wijten zijn aan fysische interacties waarbij er geen chemische bindingen plaatsvinden.

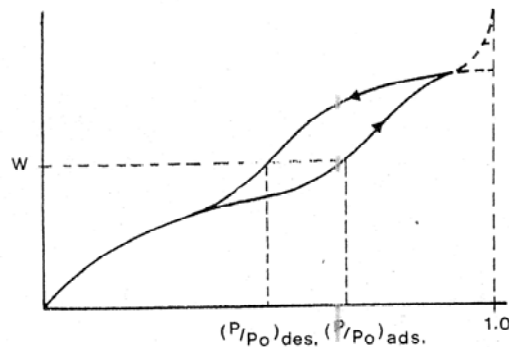


Figuur I.15. De 6 hoofdtypes in fysische sorptiecurves, volgens de IUPAC classificatie (1985)
(Rouquerol, 1999)

Uit de categorie waarbij een verkregen curve kan worden ondergebracht, kan elementaire informatie over het sorptieproces en/of het proefstuk worden afgeleid: De plateau in de curve van type I wijst op het feit dat de meeste poriën van dezelfde grootte zijn, en bijgevolg allemaal bij eenzelfde dampdruk worden opgevuld. De lineariteit in de curve van type II duidt aan dat de geadsorbeerde laag bij stijgende dampdruk steeds dikker wordt. Curves die onder type III vallen zijn zeldzaam, en wijzen op een zwakke interactie tussen de stof en het adsorbaat. De sorptiecurves die verkregen worden door het beproeven van beton en cementpasta vallen onder type IV. De lus te zien in deze isothermen toont een verschil tussen het ad- en desorberen en kent een andere vorm naargelang de specifieke combinatie van vaste stof en adsorbaat. Deze hysteresis wordt gebruikelijk geassocieerd met de effecten van capillaire condensatie en verdamping in de mesoporiën van het materiaal en wordt verder besproken in sectie 5.5. Evenals type III zijn de curves volgens type V zeldzaam, ook hier wijst het convexe verloop van de adsorptie op een zwakke interactie tussen het proefstuk en het adsorbaat; en net zoals bij IV valt hysteresis op te merken. Het trapsgewijze verloop dat tot slot type VI kenmerkt, toont aan dat het oppervlak van het proefstuk zeer homogeen is en de adsorptie laag per laag verloopt. Ook de materialen die experimenteel dergelijke curves opleveren zijn eerder zeldzaam. (Rouquerol, 1999)

5.5. HYSTERESIS

Bij vele materialen, waaronder ook de cementgebonden materialen, verloopt de adsorptiecurve niet gelijk aan de desorptiecurve. De aanwezigheid van een hysteresislus, zoals te zien op Figuur I.16 (Lowell, 1979), duidt aan dat er bij een bepaalde dampdruk niet één bepaalde hoeveelheid gas geadsorbeerd is in het proefstuk; deze hoeveelheid ligt immers lager in het geval van adsorptie dan bij desorptie.

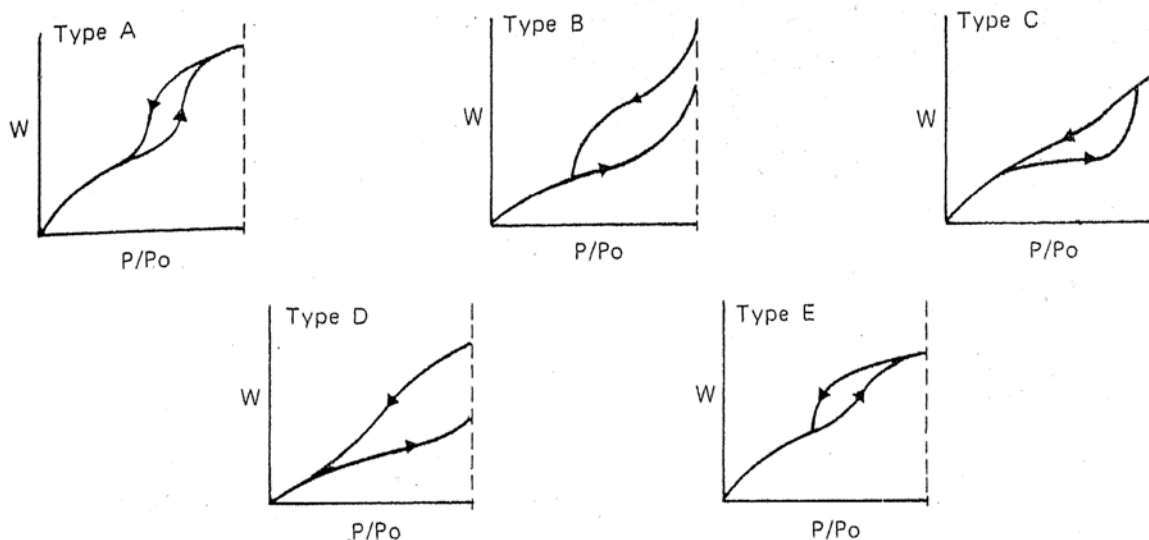


Figuur I.16. Hysteresislus tussen ad- en desorptiecurve

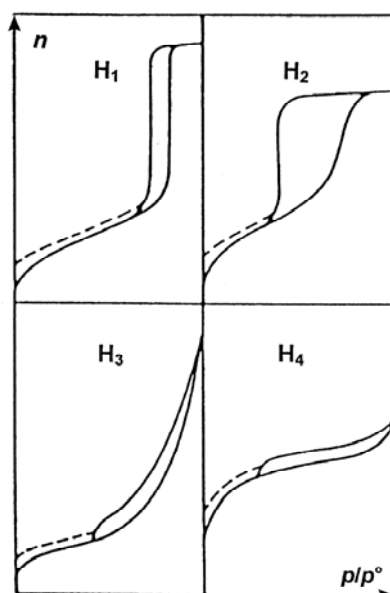
Tot op een bepaalde relatieve dampdruk verlopen deze curves wel volledig analoog, deze ondergrens waarbij het verschil ontstaat is louter afhankelijk van het adsorbaat en de heersende temperatuur, en niet van het beproefde materiaal. Voor sorptieproeven uitgevoerd met stikstof bij 77K (196,15°C) sluit de hysteresislus zich bij een relatieve dampdruk van 0,42 (Rouquerol, 1999). Een dergelijk verschil tussen de ad- en desorptiecurve wordt nagenoeg nooit¹⁰ opgemerkt bij relatieve dampdrukken $\leq 0,3$ (Lowell, 1979).

De vorm van de hysteresislus die voorkomt bij de hogere dampdrukken is afhankelijk van de poriëntypes en -volumes. Figuur I.17 (Lowell, 1979) en Figuur I.18 (Rouquerol, 1999) geven onderverdelingen in verschillende types weer. De vorm van dergelijke hysteresislussen zijn doorgaans reproduceerbaar en stabiel (Lowell, 1979), zij het in bepaalde gevallen slechts na een aantal ad- en desorptiecycli. De isothermen die verkregen worden door sorptieproeven uit te voeren op cementpasta's kunnen onder type E en/of H2 geclassificeerd worden.

¹⁰ De isotherme ad- en desorptiecurves verkregen op basis van waterdampadsorptieproeven uitgevoerd in het kader van deze scriptie verlopen echter wel verschillend tot een relatieve vochtigheid van ca. 0%.



Figuur I.17. Types hysteresis volgens De Boer (Lowell, 1979)



Figuur I.18. Types hysteresis volgens IUPAC (Rouquerol, 1999)

Sommige kenmerken van deze lussen wijzen op welbepaalde eigenschappen van de poriënstructuur van het beproefde materiaal.

Zo duidt een lus van het type H1 op een materiaal met uniforme poriën. Materialen die curves opleveren analoog aan type H2 hebben een meer complex netwerk met poriën van allerlei groottes en vormen. Van zowel type H3 als H4 valt voornamelijk op te merken dat de hysteresislus zich niet sluit bij het bereiken van de verzadigingsdampdruk. Dit wijst voor beide types op de aanwezigheid van gleufvormige poriën, die in het geval van het type H4 als microporiën worden gedefinieerd. (Rouquerol, 1999)

In wat volgt worden de mogelijke oorzaken van het fenomeen hysteresis besproken.

5.5.1. CAPILLAIRE CONDENSATIE EN VERDAMPING

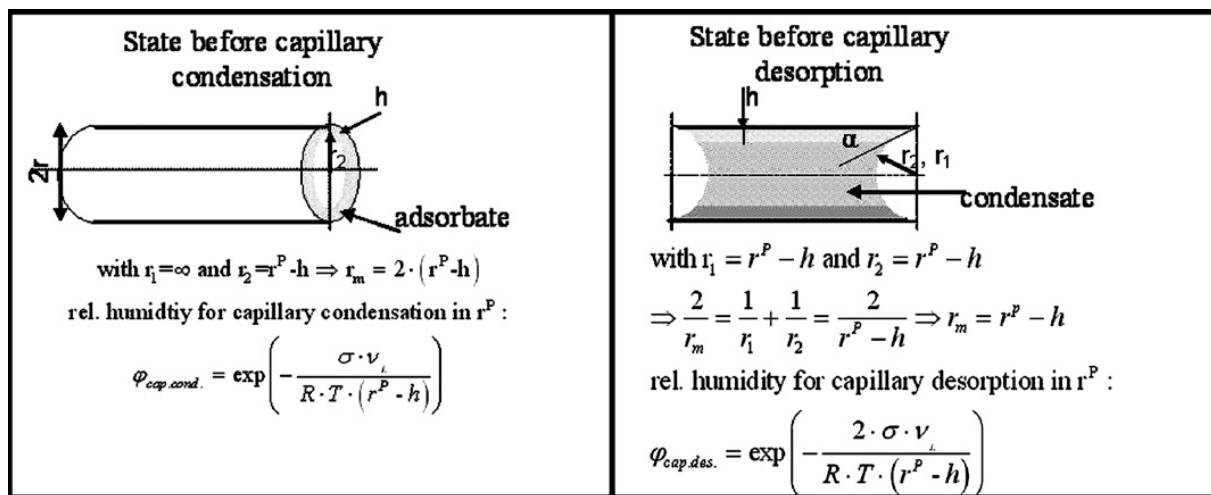
Als de waterfilm, geadsorbeerd op de poriewand, beschreven wordt aan de hand van de Kelvinvergelijking (17), wordt duidelijk dat er hysteresis optreedt tussen de fasen waarin water capillair condenseert en verdampt. In deze vergelijking wordt p , de evenwichtsdampdruk boven een gekromd oppervlak zoals bijvoorbeeld de wand van een porie, gerelateerd aan p_0 , de evenwichtsdampdruk van hetzelfde fluïdum boven een vlak oppervlak.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V}{r_k RT} \cos \theta \quad (17)$$

Daarbij staat γ voor de oppervlaktespanning in [N/m], V voor het molair volume van het adsorbaat in [m³/mol], θ is de contacthoek tussen het adsorbaat en het oppervlak, r_k de kelvinstraal van de porie in [m], R de gasconstante 8,314 in [J/K.mol] en T de heersende temperatuur in [K].

In eerste instantie lijkt het verschil tussen de ad- en desorptiecurve te wijten aan het verschil in kromming van het contactvlak tussen het oppervlak en de damp vooraleer de condensatie en verdamping beginnen. Voor nagenoeg cilindrische poriën met een radius groter dan 1 nm kan vereenvoudigd¹¹ worden gesteld dat het oppervlak cilindrisch is bij het optreden van capillaire condensatie, terwijl er reeds halfronde watermenisci aan de uiteinden van de porie aanwezig zijn bij het starten van de capillaire verdamping. Dit wordt geïllustreerd in Figuur I.19 (Espinosa, 2006). De relatieve dampdruk die heerst bij het optreden van deze fenomenen, is bijgevolg niet gelijk. (Espinosa, 2006; Rouquerol, 1999)

¹¹ Indien het experiment voorafgegaan wordt door een drogingsprocedure om het experiment te kunnen aanvangen met een adsorptieproces, is echter steeds - afhankelijk van de gekozen droogmethode - een bepaalde, kleine hoeveelheid water aanwezig in bepaalde poriën. In dit geval gaat het niet op te stellen dat bij (de eerste) adsorptie geen watermenisci aanwezig zijn die de relatieve dampdruk waarbij de capillaire condensatie optreedt beïnvloeden. Dit is evenwel het geval indien een ongedroogd, waterverzadigd proefstuk aan een desorptie wordt onderworpen vooraleer een eerste adsorptie plaatsgrijpt.



Figuur I.19. toestand voor capillaire condensatie en capillaire verdamping in een cilindrische porie (Espinosa, 2006)

Toch kan niet worden gesteld dat louter de effecten van capillaire condensatie en verdamping in poriën verantwoordelijk zijn voor de verschillen in de sorptiecurven. Poriën maken namelijk deel uit van een geheel, een complex netwerk van allerlei verschillende holtes die op een bepaalde manier met elkaar verbonden zijn.

Gedurende het desorptieproces kunnen de moleculen van het condensaat de porie slechts verlaten indien de relatieve dampdruk laag genoeg is om verdamping toe te laten, én indien de porie in verbinding staat met een zone waar deze damp zich kan begeven. De porie moet met andere woorden ofwel nabij de oppervlakte, ofwel naast een porie waar alle condensaat reeds verdampt is, gelegen zijn.

De kenmerken van het netwerk als geheel bepalen dus mede het sorptiegedrag van het adsorbaat binnenin het materiaal, en spelen bijgevolg ook een rol in het hysteresisfenomeen. (Rouquerol, 1999)

5.5.2. CHEMISCHE WATERCONSUMPTIE

Indien er tijdens de sorptietesten voldoende capillair water aanwezig is, gaat het hydratatieproces van het cement verder en wordt dit water geconsumeerd door de hydratatiereacties. Wanneer waterdamp als adsorbaat wordt aangewend, stijgt de hydratatiegraad van het proefstuk tijdens het experiment dus bij hoge relatieve vochtigheden. Deze waterconsumptie, de stijging van de hydratatiegraad en de wijzigingen op vlak van droge massa die daaruitvolgen, hebben een invloed op de waarden van het watergehalte gemeten tijdens het experiment; ze zorgen meer bepaald

voor verschillen tussen de eerste en volgende cycli van het sorptie-experiment¹². (Espinosa, 2006)

Het geadsorbeerde watergehalte wordt doorgaans weergegeven als fractie van de initiële massa van het proefstuk. Na een droogproces wordt deze massa als 'droge massa' gedefinieerd, d.w.z. de massa van het proefstuk wanneer de poriën geen water bevatten. Wanneer de hydratatie echter vordert dankzij het water aanwezig als adsorbaat voor het experiment, wijzigt de massa van het proefstuk en kan de massaverhoging ten opzichte van de 'droge massa' niet louter als opgenomen hoeveelheid adsorbaat bestempeld worden¹³.

Bij experimenten die starten met een adsorptie, wordt in (Espinosa, 2006) beschreven dat de leeftijd van de proefstukken hierbij een verwaarloosbare invloed heeft op de eerste adsorptieresultaten indien het proefstuk niet gevriesdroogd¹⁴ werd.

In (Baroghel-Bouny, 2007) daarentegen, wordt aangehaald dat het materiaal zich in een stabiele fase moet bevinden om dergelijke effecten te vermijden en bijgevolg het best gewerkt wordt met proefstukken die reeds de leeftijd van 6 maanden bereikt hebben.

5.5.3. WIJZIGINGEN IN DE PORIËNSTRUCTUUR

De poriënstructuur kan ten eerste wijzigingen ondergaan voor de aanvang van het sorptie-experiment; door de manier waarop de proefstukken voorbereid worden.

Uit experimenten beschreven in (Espinosa, 2006) blijkt dat bij een relatieve vochtigheid lager dan 60% het hygroscopische watergehalte beduidend lager ligt na vriesdrogen dan na standaard drogen¹⁵. Dit wijst op het feit dat de poriënstructuur wijzigt tijdens het droogproces. Dergelijke wijzigingen kunnen ook optreden tijdens een eerste desorptie. Indien men naast een eerste sorptiecyclus ook de curves van de tweede en volgende

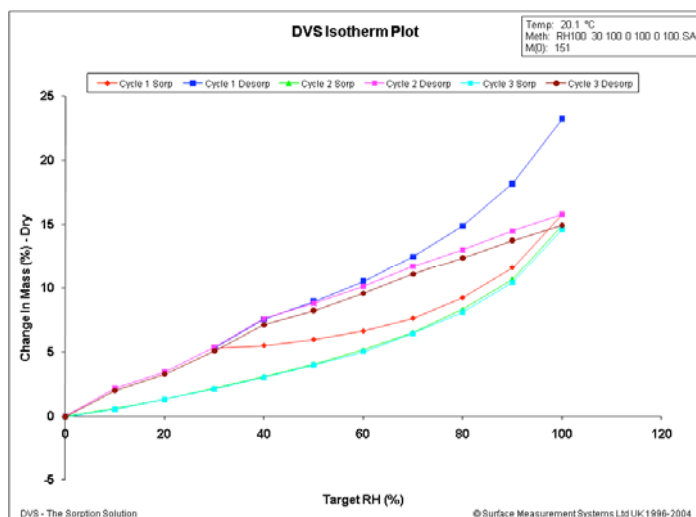
¹² De stijging van de hydratatiegraad kan bij het verwerken van de isotherme sorptiecurves in rekening gebracht worden door het gemeten watergehalte te verscalen over de fractie gehydrateerde cement aanwezig in de cementpasta. Deze verscaling wordt uiteengezet in (Espinosa, 2006) en is enkel van toepassing op het gehalte hygroscopisch water, via ad- of absorptie opgenomen door de cementgel. Aangezien het volume capillaire poriën niet proportioneel gerelateerd is aan de hydratatiegraad, laat deze verscaling het water dat aanwezig is in de capillaire poriën buiten beschouwing.

¹³ In (Espinosa, 2006) wordt ook voor dit fenomeen een methode gegeven om de resultaten te corrigeren.

¹⁴ In concreto betekent dit onder een waterdampdruk van 1 Pa, bij 23°C equivalent aan een relatieve vochtigheid van 0%.

¹⁵ Dit betekent onder een waterdampdruk van 23 Pa.

sorptiecycli uitzet, wordt aangetoond dat de veranderingen in de poriënstructuur irreversibel zijn. Het watergehalte dat bij een tweede desorptie verwijderd wordt is beduidend lager dan bij de eerste, terwijl het watergehalte na herverzadiging aan het begin van elke desorptie even groot blijft. (Espinosa, 2006) Dit wordt geïllustreerd in Figuur I.20.



Figuur I.20. Verschil tussen de eerste desorptie en de volgende sorptiecycli

Vloeibaar water onttrekken aan de gelporiën zorgt namelijk voor een sterke compressie van de C-S-H-gel, waardoor de microgelporositeit afneemt. Ook raken een aantal grotere poriën ingesloten, en neemt het aandeel open grotere gelporiën eveneens af. Door het comprimeren van de gel neemt de capillaire porositeit echter toe, wat een algemene verruwing van de poriënstructuur teweeg brengt.

Vereenvoudigd worden deze effecten beschreven aan de hand van het ontstaan van 'inktflesporiën', geïllustreerd in Figuur I.21. Sommige open poriën (de fles zelf) zijn na een eerste desorptie slechts toegankelijk via een zeer fijne andere porie (de nek van de inktfles). Bij een tweede desorptie kan het water hier niet meer uit verwijderd worden. Inktflesporiën kunnen eveneens ontstaan tijdens een voorafgaande droging; de mate waarin dit fenomeen optreedt is afhankelijk van de duur en de intensiteit van de droogprocedure. (Espinosa, 2006)(Juenger & Jennings, 2001)



Figuur I.21. Inktflesporie

Verder dient te worden opgemerkt dat het bestaan van inktflesporiën in het proefstuk medebepalend is voor de eigenlijke hysteresislus, het verschil tussen de ad- en desorptiecurve. Door het verschil in afmetingen tussen de toegang van de porie en de eigenlijke porieholte, worden dergelijke poriën immers niet gevuld bij dezelfde dampdruk als de dampdruk waarbij ze van het adsorbaat worden ontdaan.

Zoals reeds aangehaald hoeft het proefstuk niet noodzakelijk gedroogd te zijn bij de aanvang van een waterdampsorptie-experiment (Ahs, 2008; Rouquerol, 1999), waardoor bovenstaande formuleringen omtrent het verschil in drogingsprocedure buiten beschouwing kunnen blijven. Doch de wijzigingen in de poriënstructuur tijdens het eerste desorptieproces mogen niet verwaarloosd worden.

Tot slot veroudert de C-S-H-structuur chemisch tijdens de experimenten, door een voortlopend polymerisatieproces van de reactieproducten. De cementgel wordt gecompriëerd en hierdoor wijzigt de poriënstructuur eveneens irreversibel; de specifieke oppervlakte van de verharde cementpasta daalt, terwijl de gemiddelde poriegrootte stijgt. (Espinosa, 2006)

5.6. BEREKENINGSMETHODES

5.6.1. LANGMUIR

De theorie die Langmuir in 1916-1918 heeft opgebouwd omtrent gasadsorptie, is voor de verwerking van isotherme sorptiecurves van historisch belang. Het betreft een kinetische afleiding (uiteengezet in (Rouquerol, 1999)) die uitdrukking geeft aan het evenwicht dat ontstaat tussen de ad- en desorptie van gasmoleculen aan een oppervlak. Het oppervlak wordt beschreven door een verzameling van N^s equivalente en onafhankelijke plaatsen, waar zich telkens één molecule aan kan binden. Het aantal van deze plaatsen dat effectief bezet wordt door een molecule, is N^a met N^a/N^s als de bezette fractie θ . De snelheid waarmee het gas adsorbeert, is afhankelijk van de heersende druk p en de onbezette fractie $(1-\theta)$. De desorptiesnelheid wordt bepaald door θ en de positieve activatie-energie E . Een sorptie-evenwicht wordt bereikt bij waarden voor θ en p waarbij de adsorptiesnelheid gelijk is aan de desorptiesnelheid. De netto-adsorptiesnelheid is dan bijgevolg gelijk aan 0, zoals uitgedrukt in (18). α en β zijn constanten eigen aan het gegeven gas en materiaal.

$$\frac{dN^a}{dt} = \alpha \cdot p \cdot (1 - \theta) - \beta \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) = 0 \quad (18)$$

In een ideaal geval is de waarschijnlijkheid dat een bepaalde molecule zal desorberen van het oppervlak onafhankelijk van de plaats van de molecule op het oppervlak; dit maakt van de activatie-energie E een constante eigen aan het systeem. Hierdoor is vergelijking (18) geldig voor alle moleculen gebonden aan het oppervlak; deze wordt na vereenvoudiging de 'vergelijking van Langmuir', uitgedrukt in (19).

$$\theta = \frac{bp}{(1 + bp)} \quad (19)$$

Met als adsorptiecoëfficiënt $b = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \exp(-\frac{E}{RT})$.

Langmuir stelt dat de energie die nodig is voor adsorptie van een eerste laag moleculen, beduidend groter is dan de energie die volgende lagen vergen, waardoor een laag die uit meerdere lagen moleculen is opgebouwd slechts kan gevormd worden bij een veel hogere gasdruk.

Grafisch wordt (19) weergegeven door een hyperbool, maar doorgaans wordt ze onder lineaire vorm weergegeven volgens (20).

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{n_m \cdot b} + \frac{p}{n_m} \quad (20)$$

Hier wordt de specifieke hoeveelheid geadsorbeerd gas bij de evenwichtsdruk p door n weergegeven, en stelt n_m de capaciteit van een laag voor die één molecule dik is. Daarbij geldt zoals voordien $\theta = n/n_m$.

5.6.2. BRUNAUER - EMMETT - TELLER (BET)

Dankzij een aantal bijkomende vereenvoudigingen en aannames, werd het model van Langmuir in 1938 aangepast door Brunauer, Emmett en Teller (BET). Analoog aan de theorie waarmee Langmuir de adsorptie van een monomoleculaire laag beschrijft, wordt in (Brunauer et al., 1938) een model opgesteld betreffende de vorming van een oneindig aantal geadsorbeerde lagen. In wat volgt wordt de afleiding voor deze uitbreiding gegeven. Aan de hand van deze 'BET-vergelijking' kan de specifieke oppervlakte in [m^2/g] kan berekend worden, zoals beschreven in (Lowell, 1979) en (Rouquerol, 1999).

Volgens het BET-model kunnen de moleculen die deel uitmaken van de eerste adsorbaatlaag als adsorptieplaats dienen voor moleculen uit een volgende laag. Hierdoor worden bij een heersende gasdruk p fracties $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i, \dots$ van het volledige

oppervlak respectievelijk bezet door 0, 1, 2, ..., i, ... moleculelagen. Indien bij een evenwicht wordt gesteld dat de onbezette en bezette fracties θ_0 en θ_1 constant blijven, kan de condensatie op het onbezette oppervlak gelijk worden gesteld aan de verdamping vanaf de eerste laag, zie vergelijking (21).

$$\alpha_1 p \theta_0 = b_1 \theta_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (21)$$

In (21) staan α_1 en β_1 voor de ad- en desorptieconstanten van de eerste laag, en E_1 is de positieve activatie-energie nodig voor adsorptie in de eerste laag. Net zoals bij Langmuir zijn α_1 , β_1 en E_1 onafhankelijk van de plaats of hoeveelheid moleculen in de laag.

Analoog worden ook θ_0 , θ_1 , θ_2 , ..., θ_i , ... in vergelijking (22)-(24) als constant gedefinieerd bij de evenwichtsgasdruk p.

$$\alpha_2 p \theta_1 = b_2 \theta_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (22)$$

$$\alpha_3 p \theta_2 = b_3 \theta_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \quad (23)$$

...

$$\alpha_i p \theta_{i-1} = b_i \theta_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (24)$$

θ_{i-1} en θ_i staan daarbij voor de oppervlakfracies respectievelijk bedekt door i-1 en i molecuulagen; a_i en b_i voor de ad- en desorptieconstanten van laag i; E_i voor de adsorptie-energie van laag i.

De som van de verschillende oppervlakfracies is gelijk aan de gehele oppervlakte, zoals uitgedrukt in (25).

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_i + \dots = 1 \quad (25)$$

Het totale aantal moleculen n kan worden als in (26) worden uitgedrukt.

$$n = n_m \cdot (1\theta_1 + 2\theta_2 + \dots + i\theta_i + \dots) \quad (26)$$

In principe heeft elke adsorbaatlaag andere waarden voor a_i , b_i en E_i ; de afleiding van de BET-vergelijking steunt echter op volgende twee aannames:

. Vanaf de tweede laag heeft de adsorptie-energie dezelfde grootte als de energie nodig om het adsorbaatgas tot een vloeistof te doen condenseren voor $i \geq 2$: $E_i = E_c$.

. De adsorbaatlaag is oneindig dik indien de gasdruk de verzadigingsdruk p_0 bereikt.

Gezien alle lagen, met uitzondering van de eerste, dezelfde eigenschappen hebben, kan er een constante g gedefinieerd worden zoals in vergelijking (27).

$$g = \frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} \quad (27)$$

Zo kunnen $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i, \dots$ in functie van θ_0 uitgedrukt worden, zoals in (28) - (31).

$$\theta_1 = y\theta_0 \text{ met } y = \frac{a_1}{b_1} p \cdot \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \quad (28)$$

$$\theta_2 = x\theta_1 \text{ met } x = \frac{p}{g} \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right) \quad (29)$$

$$\theta_3 = x\theta_2 = x^2\theta_1 \quad (30)$$

...

$$\theta_i = x^{i-1}\theta_1 = yx^{i-1}\theta_0 \quad (31)$$

Een constante C wordt gedefinieerd als in (32).

$$C = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{b_1} g \cdot \exp\left(\frac{E_1 - E_c}{RT}\right) \quad (32)$$

Uit (32) volgen vergelijking (33)-(36).

$$\theta_i = Cx^i\theta_0 \quad (33)$$

$$\frac{n}{n_m} = \sum_{i=1}^{\infty} i\theta^i = C \sum_{i=1}^{\infty} ix^i\theta_0 \quad (34)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)} \quad (35)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (36)$$

Met $\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i$ geeft dit vergelijking (37).

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (37)$$

Bij de verzadigingsdampdruk p_0 is het totaal aan geadsorbeerde moleculen oneindig, en daaruit volgt dat $x=1$ en $x=p/p_0$.

Uiteindelijk levert dit de BET-vergelijking, zoals uitgedrukt in (38).

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (38)$$

Uit deze vergelijking (38) kan de capaciteit aan moleculen van een monomoleculaire laag n_m afgeleid worden, om aan de hand van de gemiddelde σ oppervlakte die één molecule inneemt de specifieke oppervlakte S_{BET} van het poreuze materiaal te begroten. Daarvoor dient eerst vergelijking (39) uitgezet te worden.

$$\frac{1}{W\left(\frac{p_0}{p} - 1\right)} = f\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (39)$$

W staat in (39) voor de massa van de geadsorbeerde gashoeveelheid; $W = n.m$, met m als moleculaire massa.

Deze curve vertoont een buigpunt ongeveer ter hoogte van $p/p_0 = 0,35$. Dit is tevens de dampdruk waarbij onder een stijgend verloop van p/p_0 een monomoleculaire adsorbaatlaag (met als massa W_m) de voltooiing nadert. Voor $p/p_0 \leq 0,35$ verloopt de grafiek lineair. De rechte wordt gekenmerkt door een richtingscoëfficiënt s (slope) en een snijpunt met de y -as i (intercept), gedefinieerd in vergelijking (40) en (41).

$$s = \frac{C-1}{W_m \cdot C} \quad (40)$$

$$i = \frac{1}{W_m \cdot C} \quad (41)$$

Door (40) en (41) uit te werken naar W_m en C , kan de totale oppervlakte van het proefstuk S berekend worden aan de hand van (42).

$$S = \frac{W_m \cdot N_A \cdot \sigma}{M} \quad (42)$$

N_A staat daarbij voor het getal van Avogadro, σ voor de oppervlakte van één molecule en M voor de molaire massa van het adsorbaat.

Tot slot bekomt men de specifieke oppervlakte S_{BET} door S te delen door de massa van het proefstuk.

Deze BET-methode is onderhevig aan een aantal punten van kritiek. In eerste instantie is het in principe niet correct te stellen dat de reactiviteit over de volledige oppervlakte gelijk is. Daarnaast worden de laterale interacties tussen de adsorbaatmoleculen genegeerd en de adsorptie-energie vanaf de adsorptie van een tweede laag moleculen onterecht gelijk gesteld aan de latente warmte nodig voor een fase-overgang naar de vloeibare toestand. Het belangrijkste punt is echter, dat de BET-methode steunt op de capaciteit aan moleculen van een volledige monomoleculaire laag, terwijl een dergelijke laag in realiteit nooit volledig gevormd wordt.

Doch voor de grote meerderheid van isothermen levert de theorie een aanvaardbaar adsorptiemodel op voor relatieve dampdrukken $\leq 0,35$ en de oppervlakte kan op zich ingezet worden als specifieke materiaaleigenschap, op basis waarvan verschillende materialen onderling ook kunnen vergeleken worden. (Lowell, 1979; Rouquerol, 1999)

5.6.3. BARRETT - JOYNER - HALENDA (BJH)

Deze methode, in 1951 ontwikkeld door Barrett, Joyner en Halenda, laat toe een poriëngroottedistributie af te leiden uit een desorptie-isotherm. Voor materialen die een hysteresislus van het type E vertonen, en de porositeit bijgevolg voornamelijk door inktflesporiën wordt gevormd, wordt de adsorptietak van de isotherm gebruikt om de berekeningen op toe te passen.

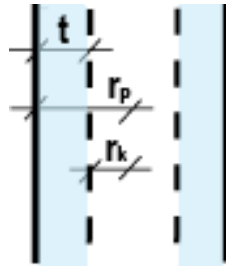
In eerste instantie wordt hiervoor de Kelvinstraal van de porie, r_k in [m], berekend aan de hand van de Kelvinvergelijking, uitgedrukt in (43).

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V}{r_k RT} \cos \theta \quad (43)$$

Zoals reeds aangegeven in sectie 5.5.1. staat γ voor de oppervlaktespanning in [N/m], V voor het molair volume van het adsorbaat in [m³/mol], θ is de contacthoek tussen het adsorbaat en het oppervlak, R de gasconstante 8,314 in [J/K.mol] en T de heersende temperatuur in [K].

r_k is de straal van de cilindrische holte waarin condensatie optreedt bij de gegeven druk p . Deze straal is niet gelijk aan de werkelijke poriestraal r_p , gedefinieerd in (44), aangezien er voorafgaand aan de condensatie reeds een adsorbaatlaag aan de poriewanden is geadsorbeerd. De dikte van deze laag bedraagt t . Vergelijking (44) wordt geïllustreerd in Figuur I.22.

$$r_p = r_k + t \quad (44)$$



Figuur I.22. Adsorptie en condensatie in een cilindrische porie

Indien aangenomen wordt dat de laagdikte t in [m] een constante is, ongeacht de heersende relatieve dampdruk, geldt vergelijking (45).

$$t = \left(\frac{V_a}{V_m} \right) \tau \quad (45)$$

V_a staat daarbij voor het geadsorbeerde gasvolume bij de gegeven relatieve dampdruk, V_m voor het volume dat overeenkomt met een monomoleculaire adsorbaatlaag en τ voor de dikte van deze monomoleculaire laag in [m]. Vergelijking (45) komt dus neer op het gelijkstellen van de dikte van de geadsorbeerde film t aan de dikte van een monomoleculaire laag τ vermenigvuldigd met het aantal geadsorbeerde moleculagen. Dit aantal lagen kan uiteraard eveneens begroot worden door de verhouding van het geadsorbeerde gewicht W_a tegenover het gewicht van een monomoleculaire laag W_m .

De waarde van τ in [m] kan begroot worden als de verhouding van de oppervlakte in [m²] van 1 mol vloeibaar adsorbaat over een oppervlak uitgespreid, en het molair volume [m³] van het adsorbaat, zoals weergegeven in vergelijking (46).

$$\tau = \frac{V}{S} \quad (46)$$

Verder wordt gesteld dat de desorptie¹⁶ van adsorbaat uit een porie verloopt volgens twee mechanismen. Enerzijds wordt, bij een verlaging van de dampdruk, een deel van de aanwezige adsorbaatmoleculen aan de holte onttrokken. Anderzijds neemt, bij een verdere verlaging, de dikte van de condensaatfilm af. Bij elke dampdruk verdampen de moleculen uit poriën van een bepaalde grootte en wordt de condensaatlaag in de poriën met grotere afmetingen, waar de moleculen reeds uit verdampten, dunner.

De verlaging van de hoeveelheid opgenomen adsorbaatgas bestaat dus bij elke stap uit twee delen, zoals uitgedrukt in (47)

$$\Delta V_{\text{liq}} = \pi \cdot \bar{r}_k^2 \cdot l + \Delta t \cdot \Sigma S \quad (47)$$

In (47) staat ΔV_{liq} in $[\text{m}^3]$ voor de verandering van de hoeveelheid opgenomen adsorbaat omgezet van gasvormig naar vloeibaar volume; $\bar{r}_k$ in $[\text{m}]$ voor de gemiddelde

Kelvinstraal uitgemiddeld over de Kelvinstraal horend bij de initiële dampdruk tot die bij de verlaagde dampdruk; l in $[\text{m}]$ voor de cilinderhoogte van alle desbetreffende poriën samen; Δt in $[\text{m}]$ voor de afname van de laagdikte en ΣS in $[\text{m}^2]$ voor het manteloppervlak van alle desbetreffende poriën samen.

Vervolgens wordt het eigenlijke porievolume V_p in $[\text{m}^3]$ gedefinieerd, zoals in (48).

$$V_p = \pi \cdot \bar{r}_p^2 \cdot l \quad (48)$$

Samen met (47) geeft dit (49).

$$V_p = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right)^2 \cdot [\Delta V_{\text{liq}} - \Delta t \cdot \Sigma S] \quad (49)$$

Daarbij wordt aangenomen dat bij de eerste verlaging van de dampdruk enkel moleculen verwijderd worden die niet aan het oppervlak gecondenseerd waren. Uiteindelijk kan op basis van deze assumptie aan de hand van V_p en r_p een poriëngroottedistributie opgesteld worden.

Gezien de beperkte geldigheid van de Kelvinvergelijking is dit BJH-model niet geldig bij dampdrukken lager dan 0,3.

¹⁶ Zelfs indien er gewerkt wordt met een adsorptiecurve om de BJH-poriëndistributie op te stellen, is het berekeningsmodel gebaseerd op de fysische gebeurtenissen bij desorptie.

Dit model werd opgesteld in (Barrett et al., 1951); de berekeningen worden praktisch toegelicht in (Lowell, 1979) en (Hens et al., 2010).

DEEL II MATERIALEN EN METHODES

1. INLEIDING

Het onderzoek uitgevoerd in het kader van dit eindwerk kan worden opgesplitst in drie verschillende onderdelen. Ten eerste is er het onderzoek naar het hydratatieproces, een tweede onderdeel is het onderzoek naar de hydratatieproducten en tot slot is er het onderzoek naar de poriënstructuur. Uiteraard bevinden zich overlappingen over de verschillende thema's heen, maar voor de duidelijkheid worden de uitgevoerde proeven in dit deel voor elk van deze onderzoeksgebieden afzonderlijk beschreven. In het volgende deel, deel III Resultaten en Discussie, zal voor de bespreking van de resultaten van het onderzoek dezelfde indeling worden aangehouden.

Vooraleer voor elk experiment, gegroepeerd per onderzoeksgebied, respectievelijk de vervaardigingswijze van de proefstukken en de aangewende proef- en verwerkingsmethode worden uiteengezet, wordt in wat volgt meer algemene informatie gegeven over de gebruikte materialen.

2. MATERIALEN

Voor het maken van elk proefstuk werd hetzelfde type portlandcement gebruikt, namelijk CEM I 52,5 N. Van hoogovenslak zijn daarentegen twee verschillende types gebruikt. Voor alle experimenten werd eenzelfde type hoogovenslak aangewend (BFS 1); aanvullend werden de isotherme, calorimetrische proeven (hieronder beschreven in sectie 3.1) eveneens met het tweede type hoogovenslak (BFS 2) uitgevoerd.

Deze drie materialen werden eerst aan een aantal genormeerde proeven (ISO/ DIS 29581-2 en NBN EN 196-2) onderworpen, met het oog op het verwerven van gedetailleerde informatie omtrent de chemische samenstelling en karakteristieken. De resultaten zijn samengevat weergegeven in Tabel II.1.

Tabel II.1. Chemische samenstelling van de gebruikte soorten cement en hoogovenslak

Component	OPC	BFS 1	BFS 2
SiO ₂	18,90	36,37	36,32
Al ₂ O ₃	5,74	9,83	10,72
Fe ₂ O ₃	4,31	0,26	0,21
CaO	63,37	41,24	41,83
MgO	0,89	7,41	8,97
Na ₂ O	0,47	0,28	0,27
K ₂ O	0,73	0,41	0,37
Gloeiverlies	1,51	1,30*	0,76*
Sulfaatgehalte (SO ₃)	3,34	1,62	0,03
Sulfidegehalte	-	0,79	0,91
Chloridegehalte (Cl ⁻)	-	0,020	0,050
Onoplosbare rest	0,41	0,43	0,25
CO ₂	0,50	0,90	0,22
SiO ₂ (oplosbaar)	18,26	36,08	-

- niet bepaald

* deze waarde is gecorrigeerd met inachtnaam van de oxidatie van SO₃

De gebruikte materialen werden ook onderworpen aan typische cementproeven. Zo werd van het cement de bindingstijd en de vormhoudendheid (Le Chatelier) bepaald volgens NBN-EN 196-3; en van zowel het cement als de hoogovenslak de maalfijnheid en de specifieke oppervlakte (Blaine) volgens NBN-EN 196-6.

De resultaten van deze proeven zijn weergegeven in Tabel II.2, Tabel II.3, Tabel II.4 en Tabel II.5.

Tabel II.2. Bindingstijd van het cement

Hoeveelheid water	29,5%
Begin van de binding	na 4h
Einde van de binding	na 4h28

Tabel II.3. Vormhoudendheid (Le Chatelier) van het cement

	Proefstuk 1	Proefstuk 2
Opening voor koken [mm]	63,3	55,0
Opening na koken [mm]	63,3	55,0
Verschil [mm]	0	0

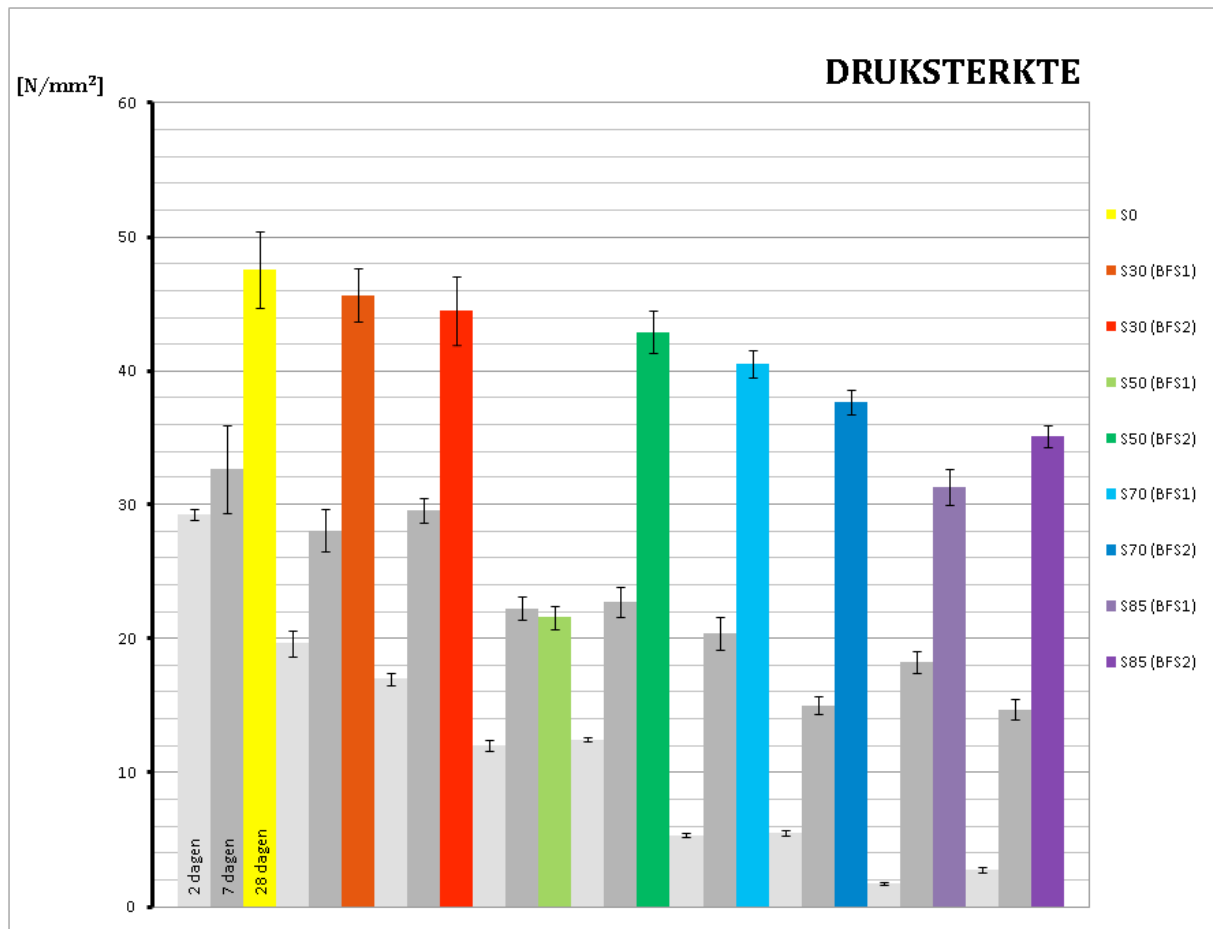
Tabel II.4. Maalfijnheid van het cement en de hoogovenslak

Zeefrest [%]	OPC	BFS1	BFS2
Proef 1	0,9	0,1	5,2
Proef 2	1,4	0,2	4,9
Gemiddelde	1,2	0,2	5,1

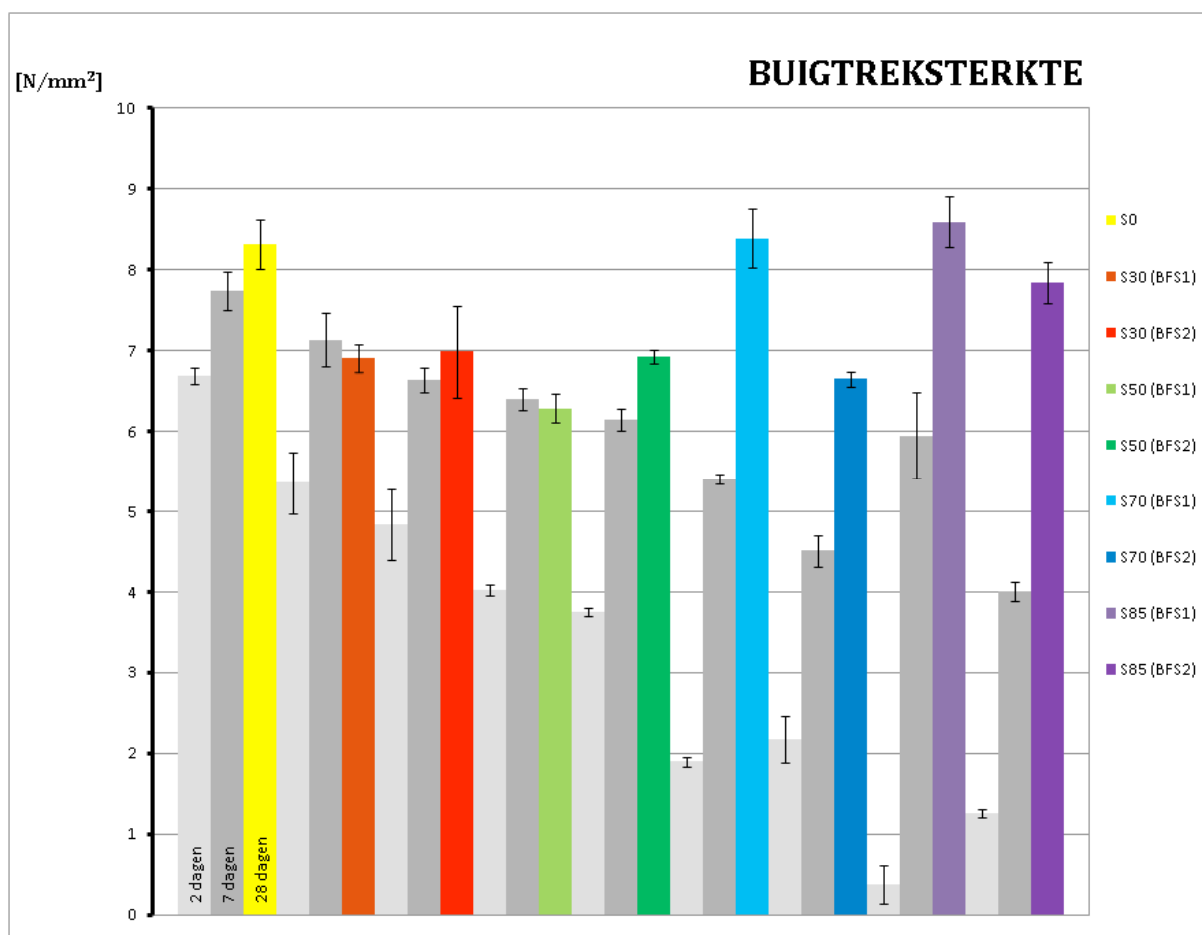
Tabel II.5. Specifieke oppervlakte (Blaine) van het cement en de hoogovenslak

	OPC	BFS1	BFS2
spec. opp. [m²/kg]	282,8	315,4	312,7

Van deze materialen werden ook referentiemortels getest naar sterkte-eigenschappen. Daarvoor werden van elf verschillende mortelsamenstellingen, variërend op vlak van slakgehalte en -soort, negen prismatische proefstukken van 160 x 40 x 40 mm vervaardigd. Op een leeftijd van 2 dagen, 7 dagen en 28 dagen werden per samenstelling telkens drie proefstukken onderworpen aan een buigproef, gevolgd door een drukproef, uitgevoerd volgens de norm NBN-EN 196-1. De resultaten zijn weergegeven in Figuur II.1 en Figuur II.2.



Figuur II.1. Druksterkte van de referentiemortels



Figuur II.2. Buigtreksterkte van de referentiemortels

De experimenten in het kader van dit eindwerk gebeurden op cementpasta, mortel of beton. Deze drie materialen werden steeds gemaakt op basis van een aantal vaste combinaties bindmiddel waarvan de naamgeving en samenstelling weergegeven is in Tabel II.6.

Tabel II.6. Naam en samenstelling van de gebruikte types bindmiddel

Afkorting	OPC/bindmiddel [massa, %]	BFS/bindmiddel [massa, %]
S0	100	0
S15	85	15
S30	70	30
S50	50	50
S70	30	70
S85	15	85

De gebruikte cementpasta's werden steeds op dezelfde wijze vervaardigd, allen met een water/bindmiddelfactor van 0,5. Met behulp van een mortelmixer (voldoend aan NBN-EN 196-1) werd het bindmiddel machinaal met het water gemengd gedurende 120s: na een eerste 60s werd het mengen onderbroken met 30s rust en daarna werd opnieuw 60s gemengd.

De mortels werden eveneens gemaakt met een water/bindmiddelfactor van 0,5 en wel met de volgende massaverdeling: 6/9 zand, 2/9 bindmiddel en 1/9 water. Ze werden vervaardigd volgens de procedure opgelegd in NBN-EN 196-1. Er is voor deze mortels altijd gebruik gemaakt van het voorgeschreven normzand (NBN-EN 196-1, ISO 679) , de korrelverdeling van dit zand is gegeven in Tabel II.7.

Tabel II.7. Korrelverdeling van CEN-referentiezand

vierkante zeefmaat [mm]	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
cumulatieve zeefrest [%]	0	7±5	33±5	67±5	87±5	99±1

Tot slot werd ook beton vervaardigd met een water/bindmiddelfactor van 0,5. Er werden vier verschillende betonmengsels gebruikt (S0, S50, S70 en S85); de samenstelling van de mengsels is weergegeven in Tabel II.8, Tabel II.9, Tabel II.10 en Tabel II.11. In Tabel II.12 is aangeduid in welke slumpcategorie de verschillende betonmengsels horen.

Tabel II.8. Samenstelling van het gebruikte S0-beton

Materialen	Absolute volumemassa [kg/m³]	Volume per m³ [m³]
zand 0/4	2650	0,298
grind 2/8	2650	0,160
rolgrind 8/16	2650	0,233
cement	3100	0,113
water	1000	0,175

Tabel II.9. Samenstelling van het gebruikte S50-beton

Materialen	Absolute volumemassa [kg/m³]	Volume per m³ [m³]
zand 0/4	2650	0,297
grind 2/8	2650	0,160
rolgrind 8/16	2650	0,232
cement	3100	0,056
hoogovenslak	2900	0,060
water	1000	0,174

Tabel II.10. Samenstelling van het gebruikte S70-beton

Materialen	Absolute volumemassa [kg/m³]	Volume per m³ [m³]
zand 0/4	2650	0,297
grind 2/8	2650	0,160
rolgrind 8/16	2650	0,232
cement	3100	0,034
hoogovenslak	2900	0,084
water	1000	0,174

Tabel II.11. Samenstelling van het gebruikte S85-beton

Materialen	Absolute volumemassa [kg/m³]	Volume per m³ [m³]
zand 0/4	2650	0,296
grind 2/8	2650	0,159
rolgrind 8/16	2650	0,232
cement	3100	0,017
hoogovenslak	2900	0,102
water	1000	0,174

Tabel II.12. Slumpcategorie van de gebruikte betonsamenstellingen

Samenstelling	Slump [cm]	Categorie
S0	3,1	S1
S50	2	S1
S70	1,5	S1
S85	1	S1

3. ONDERZOEK NAAR HET HYDRATATIEPROCES

3.1. ISOTHERME CALORIMETRIE (TAM AIR)

3.1.1. PROEFSTUKKEN

Granulaten in beton nemen niet actief deel aan het hydratatieproces en leveren dus ook geen bijdrage op het vlak van warmteontwikkeling. De temperatuur die bij het aanmaken van cementpasta ontstaat, ligt daardoor hoger dan bij het produceren van dezelfde hoeveelheid beton. (Boel, 2007) Bij de isotherme, calorimetrische proeven in het kader van dit eindwerk werd gebruik gemaakt van cementpasta; het relatieve temperatuursverschil tegenover het beproeven van beton werd daarbij buiten beschouwing gelaten.

Voor deze proeven werden zes verschillende slakgehalten gehanteerd: S0, S15, S30, S50, S70 en S85. Per samenstelling met hoogovenslak zijn beide types slak gebruikt; dat maakt dat er in principe elf verschillende mengsels beproefd zijn.

Bij een eerste reeks proeven werd per samenstelling 9,33 g bindmiddel en 4,67 g water gebruikt. In een glazen flesje van 20 ml werd daarvoor van zowel portlandcement als hoogovenslak de gewenste massa (tot op 0,001 g nauwkeurig) voorzien. Deze hoeveelheid bindmiddel werd vervolgens grondig gemengd met een mengspatel. Het water, exact gewogen tot op 0,01 g, werd apart in een potje ondergebracht. Daar de resultaten van de proeven op deze cementpasta's een grote spreiding vertoonden, werd de mengmethode aangepast om eventuele fouten te vermijden en het mengen zelf te verbeteren. Zo werd bij een tweede reeks vooreerst 50 g van het gewenste bindmiddel gemengd met eenzelfde mengspatel; dit uiteraard volgens dezelfde verhoudingen hoogovenslak t.o.v. portlandcement en opnieuw tot op 0,001 g nauwkeurig. Vervolgens werd met 10 g (tot op 0,001 g juist) van dit gemengde bindmiddel een glazen flesje en met 5 g (tot op 0,01g juist) water een potje gevuld. Daar het verschil tussen deze twee mengmethodes geen merkbaar verschil opleverde op vlak van proefresultaten, werd dit onderscheid verder verwaarloosd.

Hierna werden zowel het bindmiddel als het water op de gewenste temperatuur gebracht; dit door middel van een verblijf in een koelkast op 10°C, of in een oven op 35°C. De proeven zijn namelijk uitgevoerd bij 10°C, 20°C (kamertemperatuur) en 35°C.

Tot slot werd vlak voor aanvang van het experiment de hoeveelheid water aan het flesje (zie Figuur II.3) met bindmiddel toegevoegd, en het geheel grondig gemengd. Het mengen gebeurde opnieuw handmatig, met eenzelfde mengspatel.



Figuur II.3. TAM Air flesjes

3.1.2. PROEFMETHODE

Voor deze proef werd gebruik gemaakt van een TAM Air calorimeter (Figuur II.4) van Thermometric, voorzien van acht kanalen. Daarin kunnen in principe dus acht verschillende monsters simultaan beproefd worden. Voor elk kanaal is tevens een kanaal voorzien waarin een referentiemonster is ondergebracht, in eenzelfde glazen flesje. In ieder kanaal en ieder referentiekanaal wordt de temperatuur constant gehouden, dit tot op 0,02°C nauwkeurig. Aan de hand van de temperatuurwijziging teweeggebracht door de hydratatie van de cementpasta, wordt door het toestel per minuut geregistreerd hoeveel warmte-energie (in [mV]) vrijkomt.



Figuur II.4. TAM Air calorimeter

De verschillende samenstellingen werden op drie verschillende temperaturen beproefd, namelijk op 10°C, 20°C en 35°C. Bij 20°C en 35°C werd de warmteontwikkeling gedurende ca. één week, zijnde 10 800 minuten of 180 h opgevolgd; bij 10°C gedurende ca. twee weken, namelijk 21 600 minuten of 360 h, daar het hydratatieproces van cement bij lagere temperaturen aanzienlijk trager verloopt.

3.1.3. VERWERKINGSMETHODE

Met behulp van software van Pico LogTM werden de registraties van het TAM Air toestel bewaard in een databestand, waarop de geregistreerde waarden in [mV] nog dienden omgezet te worden naar bruikbare waarden, in [J/g.h]. Ten eerste werden daarvoor aan de hand van een kalibratiestroom gegenereerd door het toestel per temperatuur, per kanaal een ε in [mW/mV] en een offset in [mV] bepaald. Door de offset van de geregistreerde waarde af te trekken en dit te vermenigvuldigen met ε gebeurde een omzetting naar waarden in [mJ/s]. Deze waarden werden daaropvolgend geconverteerd naar J/h en tot slot gedeeld door de massa van het bindmiddel in g.

Door deze waarden uit te zetten in functie van de tijd, werd in functie van het slakgehalte duidelijk aan welk tempo warmte ontwikkeld wordt en zo konden ook verschillende fasen in het hydratatieproces onderscheiden worden.

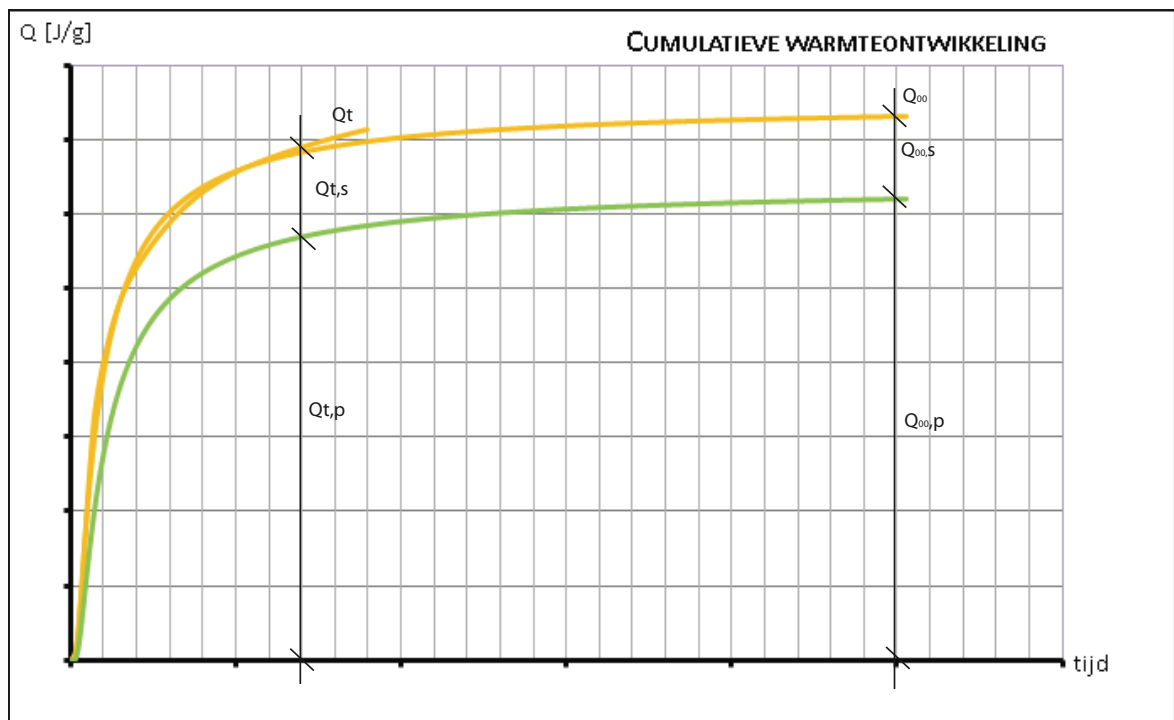
Voor elke temperatuur werd een samenvattende grafiek opgesteld met alle bekomen resultaten; alsook grafieken waarbij per samenstelling een gemiddeld warmteontwikkelingsverloop werd weergegeven. Vervolgens werden de volgende bewerkingen slechts uitgevoerd op één curve: voor de samenstellingen met hoogovenslak op diegene die het dichtst bij het gemiddelde warmteontwikkelingsverloop van die samenstelling aanleunt, voor S0 op de gemiddelde curve zelf.

Om de totale hydratatiwarmte in [J/g] te begroten, werden de geselecteerde resultaten vooreerst cumulatief opgeteld. Met behulp van de statistische software SPSS werd van deze cumulatieve functie een niet-lineaire regressie voorspeld volgens het voorschrift weergegeven in (1).

$$Q = Q_{\infty} \exp \left[- \left(\frac{\tau}{t} \right)^a \right] \quad (1)$$

Q_{∞} staat in vergelijking (1) voor de gezochte totale hydratatiwarmte in [J/g], Q wordt gegeven door de gemeten waarden in [J/g.h] en t staat voor de tijd in [h]. τ en a zijn fittingsparameters bepaald aan de hand van SPSS.

Vervolgens werd Q_{∞} per temperatuur, voor elke samenstelling met hoogovenslak verminderd met de hoeveelheid warmte vrijgekomen door de hydratatie van het portlandcement; dit om de totale warmtebijdrage van hoogovenslak $Q_{\infty,S}$ te kunnen bepalen. De warmte afkomstig van het cement werd begroot door de totale hydratatiwarmte van de zuivere portlandcementpasta S_0 $Q_{\infty,P}$ - bepaald bij de desbetreffende temperatuur - te vermenigvuldigen met de verhouding OPC/bindmiddel. Op basis van $Q_{\infty,P}$ en $Q_{\infty,S}$ kon de uiteindelijk reactiegraad r van zowel het portlandcement als de hoogovenslak op elk tijdstip bepaald worden, door de verhouding tussen de reeds vrijgekomen warmte op dat moment en de totale hydratatiwarmte te berekenen. Deze bewerkingen worden weergegeven in Figuur II.5.



Figuur II.5. Splitsen van de cumulatieve warmteontwikkeling

3.2. ULTRASOON EN SEMI-ADIABAAT (FRESHCON)

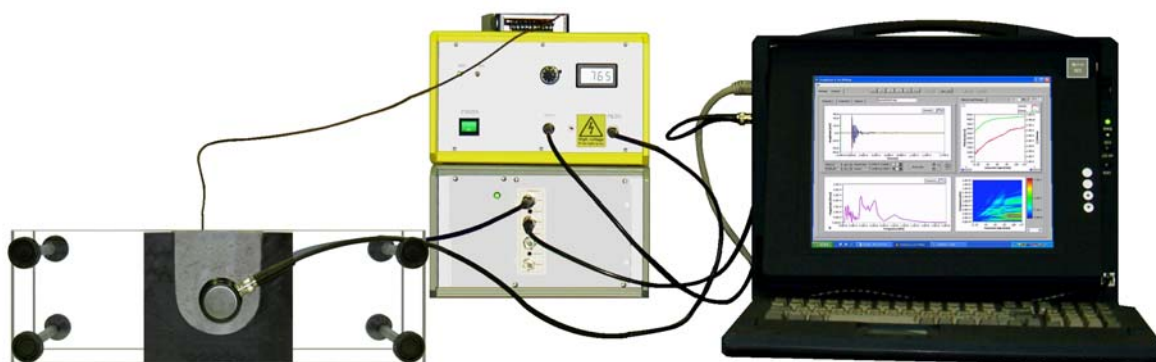
3.2.1. PROEFSTUKKEN

Voor dit type experiment werd mortel aangewend, in zes verschillende samenstellingen: S0, S15, S30, S50, S70 en S85.

Meteen na het mengen werd het daartoe bestemde containertje van de ultrasoonopstelling met mortel gevuld. Het geheel werd vervolgens gedurende 15s getrild op een triltafel. Wanneer nodig werd de hoeveelheid mortel aangevuld, waarna opnieuw 15s getrild werd. Op dezelfde manier werd ook een blik met binnendiameter van 80 mm en hoogte van 110 mm gevuld.

3.2.2. PROEFMETHODE

Voor deze experimenten werd gebruikt gemaakt van het FreshConsysteem, ontwikkeld aan de universiteit van Stuttgart. De ultrasoonopstelling bestaat uit een containertje waarin de verhardende mortelspecie zich bevindt, met aan elke zijde daarvan een piëzo-elektrische breedbandtransmitter. Deze transmitters staan in verbinding met de de DAQ-kaart¹⁷ van de FreshConcomputer die de ultrasone signalen genereert, ontvangt en registreert. Eén van de twee transmitters fungeert daarbij als zender, de andere als ontvanger. In Figuur 6 is de volledige opstelling afgebeeld. Meer gedetailleerde informatie omtrent het systeem is te vinden in (Robeyst et al., 2008), (Robeyst et al., 2009) en (Reinhardt & Grosse, 2004).



Figuur II.6. FreshConapparatuur

¹⁷ Dit is een geheugenkaart voor data-acquisitie.

Gedurende minstens 50h werd om de 5 minuten een ultrasone puls met een frequentie van ca. 400 kHz doorheen de verhardende mortelspecie gestuurd. Om een goed contact tussen de mortel en de transmitters te garanderen gedurende de volledige duur van het experiment, werd het containertje met plasticfolie en/of -tape afgedekt zodat er geen uitdrogingskrimp kon plaatsvinden.

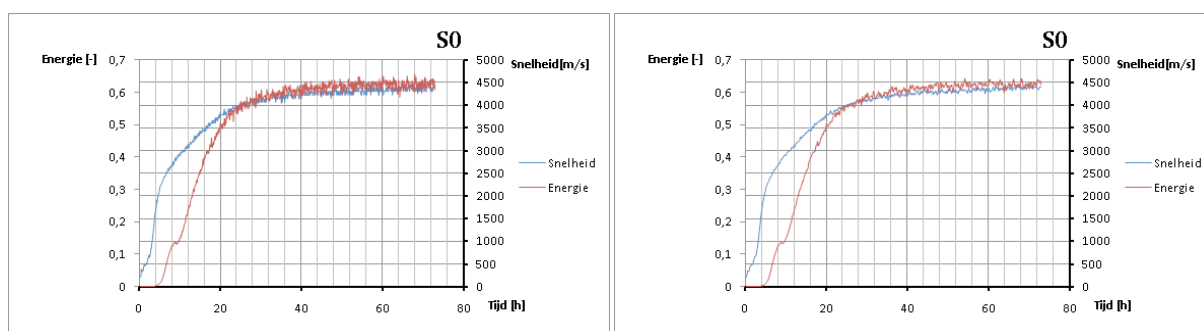
De proeven zijn uitgevoerd in een geklimatiseerde ruimte waar de temperatuur op 20°C en de relatieve vochtigheid 60% gehouden worden.

Simultaan aan de ultrasoonmetingen, werd de warmteontwikkeling bij het hydratatieproces van de mortel opgevolgd met behulp van een semi-adiabatische calorimeter (Langavant calorimeter). Een hydraterend mortelmonster bevindt zich daarbij in een blik in een dewar-fles waar de temperatuurstijging continu wordt opgevolgd.

3.2.3. VERWERKINGSMETHODE

De verwerking van de ultrasoonsignalen is uitgevoerd met software die bij het systeem hoort, FreshCon 2.24 Offline. Het begin van elk signaal werd voor het eerste honderdtal signalen manueel bepaald, daarna automatisch aan de hand van het AIC-logaritme, beschreven in (Reinhardt & Grosse, 2004). Zo werd automatisch ook een curve opgesteld die de golfsnelheid en - energie uitzet in functie van de tijd, alsook een grafiek met het temperatuursverloop. Dit temperatuursverloop werd omgezet naar een warmte-afgiftecurve, volgens de methode beschreven in (Robeyst et al., 2009).

Daar de resultaten van de uitgevoerde ultrasoonmetingen vrij veel ruis (zie Figuur II.7) vertoonden, werden deze grafieken voor de verwerking ervan eerst uitgemiddeld; dit door elke gemeten waarde te vervangen door het gemiddelde van de twee aangrenzende meetwaarden en de desbetreffende waarde zelf.



Figuur II.7. Reductie van ruis op het resultaat van een ultrasoonmeting

4. ONDERZOEK NAAR DE HYDRATATIEPRODUCTEN

4.1. THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE (TGA)

4.1.1. PROEFSTUKKEN

Om het relatieve aandeel CH ontstaan door het hydrateren van cement (al dan niet in combinatie met hoogovenslak) en de gehalten aan vrij en chemisch gebonden water te begroten, werd geopteerd om de analyse uit te voeren op proefstukken van verhardende cementpasta.

Er werden drie verschillende samenstellingen beproefd: S0, S50 en S85. Met elk vers mengsel werden negen potjes, vervaardigd uit aluminiumfolie, gevuld. Deze open potjes werden gedurende de eerste 24h ondergebracht in een geklimatiseerd lokaal, bij $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ onder een relatieve vochtigheid $\geq 95\%$. Op een leeftijd van 24h werden de pasta's 'ontkist' en onder water bewaard bij 20°C .

Elke samenstelling werd op negen verschillende leeftijden¹⁸ beproefd; namelijk op 18h, 21h, 24h, 30h, 48h, 7 dagen (7d), 14 dagen (14d), 28 dagen (28d) en 91 dagen (91d). Op de desbetreffende leeftijd werd de cementpasta verbrokken met een hamer, en vervolgens gedurende één week in methanol bewaard. Het vervangen van vrij water door methanol zorgt voor een stopzetting van het hydratatieproces van de cementpasta, dit wil zeggen dat de leeftijd van de cementpasta hierna in principe niet meer wijzigt. Dergelijke methanolvervanging heeft bij thermogravimetrische experimenten volgens (Baert et al., 2008) een verwaarloosbaar effect op de gemeten hoeveelheid CH en chemisch gebonden water; het zorgt echter wel voor een groter temperatuurinterval waarbinnen calciumcarbonaat wordt ontbonden. Om de invloed van de aanwezigheid van de gebruikte methanol te beperken, werden de verbrokkelde cementpasta's vervolgens nog één week ondergebracht in een desiccator met silicakorrels. Tot slot werden de brokjes cementpasta vlak voor de aanvang van de analyse vermalen tot poeder, waarvan zo'n 7 à 65 mg werd gebruikt als monster.

¹⁸ Door een fout in de procedure van de uitgevoerde analyses is dit experiment slechts betrouwbaar voor negen proefstukken, zijnde: S0 24h, S0 30h, S0 48h, S0 28d, S50 24h, S85 18h, S85 21h, S85 24h en S85 30h.

4.1.2. PROEFMETHODE

Thermogravimetrie is een techniek waarbij de massawijzigingen dat een proefstuk ondergaat ten gevolge van een verhitting geregistreerd worden. In het kader van dit eindwerk werden de monsters in een potje van Al_2O_3 onder een inerte atmosfeer, gerealiseerd door argon of stikstof, onderworpen aan een temperatuurstijging van 10°C per minuut, van 20 à 30°C tot ca. 1100°C . Gedurende deze verhitting werd de massawijziging een 35-tal keer per minuut geregistreerd bij de experimenten onder argon, onder stikstof zo'n 10 keer.

4.1.3. VERWERKINGSMETHODE

Aan de hand van een grafiek waarin het massaverlies is uitgezet in functie van de temperatuur, kan het gehalte aan vrij water, gebonden water en CH worden bepaald.

(De Belie et al., 2010)

. Het massaverlies dat het monster ondergaat bij temperaturen $\leq 105^\circ\text{C}$ is te wijten aan de verdamping van vrij water.

. Het gebonden water komt vrij bij hogere temperaturen. Dit gehalte wordt begroot door het verschil tussen de massa bij 105°C en de totale eindmassa bij 850°C ¹⁹ te verminderen met het massaverlies te wijten aan het vrijkomen van CO_2 bij de decarbonatie die bij ca. $600 - 700^\circ\text{C}$ plaatsgrijpt.

. CH ontbindt in CaO en H_2O , doorgaans bij ca. 400°C . Hierdoor ontstaat een massaverlies door het verdampen van het vrijgekomen water. Aan de hand van het moleculair gewicht van zowel CH (M_{CH}) als H_2O ($M_{\text{H}_2\text{O}}$) kan het massaverlies bij de dehydratie van CH (MV_{CH} in [%]) via vergelijking (2) omgezet worden naar het gehalte CH aanwezig in het proefstuk (CH in [%]).

$$\text{CH} = MV_{\text{CH}} \cdot \frac{M_{\text{CH}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

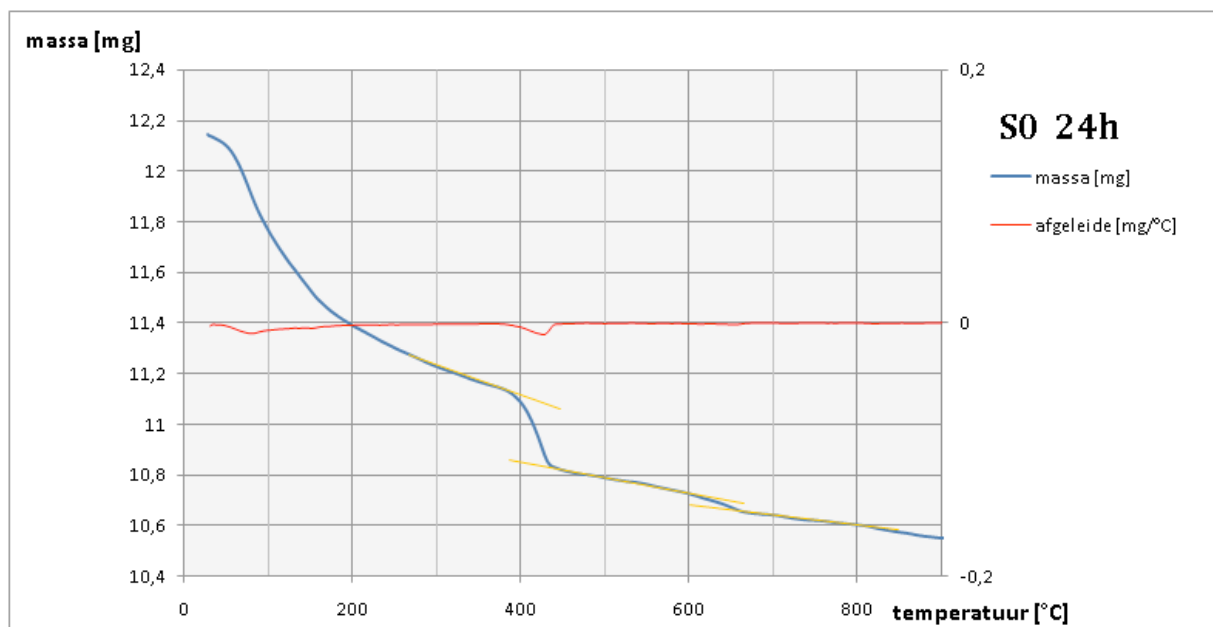
De decarbonatie bij ca. $600 - 700^\circ\text{C}$ stemt overeen met de ontbinding van CaCO_3 in CaO en CO_2 . Daar CaCO_3 niet enkel aanwezig is in de originele bestanddelen ($MV_{\text{i,CO}_2}$), maar ook ontstaat uit de reactie van CH met CO_2 , kan het CH-gehalte verkregen aan de hand

¹⁹ Doorgaans wordt de eindmassa bepaald aan de hand van de resterende massa bij 1000 à 1100°C . De thermogravimetrische experimenten uitgevoerd in het kader van dit eindwerk echter, leveren slechts bruikbare resultaten tot ca. 850°C .

van vergelijking (2) gecorrigeerd worden door een term toe te voegen, zoals in vergelijking (3).

$$CH = MV_{CH} \cdot \frac{M_{CH}}{M_{H_2O}} + (MV_{CaCO_3} - MV_{i,CO_2}) \cdot \frac{M_{CH}}{M_{CO_2}} \quad (3)$$

Een grafisch voorbeeld van de verwerking van een TGA-curve is gegeven in Figuur II.8. De gele rechten zijn de raaklijnen aan de curve van het massaverloop, in temperatuurszones grenzend aan de zone waarin zich een aanzienlijk massaverlies voordoet. Door middel van deze rechten is het mogelijk het massaverlies in het midden van deze zone te begroten.



Figuur II.8. Voorbeeld van een TGA-curve

4.2. ELEKTRONENMICROSCOPIE (SEM)

4.2.1. PROEFSTUKKEN

Om het relatieve aandeel van de verschillende reactieproducten, de poriën en de nog ongehydrateerde cement- en slakdeeltjes in verhardend cementpasta met hoogovenslak te bepalen, werden BSE-beelden gemaakt.

Er werden drie verschillende samenstellingen beschouwd: S0, S50 en S85. De verse pasta werd in een cilindervormige bekisting met binnendiameter 47 mm en hoogte 80 mm gegoten. Gedurende 24h werden deze cilinders geroteerd tegen een snelheid van 15 rotaties per minuut, dit om ontmenging te voorkomen. Vervolgens werden de proefstukken ontkist en bij $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ onder water gelegd.

Elk van de drie samenstellingen werd op vier verschillende leeftijden beproefd: 2 dagen (2d), 7 dagen (7d), 14 dagen (14d) en ca. 11 weken (74d). Deze leeftijden slaan op het moment waarop de verbrokkelde cementpasta in methanol werd ondergedompeld, daar deze vervanging van poriënwater door methanol een stopzetting van het hydratatieproces veroorzaakt.

Op de gewenste leeftijd werd de cilinder verbrokkeld; deze brokjes werden vervolgens in methanol ondergedompeld. Na één week werden de brokjes in een desiccator met silicakorrels ondergebracht, eveneens voor één week (7 ± 2 dagen). Daarna werd de droging van de cementpasta's in een oven voltooid bij 35°C . De brokjes werden beschouwd als droog wanneer de massawijziging in 24h kleiner was dan 0,01%. De gedroogde cementpasta werd vervolgens met epoxy geïmpregneerd onder vacuüm: de brokjes werden ondergebracht in een vacuüm klok gedurende 2h, daarna werd vloeibare epoxy toegevoegd aan het potje met brokjes en dit geheel hardde gedurende 1h uit. Vervolgens werden deze proefstukken geschuurd tot er brokjes cementpasta aan de oppervlakte kwamen te liggen, waarna deze bovenzijde opnieuw met epoxy werd geïmpregneerd teneinde alle poriën aan het oppervlak met het hars te vullen. Tot slot dienden de proefstukken nog gepolijst te worden om het te beproeven oppervlak zo vlak mogelijk te krijgen. De ruwheid van het oppervlak werd geleidelijk gereduceerd door het proefstuk stapsgewijs aan een steeds fijner schuren te onderwerpen, telkens gedurende ca. twee minuten. Dit gebeurde met behulp van een semi-automatische polijstmachine van Struers. Het oppervlak van het proefstuk werd eerst tegen een roterende schijf met zandpapier gehouden; de ruwheid van het gebruikte papier bedroeg respectievelijk 320, 500, 800 en 1200 ppm. Vervolgens werd op de schijf een zachte doek met diamantpasta aangebracht; de korreldiameter van de pasta bedroeg respectievelijk 6, 3, 1 en $1/4\text{ }\mu\text{m}$.

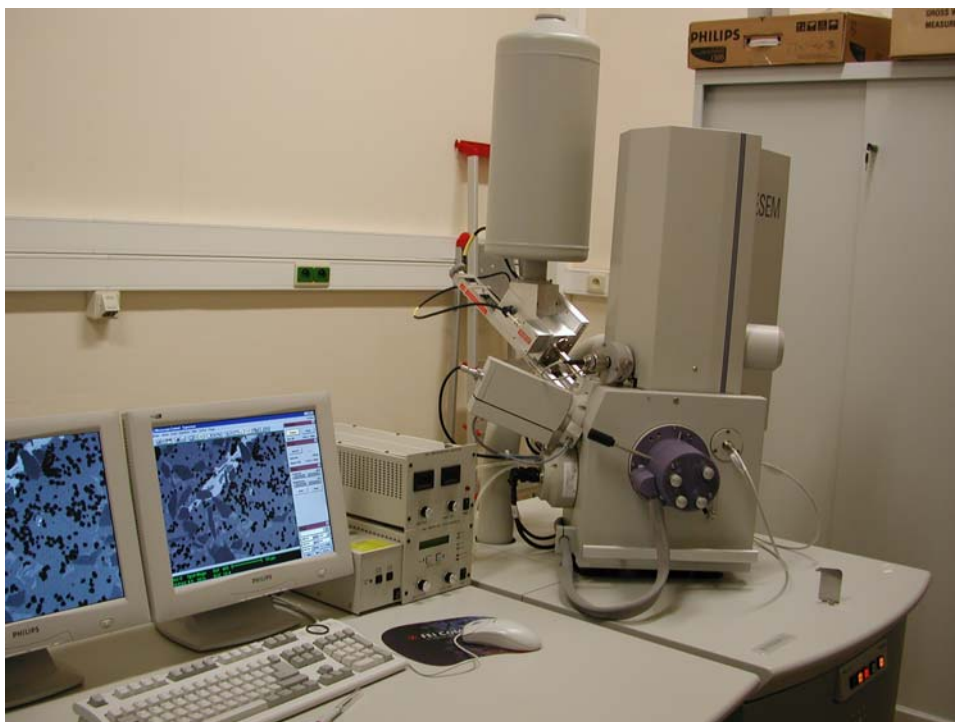
Twee exemplaren van de proestukken worden weergegeven in Figuur II.9.



Figuur II.9. SEM-proefstukken

4.2.2. PROEFMETHODE

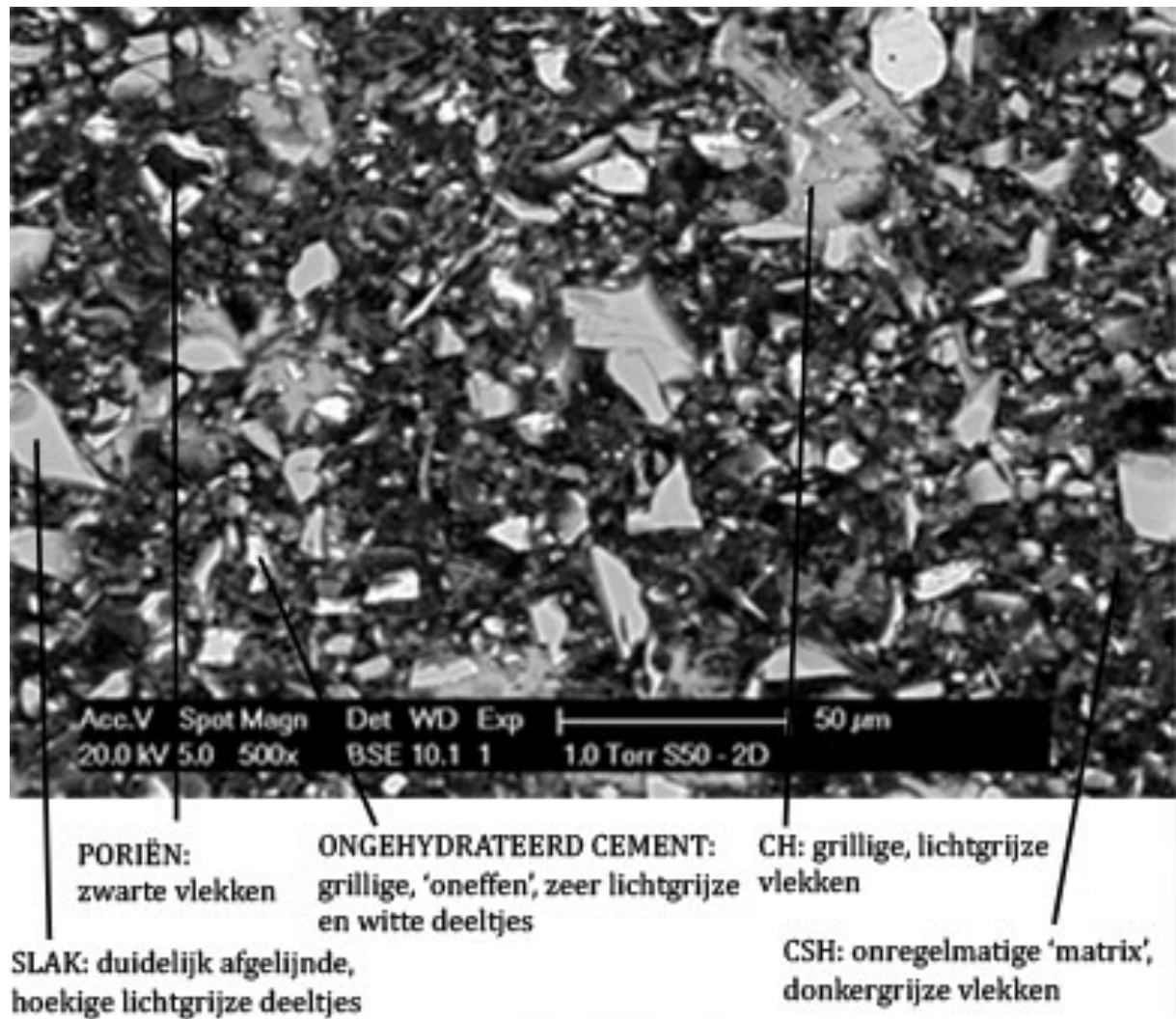
De beelden werden met een Philips ESEM 30 XL Series-toestel (zie Figuur II.10) vervaardigd aan het microlab van de Technische Universiteit te Delft. Daar de beelden SEM-beelden zijn, werden de proefstukken in de microscoop eerst aan een vacuümdruk van 10^{-5} mbar onderworpen. Vervolgens werd in BSE-mode bij een elektrisch veld van 20.0 kV een vergroting van 500 x gerealiseerd. Deze vergrotingsfactor is echter enkel geldig op het beeldscherm van de microscoop zelf, voor reproducties wordt de juiste schaal aangeduid door de aangeduide lengte van 50 μm .



Figuur II.10. Philips ESEM 30 XL Series-toestel

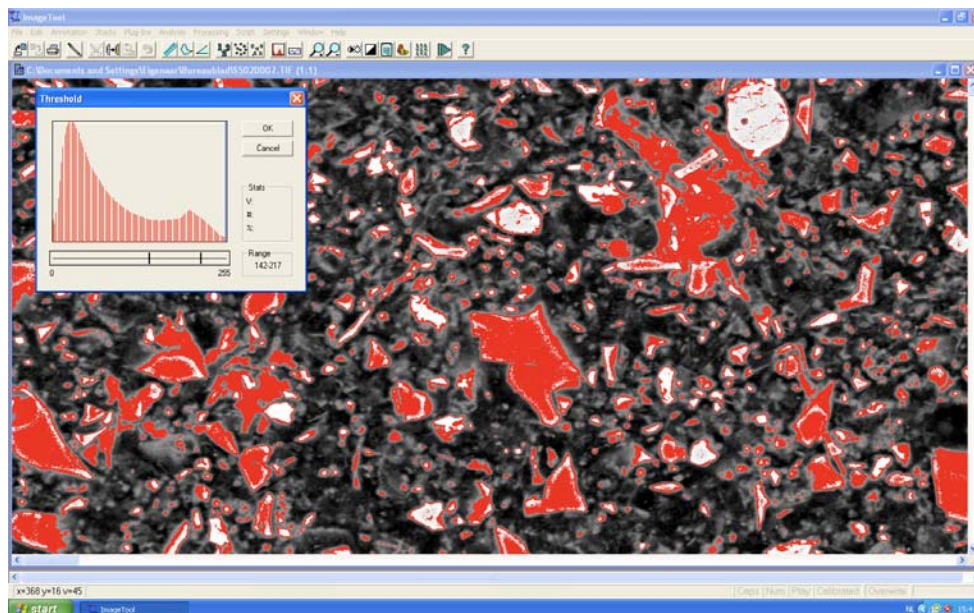
4.2.3. VERWERKINGSMETHODE

Op de beelden die de elektronenmicroscop aflevert, zijn de verschillende producten op het zicht te herkennen aan hun kleur en vorm, zoals te zien op Figuur II.11.



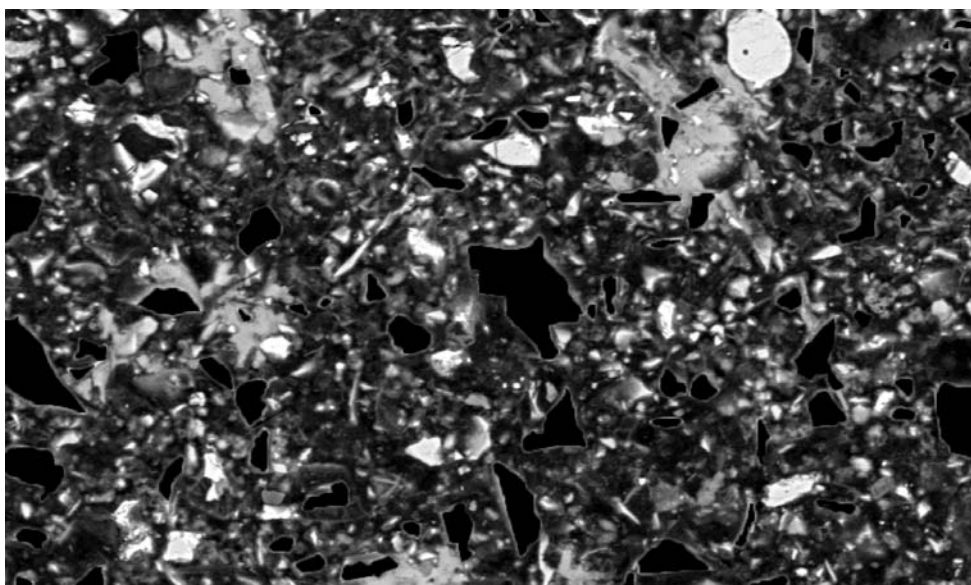
Figuur II.11. Aanduiding van de verschillende hydratatieproducten op een SEM-beeld

Vooreerst wordt aan elk product een interval aan grijswaarden toegekend met behulp van het histogram van het beeld, gegenereerd met het softwareprogramma Image Tool 3.0 van UTHSCSA . Dit wordt geïllustreerd in Figuur II.12.



Figuur II.12. Bepaling van de grijswaarden van de hydratatieproducten met Image Tool

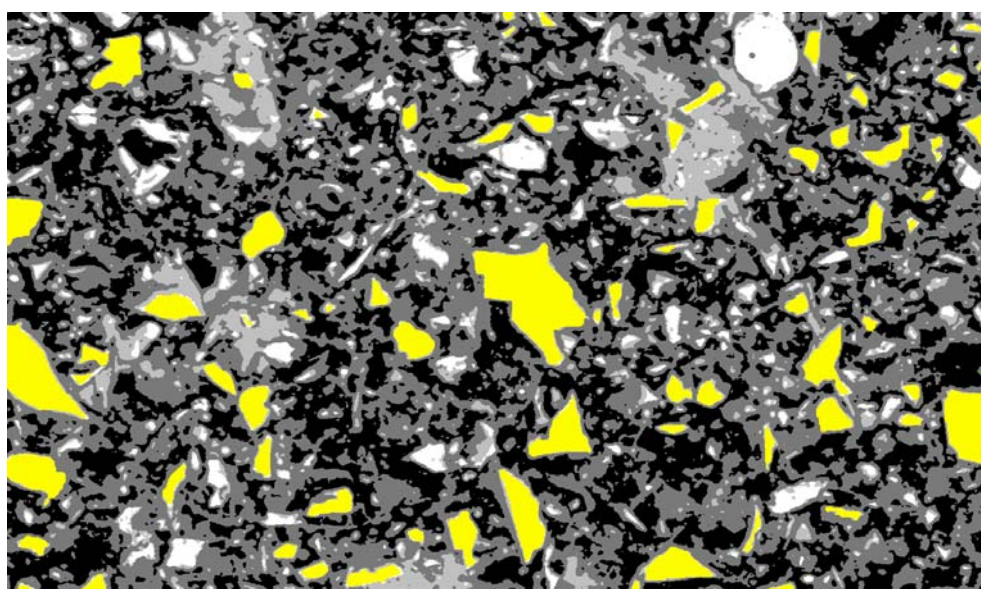
Aangezien de kleurwaarden van ongehydrateerde slakdeeltjes gedeeltelijk overlappen met het interval van andere producten maar deze deeltjes aan hun vorm kunnen herkend worden, bestaat de volgende stap erin de slakdeeltjes met Photoshop 'handmatig' (CS3 van Adobe) zwart in te kleuren. Een voorbeeld daarvan is Figuur II.13.



Figuur II.13. SEM-beeld met zwartgekleurde slakdeeltjes

Vervolgens wordt het histogram van dit bewerkte beeld opnieuw gebruikt om de kleurintervallen die de hydratatieproducten voorstellen, nauwkeuriger te bepalen.

Tot slot wordt elk bewerkt beeld in het programma Matlab naar een matrix vertaald, waar elke pixel vertegenwoordigd wordt door een getal, zijnde de grijswaarde van de pixel op het beeld. Zo kunnen de relatieve hoeveelheden van de verschillende reactieproducten eenvoudig geteld worden aan de hand van de frequenties waarin de waarden die zich binnen de vooropgestelde kleurintervallen bevinden, voorkomen in de matrix. Bij deze telling wordt een filter toegepast waardoor pixels die in principe binnen een ander kleurinterval vallen dan elk van de aangrenzende pixels toch meegerekend worden als deel van het interval waartoe die aangrenzende pixels behoren. Aan de hand van Matlab wordt ook een beeld gegenereerd waarop elke pixel horend bij een bepaald hydratatieproduct dezelfde kleur heeft, zoals te zien op Figuur II.14.



Figuur II.14. Matlab-afbeelding van een SEM-beeld

Nadat het oppervlakteaandeel van elk product op elk van de twaalf beelden per proefstuk bepaald werd, werden daarvan gemiddeldes berekend; als goede maat voor de volumefractie van de verscheidene producten in de verschillende samenstellingen van verschillende leeftijd. Uiteindelijk kon op basis van deze volumefractie en de verschillende massadichtheden van de samenstellende componenten van het mengsel (voor cement, slak en water respectievelijk 3100, 2900 en 1000 kg/m³) het aandeel gehydrateerd cement en gehydrateerde slak begroot worden, wat tevens toeliet de reactiegraad van het proefstuk te bepalen. (Richardson, 2002)

5. ONDERZOEK NAAR DE PORIËNSTRUCTUUR

5.1. DYNAMISCHE WATERDAMPORPTIE (DVS)

5.1.1. PROEFSTUKKEN

Zoals reeds aangegeven in de literatuurstudie, wordt in (Baroghel-Bouny, 2007) gesteld dat het gebruik van cementpasta in plaats van beton bij sorptie-experimenten gerechtvaardigd is, daar de aanwezigheid van granulaten geen rol speelt in de sorptieprocessen. Deze vinden immers plaats in poriën kleiner dan de heterogeniteiten aan het contactvlak tussen matrix en granulaten.

Voor deze proeven werd bijgevolg cementpasta aangewend. De gebruikte samenstellingen zijn S0, S50 en S85; de vervaardiging verliep opnieuw volledig analoog aan de methode beschreven in sectie 2 (Materialen) van dit deel. De cilinders werden na 24h roteren tegen 15 toeren/min bij $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ onder water bewaard tot ze vlak voor de aanvang van de proef werden verbrokkeld met een hamer. Daarna verbleven de brokjes verder onder water tot op het moment dat ze in het proeftoestel werden geplaatst. De proefstukken zijn niet gedroogd vooraleer het experiment van start ging (zie ook deel I 5.3.1.1). Voor elk experiment werd één brokje van 30 à 65 mg gebruikt.

Elk van de drie samenstellingen werd op vier verschillende leeftijden beproefd: op ca. 7 dagen, ca. 1 maand, ca. 3 maanden en ca. 8 maanden. De exacte leeftijd wordt bij de resultaten aangegeven in de naam van het proefstuk.

5.1.2. PROEFMETHODE

Voor de dynamische waterdampsorptieproeven werd gebruik gemaakt van een toestel van SMS (Surface Measurement Systems Ltd. UK) waarbij een mengstroom van droge en verzadigde lucht de gewenste relatieve vochtigheid voorziet bij een temperatuur van $20,5^{\circ}\text{C}$. Een microbalans registreert continu de massawijzigingen van het monster gedurende het experiment. Indien de massa van het proefstuk bij een bepaalde relatieve vochtigheid een evenwicht vertoont, wordt overgegaan naar een volgende stap. Het evenwicht wordt per definitie bereikt indien de massawijziging kleiner is dan 0,002% per minuut.

Gezien het proefstuk bij aanvang van het experiment met water verzadigd was, werd gestart met een desorptie. De relatieve vochtigheid wordt daarbij in stappen van 10%

van 100% naar 0% gebracht. Daarna wordt via een adsorptie die volledig analoog verliep opnieuw naar een relatieve vochtigheid van 100% overgegaan. Zowel het de- als adsorptieproces werden hierna nog één maal herhaald.

Deze proefprocedure werd vastgelegd na het uitvoeren van enkele voorbereidende testen waarbij werd nagegaan of condities met een relatieve vochtigheid lager dan 30% de poriënstructuur aantasten. Zo werden monsters onderworpen aan het volgende vochtigheidsverloop: 100% - 30% - 100% - 0% - 100% - 0% - 100%. Aangezien de eerste, onvolledige desorptie geen duidelijke invloed had op het massaverloop bij de rest van de proef werd aangenomen dat de poriënstructuur geen ingrijpende wijzigingen onderging; deze eerste desorptie werd bij de volgende proeven weggelaten.

5.1.3. VERWERKINGSMETHODE

De resultaten van deze experimenten werden ten eerste via de BET-methode verwerkt tot een specifieke oppervlakte in $[m^2/g]$. De theoretische achtergrond van deze berekeningsmethode wordt uitgebreid besproken in deel I (sectie 5.6.2. Brunauer - Emmet - Teller).

Praktisch wordt de specifieke oppervlakte aan de hand van de BET-vergelijking berekend als volgt:

Op basis van de gemeten gashoeveelheden, geadsorbeerd bij een relatieve dampdruk van 0,1; 0,2 en 0,3 wordt de linkerterm van (4a) eerst uitgezet in functie van p/p_0 . Van deze lineaire grafiek worden het snijpunt met de y-as, i , en de helling s bepaald. Vervolgens worden op basis van (4b) en (4c) W_m en C begroot. Tot slot kan aan de hand van (4d) de BET-oppervlakte S_{BET} in $[m^2/g]$ berekend worden.

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (4a)$$

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (4b)$$

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (4c)$$

$$S_{BET} = \frac{W_m \cdot N_A \cdot \sigma}{M \cdot m} \quad (4d)$$

In (4a) - (4d) W_m voor de gashoeveelheid van een monomoleculaire laag, W voor de geadsorbeerde hoeveelheid water in [g], N_A voor het getal van Avogadro en m voor de massa van het proefstuk in [g]. In Tabel 13 zijn de molaire massa M en de molecule-oppervlakte σ gegeven.

Daarnaast werd via de BJH-methode een poriëngroottedistributie (dV/dr in [$\text{mm}^3/\text{nm.g}$] t.o.v. r_{gem} in [nm]) bekomen. Ook van deze methode zijn de theoretische beschouwingen te vinden in deel I (sectie 5.6.3 Barrett - Joyner - Halenda) In wat hier volgt, wordt uiteengezet hoe deze methode aan de hand van specifieke berekeningen tot de poriëngroottedistributie leidt. Alle nodige constanten zijn weergegeven in Tabel II.13.

Tabel II.13. Gegevens gebruikt bij de BJH-verwerking van waterdampsorptie-experimenten

molair volume (vloeibaar water)	V	[m^3/mol]	$18 \cdot 10^{-6}$
molaire massa	M	[g/mol]	18
molecule-oppervlakte (Odler, 2003)	σ	[m^2]	$0,114 \cdot 10^{-18}$
oppervlaktespanning (De Belie et al., 2010)	γ	[N/m]	$7,28 \cdot 10^{-2}$
contacthoek (De Belie et al., 2010)	θ	[°]	0
temperatuur	T	[K]	293
gasconstante	R	[J/K.mol]	8,314

Tabel II.14 is een voorbeeld van een BJH-werkblad waarbij elke kolom een stap in het berekeningsproces voorstelt.

In ***kolom 1 en 2*** worden de meetresultaten van de adsorptie vervat, zij het in omgekeerde volgorde (van de verzadigingsdampdruk naar de laagste waarde voor p/p_0). De gemeten, geadsorbeerde watermassa W in [g] dient tevens te worden omgezet naar een volume in [m^3] uitgedrukt per gram, gedeeld door de massa van het proefstuk dus.

Tabel II.14. Voorbeeld van een BJH-werkblad - waterdampsorptie

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
p/p_0	V	r_k	t	r_p	$\overline{r_k}$	$\overline{r_p}$	Δt	ΔV	$\Delta t \cdot \Sigma S$	dV_p	S	ΣS
[-]	[10 ⁻⁹ m ³ /g]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m ³ /g]	[10 ⁻⁹ m ³ /g]	[10 ⁻⁹ m ³ /g]	[m ² /g]	[m ² /g]
0,99	184	107	1,818	109								
0,9	114	10,2	0,909	11,1	58,62	60	0,91	69,49	0	72,76	2,43	2,43
0,8	87,4	4,82	0,69	5,51	7,52	8,32	0,22	26,75	0,53	32,10	7,72	10,15
0,7	69,9	3,02	0,588	3,60	3,92	4,56	0,10	17,42	1,03	22,17	9,73	19,87
0,6	56,1	2,11	0,501	2,61	2,56	3,11	0,09	13,89	1,73	17,88	11,51	31,39
0,5	45,2	1,55	0,429	1,98	1,83	2,29	0,07	10,89	2,26	13,58	11,84	43,23
0,4	36,2	1,17	0,363	1,54	1,36	1,76	0,07	8,99	2,85	10,23	11,63	54,86
0,3	27,8	0,89	0,29	1,19	1,03	1,36	0,07	8,40	3,62	8,32	12,20	67,06

In **kolom 3** is per dampdruk de bijhorende Kelvinstraal r_k in [m] berekend. Voor waterdamp gebeurt dit aan de hand van vergelijking (5).

$$r_k = - \frac{4,672 \cdot 10^{-10}}{\log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (5)$$

In **kolom 4** wordt vervolgens per dampdruk de bijhorende laagdikte t in [m] berekend. Dit gebeurt op basis van vergelijking (6). De waarden van (V_a/V_m) in functie van p/p_0 worden voor waterdampadsorptie voor verschillende materialen gegeven in (Hagymassy et al., 1969). Net zoals in (Baroghel-Bouny, 2007) werd in het kader van dit onderzoek op basis van de C-waarde, bij de BET-berekening het resultaat van vergelijking (4c), één van de curven voorgesteld in (Hagymassy et al., 1969) geselecteerd. Daarbij moet echter wel worden opgemerkt dat de bekomen C-waarden gemiddeld 2,65 bedraagt (standaardafwijking 2,37) terwijl de curven slechts beschikbaar zijn voor $C \geq 5,2$. De curve voor deze laatste waarde werd hier aangewend. Voor τ werd, naar (Hagymassy et al., 1969) en (Baroghel-Bouny, 2007), $3 \cdot 10^{-10}$ m gebruikt.

$$t = \left(\frac{V_a}{V_m} \right) \tau \quad (6)$$

In **kolom 5** wordt de werkelijke poriestraal r_p in [m] begroot, door de laagdikte t bij de Kelvinstraal op te tellen.

In **kolom 6** is de waarde ter hoogte van rij n het gemiddelde van de waarde in de rijen n en $(n-1)$ in kolom 3; in **kolom 7** staan dezelfde gemiddeldes van kolom 5.

De waarde Δt in **kolom 8**, rij n staat voor het verschil tussen de waarde van t in rij n , kolom 4, en de waarde t in rij $(n-1)$, kolom 4.

Analoog aan kolom 8 staat ΔV in $[m^3/g]$ in **kolom 9** voor het verschil tussen twee opeenvolgende waarden van V in kolom 2.

In **kolom 10** wordt de volumeverandering van de adsorbaatfilm op de poriewanden (van de poriën die bij de vorige dampdrukverlaging reeds ontdaan werden van het adsorbaat in de resterende holte) berekend. Dit gebeurt aan de hand van het product van de waarde voor Δt in kolom 8, rij n en ΣS in kolom 13, rij $(n-1)$. Bij de eerste dampdrukverlaging wordt het volume in kolom 10 gelijk aan nul gesteld.

In **kolom 11** staat het eigenlijke porievolume dV_p in $[m^3]$, begroot door de waarden van kolom 7, kolom 6, kolom 10 en kolom 11 in te vullen in (8).

$$dV_p = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right)^2 \cdot [\Delta V - \Delta t \cdot \Sigma S] \quad (8)$$

De waarden in **kolom 12** staan voor de oppervlakte van de poriewanden S in $[m^2]$, te berekenen aan de hand van (9).

$$S = \frac{2 \cdot V_p}{\bar{r}_p} \quad (9)$$

Tot slot worden deze oppervlaktes gesommeerd in **kolom 13**. De waarde voor ΣS in wordt aangewend om de waarde voor $\Delta t \cdot \Sigma S$ in kolom 11 te berekenen.

Uiteindelijk kan een poriëngroottedistributie Y opgesteld worden aan de hand van vergelijking (10) met de gegevens van kolom 11, kolom 7 en kolom 5.

$$Y(r_p) = \frac{dV_p}{dr_p} \quad (10)$$

Ook het totale poriënvolume V_{tot} in $[m^3]$ kan berekend worden; dit louter door de totale opgenomen watermassa om te zetten naar het volume.

Zoals reeds aangehaald in deel I, sectie 5.6.3 wordt, gezien de beperkte geldigheid van de Kelvinvergelijking, deze BJH-berekening niet uitgevoerd voor dampdrukken $\leq 0,3$.

5.2. STIKSTOFSORPTIE (BET)

5.2.1. PROEFSTUKKEN

Voor de stikstofsorptieproeven werden dezelfde proefstukken gemaakt als voor de waterdampsorptie. Ze werden ook op dezelfde manier voorbereid, maar uiteindelijk wel gedroogd, daags voor het experiment zelf. Deze droging gebeurde in een zandbed bij 105°C, gedurende ca. 20h. Een viertal brokjes, samen goed voor 0,2 à 0,4 g, werden hiervoor reeds in het buisje ondergebracht waarin ze uiteindelijk ook in het proeftoestel werden geplaatst.

5.2.2. PROEFMETHODE

Voor de stikstofsorptieproeven werd het toestel Tristar - Surface Area and Porosity Analyzer van Micromeritics (zie Figuur II.15) gebruikt. Daarin kunnen drie buisjes met te beproeven materiaal tegelijkertijd aan de proef onderworpen worden.



Figuur II.15. Apparatuur voor stikstofsorptie - Tristar

Bij een temperatuur van -195,8°C (ca. 77K of -196,15°C) wordt de stikstofdampdruk in het toestel stapsgewijs verhoogd van 0 tot 100%. Daarbij wordt gedurende 100s halt gehouden opdat de gewenste dampdruk een stabiele waarde zou bereiken; de dampdruk is immers onderhevig aan schommelingen zolang het monster gasmoleculen blijft adsorberen. Indien de gewenste waarde op 5% na, na deze eerste 100s nog niet bereikt is, wordt deze periode verlengd met telkens 10s tot de dampdruk wel de gewenste

stabiliteit vertoont. Na het bereiken van een dampdruk van 100% wordt volledig analoog opnieuw overgegaan naar 0%.

5.2.3. VERWERKINGSMETHODE

De isotherme sorptiecurves die deze experimenten opleverden, werden tot gelijkaardige resultaten verwerkt als bij de waterdampsorptieproeven.

Voor de berekening van de specifieke oppervlakte in $[m^2/g]$ wordt ook bij de stikstofsorptie-experimenten gebruik gemaakt van de BET-methode. Concreet gebeurt dit aan de hand van vergelijking (11) - (14), op basis van 8 meetpunten bij een relatieve dampdruk tussen 0,05 en 0,3.

$$\frac{1}{V_g \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (11)$$

$$V_m = \frac{1}{s+i} \quad (12)$$

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (13)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot \sigma}{V \cdot m} \quad (14)$$

V_g staat daarbij voor het opgenomen gasvolume in $[m^3]$ (t.o.v. opgenomen massa W in het geval van waterdamp), en V voor het molair volume van stikstof in $[m^3/mol]$ (t.o.v. molaire massa bij waterdamp).

De concrete toepassing van de BJH-methode in het geval van stikstofsorptie gebeurt analoog aan de berekeningen voor waterdampsorptie. In principe kan eenzelfde werkblad gebruikt worden, uiteraard mits het doorvoeren van bepaalde wijzigingen op het vlak van constanten. De gegevens zijn weergegeven in Tabel II.15 (pg.94), het aangepaste werkblad in Tabel II.16; de nodige wijzigingen worden beschreven in wat volgt.

Tabel II.15. Gegevens gebruikt bij de BJH-verwerking van stikstofsorptie-experimenten

molair volume (vloeibare stikstof)	V	[m ³ /mol]	34,6.10 ⁻⁶
molaire massa (Vandervoort, 1995)	M	[g/mol]	28
molecule-oppervlakte (Vandervoort, 1995)	σ	[m ²]	0,162.10 ⁻¹⁸
oppervlaktespanning (Vandervoort, 1995)	γ	[N/m]	8,85.10 ⁻³
contacthoek (Vandervoort, 1995)	θ	[°]	0
temperatuur	T	[K]	77
gasconstante	R	[J/K.mol]	8,314

In ***kolom 1*** en ***kolom 2*** worden de gegevens van de adsorptie ingevuld, opnieuw gerangschikt van de hoogste dampdruk naar de laagste. De opgenomen gashoeveelheid wordt ditmaal als volume uitgedrukt, opnieuw per gram proefstuk.

In ***kolom 3*** wordt de Kelvinstraal r_k in[m] in het geval van stikstofadsorptie gegeven door de uitdrukking (15).

$$r_k = -\frac{4,155.10^{-10}}{\log\left(\frac{p}{p^0}\right)} \quad (15)$$

Bij het beproeven van niet-poreuze materialen aan de hand van stikstofsorptie is gebleken dat (V_a/V_m) uitgezet tegenover (p/p_0) altijd volgens quasi dezelfde curve loopt, ongeacht het beproefde materiaal. Dat wil zeggen dat de waarde voor t bij stikstof rechtstreeks kan bepaald worden aan de hand van een functievoorschrift. De waarden in ***kolom 4***, worden gegeven door de vergelijking van Halsey, aangehaald in (Vandervoort, 1995) en weergegeven door (16).

$$t_{N_2} = 0,354.10^{-9} \cdot \left[-\frac{5}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

In **kolom 10** wordt de waarde van ΔV_g in $[m^3/g]$ in kolom 9 omgezet naar ΔV_l , door het volumeverschil niet langer in een gasvormige maar vloeibare volumehoeveelheid weer te geven. Voor stikstof gebeurt dit door middel van vergelijking (17) waarin ΔV_l in $[m^3]$ wordt bekomen door het aantal mol gas in ΔV_g te vermenigvuldigen met het molair volume van de vloeistof.

$$\Delta V_l = \frac{\Delta V_g}{0,0224} \cdot 34,6 \cdot 10^{-6} \quad (17)$$

Tot slot gebeurt ook het bepalen van het totale volume V_{tot} in $[m^3]$ analoog, volgens vergelijking (18).

$$V_{tot} = \frac{V_g}{0,0224} \cdot 34,6 \cdot 10^{-6} \quad (18)$$

Verder verlopen alle berekeningen volledig overeenkomstig aan die voor waterdamp-adsorptie, zoals beschreven in sectie 5.1.3. Daarbij dient echter wel te worden vermeld dat dit berekeningsmodel in eerste instantie werd opgesteld voor het verwerken stikstofsorptie-experimenten, en slechts in het kader van deze scriptie werd aangepast om het eveneens toe te passen op waterdampsorptieproeven.

Tabel II.16. Voorbeeld van een BJH-werkblad - stikstofsorptie

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
p/p_0	V_g	r_k	t	r_p	$\overline{r_k}$	$\overline{r_p}$	Δt	ΔV_g	ΔV_l	$\Delta t \cdot \Sigma S$	V_p	S	ΣS
[-]	[10 ⁻⁶ m ³ /g]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁹ m]	[10 ⁻⁶ m ³ /g]	[10 ⁻³ m ³ /g]	[10 ⁻³ m ³ /g]	[10 ⁻³ m ³ /g]	[m ² /g]	[m ² /g]
0,99	161,7	95	2,80	97,8									
0,98	161,5	47,3	2,22	49,5	71,1	73,7	0,58	0,2	0,31	0	0,33	0,01	0,01
0,97	161,0	31,4	1,94	33,3	39,4	41,4	0,28	0,5	0,77	0,00	0,85	0,04	0,05
0,95	160,2	18,6	1,62	20,2	25,0	26,8	0,32	0,8	1,23	0,02	1,39	0,10	0,15
0,90	158,8	9,07	1,28	10,4	13,8	15,3	0,34	1,4	2,16	0,05	2,59	0,34	0,49
0,85	157,2	5,88	1,11	6,99	7,48	8,7	0,17	1,6	2,46	0,08	3,22	0,74	1,23
0,80	155,2	4,28	1,00	5,28	5,08	60,1	0,11	2,0	3,08	0,14	4,29	1,40	2,63
0,77	152,9	3,66	0,95	4,61	3,97	4,95	0,05	2,3	3,54	0,13	5,30	2,14	4,77
0,75	148,9	3,32	0,92	4,24	3,49	4,43	0,03	4,0	6,16	0,14	9,70	4,38	9,15
0,73	145,1	3,04	0,89	3,93	3,18	4,09	0,03	3,8	5,85	0,27	9,23	4,51	13,66
0,71	140,9	2,79	0,87	3,66	2,92	3,8	0,02	4,2	6,47	0,27	10,50	5,53	19,19
0,69	135,9	2,58	0,84	3,42	2,69	3,54	0,03	5,0	7,7	0,58	12,33	6,97	26,16
0,67	130,0	2,39	0,82	3,21	2,49	3,32	0,02	5,9	9,09	0,52	15,24	9,18	35,34
0,65	123,9	2,22	0,80	3,02	2,31	3,12	0,02	6,1	9,39	0,71	15,83	10,15	45,49
0,63	117,3	2,07	0,78	2,85	2,15	2,94	0,02	6,6	10,16	0,91	17,29	11,76	57,25
0,61	110,1	1,93	0,77	2,70	2,00	2,88	0,01	7,2	11,09	0,57	21,81	15,15	72,40
0,59	102,6	1,81	0,75	2,56	1,87	2,63	0,02	7,5	11,55	1,45	19,98	15,19	87,59
0,57	95,0	1,70	0,73	2,43	1,76	2,50	0,02	7,6	11,70	1,75	20,08	16,06	130,7
0,55	86,9	1,60	0,72	2,32	1,65	2,38	0,01	8,1	12,47	1,04	23,78	19,98	123,6
0,53	78,8	1,51	0,70	2,21	1,56	2,27	0,02	8,1	12,47	2,47	21,17	18,66	142,3
0,51	71,5	142	0,69	2,11	1,47	2,16	0,01	7,3	11,24	1,42	21,20	19,63	161,9
0,49	65,4	1,34	0,68	2,02	1,38	2,07	0,01	6,1	9,39	1,62	17,48	16,89	178,8
0,45	57,3	1,20	0,65	1,85	1,27	1,94	0,03	8,1	12,47	5,36	16,59	17,1	195,9
0,40	51,7	1,04	0,62	1,66	1,12	1,76	0,03	5,6	8,62	5,88	6,77	7,69	203,6
0,35	47,4	0,91	0,60	1,51	0,98	1,59	0,02	4,3	6,62	4,07	6,71	8,44	212,0
0,30	45,0	0,79	0,57	1,36	0,85	1,44	0,03	4,4	3,70	2,53	3,36	4,66	220,5

5.3. KWIKINTRUSIEPOROSIMETRIE (MIP)

5.3.1. PROEFSTUKKEN

Voor de kwikintrusieproeven werd gebruikt gemaakt van betonnen proefstukjes met vier verschillende slakgehalten: S0, S50, S70 en S85.

Van elke samenstelling zijn een aantal kubussen met zijde 150 mm vervaardigd die meteen werden ondergebracht in een geklimatiseerde kamer; namelijk bij $20 \pm 2^\circ\text{C}$ onder een heersende relatieve vochtigheid $\geq 95\%$. Na één dag werden deze kubussen ontkist en opnieuw in de geklimatiseerde kamer geplaatst. Op een leeftijd van 28 dagen werd uit elke kubus een cilindrische kern geboord met diameter 100 mm. Deze kernen werden vervolgens in schijfjes gezaagd, met een hoogte van 50 mm.

Na een bijkomende periode van ca. vier maanden in de klimaatkamer werden uit deze schijven kubusjes vervaardigd door middel van een natte verzaging. De kubusjes hebben een zijde van ca. 0,5 à 1 cm en een massa van 2 à 4 gram. De kubusjes bevatten zo weinig mogelijk granulaten, enkel fijnkorrelige granulaten afkomstig van het zand werden opgenomen in deze proefstukjes. Na het zagen werden de proefstukken gedurende ca. 72 h gedroogd in een oven bij 35°C . Na deze droging werden de blokjes in een desiccator met silicakorrels bewaard tot de aanvang van de proef; dit om een vochtopname tegen te gaan.

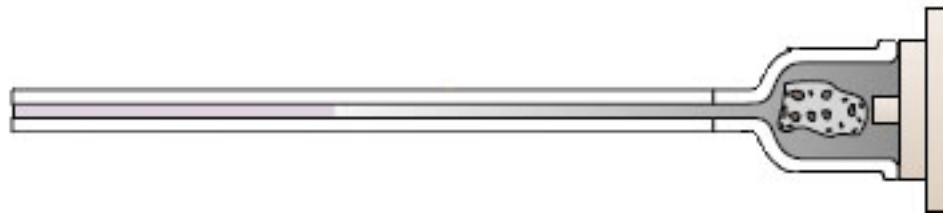
5.3.2. PROEFMETHODE

De kwikintrusieporosimetriemetingen in het kader van dit eindwerk werden uitgevoerd met een toestel van Micromeritics, zijnde de 'Autopore IV - Automatic Mercury Porosimetry' (zie Figuur II.18).

Het proefstuk dient daartoe vooreerst in een penetrometer geplaatst te worden, zoals geïllustreerd op Figuur II.16 en Figuur II.17.



Figuur II.16. Penetrometer



Figuur II.17. Penetrometer

Dit is een glazen, cilindrische cel waarin het proefstuk zich bevindt tijdens de proef, en aan één zijde in verbinding staat met een buisje. De penetrometer wordt, na een weging, in één van de twee lage-drukpoorten bevestigd. Vooraleer de eigenlijke proef wordt aangevangen, wordt de cel met het proefstuk vacuüm gezogen tot op een druk van 50 μmHg ($1 \mu\text{mHg} = 1333.10^{-3} \text{ Pa}$). Daarna wordt de stempen automatisch gevuld met kwik, dit is de hoeveelheid kwik voorhanden tijdens de proef. Ook de glazen cel wordt gevuld, zodat het proefstuk volledig omgeven is door kwik.

Kwikintrusieporosimetrie steunt op het principe dat kwik beton enkel binnendringt onder een opgelegde druk, aangezien de contacthoek tussen kwik en poriënwallen van beton meer dan 90° bedraagt (Boel, 2007). Corresponderend met drie verschillende drukintervallen opgelegd aan het kwik, bestaat de proef zelf vervolgens uit drie delen: een lage-drukintrusie, een hoge-drukintrusie en een hoge-drukextrusie. De druk opgelegd aan het kwik wordt dus eerst stapsgewijs opgedreven van ca. 0 tot 35 psia ($1 \text{ psia} = 6894 \text{ Pa}$) zodat in steeds kleinere poriën kwik kan binnendringen. Na deze eerste fase wordt de penetrometer opnieuw gewogen, en in een een poort geplaatst waar de volgende fases, de proefgedeelten onder hoge druk, worden uitgevoerd. De tweede fase is opnieuw een intrusiefase, dit wil zeggen dat de druk nog steeds stapsgewijs wordt opgedreven om het kwik verder in het monster te doen binnendringen. Deze tweede drukverhoging leidt de druk van ca. 35 tot 30 000 psia. Tot slot wordt de druk stapsgewijs afgebouwd van ca. 30 000 tot 15 psia in de derde fase, zodat het kwik de poriën geleidelijk opnieuw verlaat. Logischerwijs worden hierdoor eerst de kleinste poriën van kwik ontdaan.

Het volume binnengedrongen kwik wordt per drukstap geregistreerd aan de hand van het volumeaandeel kwik dat nog over is in de stempen. Hoeveel kwik het monster is binnengedrongen bij een bepaalde druk, vormt de basis voor de in- en extrusiecurve.



Figuur II.18. Apparaat voor kwikintrusieporosimetrie - Autopore IV

5.3.3. VERWERKINGSMETHODE

De in- en extrusiecurve geeft de volumehoeveelheid binnengedrongen kwik weer in functie van de opgelegde druk. Aan de hand van de formule van Washburn kan de druk omgezet worden naar de straal van de poriën die onder de desbetreffende druk gevuld zijn. In vergelijking (19) wordt deze relatie tussen de druk en de poriestraal uitgedrukt. (Boel, 2007)

$$P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r} \quad (19)$$

Daarbij stelt P de druk in [$\text{Pa} = \text{N/m}^2$] voor, γ de oppervlaktespanning van kwik ($485 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$), θ de contacthoek tussen de poriewand en het kwik (130°) en r de straal van de porie in [m].

Deze vergelijking kan aangewend worden om de poriënstructuur van beton en cementpasta te karakteriseren, op basis van de veronderstellingen geformuleerd in (Boel, 2007):

- . De poriën zijn cilindrisch, regelmatig en onderling verbonden.
- . De poriëndistributie wordt niet beïnvloed door het drogen en de kwikintrusie.
- . De contacthoek is over de gehele microstructuur constant.

Vervolgens kan de poriëndistributie afgeleid worden van het ingedrongen volume bij elke drukverhoging. De fractie van het poriënvolume waarvoor de poriënafmetingen in een bepaald bereik van de poriënafmetingen liggen worden voorgesteld door $-dV/dr$ in $[mm^3/nm.g]$ t.o.v. r in $[nm]$.

Tot slot kan ook de specifieke oppervlakte van een porie die door kwik gevuld wordt (dS in $[m^2]$) berekend worden aan de hand van vergelijking (20) (Boel, 2007) .

$$dS = - \frac{PdV}{\gamma \cos \theta} \quad (20)$$

P staat hier opnieuw voor de opgelegde druk in $[Pa = N/m^2]$, γ voor de oppervlaktespanning van kwik ($485 \cdot 10^{-3} N/m$), θ voor de contacthoek tussen de poriewand en het kwik (130°) en dV geeft de verandering in poriënvolume in $[m^3]$.

Door dS te integreren over het volledige poriënvolume, en dit resultaat te delen door de massa van het monster in $[g]$, wordt uiteindelijk de typische specifieke oppervlakte van het materiaal in $[m^2/g]$ bekomen. (Boel, 2007)

Aan de hand van het totale, opgenomen kwikvolume kan ook het volume poriën begroot worden waarvan de straal groter is dan r , volgens vergelijking (20) afhankelijk van de opgelegde druk. Daarnaast kan uit het verschil tussen de in- en extrusiecurve bij de laagst opgelegde druk het volume aan inktflesporiën begroot worden. (Boel, 2007)

5.4. WATERDOORLATENDHEID

5.4.1. PROEFSTUKKEN

Onder invloed van een drukgradiënt opgelegd aan een constructie ontstaat doorheen de constructie een laminaire stroming langs een doorlopend stroompad. Dit stroompad wordt in eerste instantie gevormd door poriën die zowel onderling als met het buitenoppervlak van de constructie in verbinding staan, en daarenboven een diameter ≥ 50 nm hebben. De fluïda verplaatsen zich doorheen de open, capillaire porositeit, maar daarnaast ook door interne microscheuren en de poreuze zone tussen de cementmatrix en de granulaten. Daarom is het van belang niet met cementpasta of mortel te werken, maar met beton. (Audenaert, 2006). In (Audenaert, 2006) wordt ook gesteld dat bij het beproeven van beton onder lage druk steeds cilindrische proefstukken worden gebruikt. Voor het onderzoek op vlak van waterdoorlatendheid werd bijgevolg geopteerd voor het gebruik van betonnen, cilindrische proefstukken. Een waterdoorlatendheidsproef werd uitgevoerd op vier betonsamenstellingen met een water/bindmiddelfactor van 0,5, verschillend qua slakgehalte: 0%BFS-100%OPC (S0), 50%BFS-50%OPC (S50), 70%BFS-30%OPC (S70) en 85%BFS-15%OPC (S85).

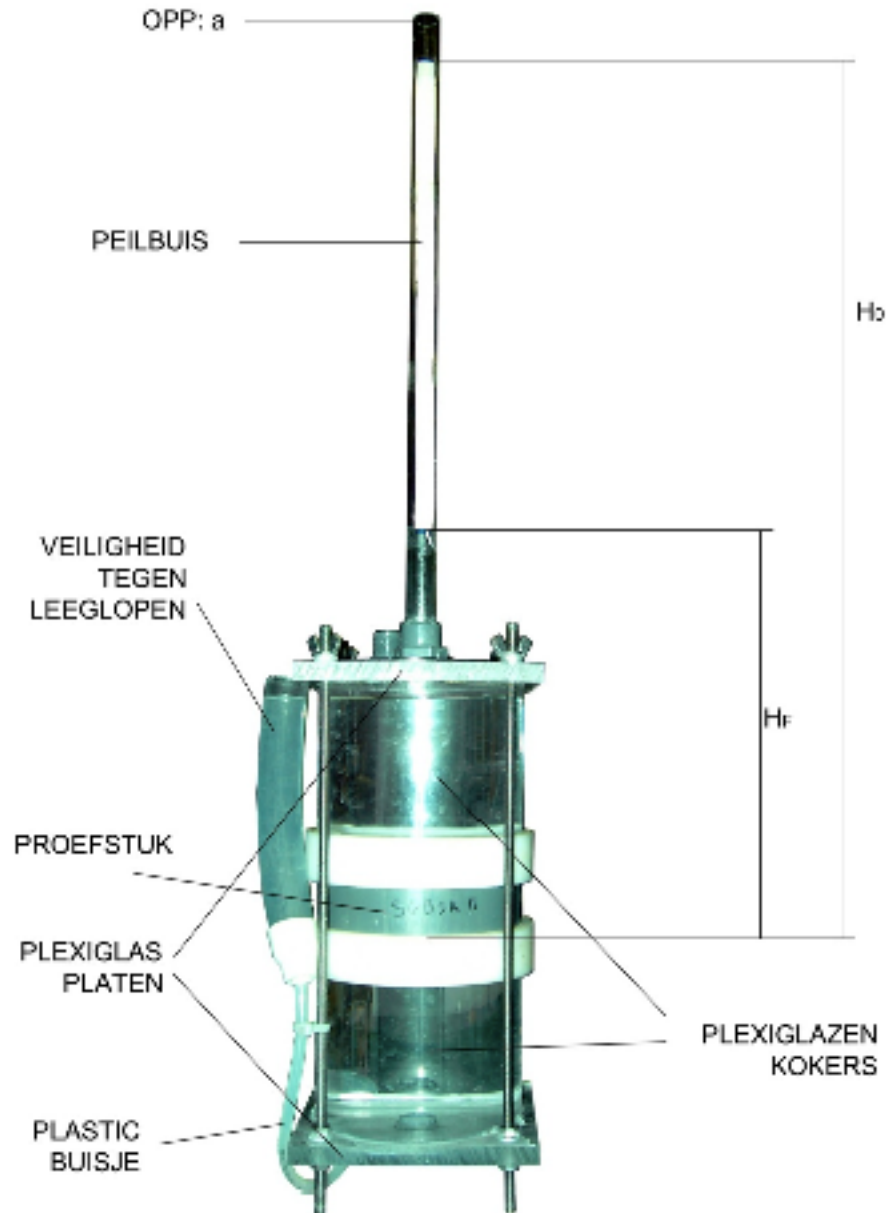
Uit cilindrische kernen van 150 mm hoog met een diameter van 80 mm werden schijfjes met een hoogte van 20 mm gezaagd. Het beton werd onder de vorm van deze schijven daarna opnieuw bij $20 \pm 2^\circ\text{C}$ en onder een relatieve vochtigheid $\geq 95\%$ bewaard.

Vlak voor de aanvang van de proef werden per betonsamenstelling vijf proefstukken vacuüm verzadigd volgens de norm NBN B 24 - 213. De proefstukken werden samen in een stolp gelegd die vacuüm werd getrokken gedurende 2,5 uur. Vervolgens werd de stolp, nog steeds onder vacuüm, gevuld met gedemineraliseerd water tot de proefstukken volledig ondergedompeld waren. Deze toestand werd 24h aangehouden.

Voor S0 en S50 werd het experiment opgestart op een leeftijd van 113 dagen, voor S70 en S85 op 96 dagen; wat respectievelijk overeenstemt met een ouderdom van ca. 3,5 en 3 maanden.

5.4.2. PROEFMETHODE

Voor het beproeven van het beton werd gebruik gemaakt van een toestel zoals weergegeven op Figuur II.19.



Figuur II.19. Opstelling voor waterdoorlatendheidsexperimenten

Het gaat om een opstelling waarbij het cilindrische proefstuk met diameter 80 mm en hoogte 20 mm met behulp van epoxy in een PVC-ring dient gekleefd te worden.

De ring met ingekleefd proefstuk wordt – na voornoemde vacuüm verzadiging - in een andere PVC-ring geklemd. Deze ring vormt het uiteinde van een met water gevuld, cilindervormig compartiment in plexiglas, met een binnendiameter van 100 mm. Aan de bovenzijde van de ring met het proefstuk wordt volledig analoog eenzelfde cilindervormig compartiment geplaatst, dat ook met water dient gevuld te worden. De afdichting tussen de verschillende ringen wordt door een rubberen dichtingsring gegarandeerd. Het monteren van de ring met het proefstuk in deze opstelling en het vullen van de compartimenten gebeurt onder water, daar er zo geen luchtbelletjes kunnen worden ingesloten.

Aan de bovenkant van het bovenste compartiment en de onderzijde van de onderste cilinder is een vierkante afdekplaat gekleefd. Het geheel wordt stevig verankerd door middel van vier draadstangen op de hoekpunten van de afdekplaten. In de bovenste afdekplaat zitten twee gaten: het ene wordt gesloten met een dop, in het andere zit verticaal een glazen of kunststof buis met binnendiameter 14 mm. Op de buis zit een strook millimeterpapier gekleefd, zodat het waterpeil in de buis op verschillende tijdstippen eenvoudig kan afgelezen worden. Het waterpeil in het bovenste compartiment dient aangevuld te worden tot op een aangeduid niveau in de buis, die tot slot wordt afgedekt met een metalen plaatje om verdamping te voorkomen. In de onderste afdekplaat zitten eveneens twee gaten: in het ene zit een dop geschroefd en vanuit het andere vertrekt een dunne, flexibele slang. Deze slang wordt langs één van de draadstangen omhoog bevestigd, tot op het zelfde niveau als de onderzijde van het proefstuk. De slang is steeds volledig gevuld²⁰ met water en laat de afvoer toe van het water dat doorheen het betonnen proefstuk is gestroomd ten gevolge van de opgelegde drukgradiënt in de opstelling.

Gedurende een zestal weken werd een aantal keer per week het waterpeil in de meetbuis gecontroleerd; dit peil geeft aan welk debiet het proefstuk doorstroomt.

²⁰ Om ongekende redenen was dit gedurende het experiment niet steeds het geval, waardoor het water in de slang meerdere malen per week diende te worden aangevuld.

De gemeten waarden voor de daling van het waterpeil werden voor elk proefstuk vooreerst cumulatief opgeteld; deze cumulatieve waarde werd vervolgens per betonsamenstelling voor de verschillende proefstukken in een grafiek uitgezet ten opzichte van de tijd (in dagen). Indien de grafiek lineair verloopt, kan gesproken worden van een stationair regime. De proefstukken die geen stationair regime bereikten gedurende de proefperiode werden buiten beschouwing gelaten.

Proefstukken die wel een stationair regime bereikten, maar geen grafiek opleverden min of meer parallel aan de meerderheid, werden in tweede instantie eveneens buiten beschouwing gelaten.

Met behulp van de wet van Darcy (Audenaert, 2006) kan een maat voor de waterdoorlatendheid, K in [m/s] begroot worden. Daarvoor werd op de resultaten van de geselecteerde metingen de formule toegepast die is weergegeven in vergelijking (21).

$$K = \frac{A_{\text{buis}}}{A_{\text{proefstuk}}} \frac{L}{\Delta t} \ln\left(\frac{h_1}{h_2}\right) \quad (21)$$

Daarbij staan A_{buis} en $A_{\text{proefstuk}}$ respectievelijk voor de dwarsdoorsnede van de meetbuis en het proefstuk in [m²]; L voor de stroomlengte of de dikte van het proefstuk in [m]; h_1 en h_2 voor het waterpeil bij respectievelijk de aanvang en het einde van de meting, in [mm] gemeten vanaf de onderzijde van het proefstuk; en Δt voor de tijdsduur tussen de tijdstippen waarop het waterpeil werd gecontroleerd.

Uiteindelijk dient K in [m/s] nog omgezet te worden naar k in [m²]. K is echter afhankelijk van de vloeistof die gebruikt wordt terwijl k een echte materiaalconstante is, zijnde de intrinsieke doorlatendheid.

De relatie tussen beide grootheden wordt uitgedrukt door vergelijking (22).

$$K = \frac{k\rho g}{\eta} \quad (22)$$

g staat daarbij voor de zwaartekrachtconstante, 9,81 m/s² en bij 20°C geldt voor water dichtheid $\rho = 998 \text{ kg/m}^3$ en dynamische viscositeit $\eta = 1.10^{-3} \text{ Pa.s}$.

DEEL III RESULTATEN EN DISCUSSIE

1. INLEIDING

Van de verschillende experimenten, opnieuw ingedeeld in drie onderzoeksvelden, worden de resultaten vooreerst samenvattend weergegeven en afzonderlijk besproken. Waar vervolgens onderlinge vergelijkingen relevant blijken voor bepaalde conclusies en/of discussie, zal dit met duidelijke verwijzingen gebeuren. De resultaten zelf bevinden zich grotendeels in Deel V, sectie 2 (Bijlages).

Aangezien geen enkel experiment ten minste drie maal werd uitgevoerd, was het niet mogelijk en/of zinvol om de experimenteel verkregen gegevens aan een statistische analyse te onderwerpen.

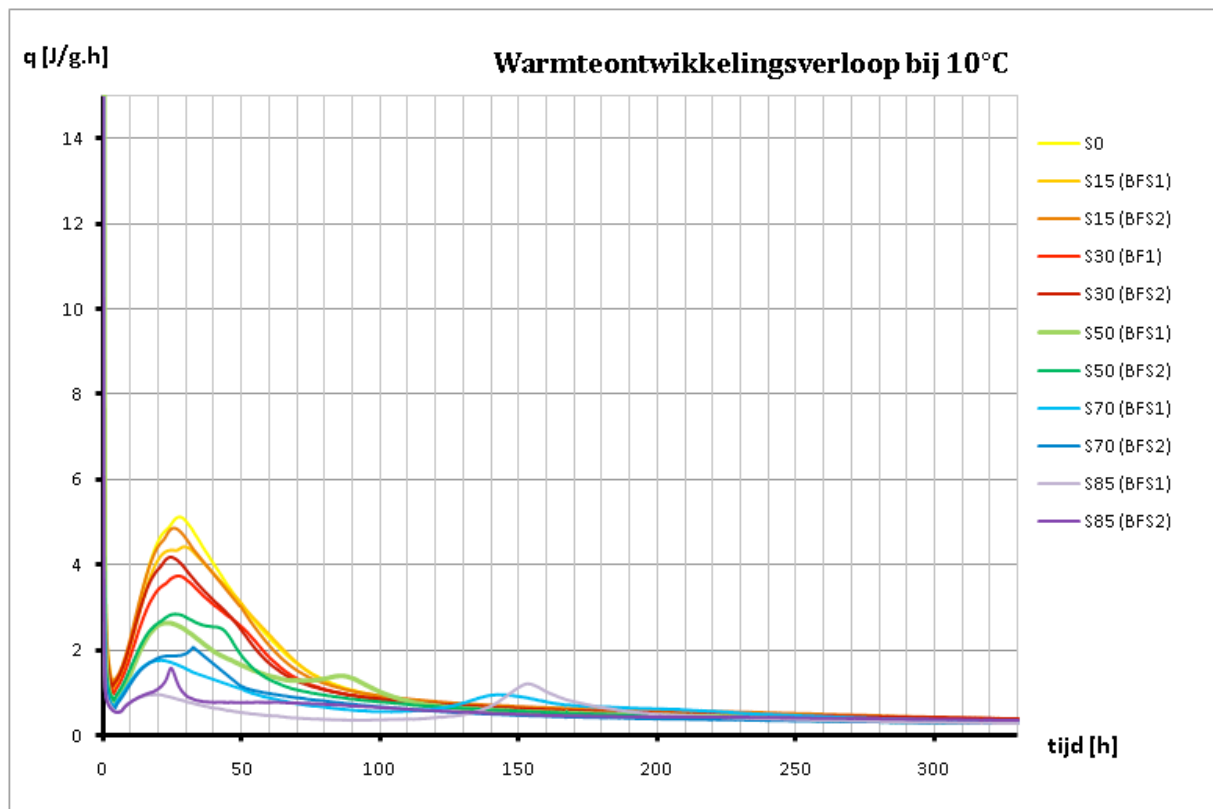
2. ONDERZOEK NAAR HET HYDRATATIEPROCES

2.1. ISOTHERME CALORIMETRIE (TAM AIR)

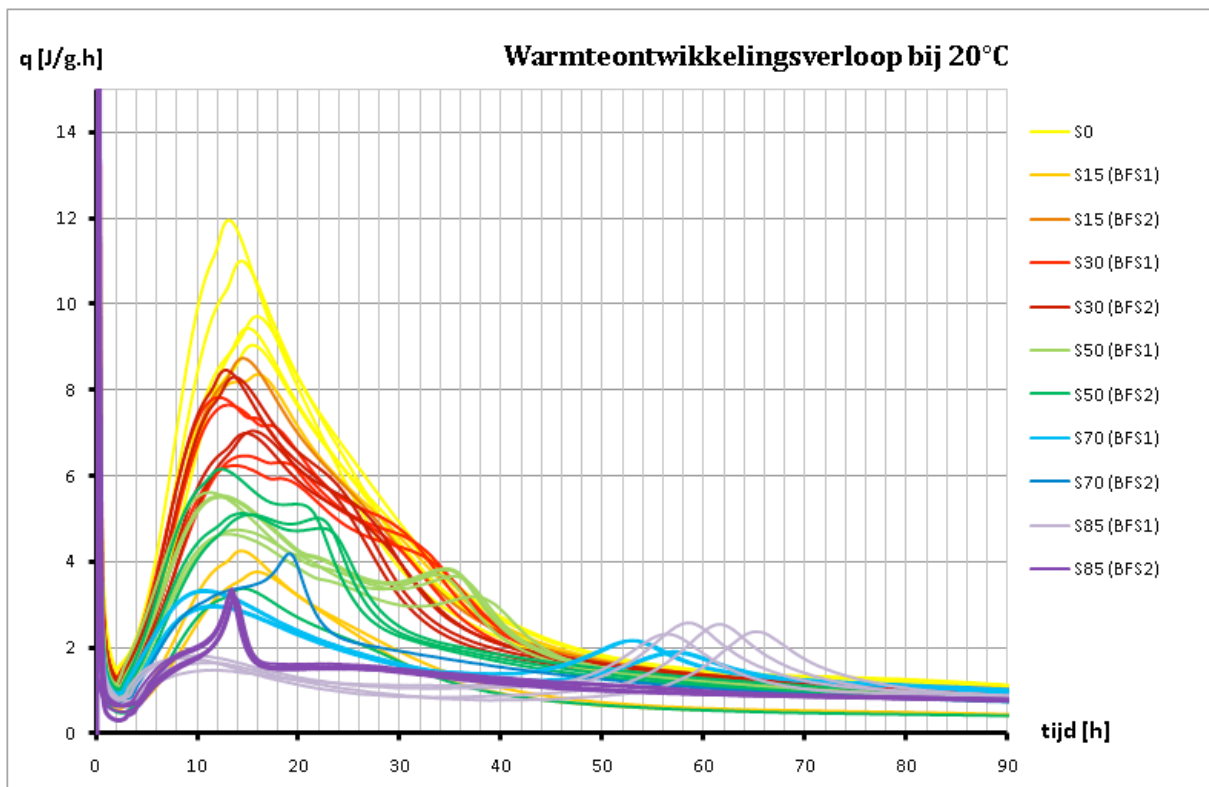
2.1.1. WARMTEONTWIKKELINGSVERLOOP

De uitgevoerde calorimetrische experimenten leveren in eerste instantie informatie over de snelheid waarmee de reactiewarmte gedurende de eerste dagen van het hydratatieproces wordt afgegeven. Het waargenomen warmteontwikkelingsverloop van alle aangewende samenstellingen bij 10°C, 20°C en 35°C wordt weergegeven in respectievelijk Figuur III.1, Figuur III.2a en Figuur III.3a. Bij 20°C en 35°C werden verschillende herhalingen uitgevoerd; in Figuur III.2b en III.3b zijn de geselecteerde curves (zie deel II, sectie 3.1.3) weergegeven. De warmteontwikkeling q wordt in functie van de tijd in uur uitgedrukt in J/h per gram bindmiddel.

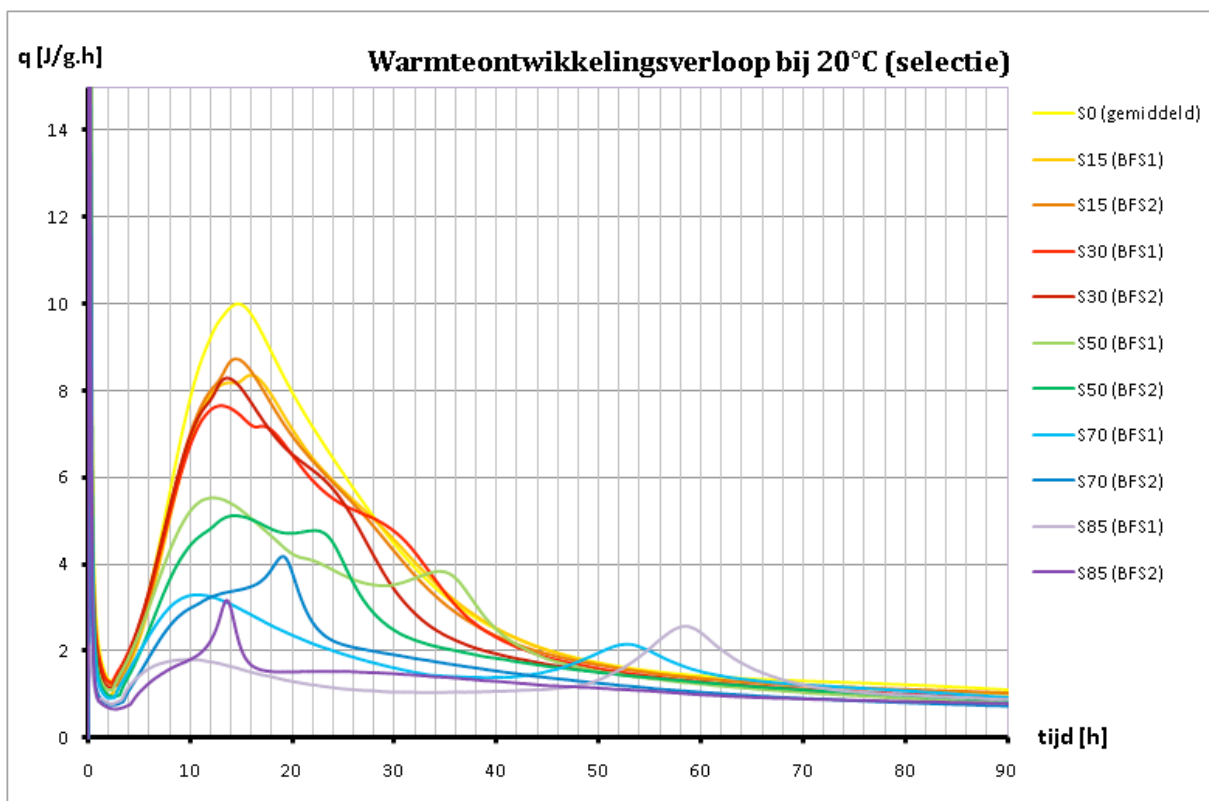
Twee algemene verwachtingen worden door deze resultaten zichtbaar bevestigd. Ten eerste blijkt de warmteafgifte trager te verlopen naargelang de omgevingstemperatuur lager ligt. Daarnaast wordt ook duidelijk dat de reactiewarmte minder snel vrijkomt naargelang de cementpasta meer hoogovenslak bevat.



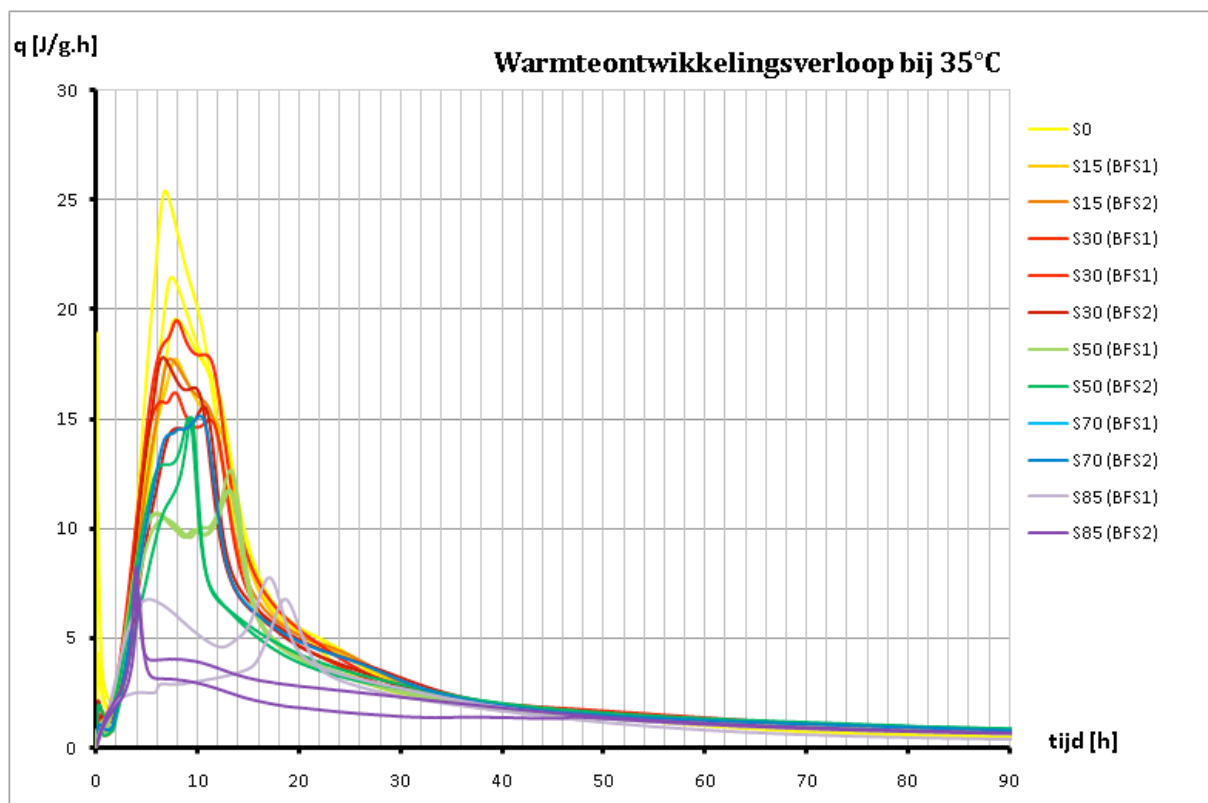
Figuur III.1. Warmteontwikkelingsverloop bij 10°C



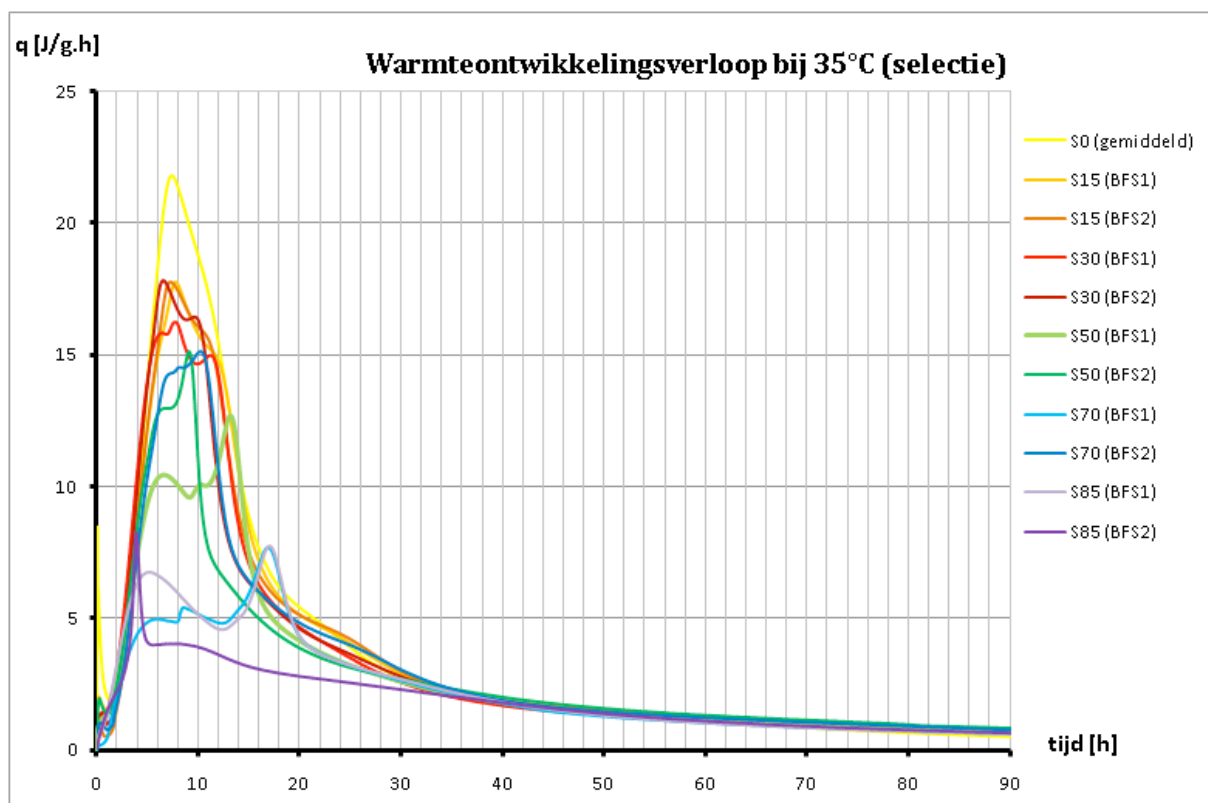
Figuur III.2a. Warmteontwikkelingsverloop bij 20°C



Figuur III.2b. Warmteontwikkelingsverloop bij 20°C - selectie



Figuur III.3a. Warmteontwikkelingsverloop bij 35°C



Figuur III.3b. Warmteontwikkelingsverloop bij 35°C - selectie

Verder zijn er voor iedere samenstelling ook duidelijke pieken waar te nemen, die naargelang de omgevingstemperatuur en de gebruikte soort hoogovenslak op andere momenten voorkomen, alsook verschillen qua vorm.

In eerste instantie is het duidelijk dat de pieken bij een hogere omgevingstemperatuur vroeger voorkomen, en groter zijn. Bijgevolg wordt bij hogere temperatuur vroeger en sneller warmte afgegeven; daaruit valt af te leiden dat de hydratatiereactie eveneens vroeger aanvangt en sneller doorgaat.

Zoals reeds aangehaald in deel I, sectie 3.4 is de tweede piek - die volgt op de snelle warmteontwikkeling tijdens de eerste minuten na het mengen - afkomstig van de hydratatiereactie van het klinkermineraal C_3S . Bij de laagste temperatuur vertonen alle proefstukken - op S85 (BFS2) na - duidelijk een dergelijke tweede piek. Deze piek komt bovendien vroeger voor naarmate de samenstelling een groter percentage slak bevat. Bij 20°C komt ook bij de meeste samenstellingen - niet bij S50, S70 en S85 (BFS2) - duidelijk een tweede piek voor. Bij het eerste type hoogovenslak (BFS1) komt de tweede warmtepiek eveneens vroeger voor naargelang de samenstelling meer slak bevat. Bij de samenstellingen gemaakt met het tweede type hoogovenslak (BFS2) valt niet eenduidig te stellen dat de piek bij 20°C vroeger voorkomt naargelang het slakgehalte. Het is voor slakpercentages $\geq 50\%$ immers niet duidelijk op welk moment het eigenlijke maximum wordt bereikt. Daarenboven ligt de piek van de verschillende S0-referentieproefstukken verspreid tussen 13 en 16h; binnen dit interval bevinden zich tevens de pieken van de proefstukken S15 en S30 (BFS2). Bij 35°C wordt de ontwikkeling van de tweede warmtepiek in veel gevallen reeds versterkt door de aanwezigheid van een derde piek nog voor de warmteontwikkelingssnelheid opnieuw afneemt. Bijgevolg valt niet eenduidig te bepalen op welk moment de tweede piek net voorkomt. In Tabel III.1 wordt voor 10°C en 20°C voor elke samenstelling weergegeven op welk tijdstip de tweede warmtepiek voorkomt.

Uit het vervroegd voorkomen van de tweede warmtepiek valt af te leiden dat de aanwezigheid van hoogovenslak de hydratatie van het aanwezige portlandcement versneld doet plaatsgrijpen. Dit werd eveneens vastgesteld in (Gruyaert et al., 2010), doch tegengesproken door andere onderzoekers vermeld in (Gruyaert et al., 2010). Daarenboven valt ook op te merken dat het voorkomen van de tweede piek eveneens beïnvloed wordt door het type hoogovenslak; niet alleen de aanwezigheid van hoogovenslak is bepalend voor het tijdstip waarop de hydratatie van C_3S plaatsgrijpt, ook de chemische samenstelling van de aanwezige slakdeeltjes speelt een rol. Dit doet

vermoeden dat hoogovenslak ook actief een zekere rol vervult bij de hydratatiereacties van de klinkermineralen.

Tabel III.1. Voorkomen van de tweede warmteontwikkelingspiek in [h] bij 10°C en 20°C

	S0	S15 BFS1	S15 BFS2	S30 BFS1	S30 BFS2	S50 BFS1	S50 BFS2	S70 BFS1	S70 BFS2	S85 BFS1	S85 BFS2
10°C	29	23,5	25,5	25	24	21,5	25	20,5	21	19,5	-
20°C	15	14	14,5	13,5	14	12,5	-	10	-	9	-

Van de samenstellingen met hoogovenslak wordt verwacht dat ze ook een derde piek vertonen, dankzij de warmte die vrijkomt bij de slakreactie. De resultaten van de uitgevoerde calorimetrische experimenten bevestigen dit grotendeels. Daarbij vallen een aantal zaken op te merken:

. Bij slakgehalten $\geq 50\%$ wordt duidelijk dat de vorm van de piek en het tijdstip waarop ze voorkomt afhankelijk is van de gebruikte slaksoort. Bij BFS2 is de derde piek eerder een versterking van of 'schouder' op de tweede piek, terwijl ze bij BFS1 eerder als afzonderlijke piek, later voorkomt. Dit kan te maken hebben met het feit dat BFS2 nauwelijks (0,03 vs. 1,62%) SO_3 bevat, wat kennelijk een effect heeft op de hydratatiereacties. Volgens D'Aloia en Chanvillard, aangehaald in (Gruyaert et al., 2010) leidt een verhoogde molaire ratio SO_3/C_3A bij de hydratatie van C_3A (zie deel I, sectie 3.1.3) tot een verlaagde omzetting van ettringiet naar monosulfaat, waardoor een eventuele piek in hydratatiewarmte door de hydratatie van C_3A hoger en minder breed voorkomt. Bij 20°C en 35°C vertonen de samenstellingen met meer dan 30% BFS1 een 'extra', kleine piek. Deze piek, bijkomend aan de warmtepieken door de C_3S - en slakhydratatie kan dus het gevolg zijn van de hydratatie van C_3A , in combinatie met de aanwezigheid van SO_3 .

. Bij een hogere temperatuur komt de derde piek, net als de tweede, vroeger en meer uitgesproken voor. Bijgevolg grijpt ook de slakreactie vroeger en versneld plaats naargelang de omgevingstemperatuur hoger ligt.

2.1.2. TOTALE WARMTEAFGIFTE

Zoals uiteengezet in deel II, sectie 3.1.3 werd van elk proefstuk de cumulatieve warmteontwikkeling uitgezet. Zo werd de totale warmteafgifte over de duur van het experiment, Q_{tot} in [J/g bindmiddel] bepaald. Vervolgens werd op basis van vergelijking (1) een modelcurve opgesteld waarmee de totale warmteafgifte over de gehele hydratatie, Q_{∞} in [J/g] werd geraamd.

$$Q = Q_{\infty} \exp \left[- \left(\frac{\tau}{t} \right)^a \right] \quad (1)$$

Het resultaat is weergegeven in Tabel III.2 - III.4; de curven bevinden zich in deel V, sectie 2.1 (Figuur V.1 - V.3)

Tabel III.2. Warmteafgifte na 326h Q_{tot} bij 10°C, in [J/g]

10 °C	S0	S15 BFS1	S15 BFS2	S30 BFS1	S30 BFS2	S50 BFS1	S50 BFS2	S70 BFS1	S70 BFS2	S85 BFS1	S85 BFS2
Q_{tot}	391	371	379	326	335	278	275	234	218	181	180

Tabel III.3. Warmteafgifte na 180h Q_{tot} en totale warmteafgifte Q_{∞} bij 20°C, in [J/g]

20 °C	S0	S15 BFS1	S15 BFS2	S30 BFS1	S30 BFS2	S50 BFS1	S50 BFS2	S70 BFS1	S70 BFS2	S85 BFS1	S85 BFS2
Q_{tot}	348	330	328	309	301	259	242	201	191	166	159
Q_{∞}	432	420	437	384	395	347	390	474	385	410	779

Tabel III.4. Warmteafgifte na 180h Q_{tot} en totale warmteafgifte Q_{∞} bij 35°C, in [J/g]

35 °C	S0	S15 BFS1	S15 BFS2	S30 BFS1	S30 BFS2	S50 BFS1	S50 BFS2	S70 BFS1	S70 BFS2	S85 BFS1	S85 BFS2
Q_{tot}	369	357	351	382	338	304	309	234	329	244	202
Q_{∞}	390	390	385	385	385	368	412	279	382	294	297

Vooreerst dient te worden vermeld dat het gebruikte regressiemodel bij 10°C de werkelijke cumulatieve curve veel minder goed benadert dan bij de hogere temperaturen. Het model werd bij 10°C dan ook niet toegepast.

Aan de hand van deze gegevens wordt duidelijk dat de warmte onder invloed van hoogovenslak niet enkel vroeger en versneld vrijkomt ten opzichte van zuivere portlandcementpasta, er komt ook minder warmte vrij. Bij de gemeten waarden Q_{tot} zijn het enkel de proefstukken S30 en S85 (BFS1) en S70 (BFS2) bij 35°C die hier niet aan voldoen. De voorspelde waarden Q_{∞} vertonen op dat vlak meer afwijkingen, vooral bij de samenstellingen met meer dan 50% slak. Aangezien deze curven in vergelijking met de curven van de andere samenstellingen meer in stijgende lijn verlopen naar het einde van het experiment toe, kunnen de zeer hoge waarden voor laatstgenoemde samenstellingen evenwel te wijten zijn aan een minder accurate voorspelling.

Naar analogie met de pieken in het warmteontwikkelingsverloop, valt ook bij de totale warmteafgifte een verschil tussen de beide types slak op te merken. In het algemeen werd door de tweede soort hoogovenslak minder warmte ontwikkeld gedurende het experiment, doch dit wordt volgens het regressiemodel in de meeste gevallen gecompenseerd. De mengsels met het type hoogovenslak zonder SO_3 hydrateren dus langzamer.

Naast de invloed van hoogovenslak, speelt ook de temperatuur van de omgeving waarin het cement verhardt een rol in het hydratatieproces. In eerste instantie wordt gesteld dat een verhoging van de temperatuur in het geval van portlandcement een verhoogde reactiviteit teweeg brengt (Wang et al., 2010). Deze verhoogde reactiviteit zorgt bij het begin van het verhardingsproces echter voor een danig versnelde hydratatie, dat de reactieproducten een meer heterogene clusterstructuur vormen waardoor het vervolg van het proces vertraagt; de hydratatie van nog ongehydrateerde deeltjes wordt verhinderd door de structuur van de reeds aanwezige reactieproducten. Bij temperaturen tussen 4°C en 22°C gebeurt de initiële precipitatie eerder gecontroleerd, en wordt na een periode van ca. 15 dagen een toch betere verharding waargenomen dan bij hogere temperaturen (Elkhadiri et al., 2009). De resultaten van dit onderzoek wijzen eveneens op een dergelijk temperatuurseffect. Tijdens de duur van het experiment wordt bij 35°C meer warmte afgegeven dan bij 20°C, maar de geschatte, uiteindelijke, totale warmteafgiftes liggen in de meeste gevallen toch lager bij 35°C. Daaruit valt af te leiden dat de hydratatiereactie bij een lagere temperatuur trager verloopt, maar het

proces gaat ook verder door. In (Chen, 2006) wordt gesteld dat, gezien de activatie-energie van hoogovenslak 50 - 59 kJ/mol bedraagt tegenover ca. 40 kJ/mol bij portlandcement, hoogovenslak gevoeliger is voor een verhoogde omgevings-temperatuur. De invloed van hoogovenslak op de temperatuursgevoeligheid van hydraterende cementpasta blijkt echter niet uit de resultaten. Bij de samenstellingen S15 en S30 is het verschil tussen Q_{tot} en Q_{∞} duidelijk groter bij 20°C; de reactie loopt dus inderdaad vertraagd doch verder. Bij S50 is de uiteindelijke warmteafgifte net groter bij 35°C, onder een verhoogde temperatuur werd dus meer gehydrateerd. Bij S70 en S85 bedraagt de geschatte, uiteindelijke warmteafgifte Q_{∞} meer dan het dubbel van Q_{tot} bij 20°C, terwijl bij 35°C slechts een gemiddelde stijging van 26% waargenomen wordt.

2.1.3. CEMENT VERSUS HOOGOVENSLAK

Naast het begroten van de totale warmteafgifte, kan ook een schatting gemaakt worden van de hoeveelheid warmte afkomstig van de beide reacties (OPC en BFS) afzonderlijk. Zoals reeds uitgelegd in deel II, sectie 3.1.3 dient de cumulatieve warmteafgifte van het referentieproefstuk S0 daartoe vermenigvuldigd te worden met het aandeel OPC in elke samenstelling. Zo kan voor elke samenstelling de warmteafgifte geproduceerd door het cement Q_P worden geschat, en van de totale warmteafgifte Q_{tot} worden afgetrokken om het aandeel warmte geproduceerd door de hoogovenslak Q_S te begroten.

Eenzijds werd echter reeds geconstateerd dat de reactie van het portlandcement vroeger warmte afgeeft bij de aanwezigheid van hoogovenslak. Indien er bovendien wordt vanuit gegaan dat de hydratatie van hoogovenslak geactiveerd dient te worden (zie deel I, sectie 3.2) en initieel dus geen warmte kan afgeven, kan anderzijds aan de hand van de cumulatieve waarden ook worden gesteld dat de cementhydratatie in het begin meer warmte vrijgeeft in verhouding tot dezelfde cementhoeveelheid zonder toevoeging van slak. Tabel V.5 geeft de cumulatieve warmteafgifte per gram cement weer na 2 tot 10h, bij 20°C.

De cementhydratatie verloopt onder invloed van hoogovenslak dus sneller en er hydrateert ook meer cement. In (Gruyaert et al., 2010) wordt bij cementpasta's met 0%, 50% en 85% slakvervanging na 28 maanden respectievelijk een cementhydratiegraad van 0,74; 0,94 en 0,91 waargenomen. Het is dus aangewezen om de factor waarmee de cumulatieve warmte van de samenstelling S0 wordt vermenigvuldigd, te verhogen.

Tabel III.5. Gecumuleerde warmteafgifte Q in [J/g cement] na 2 - 10h bij 20°C

20 °C	S0	S15 BFS1	S15 BFS2	S30 BFS1	S30 BFS2	S50 BFS1	S50 BFS2	S70 BFS1	S70 BFS2	S85 BFS1	S85 BFS2
2h	3,98	3,33	4,26	5,02	5,05	6,35	4,94	8,52	6,95	13,11	9,23
4h	9,51	8,96	11,37	13,20	13,25	16,78	13,90	22,55	17,99	33,00	23,95
6h	19,13	18,79	23,11	26,19	26,56	32,32	27,48	41,38	34,02	56,00	43,70
8h	33,28	33,20	39,10	44,05	44,97	52,13	44,57	62,90	53,39	79,93	66,74
10h	50,85	50,89	57,69	65,05	66,61	73,98	63,53	84,85	74,62	103,53	94,12

In het kader van deze scriptie werd de verhoging van de factor bepaald aan de hand van de methode van de kleinste kwadraten. Bij 20°C werd deze methode toegepast over een interval van 22h. Volgens (Gruyaert & Robeyst, 2008) is dit bij 20°C immers het moment waarop de totale cumulatieve warmteontwikkeling begint af te wijken van de geschatte waarden voor de warmteontwikkeling door het portlandcement. In (Gruyaert & Robeyst, 2008) gebeurde de schatting eveneens aan de hand van een verhoogde vermenigvuldigingsfactor.

Na 22h werd geopteerd om de factor opnieuw te verlagen naar het eigenlijke aandeel cement, daar niet kan worden gesteld dat het cement onder invloed van hoogovenslak over de gehele lijn dermate meer hydrateert. Het verschil tussen de twee waarden bij 22h werd vervolgens bij elke volgende waarde opgeteld, opdat de geschatte cumulatieve warmtecurve geen discontinuïteit zou vertonen.

Deze splitsing werd uitgevoerd voor het experiment bij 20°C, op de samenstellingen met het eerste type hoogovenslak (BFS1). Het eigenlijke aandeel portlandcement en de gebruikte, verhoogde factoren (gebruikt tot 22h) zijn weergegeven in Tabel III.6.

Tabel III.6. Vermenigvuldigingsfactoren gebruikt voor de schatting van de OPC-warmte bij 20°C

	S15	S30	S50	S70	S85
OPC-aandeel	0,85	0,7	0,5	0,3	0,15
gebruikte factor	0,9	0,82	0,69	0,44	0,26

In Tabel III.7 wordt weergegeven tot welke verhoging (A in [%]) de toegepaste methode leidt ten opzichte van Q_{∞} van S0 vermenigvuldigd met het eigenlijke cementgehalte, alsook de verhoging (B in [%]) teweeg gebracht door het gebruik van de verhoogde factor over de gehele lijn.

Tabel III.7. Verhoging in [%] van de uiteindelijke warmteafgifte van cement door het gebruik van een verhoogde vermenigvuldigingsfactor.

	S15	S30	S50	S70	S85
bekomen verhoging A	2,1	6,2	14	16,8	27,7
verhoging B	6	17,2	38	46	72

In Tabel III.8 wordt het resultaat van de splitsing beschreven door (2) weergegeven. Q_{tot} staat daarbij voor de totale warmteafgifte doorheen het experiment, Q_P voor de warmte geproduceerd door de portlandreactie en Q_S voor de warmte afkomstig van de slakreactie.

$$Q_S = Q_{\text{tot}} - Q_P \quad (2)$$

Tabel III.8. Totale warmteafgifte na 180h Q_{tot} , gesplitst in Q_P en Q_S , in [J/g]

	S0	S15	S30	S50	S70	S85
Q_{tot}	348	330	309	258	201	166
Q_P	348	314	262	203	126	69
Q_S	-	16	47	55	75	97

In deel V, sectie 2.1 (Figuur V.4 - V.8) wordt de cumulatieve warmteafgifte per samenstelling voorgesteld voor cement en slak afzonderlijk. Uit deze resultaten valt af te leiden dat bij de hydratatie van hoogovenslak minder warmte vrijkomt dan bij portlandcement. Bijvoorbeeld in het geval van de samenstelling met de helft slak is het cement goed voor ca. 77% van de geproduceerde warmte. Daarenboven is de aanwezige hoogovenslak na ca. 7 dagen enkel bij S85 verantwoordelijk voor een grotere warmteproductie dan het portlandcement. De geschatte waarden voor de uiteindelijke warmteafgifte, weergegeven in Tabel III.9, bevestigen dit fenomeen, zij het dat hoogovenslak daar ook bij de samenstelling S70 voor de grootste warmteproductie zorgt.

Tabel III.9. Uiteindelijke warmteafgifte Q_{∞} , gesplitst in $Q_{\infty,P}$ en $Q_{\infty,S}$, in [J/g]

	S0	S15	S30	S50	S70	S85
Q_{∞}	432	420	384	347	474	410
$Q_{\infty,P}$	432	375	320	246	151	82
$Q_{\infty,S}$	-	45	63	101	323	328

2.1.4. REACTIEGRAAD

De reactiegraad r geeft aan in welke mate de hydratatiereactie zich reeds voltrok op een bepaald tijdstip. Aangezien na afloop van de reactie niet de volledige hoeveelheid bindmiddel is gehydrateerd, is r niet hetzelfde als de hydratatiegraad α .

Indien de te verwachten ultieme hydratatiegraad (d.w.z. het aandeel gehydrateerd bindmiddel na afloop van de reactie) van een bepaalde samenstelling is gekend, kunnen r en α echter wel vergeleken worden.

Aan de hand van het verloop van de cumulatieve warmteontwikkeling Q_t , kan op basis van vergelijking (3) de reactiegraad op een bepaald tijdstip, r_t , worden begroot.

$$r_t = \frac{Q_t}{Q_{\infty}} \quad (3)$$

Aangezien Q_{∞} voor 10°C niet werd begroot, is ook de reactiegraad niet bepaald. Het resultaat bij 20°C en 35°C wordt respectievelijk door Figuur V.9 en Figuur V.10 in deel V, sectie 2.1 voorgesteld. In Tabel III.10 worden de waarden voor r na 180h weergegeven.

Tabel III.10. Reactiegraad bij 20°C en 35°C na 180h (of ca. 7 dagen)

r	S0	S15	S15	S30	S30	S50	S50	S70	S70	S85	S85
[-]		BFS1	BFS2	BFS1	BFS2	BFS1	BFS2	BFS1	BFS2	BFS1	BFS2
20°C	0,81	0,78	0,75	0,80	0,76	0,75	0,62	0,42	0,50	0,41	0,2
35°C	0,95	0,91	0,91	0,88	0,88	0,82	0,75	0,84	0,86	0,83	0,68

Op een paar proefstukken na ligt de reactiegraad bij beide temperaturen lager naargelang het mengsel meer slak bevat. Gezien de waarden voor Q_{∞} voor de samenstellingen met meer dan 50% slak bij 20°C waarschijnlijk een overschatting zijn,

zijn desbetreffende reactiegraden eerder een onderschatting. Deze bemerking is overigens in overeenstemming met de resultaten van (Gruyaert, Robeyst et al. 2010), waar bij 20°C voor S0, S50 en S85 na 7 dagen respectievelijk een reactiegraad van 0,87 ; 0,75 en 0,71 wordt genoteerd.

Bij 35°C valt op dat het onderlinge verschil tussen de samenstellingen kleiner is gedurende het gehele experiment, alsook het onderlinge verschil tussen de verschillende soorten hoogovenslak. Daarenboven bereiken alle proefstukken na 180h een hogere reactiegraad bij 35°C; wat in overeenstemming is met de in sectie 2.1.2 beschreven invloed van de omgevingstemperatuur.

In Tabel III.11 wordt de reactiegraad na 180h van de proefstukken met het eerste type hoogovenslak bij 20°C voor cement en slak afzonderlijk weergegeven. Het verloop van de totale reactiegraad en beide reactiegraden afzonderlijk wordt per samenstelling weergegeven in deel V, sectie 2.1 (Figuur V.11 - V.15).

Tabel III.11 Reactiegraad van cement en slak na 180h bij 20°C

	S0	S15	S30	S50	S70	S85
r_P	0,81	0,84	0,82	0,83	0,83	0,84
r_S	-	0,36	0,74	0,54	0,23	0,29

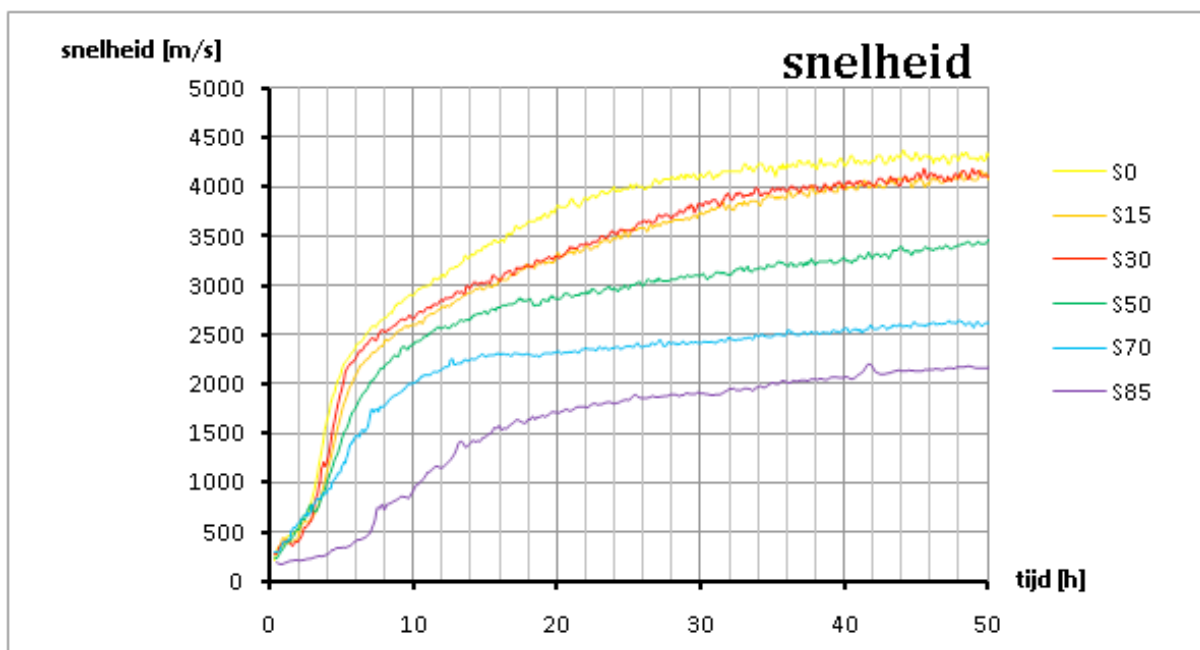
In eerste instantie wordt duidelijk dat de reactiegraad van het cement voor de proefstukken met hoogovenslak lichtjes hoger ligt dan voor het referentieproefstuk S0, doch wordt nauwelijks een verschil waargenomen naargelang het slakgehalte. Daarnaast kan ook niet eenduidig gesteld worden dat de reactiviteit van de slakdeeltjes afneemt naarmate de samenstelling meer slak bevat; ondanks het feit dat de slakhydratatiegraad een zeer lage waarde aanneemt bij de samenstellingen S70 en S85 vallen zowel S15 als S85 buiten deze lijn.

2.2. ULTRASOON EN SEMI-ADIABAAT (FRESHCON)

2.2.1. ULTRASOON

Zoals reeds aangehaald in deel I, sectie 3.5 is de snelheid bij ultrasoonmetingen uitgevoerd op verse mortel- en/of betonmengsels in te zetten als parameter voor het verhardingsproces en de sterkteontwikkeling.

In Figuur III.4 wordt het verloop van de golfsnelheid doorheen de experimenten weergegeven.

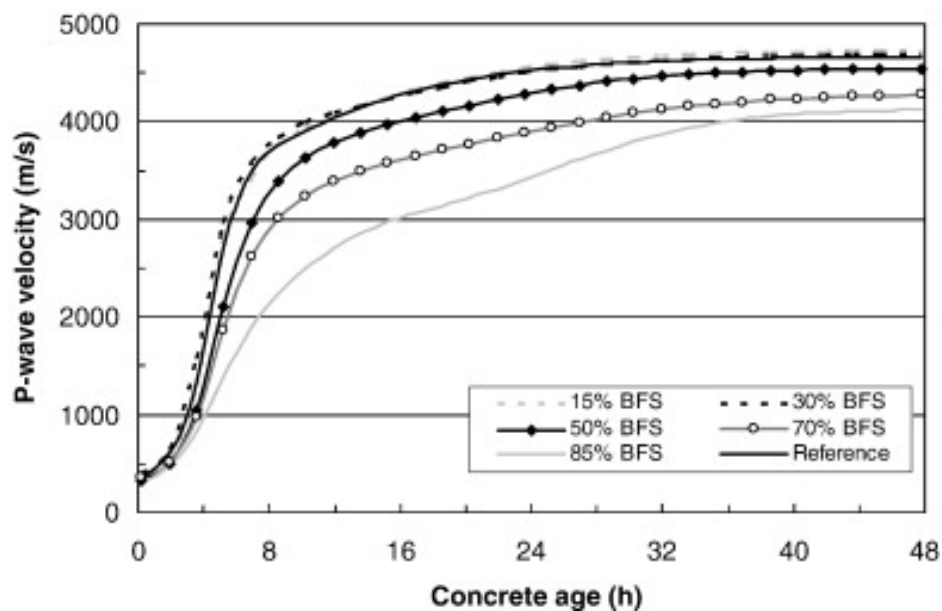


Figuur III.4. Snelheid van de ultrasoongolven doorheen de verschillende mortelsamenstellingen

Een vervanging van cement door hoogovenslak zorgt voor een vertraging in het verhardingsproces en een gereduceerde sterkte op jonge leeftijd (zie deel I, sectie 3.5). Aangezien de snelheid van de ultrasoongolven stijgt naargelang het oorspronkelijk vloeibare mengsel verhardt, wordt bijgevolg verwacht dat de snelheid naarmate de samenstelling meer slak bevat lager ligt gedurende het experiment (d.w.z. de eerste 48h van het verhardingsproces). Voor de uitgevoerde ultrasoonmetingen is dit het geval. Daarbij valt evenwel op te merken dat de samenstellingen S15 en S30 over de hele lijn nagenoeg dezelfde waarden aannemen; daarenboven liggen deze beide curves ook in de buurt van de waarden van het referentieproefstuk S0. Een duidelijke vertraging in het verhardingsproces wordt voor deze samenstellingen dus niet waargenomen. Voor de samenstellingen met een slakgehalte $\geq 50\%$ liggen de curves wel aanzienlijk lager.

Figuur III.5 (Robeyst et al., 2008) geeft het resultaat van een gelijkaardig experiment weer. De aangehaalde ultrasoonmetingen werden eveneens uitgevoerd op

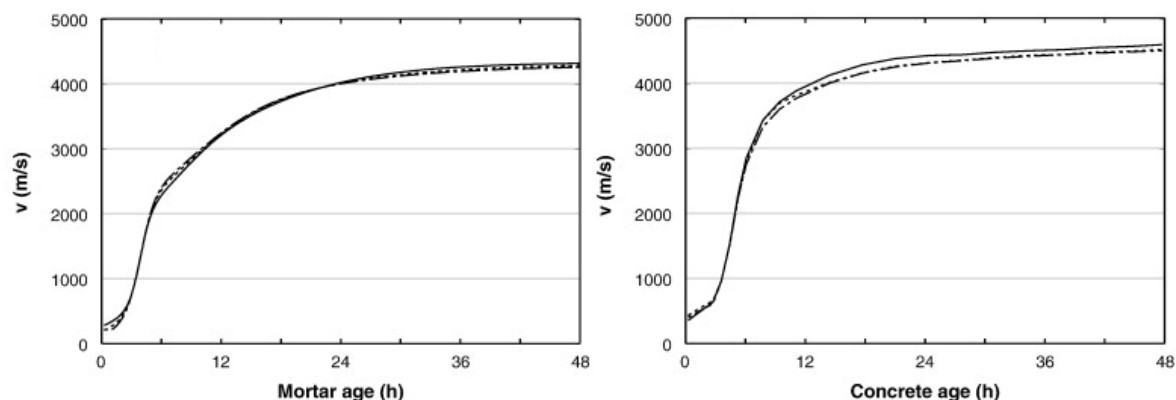
samenstellingen met een water/bindmiddel-factor van 0,5 en met 0 tot 85% slakvervanging. Het experiment werd echter op betonmengsels uitgevoerd, en niet op mortel.



Figuur III.5. Ultrasonische golfsnelheid versus betonleeftijd, betonsamenstellingen ($w/b=0,5$) met toenemende hoeveelheid hoogovenslak (Robeyst et al., 2008)

Ook bij dit experiment wordt slechts een duidelijke vertraging genoteerd indien meer dan de helft van het cement vervangen wordt door hoogovenslak.

De vertraging in het verharding veroorzaakt door hogere percentages slak, is hier echter veel minder uitgesproken dan bij de eigen onderzoeksresultaten. Daar de curves uit (Robeyst et al., 2008) het gemiddelde resultaat zijn van verschillende herhalingen, zijn de waargenomen, grotere verschillen tussen de verschillende samenstellingen waarschijnlijk niet louter het gevolg van de eigenlijke verschillen tussen de verhardingsprocessen van die samenstellingen. Enerzijds kan de afwijking verder te wijten zijn aan het verschil tussen beton en mortel. Vanaf ca. 30h liggen de snelheidscurves van dit onderzoek immers ook voor de lage slakpercentages 300 à 500 m/s lager dan de curven uit (Robeyst et al., 2008). Een dergelijk verschil tussen beton en mortel wordt ook duidelijk aan de hand van Figuur III.6. Deze figuur is afkomstig uit (Robeyst et al., 2009) en illustreert de reproduceerbaarheid van de ultrasoonproef. Anderzijds kan ook een verminderd contact tussen de transmitter en de mortel een bijkomende oorzaak van het aanzienlijke verschil tussen de samenstellingen vormen.



Figuur III.6. Ultrasoonmeting uitgevoerd op mortel vs. beton (Fig. 2b en Fig. 3b uit (Robeyst et al., 2009))

Naast het vergelijken van het verhardingsproces in het algemeen, kan ook meer specifieke informatie afgeleid worden uit de snelheidscurves. Er zijn zo doorgaans drie periodes in het verhardingsproces te onderscheiden; respectievelijk een **dormante** periode, een snelle **stijging** en een **stagnatie** (Robeyst et al., 2008). De dormante is de eerste periode en wordt gekenmerkt door een lage, nagenoeg constante golfsnelheid. Tijdens de tweede fase stijgt de snelheid aanzienlijk, om uiteindelijk gedurende de laatste periode een asymptotische waarde te benaderen.

De waarden voor de golfsnelheid na 0,5 en 48 uur worden voor alle beproefde mortelmengsels weergegeven in Tabel III.12.

Tabel III.12. Golfsnelheid in [m/s] voor de verschillende mortelsamenstellingen, na 0,5 en 48 uur

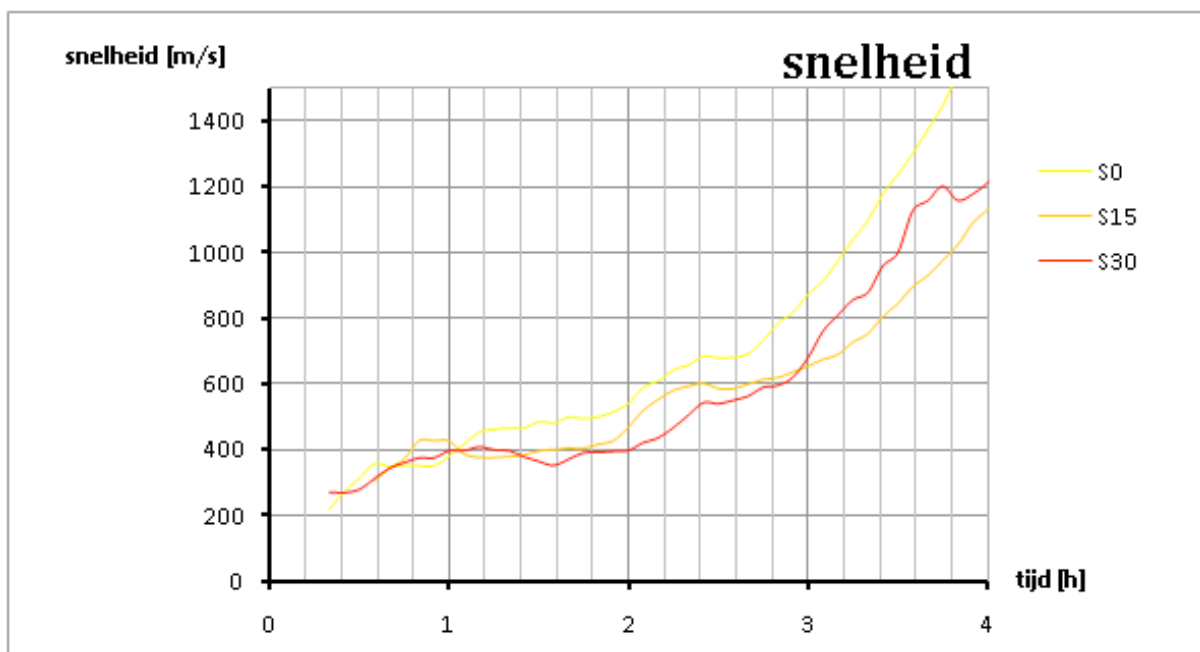
	S0	S15	S30	S50	S70	S85
0,5 uur	313	298	281	228	286	188
48 uur	4258	4125	4074	3402	2640	2163

In (Robeyst et al., 2008) wordt de initiële snelheid van ultrasoongolven die door een mortelmengsel worden gestuurd, op basis van allerlei parameters zoals de viscositeit en tortuositeit, op 265 m/s geraamd. Deze raming is evenwel gestoeld op de veronderstelling dat de lucht aanwezig in de verse pasta, uniform over het mengsel is verdeeld; dit is in werkelijkheid uiteraard niet het geval.

Aangezien de ultrasoonmeting pas 15 à 30 minuten na het mengen kan worden opgestart, kan de eigenlijke initiële golfsnelheid niet worden waargenomen. Toch

kunnen er op basis van de snelheden een half uur na het mengen een tweetal bemerkingen gedaan worden. Ten eerste zijn de gemeten snelheden duidelijk van de zelfde grootte-orde als de verwachte initiële waarde; de dormante periode is na een half uur kennelijk nog niet beëindigd. Daarenboven worden de samenstellingen met meer hoogovenslak reeds gekenmerkt door lagere waarden, weliswaar op het proefstuk S70 na.

Doordat het signaal bij de eerste metingen van het experiment minder accuraat is, is ook de gemeten waarde voor de golfsnelheid minder nauwkeurig en is de curve aan ruis onderhevig. Het eigenlijke einde van deze eerste periode en het verschil tussen de verschillende samenstellingen valt op het zicht dan ook moeilijk exact te bepalen. Voor de mortels S0, S15 en S30 lijkt de stijging te starten na ca. 2h; dit werd bepaald aan de hand van Figuur III.7.



Figuur III.7. Golfsnelheid van de proefstukken S0, S15 en S30 tijdens de eerste 4h

Voor de mengsels met meer hoogovenslak valt de start van de tweede fase op basis van dit experiment niet te begroten. Door het experiment te herhalen, en de resulterende snelheidscurves eventueel te modelleren, zou dit wel mogelijk moeten zijn. De duur van de dormante periode wordt zo in (Robeyst et al., 2008) voor elk van deze samenstellingen op 2 à 3h begroot. Tevens wordt in (Robeyst et al., 2008) de eerste, lichte stijging van de snelheid hoofdzakelijk - naast de interne verplaatsingen van de oorspronkelijke componenten in de pasta - toegeschreven aan de vroege vorming van reactieproducten zoals ettringiet en niet zozeer aan de eigenlijke verharding van het

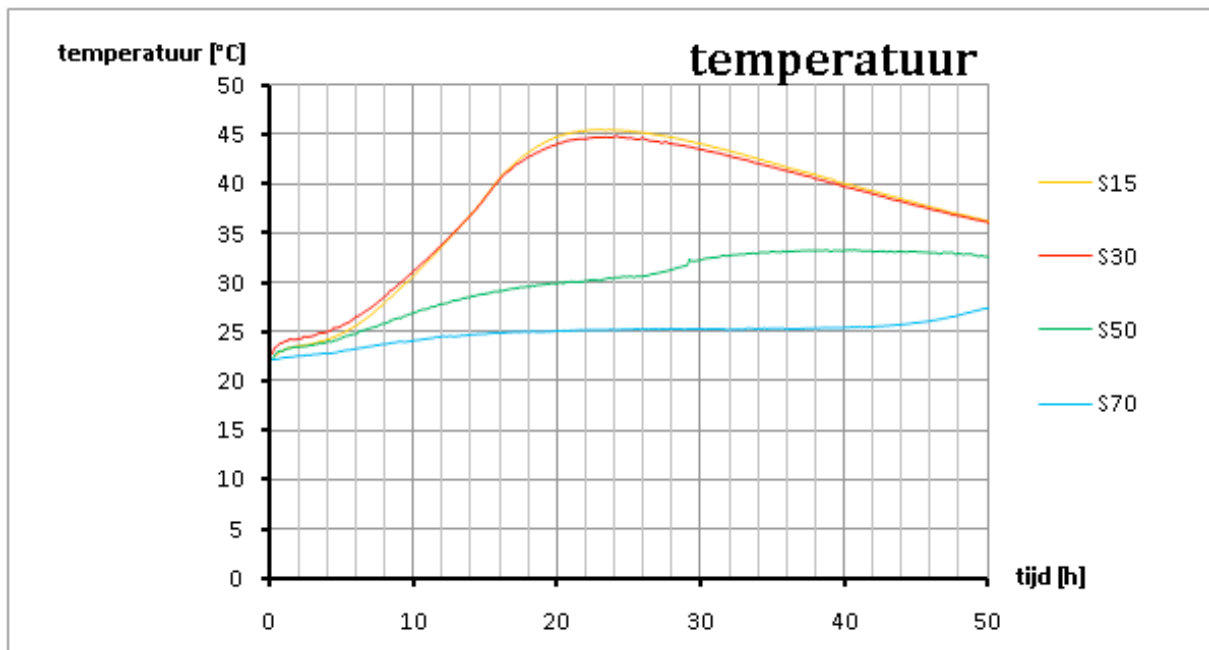
mortelmengsel. Dat de eigenlijke hydratatiereacties zouden aanvangen 2 à 3h na het mengen, wordt overigens bevestigd door de uitgevoerde calorimetrische experimenten (zie sectie 2.1.1). Het moment waarop de hydratatiewarmte zich na de eerste piek opnieuw versneld begint te ontwikkelen bedraagt bij 20°C immers eveneens 2 à 3h.

Om vervolgens het buigpunt in de stijgende lijn van de golfsnelheidscurve te zoeken, als moment waarop het begin van de binding plaatsgrijpt (Robeyst et al., 2008), zijn eveneens herhalingen en eventuele modellering aangeraden. Desalniettemin werd op basis van de bekomen snelheidscurves een zekere verschuiving van dit punt opgemerkt naargelang de hoeveelheid hoogovenslak: het buigpunt is voor het referentieproefstuk zonder hoogovenslak te vinden tussen 3 en 3,5h; voor de samenstellingen S15, S30 en S50 rond 4h en voor S70 rond 4,5h.

Voor de curve van S85 werd dit moment niet bepaald; de stijging van de curve is veel uitgestrekter en vertoont meer onregelmatigheden dan de overige. Wel valt aan te stippen dat de verharding van deze laatste samenstelling na 30h even lijkt te vertragen en zelfs te stranden, om zich vervolgens toch langzaam verder te ontwikkelen: de golfsnelheid stagneert tussen ca. 28 en 32h, terwijl er later opnieuw een stijging wordt genoteerd tot aan het einde van het experiment. Ook de snelheidscurve van S70 vertoont een dergelijke tweede stijging, zij het reeds vanaf ca. 20h. Deze tweede stijging zou kunnen toegeschreven worden aan de hydratatie van de hoogovenslak (Robeyst et al., 2008). De curven die het warmteontwikkelingsverloop bij 20°C weergeven (zie sectie 2.1.1), vertonen voor S70 slechts na 40h opnieuw een stijging en voor S85 na 48h.

Tot slot werd ook bepaald wanneer de mate waarin de golfsnelheid stijgt, duidelijk afneemt. Voor S0, S15 en S30 lijkt de sterke stijging te eindigen rond 8h. De snelheidscurve van de samenstelling S50 lijkt een vertraging van de snelheidsstijging in te zetten bij ca. 10h. Verder vertraagt de snelheid bij S70 en S85 rond 14h, maar zoals hierboven reeds aangehaald verlopen de curves later opnieuw in een stijgende lijn. In principe zou dit punt moeten overeenkomen met het moment waarop de tweede piek in het warmteontwikkelingsverloop (zie sectie 2.1.1) opnieuw afneemt (Robeyst et al., 2008); de hydratatiereactie van het cement is ook op dat moment het hoogtepunt voorbij. Gezien de gegevens in Tabel 1 (sectie 2.1.1) wordt dit door de resultaten van de calorimetrische experimenten niet bevestigd: de pieken komen immers vroeger voor naargelang een stijgend slakgehalte, wat ook in (Gruyaert & Robeyst, 2008) en (Gruyaert et al., 2010) wordt bevestigd.

Zoals vermeld in deel II, sectie 3.2.2. werd simultaan aan de ultrasoonmeting ook de temperatuur van een verhardend mortelmonster onderworpen aan monitoring. Het temperatuursverloop in [°C] wordt weergegeven in Figuur III.8. Omwille van technische problemen werd de temperatuur bij het experiment op het S85-proefstuk niet geregistreerd en voor het S0-proefstuk is het resultaat niet bruikbaar voor verwerking.



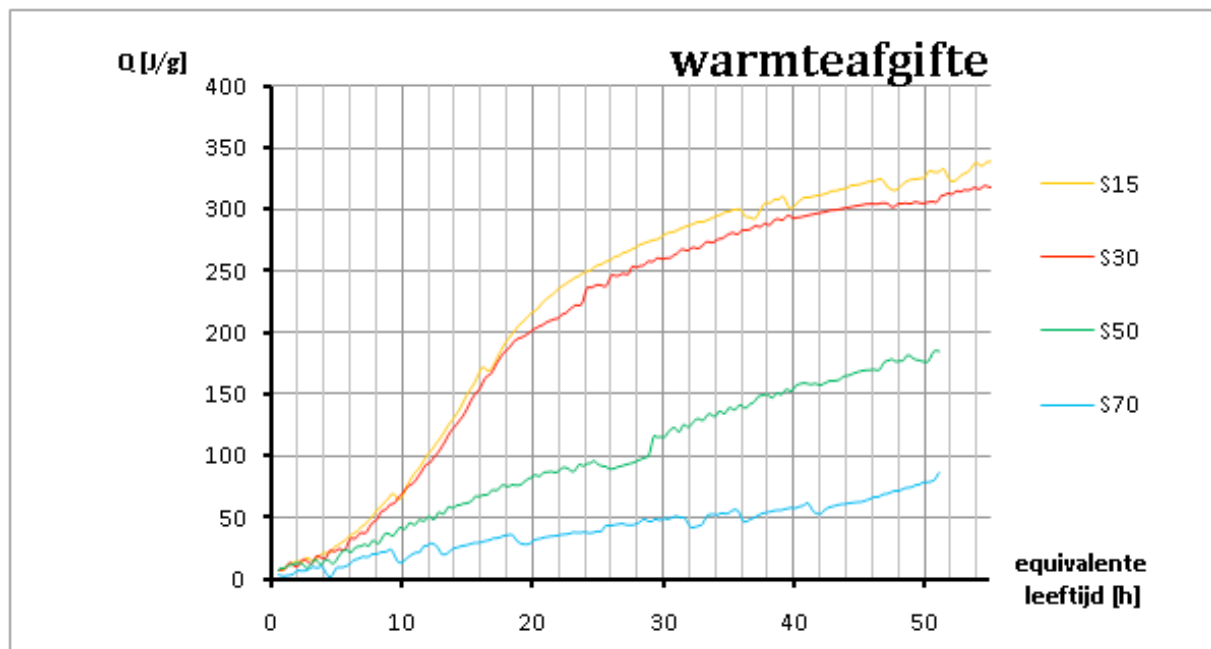
Figuur III.8. Waargenomen temperatuursverloop in de verschillende mortelsamenstellingen

In Figuur III.9 wordt de cumulatieve warmteafgifte Q in [J/g bindmiddel] voorgesteld in functie van de equivalente leeftijd in [h], berekend op basis van de Arrheniusvergelijking (Schutter, 1999). In Tabel III.13 wordt de totale warmteafgifte Q in [J/g bindmiddel] weergegeven voor de samenstellingen S15, S30, S50 en S70, in vergelijking met de warmteafgifte van cementpasta's waargenomen onder isotherme condities (20°C), beide na 48h; weerom betekent dit voor de semi-adiabatisch verkregen resultaten een equivalente leeftijd van 48h. Net als bij de golfsnelheid is er bij de warmteafgifte onder semi-adiabatische omstandigheden een aanzienlijk verschil tussen de samenstellingen met minder dan 50% hoogovenslak en de samenstellingen S50 en S70. Bij de isotherm waargenomen warmteafgiftes is dit verschil minder uitgesproken, doch de lage waarden voor de samenstellingen met een groter aandeel slak leunen zeer dicht aan bij de resultaten van de semi-adiabatische proeven.

De sterke vertraging in het verhardingsproces van samenstellingen met meer dan 50% werd eveneens waargenomen door (Robeyst et al., 2008), zij het - net als bij de calorimetrische proeven- in veel mindere mate.

Tabel III.13. Totale warmteafgifte Q in [J/g], semi-adiabatisch en calorimetrisch waargenomen na 48h

	S15	S30	S50	S70
Q [J/g]	316	305	177	72
Q_{isotherm} [J/g]	219	209	167	98



Figuur III.9. Waargenomen warmteafgifte van de verschillende mortelsamenstellingen

3. ONDERZOEK NAAR DE HYDRATATIEPRODUCTEN

3.1. THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE (TGA)

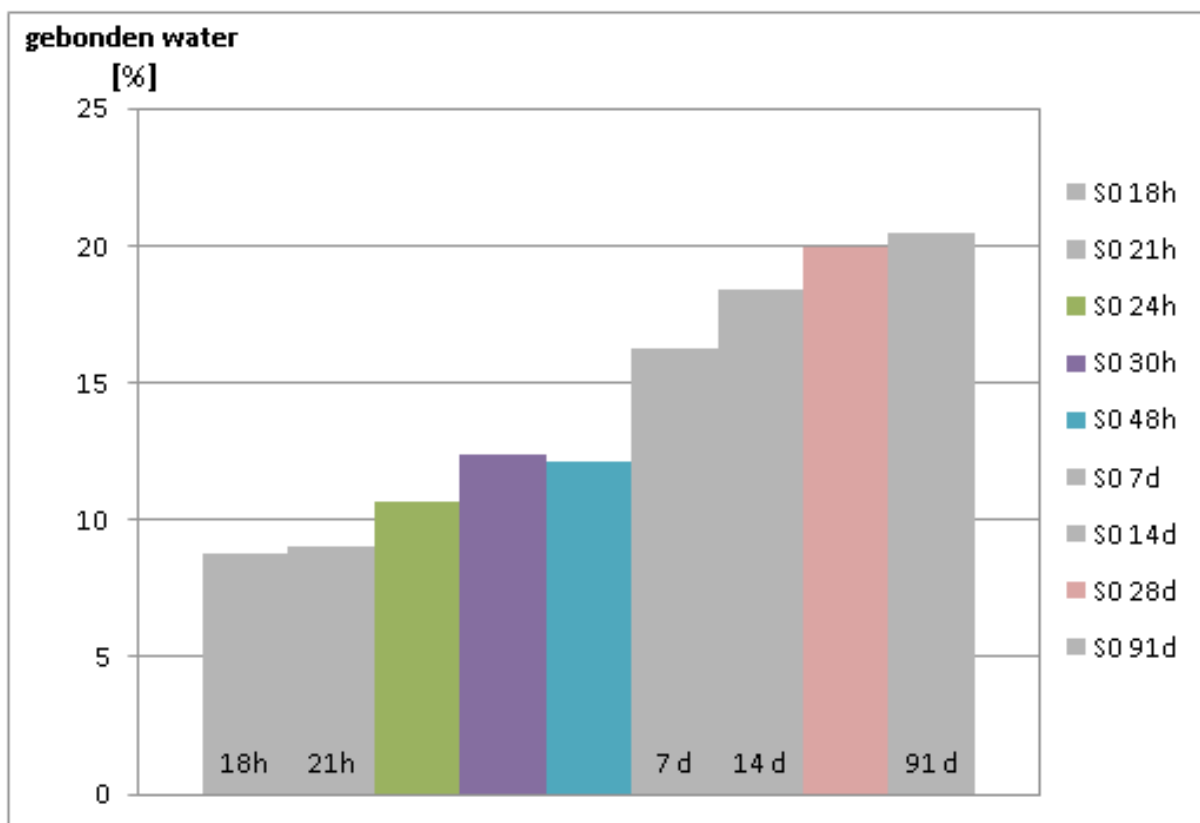
Omdat in dit onderzoek slechts negen analyses geschikt bleken voor interpretatie, werden de resultaten aangevuld met resultaten van (Gruyaert, Ph.D. in voorbereiding). Het onderzoek verliep volledig analoog op cementpasta's met dezelfde percentages slakvervanging, zij het gemaakt met cement en hoogovenslak van een andere levering. De resultaten niet afkomstig van het eigen onderzoek, worden in de figuren in het grijs weergegeven.

3.1.1. WATER

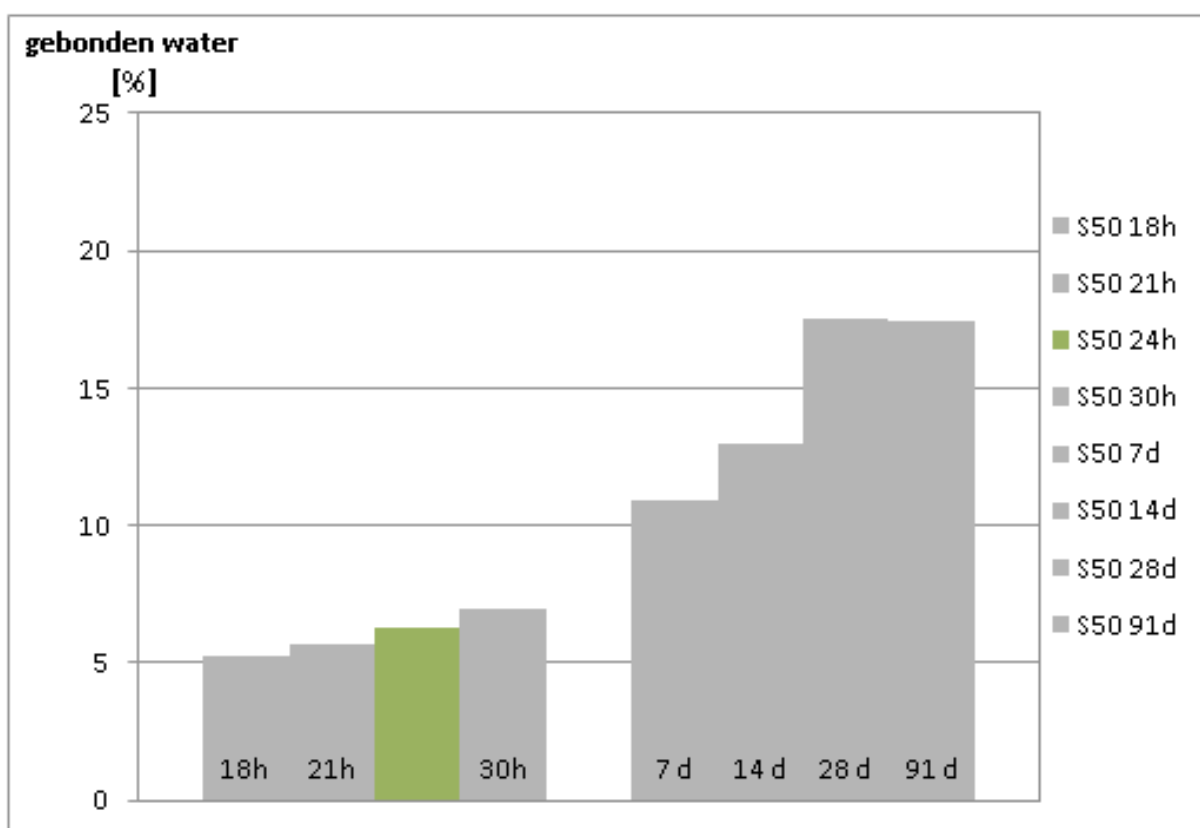
De resultaten van de uitgevoerde thermogravimetrische analyses kunnen worden opgesplitst in drie onderdelen. Ten eerste zijn er de gehalten aan vrij water. Daar dit gehalte zeer afhankelijk is van de mate waarin het proefstuk droog was bij aanvang van het experiment en geen informatie biedt over de hydratatieproducten, worden deze resultaten louter ter illustratie gegeven in deel V, sectie 2.2 (Figuur V.16 - V.18).

Daarnaast is het gehalte aan gebonden water bepaald, weergegeven in Figuur III.10, Figuur III.11 en Figuur III.12. Daar zowel bij de hydratatiereacties van cement als hoogovenslak water gebonden wordt bij de vorming van de verscheidene reactieproducten (zie deel I secties 3.1 en 3.2.), kan worden verwacht dat het gehalte gebonden water dat een verhardende cementpasta bevat, stijgt naargelang het hydratatieproces vordert en bijgevolg naargelang het proefstuk ouder wordt. Er kan doorgaans zelfs aangenomen worden dat het gehalte gebonden water in verhardende cementpasta's een maat is voor de reactiegraad van het cement (Baert et al., 2008).

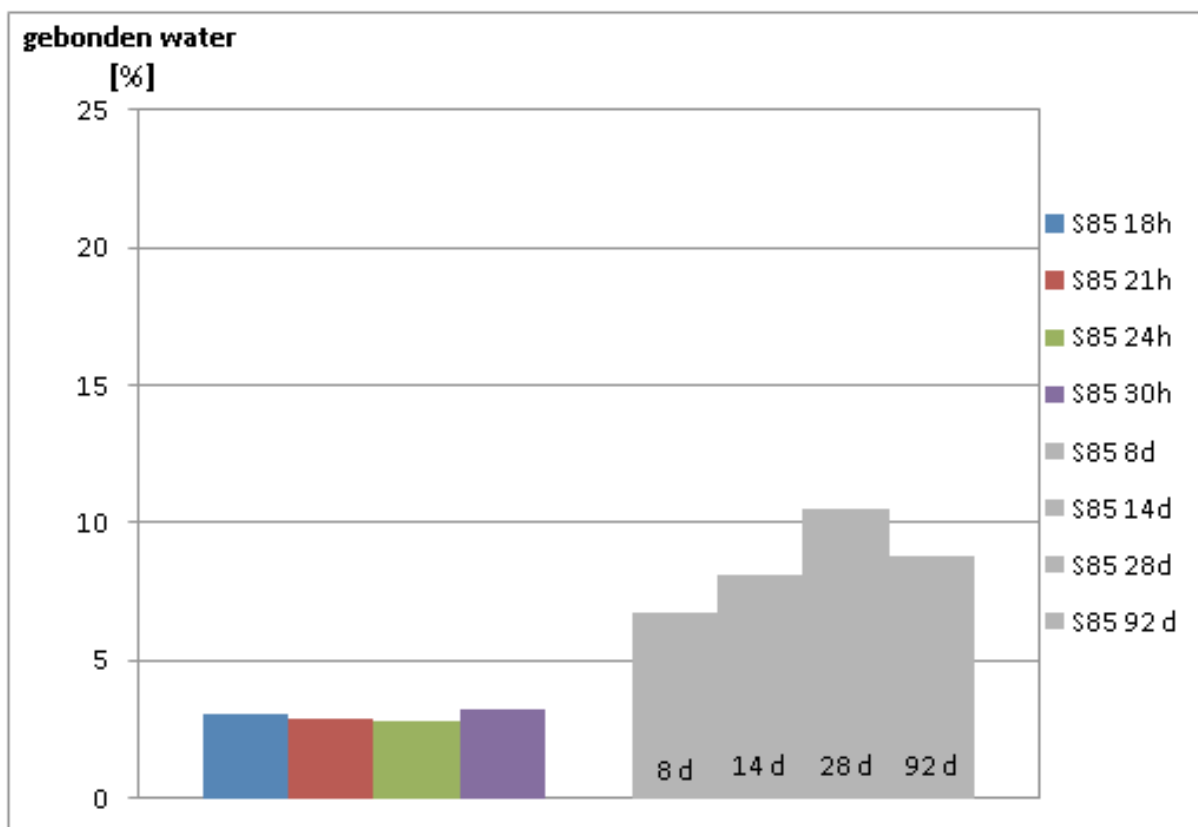
De eigen resultaten van de samenstellingen S0 en S50 bevinden zich samen met de resultaten van (Gruyaert, Ph.D. in voorbereiding) in de lijn van de verwachting. In het algemeen wordt ook duidelijk dat het gehalte aan gebonden water lager ligt naargelang de cementpasta's meer hoogovenslak bevatten.



Figuur III.10. Gehalte gebonden water in cementpasta S0



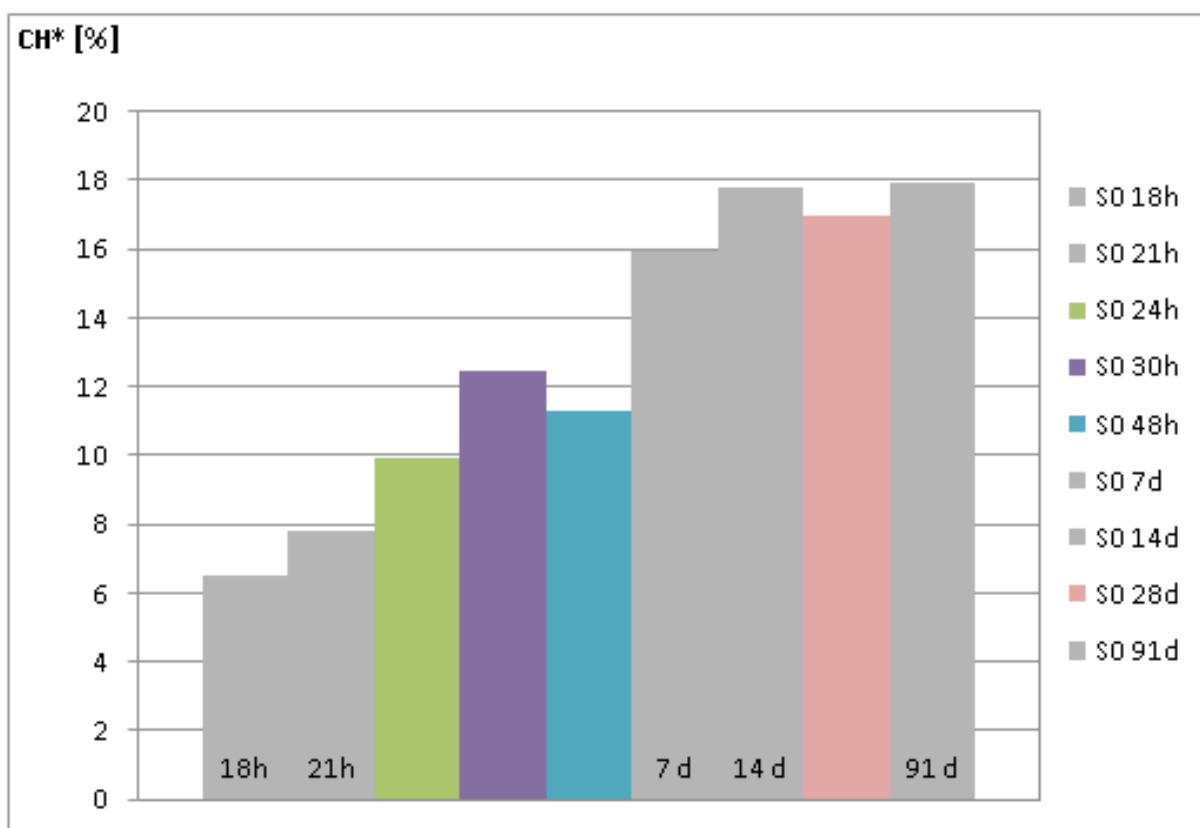
Figuur III.11. Gehalte gebonden water in cementpasta S50



Figuur III.12. Gehalte gebonden water in cementpasta S85

3.1.2. CH

Verder is ook het portlandietgehalte (CH) van de proefstukken begroot aan de hand van de uitgevoerde thermogravimetrische analyses. Deze resultaten zijn te vinden in Figuur III.13, Figuur III.14 en Figuur III.15. Zoals aangehaald in deel II, sectie 4.1.3 werden deze waarden gecorrigeerd worden om het CH-gehalte te kennen dat in het proefstuk aanwezig was vooraleer een gedeeltelijke consumptie van CH door CO₂ (samen met CaO bij 600 à 700°C vrijgekomen door de ontbinding van CaCO₃) plaatsvond.



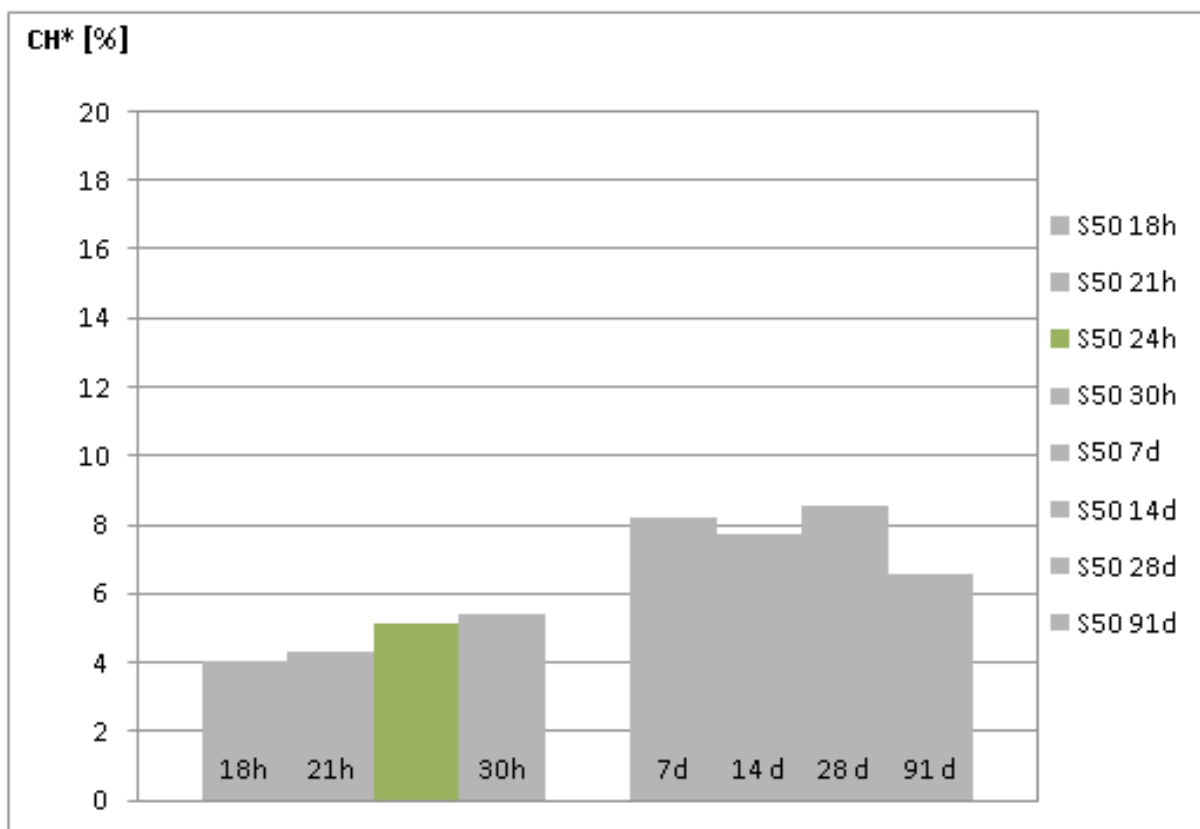
Figuur III.13. Gehalte CH in cementpasta S0

De hydratatie van de klinkermineralen C₃S en C₂S zorgt voor een productie aan CH; daar dit de belangrijkste bestanddelen van portlandcement zijn, gebeurt dit in een grotere mate dan waarin de mineralen C₃A en C₄AF CH consumeren (zie deel I, sectie 3.1.). Bijgevolg kan een stijgend CH-gehalte worden verwacht in een hydraterende portlandcementpasta naargelang de hydratatie vordert. De analyses uitgevoerd op cementpasta zonder hoogovenslak, bevestigen deze verwachting grotendeels; vooral op zeer jonge leeftijd (18 tot 30h) valt een duidelijk stijgende lijn waar te nemen.

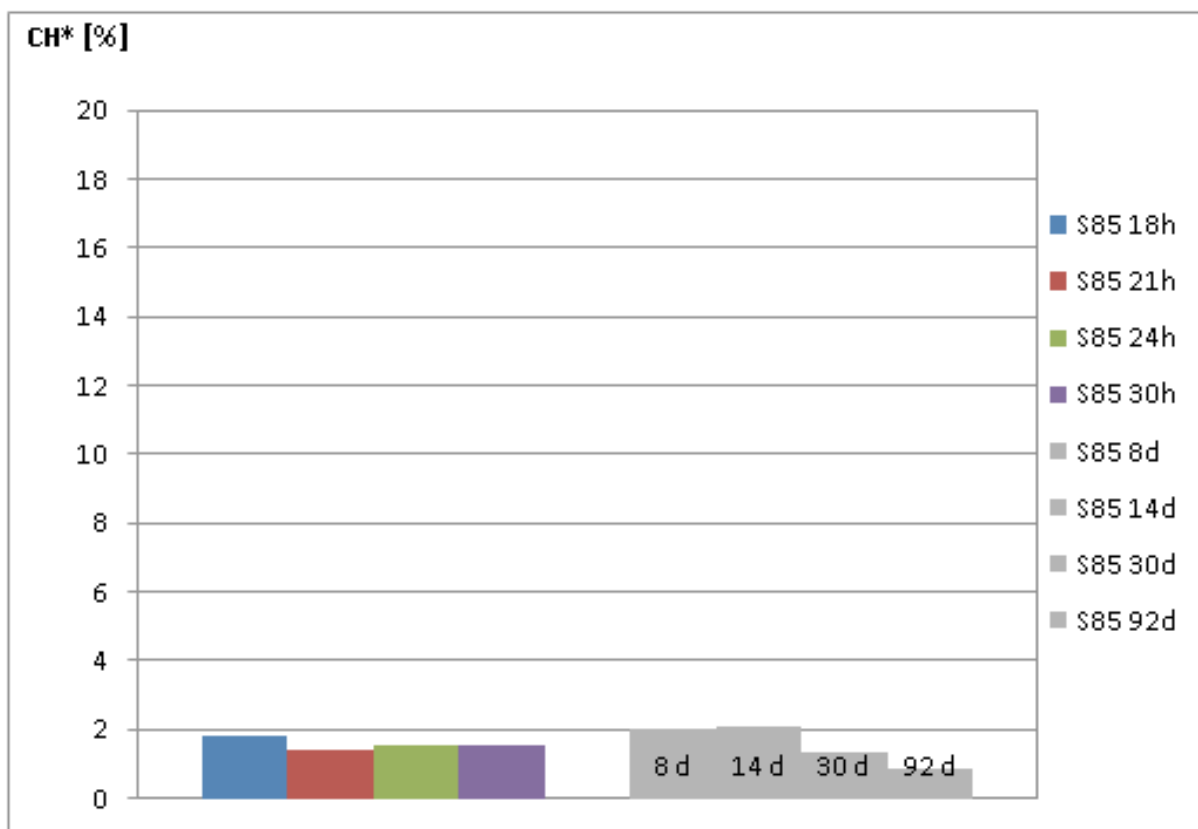
Daarnaast wordt gesteld dat de CH-productie door het cement noodzakelijk is om de slakhydratatie te activeren, en zelfs gaande te houden (zie deel I, sectie 3.5) (Taerwe,

1997) (Chen, 2006) (Meinhard & Lackner, 2008). Gezien er enerzijds CH wordt geconsumeerd, en anderzijds minder wordt geproduceerd door de verlaagde cementgehalten, valt een kleiner volume CH te verwachten bij samenstellingen met hoogovenslak. De resultaten van de uitgevoerde thermogravimetrische analyses zijn daaromtrent affirmatief. Daarenboven wordt aan de hand van Figuur III.16 duidelijk dat het CH-gehalte ook per gram cement (in plaats van per gram bindmiddel) lager ligt naargelang het slakgehalte; de consumptie wordt bevestigd.

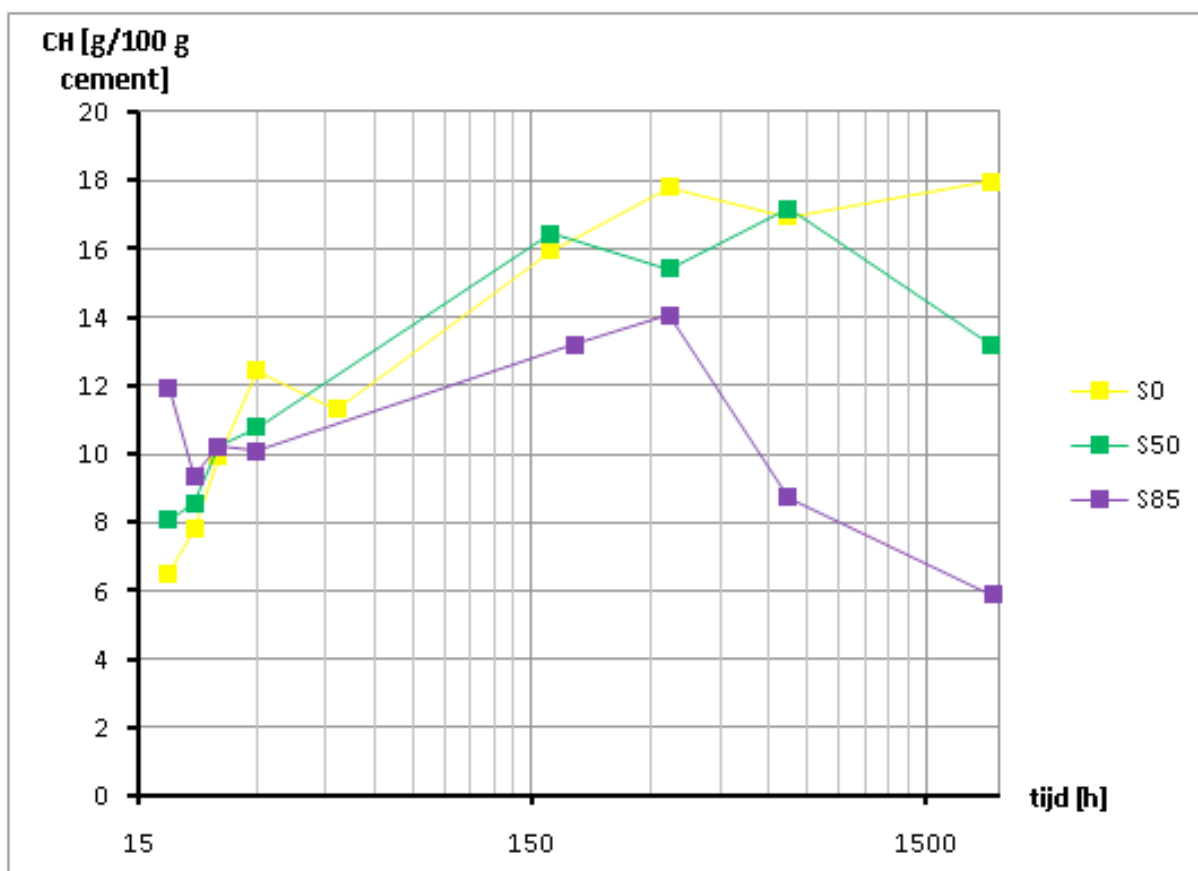
Over het verloop van het CH-gehalte bestaat verder onenigheid: of het geproduceerde volume CH na verloop van tijd uiteindelijk kleiner, groter of gelijkaardig aan het geconsumeerde volume is, blijkt niet uit de literatuur. De resultaten van (Gruyaert, Ph.D. in voorbereiding) lijken te wijzen op een daling, doch het verschil tussen de waarden is gering.



Figuur III.14. Gehalte CH in cementpasta S50



Figuur III.15. Gehalte CH in cementpasta S85



Figuur III.16. CH-gehalte (percentage t.o.v. cement)

3.2. ELEKTRONENMICROSCOPIE (SEM)

Zoals reeds aangehaald in deel II (sectie 4.2) werden van twaalf verschillende proefstukken telkens twaalf verschillende SEM-beelden genomen. Ter illustratie bevinden zich in deel V, sectie 2.3 (Figuur V.19a - V.27b), van elk proefstuk twee beelden; naast elk origineel beeld is tevens de bijhorende verwerkingsafbeelding weergegeven.

In Tabel III.14 - III.16 zijn per samenstelling de verwerkingsresultaten van de beelden samengevat. De percentages slaan op de volumegehalten van de desbetreffende bestanddelen in elk proefstuk. Deze waarden zijn het resultaat van een uitmiddeling van de gehalten begroot voor elk van de twaalf beelden per proefstuk. Daarnaast is ook de standaardfout op deze waarden (s) weergegeven; daar er van elk te beproeven monster slechts één proefstuk werd beschouwd, is deze standaardfout geen maat voor een resultatenspreiding in se . Door de heterogeniteit van de monsters zijn immers verschillende beelden nodig, die samen beschouwd dienen te worden als één en hetzelfde experiment.

Tabel III.14. Volumegehalte aan poriën, ongehydrateerd cement, C-S-H en CH in cementpasta S0

S0	2 dagen		7 dagen		14 dagen		74 dagen	
	[%]	s	[%]	s	[%]	s	[%]	s
porie	29,5	1,75	14,69	2,24	10,77	1,27	14,07	2,01
ongehydrateerd cement	17,79	1,92	15,38	1,80	9,22	0,61	11,16	1,17
C-S-H	43,66	0,80	51,17	2,00	65,23	2,49	56,32	2,63
CH	8,8	0,85	18,53	1,34	15,50	1,30	18,75	2,86

Tabel III.15. Volumegehalte aan poriën, ongehydrateerd cement, C-S-H, CH en ongehydrateerde slak in cementpasta S50

S50	2 dagen		7 dagen		14 dagen		74 dagen	
	[%]	s	[%]	s	[%]	s	[%]	s
porie	25,68	1,64	18,98	1,88	10,25	1,34	8,36	1,19
ongehydrateerd cement	5,90	0,62	4,08	0,66	4,02	0,73	2,97	0,36
C-S-H	47,36	1,59	57,61	1,91	67,30	1,46	69,18	1,09
CH	10,61	0,89	10,64	0,90	9,66	0,65	9,64	0,55
ongehydrateerde slak	10,43	1,10	8,84	1,16	8,77	1,10	9,85	0,92

Tabel III.16. Volumegehalte aan poriën, ongehydrateerd cement, C-S-H, CH en ongehydrateerde slak in cementpasta S85

S85	2 dagen		7 dagen		14 dagen		74 dagen	
	[%]	s	[%]	s	[%]	s	[%]	s
porie	38,40	0,87	22,72	1,63	15,54	1,46	11,14	2,82
ongehydrateerd cement	4,14	0,67	1,72	0,25	2,08	0,37	2,06	0,24
C-S-H	22,53	0,51	50,74	1,82	56,57	2,04	58,65	2,20
CH	1,47	0,46	3,88	0,36	7,24	0,96	8,12	1,16
ongehydrateerde slak	33,46	0,84	20,94	1,84	18,99	1,10	20,03	1,10

3.2.1. HYDRATATIEGRAAD

Aan de hand van de SEM-resultaten werd de hydratatiegraad van elk proefstuk bepaald door het resterende volume van het ongehydrateerde cement en van de ongehydrateerde slak in verhouding tot de originele volumes cement en slak te stellen. In Tabel III.17 wordt van elk proefstuk de totale hydratatiegraad weergegeven. De hydratatiegraad kan ook voor het cement en de slak afzonderlijk worden bepaald, het opgesplitste resultaat wordt weergegeven in Tabel III.18 en Figuur III.17.

Tabel III.17. Hydratatiegraad bepaald a.d.h.v. SEM-beelden

	S0	S50	S85
2 dagen	0,55	0,59	0,07
7 dagen	0,61	0,68	0,44
14 dagen	0,76	0,68	0,48
74 dagen	0,72	0,68	0,46

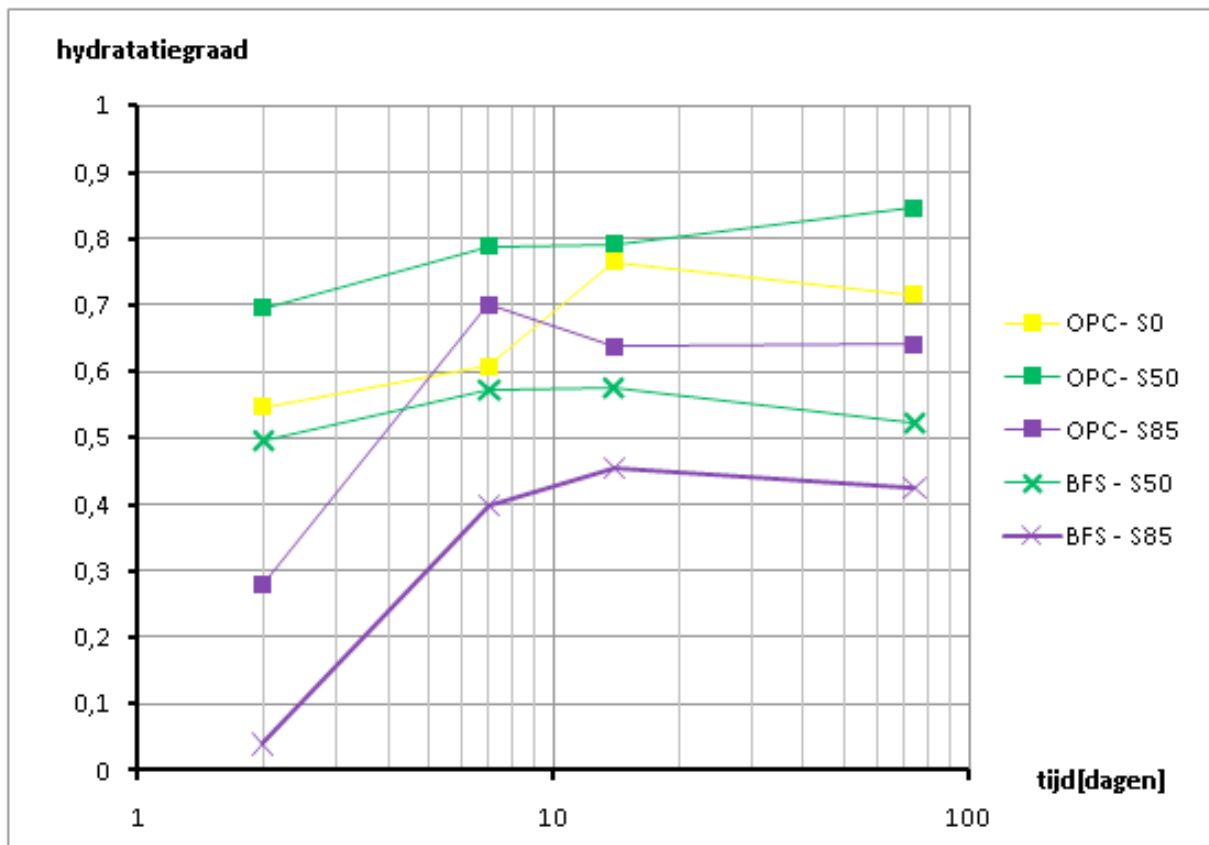
Tabel III.18. Hydratatiegraad van cement (OPC) en slak (BFS) bepaald a.d.h.v. SEM-beelden

	OPC - S0	OPC - S50	OPC - S85	BFS - S50	BFS - S85
2 dagen	0,55	0,69	0,28	0,5	0,04
7 dagen	0,61	0,79	0,70	0,57	0,4
14 dagen	0,76	0,79	0,64	0,58	0,45
74 dagen	0,72	0,85	0,64	0,52	0,43

Aangezien de hydratatiegraad een maat is voor het voortschrijden van de hydratatiereactie van het bindmiddel, kan deze in principe niet dalen met verloop van tijd. Behalve de cementhydratatiegraad van het S50-proefstuk vertoont elk van de bepaalde hydratatiegraden echter wel een dergelijke daling, zij het telkens slechts tussen twee bepaalde leeftijden.

Na 74 dagen nadert de hydratatiegraad in dit onderzoek reeds tot 0,72. Voor een zuivere portlandcementpasta met water/cementfactor 0,5, kan aan de hand van de formule van Mills een ultieme hydratatiegraad van 0,74 vooropgesteld worden (Gruyaert et al., 2010). Daar de hydratatie van cement gecombineerd met hoogovenslak een complexer proces is dan die van zuiver portlandcement, valt de uiteindelijke hydratatiegraad voor

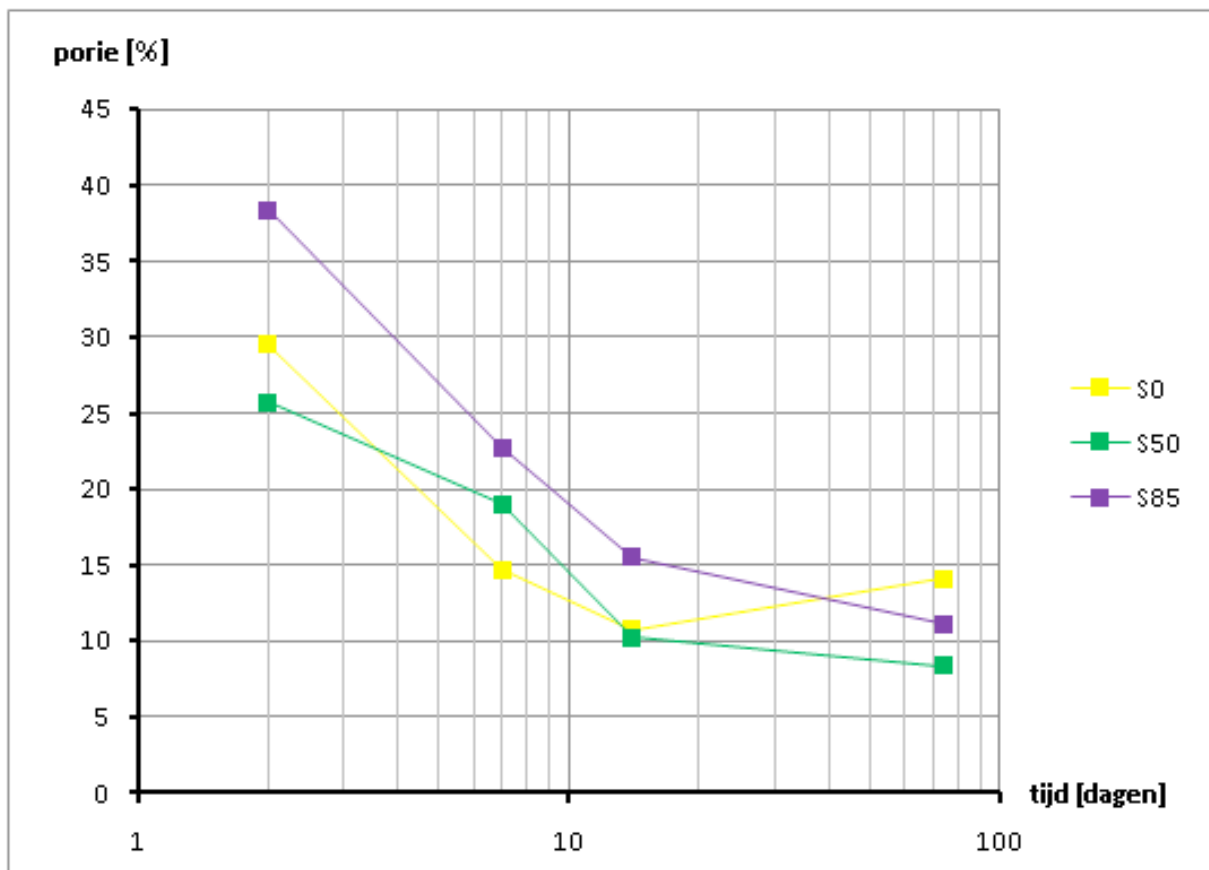
cementpasta's als S50 en S85 moeilijker te voorspellen. Net als bij (Gruyaert et al., 2010) kent de hydratatiegraad een vrij sterke terugval bij het mengsel S85. Dit duidt op een verlaagde reactiviteit van hoogovenslak in mengsels met een zeer hoog slakgehalte, wat eveneens is waargenomen door (Chen, 2006).



Figuur III.17. Hydratatiegraad van cement (OPC) en slak (BFS) bepaald a.d.h.v. SEM-beelden

3.2.2. HYDRATATIEPRODUCTEN

In Figuur III.18 is de waargenomen porositeit voor elk van de samenstellingen weergegeven. Gezien de maximale vergrotingsfactor van een SEM-beeld zijn slechts de capillaire poriën (en grotere luchtholtes) waarneembaar. Deze capillaire poriën ontstaan door het consumeren van het initieel aanwezige water in de cementpasta en worden geleidelijk en gedeeltelijk opgevuld door de ontstane hydratatieproducten, die op hun beurt de kleinere gelporiën bevatten (zie deel I sectie 4.5). Bijgevolg valt te verwachten dat het vastgestelde volumegehalte poriën daalt naarmate de hydratatie vordert.



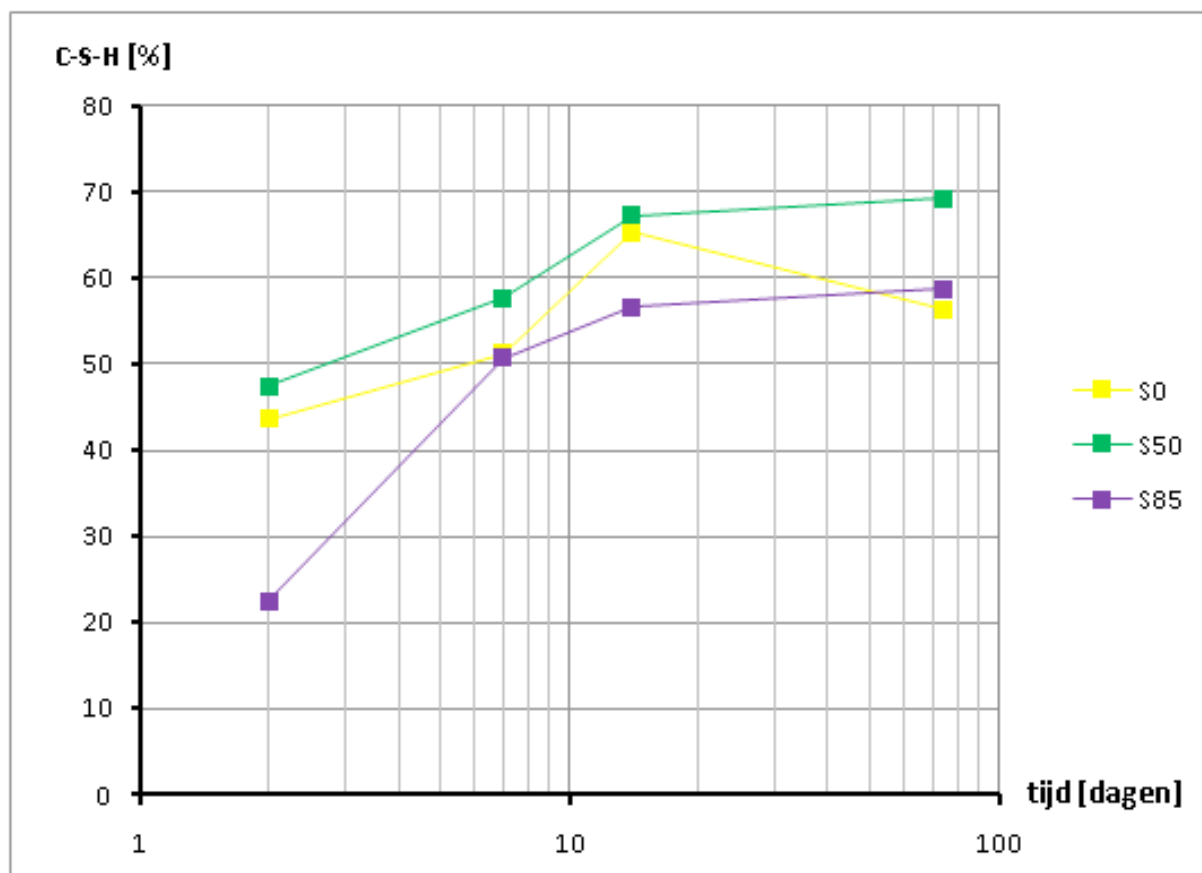
Figuur III.18. Poriëngehalte begroot aan de hand van SEM-beelden

De resultaten van dit experiment vallen grotendeels binnen deze verwachting. Op het S0-proefstuk van 74 dagen oud na neemt de waargenomen porositeit voor elk van de samenstellingen af. Desalniettemin leunt de bekomen porositeit van laatsnoemde proefstuk (14,07%) het dichtst aan bij het resultaat van een gelijkaardig onderzoek. In (Gruyaert et al., 2010) bedraagt het gehalte poriën op cementpasta's met dezelfde water/bindmiddel-factor, maar een ander cement en andere slak, op een ouderdom van 28 maanden namelijk 12,3% voor S0, 13,6 % voor S50 en 19,2 % voor S85.

Deze laatste waarden doen overigens een stijgende porositeit met een stijgend slakgehalte vermoeden. Andere onderzoeksresultaten aangehaald in (Chen, 2006) en het in (Chen, 2006) opgestelde reactiemodel bevestigen een dergelijke verwachting eveneens - zij het niet op zeer jonge leeftijd, voor de start van de slakhydratatie - doch de resultaten van dit onderzoek bevestigen dit niet.

In Figuur III.19 is het C-S-H-gehalte van de verschillende proefstukken weergegeven. Zowel in cementpasta's zonder als met hoogovenslak is C-S-H het belangrijkste reactieproduct (zie deel I, sectie 3.3). Analoog aan de hydratatiegraad wordt hier gesteld dat er in principe geen daling kan plaatsvinden met verloop van tijd, daar er telkens

meer hydratatieproducten worden gevormd bij de progressie van het hydratatieproces. Behalve het proefstuk S0 van 74 dagen oud voldoen de resultaten hieraan.

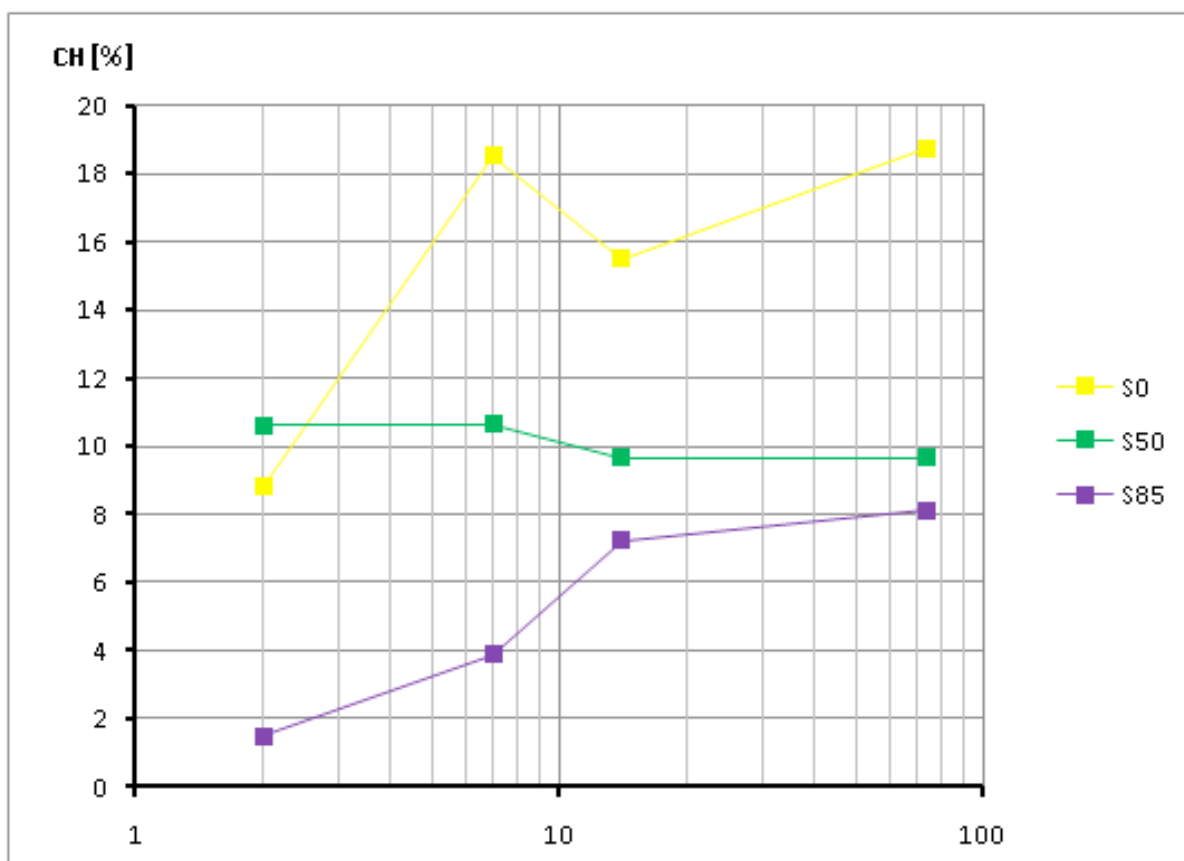


Figuur III.19. C-S-H-gehalte begroot aan de hand van SEM-beelden

Verder moet opgemerkt worden dat het C-S-H-gehalte van de samenstellingen S50 en S85 - analoog aan de hydratatiegraad en eveneens op één proefstuk na - respectievelijk hoger en lager dan het C-S-H-gehalte gelegen zijn dan de referentiesamenstelling S0. Dit kan wijzen op de verhoging van de cementreactiviteit in aanwezigheid van hoogovenslak (Gruyaert et al., 2010), en op de verlaagde slakreactiviteit bij hoge slakpercentages, volgens (Chen, 2006) groter dan 80%. Vooral bij de proefstukken van 2 dagen oud valt deze verlaging aan reactiviteit te zien.

De waarden zelf bevinden zich tevens in de buurt van de resultaten van het onderzoek beschreven in (Gruyaert et al., 2010): het C-S-H-gehalte bedraagt op 74 dagen voor S0, S50 en S85 achtereenvolgens 56,32%, 69,18% en 58,65% ten opzichte van 64,9%, 72,6% en 55,65% na 28 maanden. Daarbij ligt het C-S-H-gehalte van zuiver portlandcement op 74 dagen evenwel het verst verwijderd van dat na 28 maanden, wat niet strookt met de stelling dat slakhydratatiereacties langer blijven doorgaan.

Tot slot wordt in Figuur III.20 het volumeaandeel CH van de proefstukken voorgesteld. Zoals reeds aangehaald in sectie 3.1.3 wordt van het CH-gehalte in portland-cementpasta's verwacht dat ze met verloop van tijd stijgt. Indien ofwel de cementpasta met een leeftijd van 7 dagen, ofwel van 14 dagen buiten beschouwing wordt gelaten, lijken de resultaten aan deze verwachting te voldoen.



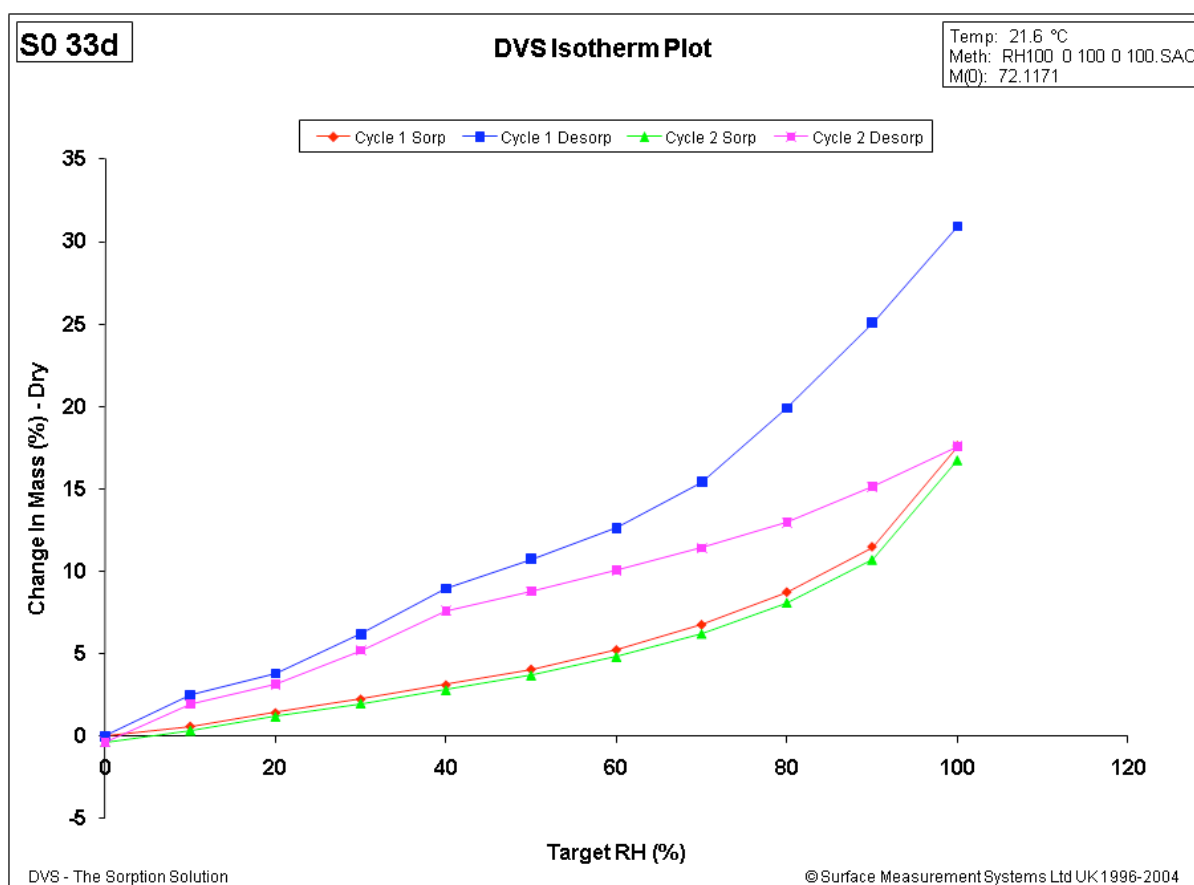
Figuur III.20. CH-gehalte begroot aan de hand van SEM-beelden

Verder duiden de SEM-beelden zoals de TGA-resultaten een lager CH-gehalte aan naarmate de samenstelling meer hoogovenslak bevat, op één proefstuk na. De resultaten lijken te wijzen op een stagnatie van het CH-volume, doch valt geen conclusie te treffen na slechts 74 dagen. Indien de bekomen waarden opnieuw gekoppeld worden aan de resultaten uit (Gruyaert et al., 2010), daalt het percentage voor S0, S50 en S85 verder; respectievelijk van 18,75 naar 12,6%, van 9,64 naar 6,9 % en van 8,12 van 3,3%.

4. ONDERZOEK NAAR DE PORIËNSTRUCTUUR

4.1. DYNAMISCHE WATERDAMPsorPTIE (DVS)

Vooraleer de resultaten te bespreken die volgen uit de berekeningen op basis van de isotherme sorptiecurves, dient een meer algemene opmerking gemaakt te worden. In deel I, sectie 5.5 werd reeds gesteld (naar (Lowell, 1979; Rouquerol, 1999)) dat een hysteresislus zich - ongeachte het beproefde materiaal - voor een bepaald adsorbaatgas steeds sluit bij een bepaalde relatieve dampdruk $\geq 0,3$. De isothermen van de waterdampsorptie-experimenten in het kader van deze scriptie uitgevoerd op cementpasta's vertonen echter één voor één ook bij de laagste relatieve vochtigheden hysteresis. Dit wordt geïllustreerd in Figuur III.21. Het verschil tussen de ad- en desorptiemeetpunten is echter wel kleiner bij een dampdruk van 0,2 en 0,1 dan bij de hogere dampdrukken.

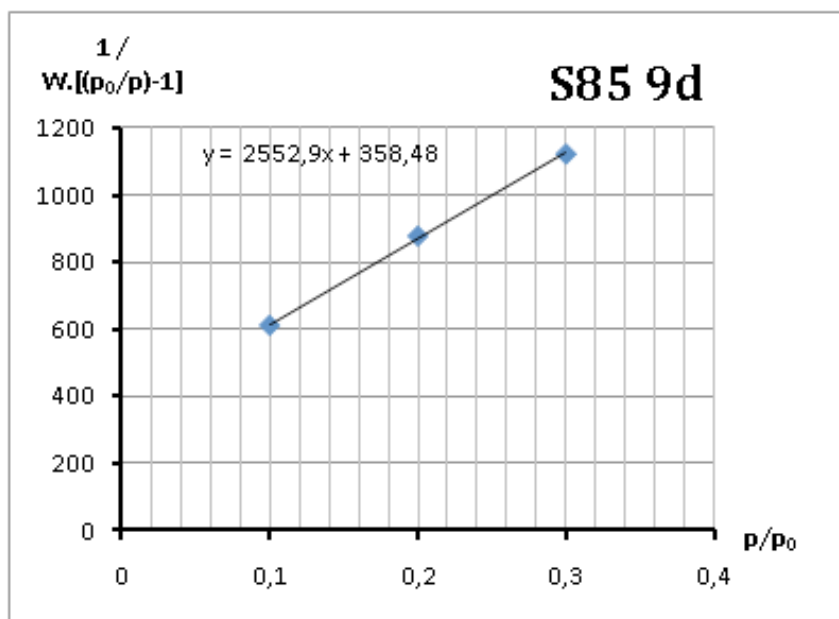


Figuur III.21. Voorbeeld van isotherme waterdampsorptiecurven (hysteresis tot 0% RV)

4.1.1. SPECIFIEKE OPPERVLAKTE (S_{BET})

De specifieke oppervlakte van elk proefstuk werd bekomen aan de hand vergelijking (4), zoals uitgezet in Figuur III.22.

$$\frac{1}{W[(p_0/p)-1]} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (4)$$



Figuur III.22. Voorbeeld van een BET-grafiek

Vooreerst dienen ook hierbij een aantal opmerkingen gemaakt te worden.

In principe moet het uitzetten van een dergelijke grafiek een rechte opleveren. De BET-grafiek duidt immers op de hoeveelheid adsorbaat die wordt opgenomen door het vormen van multimoleculaire lagen vooraleer er ook capillaire condensatie optreedt in de poriën. Niet voor elk proefstuk levert deze grafiek ook daadwerkelijk een rechte, een lineair 'BET-gebied' valt soms niet waar te nemen op de isotherme curve. Een voorbeeld van een proefstuk waarbij de drie punten niet mooi op een rechte gelegen zijn, is weergegeven in Figuur III.23a.

Daarenboven gaat het doorgaans om een rechte met stijgend verloop; ook dit is niet het geval bij elk van de proefstukken. Eventueel kan dit wijzen op het feit dat er naast de adsorptie van waterdamp ook een desorptie aan de gang is tijdens het experiment, wat ervoor zorgt dat de waargenomen massawijzigingen niet louter in functie van een opgenomen hoeveelheid waterdamp staan. Bij een stikstofsorptieproef wordt het daadwerkelijk opgenomen volume gas gemeten, waardoor eventuele andere fenomenen

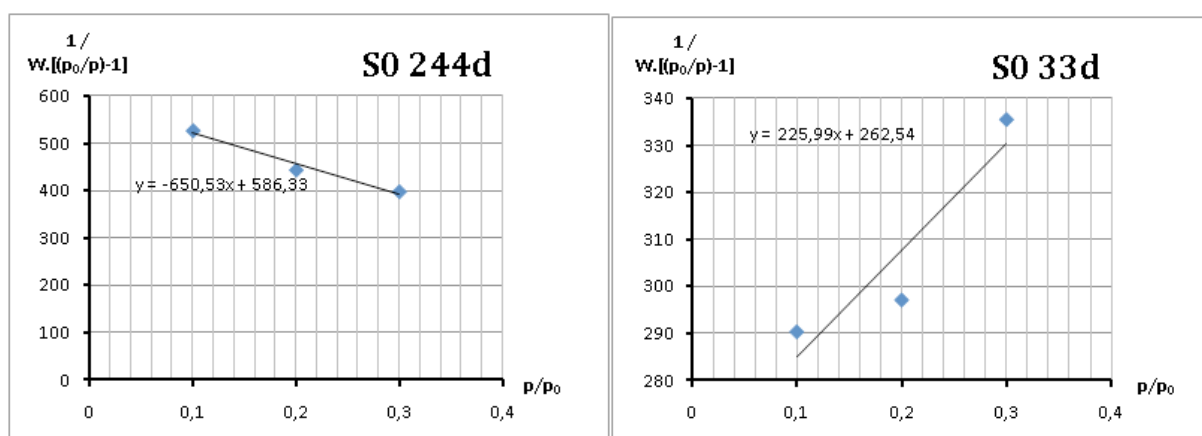
die plaatsgrijpen in het proefstuk niet in rekening worden gebracht. Een voorbeeld van een BET-grafiek met dalend verloop wordt weergegeven in Figuur III.23b.

Naast deze bevindingen dient ook te worden vermeld dat waterdamp geen ideaal gas is en dat cementachtige materialen hydrofiel zijn, waardoor naast fysisorptie ook chemisorptie kan optreden tijdens waterdampsorptie-experimenten terwijl het aangewende BET-model in principe enkel gebaseerd is op fysische adsorptie.

Aan de hand van de BET-methode wordt daarenboven ook begroot welke gashoeveelheid W_m nodig is om de volledige oppervlakte te bezetten met een monomoleculaire laag van adsorbaatmoleculen. Gezien cementpasta een hydrofiel materiaal is (Mikhail et al., 1963), wordt verwacht dat een dergelijke laag zich reeds bij een relatief lage dampdruk vormt. Volgens (Baroghel-Bouny, 2007) gebeurt dit bij ca. 23% RV. Bij deze experimenten wordt deze laag meestal pas voltooid bij een relatieve dampdruk tussen 0,4 en 0,5.

Voorzichtigheid is dus geboden bij het gebruik van waterdampsorptieproeven om inwendige oppervlaktes te begroten, de representativiteit van dergelijke resultaten dient eventueel in vraag te worden gesteld.

In Tabel III.19 wordt van elk proefstuk de BET-oppervlakte gegeven, in $[m^2/g]$. In de eerste kolom bevindt zich in elke rij de leeftijden van de proefstukken van respectievelijk de samenstelling S0, S50 en S85. Aangezien de resultaten van de proefstukken waarbij de BET-grafiek een dalend verloop heeft duidelijk afwijken van de overige resultaten, worden ze weergegeven in het grijs.



Figuur III.23.

a. Voorbeeld van een dalende BET-grafiek

b. Voorbeeld van een niet-lineaire BET-grafiek

Tabel III.19. S_{BET} in $[\text{m}^2/\text{g}]$ - waterdampsorptie

Leeftijd [dagen]	S0	S50	S85
7 - 7 - 9	119,3	73,4	60,8
33 - 38 - 31	144,3	233,4	78,3
93 - 99 - 93	267,7	81,4	67
244 - 269 - 248	632,4	352,2	82,8

Daar het volume gelporiën toeneemt naarmate een cementpasta ouder wordt, en van waterdamp wordt gesteld dat de moleculen (kunnen) binnendringen in de C-S-H-gelstructuur zelf (zie deel I, sectie 5.3.1), wordt van deze specifieke oppervlaktes verwacht dat ze stijgen naargelang de leeftijd van het proefstuk. In het algemeen wordt deze verwachting bevestigd door de resultaten maar gezien de zeer sterk afwijkende waarden voor bepaalde proefstukken en de geformuleerde bedenkingen is niet duidelijk of de overige bekomen waarden al dan niet 'betrouwbare resultaten zijn.

Verder wordt zowel op vlak van gelporiën als capillaire poriën gesteld dat de porositeit toeneemt naarmate de cementpasta meer hoogovenslak bevat (Chen, 2006) (zie deel I, sectie 4.5). Bijgevolg wordt van de specifieke oppervlakte verwacht dat ze hoger ligt naargelang het slakgehalte. De BET-oppervlaktes van deze experimenten lijken echter te wijzen op het tegendeel. De verwachting wordt wel bevestigd door de resultaten van (De Belie et al., 2010), aangehaald in deel I, sectie 4.4.2. Zowel bij de dynamische als statische waterdampsorptie-experimenten levert een verhoging van 50 naar 85% daar (kleine) stijging op qua S_{BET} . De waarden liggen na 18 maanden voor beide proefstukken overigens duidelijk hoger dan de oppervlaktes verkregen in dit onderzoek, terwijl van het proefstuk zonder slak na 4 maanden een iets lagere specifieke oppervlakte wordt waargenomen dan bij de eigen experimenten.

4.1.2. PORIËNVOLUME

Het poriënvolume in $[\text{mm}^3/\text{g}]$ waargenomen aan de hand van de waterdampsorptie-experimenten wordt voor elk van de proefstukken weergegeven in Tabel III.20. Deze volumes werden begroot op basis van de opgenomen watermassa bij het voltooiën van de eerste adsorptie en beslaan de poriën met straal kleiner dan ca. 110 nm.

Tabel III.20. Poriënvolume ($r_p \leq 110$ nm) in $[\text{mm}^3/\text{g}]$ - waterdampsorptie

Leeftijd [dagen]	S0	S50	S85
7 - 7 - 9	183,6	116,3	188,6
33 - 38 - 31	171,8	134,4	133,8
93 - 99 - 93	128,6	146,2	119,4
244 - 269 - 248	110,7	140,2	189

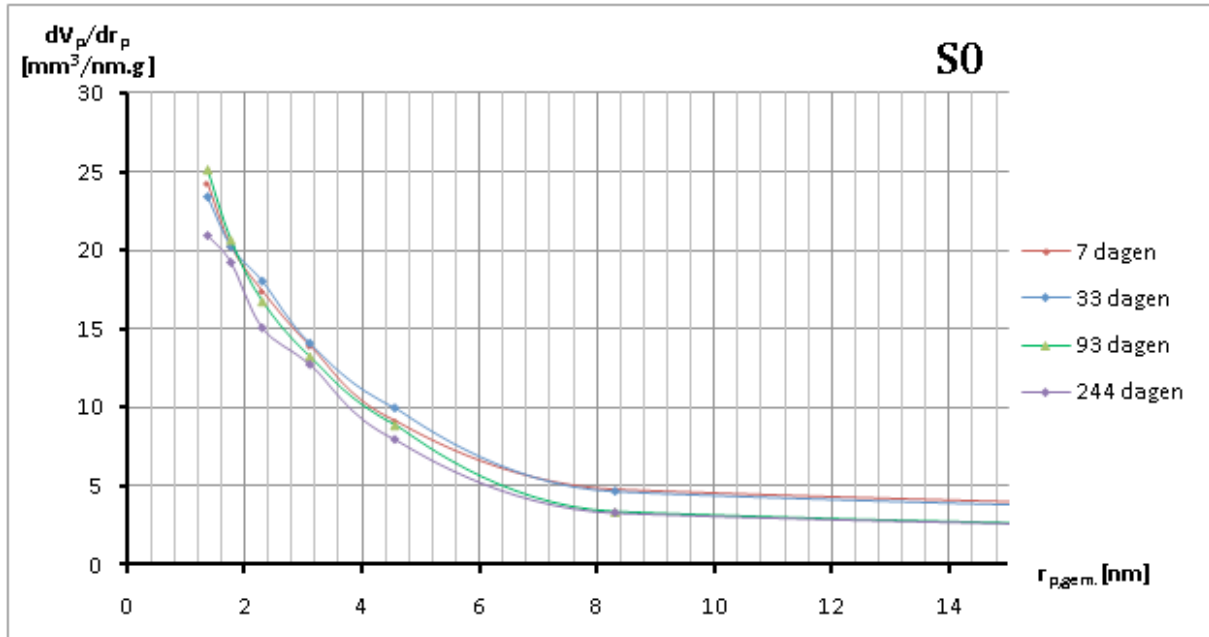
De cementpasta zonder hoogovenslak toont een afnemende porositeit naarmate het proefstuk ouder wordt. Dit is in overeenstemming met de verwachting; de capillaire poriën raken gevuld tijdens het hydratatieproces, veel kleinere gelporiën worden gevormd.

De proefstukken met samenstelling S50 duiden op een stijging van het poriënvolume met de tijd, terwijl de porositeit van de proefstukken S85 de eerste drie maanden net als bij S0 afneemt. Na ca. 9 maanden echter blijkt het poriënvolume van de samenstelling S85 dan weer even groot aan het volume waargenomen na 1 week.

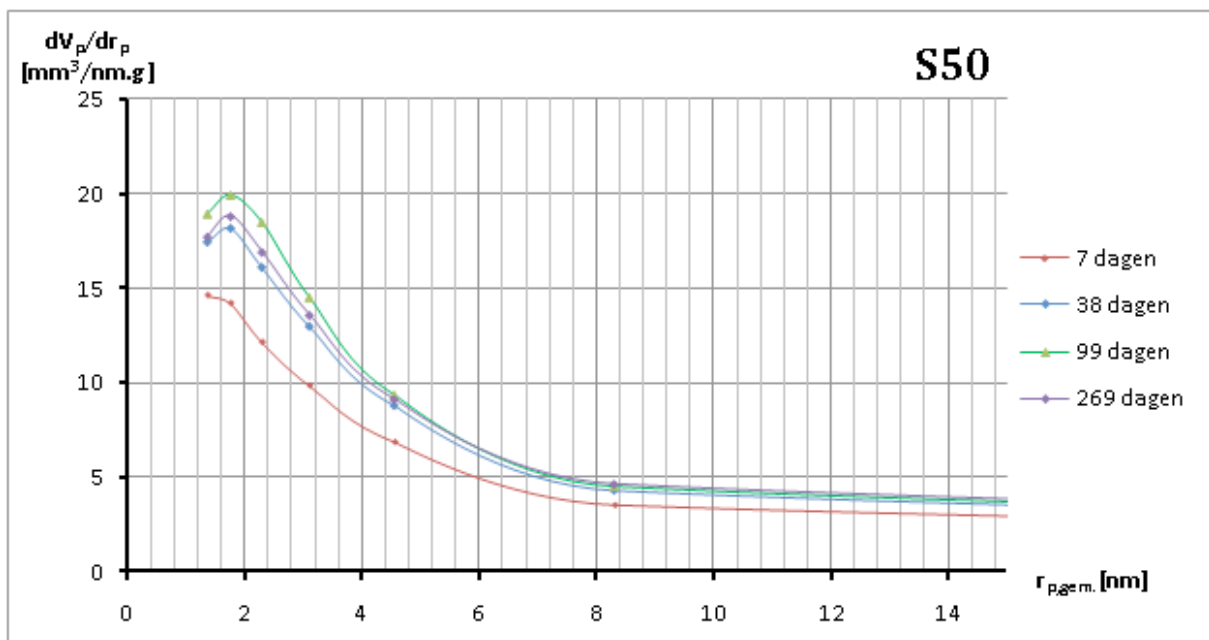
Daarnaast blijkt de invloed van hoogovenslak evenmin uit deze resultaten, gezien de poriënvolumes van S0 en S85 vergelijkbaar zijn en de samenstelling S50 afwijkende poriënvolumes vertoont.

4.1.3. PORIËNGROOTTEDISTRIBUTIE

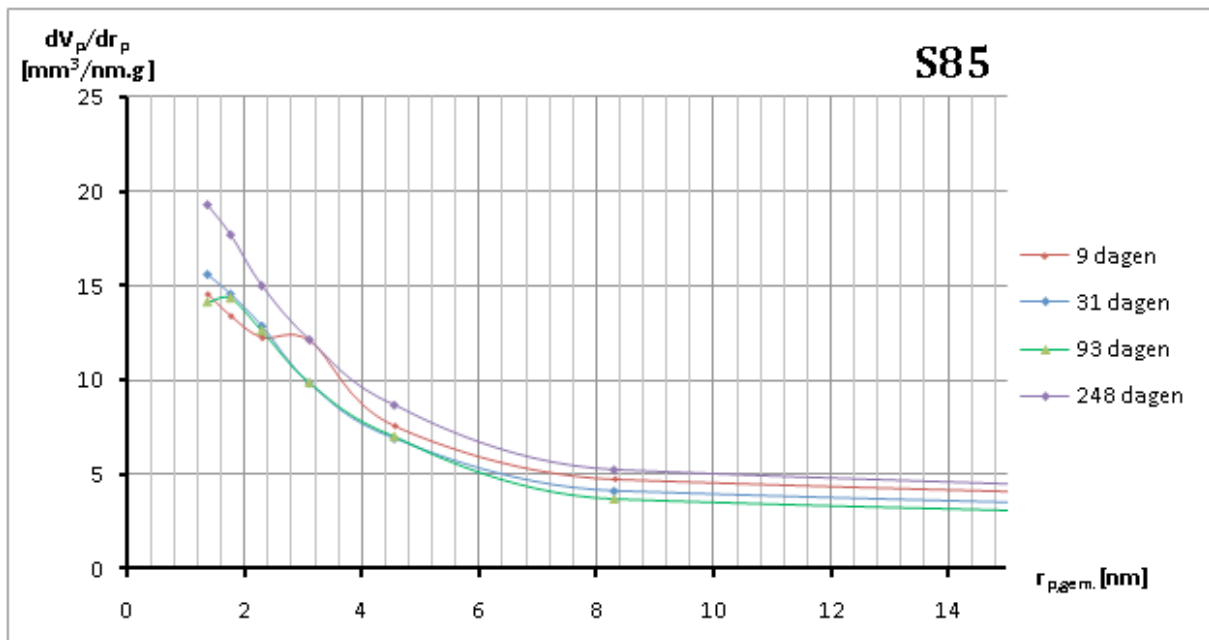
In eerste instantie dient te worden vermeld dat er bij het berekenen van een BJH-poriëngroottedistributie in principe meer meetpunten nodig zijn om de verdeling duidelijk te kunnen schetsen. In Figuur III.24 - III.26 zijn de poriëngroottedistributies voor poriën met gemiddelde straal tussen ca. 1 nm en 15 nm per samenstelling weergegeven, berekend op basis van de waterdampadsorptiecurve. Op deze grafieken is dV_p/dr_p in functie van de gemiddelde poriestraal r_p weergegeven tot een gemiddelde poriestraal van 15 nm, maar de verdeling loopt even vlak en dalend tot een gemiddelde poriestraal van ca. 60 nm. Een dergelijke brede poriëngrootteverdeling wordt door (De Belie et al., 2010) eveneens waargenomen, zoals aangehaald in deel I, sectie 4.4.1. Ook door (Baroghel-Bouny, 2007) worden dergelijke distributies waargenomen; zowel voor beton als cementpasta's met verschillende water/cement-factoren, op een leeftijd van ca. 2 jaar. De poriëngroottedistributie wordt door beide onderzoekers evenwel slechts weergegeven voor poriestraal ≤ 10 nm.



Figuur III.24. Poriëngroottedistributie van S0, met ca. 1 nm $\leq$ $r_p \leq$ 15 nm - waterdampsorptie



Figuur III.25. Poriëngroottedistributie van S50, met ca. 1 nm $\leq$ $r_p \leq$ 15 nm - waterdampsorptie



Figuur III.26. Poriengroottedistributie van S85, met ca. $1 \text{ nm} \leq r_p \leq 15 \text{ nm}$ - waterdampsorptie

De poriengroottedistributie van de proefstukken zonder hoogovenslak vertonen weinig onderlinge verschillen naargelang de leeftijd. Voor elk van de proefstukken wordt het grootste relatieve poriënvolume waargenomen bij de kleinste, meetbare poriestraal; aangezien de kleinste gelporiën buiten het meetbare spectrum van de experimenten vallen, kan niet bepaald worden waar de piek zich precies bevindt.

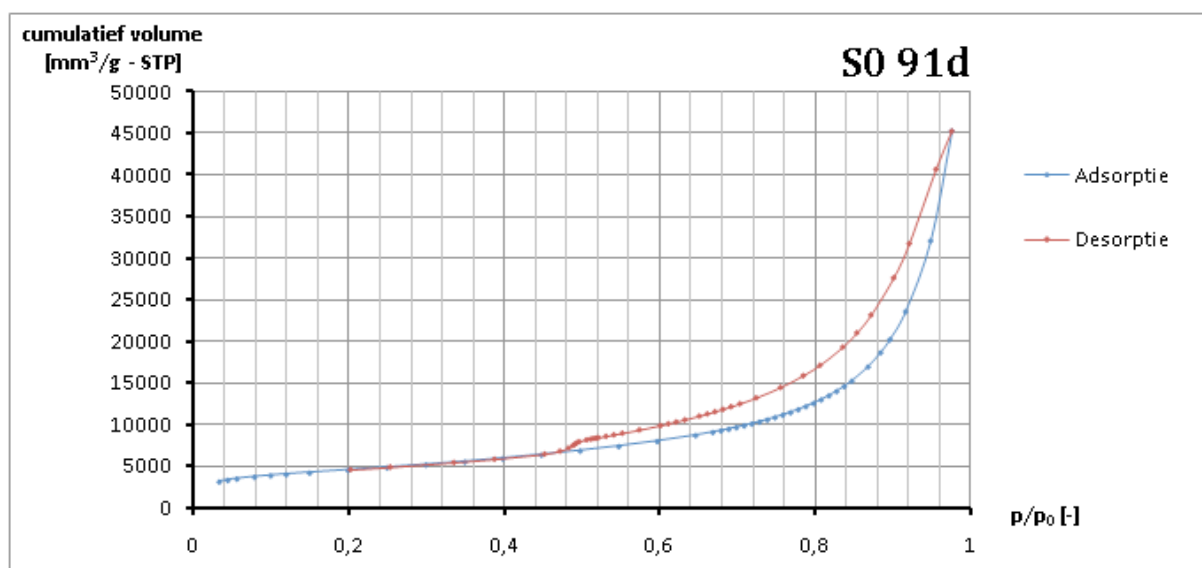
Bij de proefstukken met 50% hoogovenslak is dit wel het geval, daar bevindt de piek van de distributie zich bij elk proefstuk ouder dan 7 dagen zich bij een gemiddelde poriestraal van 1,75 nm. Dit is in overeenstemming met de poriengroottedistributies waargenomen door (Baroghel-Bouny, 2007); dit opnieuw zowel voor beton als cementpasta's met verschillende water/cementfactoren, op een leeftijd van ca. 2 jaar.

De cementpasta's S85 tonen, behalve na 93 dagen, een poriengrootteverdeling gelijkaardig aan de proefstukken S0. Ook hier wordt het grootste aandeel poriën gevormd door microporiën, doch bij welke gemiddelde poriestraal het maximum zich precies bevindt kon door middel van de uitgevoerde experimenten niet bepaald worden. Het proefstuk S85 van 9 dagen oud vertoont daarenboven een 'piek' bij ca. 3 nm. Het proefstuk S85 van 93 dagen oud kent een poriengroottedistributie gelijkaardig aan die van de proefstukken S50; het maximum bevindt zich eveneens bij 1,75 nm.

Ondanks de waargenomen verschillen tussen de poriënvolumes, vertoont het verloop van de poriëngrootteverdelingen nauwelijks onderlinge verschillen naargelang het proefstuk. Alle proefstukken vertonen bovendien slechts een kleine mesoporositeit gekenmerkt door een zeer vlakke verdeling; gezien de distributies slechts op een beperkt aantal meetpunten zijn gebaseerd, vallen verder geen duidelijke bemerkingen te maken.

4.2. STIKSTOFSORPTIE (BET)

In tegenstelling tot de isotherme sorptiecurves verkregen op basis van waterdamp-sorptie, vertonen de curven van de stikstofsorptieproeven wel een hysteresislus die sluit bij een bepaalde relatieve dampdruk. In deel I, sectie 5.5 wordt gesteld dat deze dampdruk in het geval van stikstofsorptie ongeacht het beproefde materiaal 0,42 bedraagt; de isothermen van dit onderzoek vertonen geen hysteresis bij dampdrukken $\leq 0,48$. Dit wordt geïllustreerd in Figuur III.27.



Figuur III.27. Voorbeeld van isotherme stikstofsorptiecurve (hysteresis tot $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$)

4.2.1. SPECIFIEKE OPPERVLAKTE (S_{BET})

De specifieke oppervlakte van elk proefstuk als resultaat van de uitgevoerde stikstofsorptie-experimenten wordt weergegeven in Tabel III.21.

Tabel III.21. S_{BET} in $[\text{m}^2/\text{g}]$ - stikstofsorptie

Leeftijd [dagen]	S0	S50	S85
7	11,2	11,1	10,7
28	10,3	12,6	11,6
91	16,1	11,1	13

Zoals veelvuldig gerapporteerd in de literatuur, liggen de specifieke oppervlaktes bekomen op basis van de uitgevoerde stikstofexperimenten ook bij dit onderzoek veel lager dan de waarden verkregen met waterdampsorptie; de oorzaken worden besproken in deel I, sectie 5.3.1.

In deel I, sectie 5.3.1.2 wordt gesteld (Odler, 2003) dat de specifieke oppervlakte (gemeten met stikstof) van een verhardend cementachtig materiaal initieel toeneemt naargelang de hydratatie vordert, d.w.z. naargelang het materiaal ouder wordt. Eens meer en meer reactieproducten worden gevormd met poriën die ontoegankelijk zijn voor stikstofmoleculen ($r_p \leq 1 \text{ nm}$) daalt de waargenomen specifieke oppervlakte. Enkel de samenstelling S50 vertoont een dergelijke stijging, gevolgd door een (schijnbare) daling. Bij de samenstelling S85 stijgt de oppervlakte naargelang de leeftijd; bij de samenstelling S0 bevindt zich tussen 7 en 28 dagen een (vrij geringe) daling in de oppervlakte.

Verder kan op basis van deze resultaten evenmin een stelling geponeerd worden omtrent de relatie tussen de specifieke oppervlakte en het gehalte hoogovenslak.

De resultaten die in (De Belie et al., 2010) worden meegedeeld (aangehaald in deel I, sectie 4.4.2) wijzen ook bij stikstofsorptie op een stijgende oppervlakte naargelang het slakgehalte. De waarden liggen evenwel 2 à 5 maal hoger dan de resultaten uit dit onderzoek.

4.2.2. PORIËNVOLUME

Op basis van het totaal geadsorbeerde stikstofvolume bij een relatieve dampdruk van ca. 0,97 werd van elk proefstuk het volume aan poriën met een straal $\leq 44 \text{ nm}$ begroot. Het resultaat daarvan wordt voorgesteld in Tabel III.22.

Tabel III.22. Poriënvolume ($r_p \leq 40 \text{ nm}$) in $[\text{mm}^3/\text{g}]$ - stikstofsorptie

Leeftijd [dagen]	S0	S50	S85
7	48,4	50,6	53
28	49,3	62,5	70
91	69,9	42,7	65,2

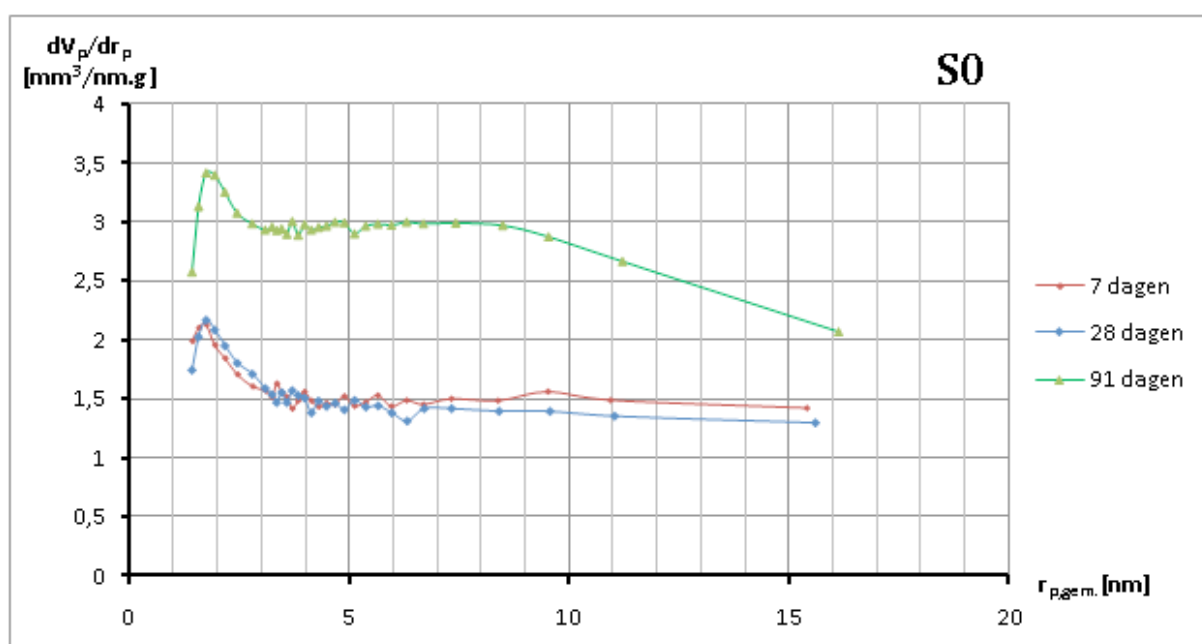
In tegenstelling tot de verwachting, neemt de waargenomen porositeit van de proefstukken zonder hoogovenslak toe naargelang de leeftijd. Bij beide samenstellingen met hoogovenslak vindt tussen 7 en 28 dagen een toename van het poriënvolume plaats, terwijl het volume tussen 28 en 91 dagen opnieuw afneemt. Dit is in overeenstemming met de verwachting geformuleerd in sectie 4.2.1; naarmate de reactieproducten een dichtere (gel)structuur vormen, worden de poriën ontoegankelijk voor stikstof en bijgevolg niet waargenomen door middel van stikstofsorptieproeven.

Daarnaast valt ook op te merken dat het poriënvolume bij 7 en 28 dagen stijgt naargelang het gehalte hoogovenslak; terwijl de resultaten van de waterdampsorptieproeven dergelijke stijging enkel na 8 à 9 maanden vertonen.

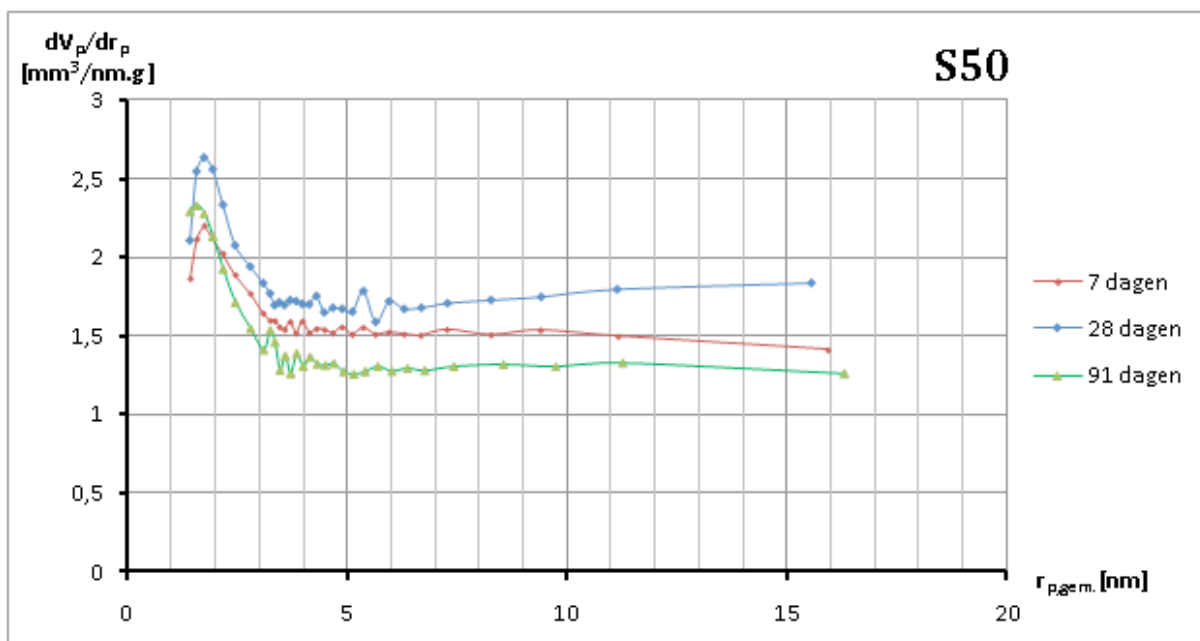
4.2.3. PORIËNGROOTTEDISTRIBUTIE

De poriëngroottedistributie verkregen op basis van de isotherme stikstofadsorptiecurves is voor elk proefstuk voorgesteld in Figuur III.28 - III.30, gegroepeerd per samenstelling.

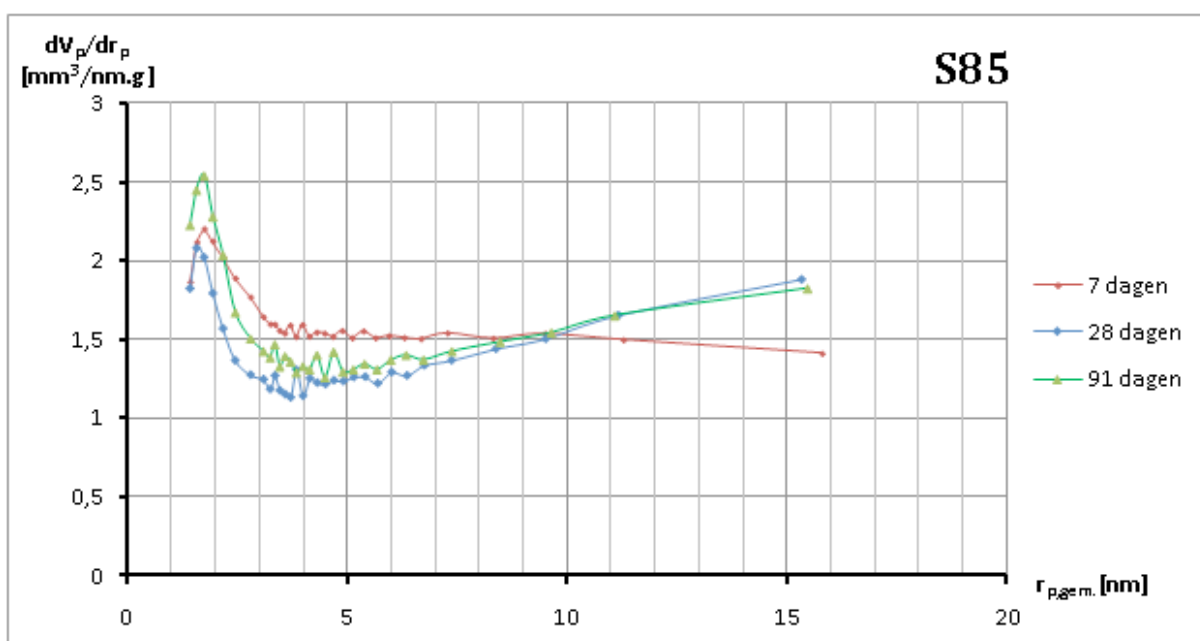
In eerste instantie wordt duidelijk dat de poriën met poriestraal r_p tussen 1,66 nm en 1,84 nm (gemiddeld 1,75 nm) in elk proefstuk relatief het grootste volume beslaan. Verder verloopt de verdeling tussen ca. 3 nm en 8 nm minder vlak dan de distributies opgesteld met de waterdampadsorptiecurve; de opgenomen adsorbaathoeveelheid werd bij stikstof dan ook bij veel meer dampdrukken geregistreerd.



Figuur III.28. Poriëngroottedistributie van S0, met ca. 1 nm ≤ r_p ≤ 15 nm - stikstofsorptie



Figuur III.29. Poriëngroottedistributie van S0, met ca. $1 \text{ nm} \leq r_p \leq 15 \text{ nm}$ - stikstofsorptie



Figuur III.30. Poriëngroottedistributie van S85, met ca. $1 \text{ nm} \leq r_p \leq 15 \text{ nm}$ - stikstofsorptie

Verder is het verschil tussen de proefstukken van verschillende leeftijden bij een zelfde samenstelling iets groter dan bij waterdamp. Daarenboven vertonen bepaalde proefstukken (S50 28d, S85 28d en S85 91d) vanaf een gemiddelde poriëstraal van ca. 7 nm een duidelijke stijging; terwijl het relatief poriënvolume van proefstuk S0 28d daalt vanaf ca. 8 nm. Gezien de poriën waargenomen door stikstof slechts van beperkte afmetingen zijn (bij dit experiment werden poriën met r_p tussen ca. 1,4 nm en 40 nm gevuld met stikstof) kan evenwel geen conclusie getrokken worden over het relatieve volumeaandeel macroporiën.

4.3. KWIKINTRUSIEPOROSIMETRIE (MIP)

4.3.1. SPECIFIEKE OPPERVLAKTE

De specifieke oppervlakte waargenomen met kwikintrusieporosimetrie wordt gevormd door de poriewanden van poriën met een straal tussen 2,5 nm en 5 µm; dit zijn de grootste gelporiën en de capillaire poriën. Aangezien gesteld wordt dat deze porositeit toeneemt naargelang het slakgehalte van het beton ((Chen, 2006), zie deel I, sectie 4.5), wordt verwacht dat de inwendige oppervlakte eveneens stijgt indien de samenstelling meer hoogovenslak bevat.

De specifieke oppervlakte van de beproefde betonsamenstellingen wordt gegeven in Tabel III.23. Deze resultaten bevestigen de verwachting.

Tabel III.23. Specifieke oppervlakte in [m²/g] - kwikintrusieporosimetrie

	S0	S50	S70	S85
spec. opp.	5,8	7,5	10	22

4.3.2. PORIËNVOLUME

De in- en extrusiecurven van de uitgevoerde kwikexperimenten bevinden zich in deel V, sectie 2.4 (Figuur V.28 - V.31). Met deze curven werd van ieder proefstuk het volume poriën met een straal tussen 2,5 nm en 5 µm begroot, alsook het volume inktflesporiën. Deze resultaten worden in [mm³/g] weergegeven in Tabel III.24.

Tabel III.24. Poriën- ($r \geq 2,5$ nm) en inktflesporiënvolume in [mm³/g] - kwikporosimetrie

	S0	S50	S70	S85
poriënvolume	43,4	45,6	52,6	85,3
inktflesporiën- volume	21,1 (58%)	27,8 (61%)	29,3 (56%)	39,6 (46%)

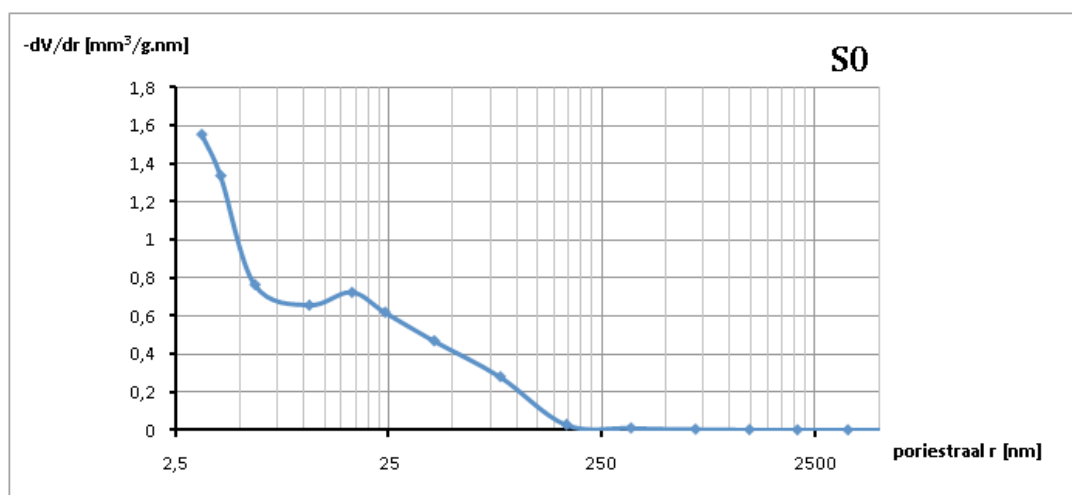
Op basis van deze resultaten kan worden gesteld dat de porositeit ($2,5 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ µm}$) op een leeftijd van ca. 5 maanden stijgt naargelang het beton een groter gehalte hoogovenslak bevat. Daarnaast dient ook te worden opgemerkt dat het inktflesporiënvolume meer dan de helft van het waargenomen poriënvolume beslaat in elk van

de proefstukken met minder dan 85% slak; bij een slakgehalte van 85% bedraagt dit aandeel iets minder dan de helft. Het aandeel inktflesporiën lijkt bovendien af te nemen naargelang het slakgehalte.

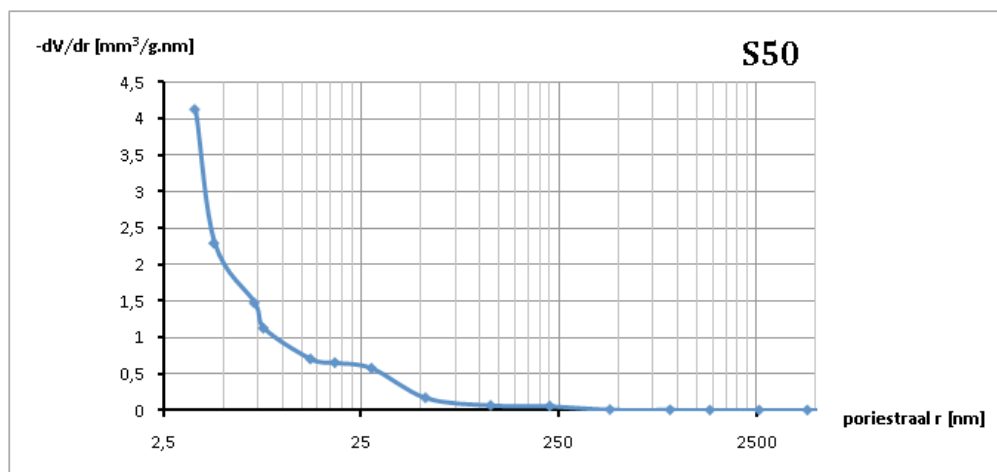
De poriënvolumes bevinden zich in dezelfde grootteorde als de poriënvolumes bepaald met stikstofsorptie; dit ondanks het verschillende spectrum aan waargenomen poriegroottes (1 nm - 40 nm vs. 2,5 nm - 5 μ m) en het verschil in leeftijd van de proefstukken ($\leq$ 3 maanden en ca. 5 maanden).

4.3.3. PORIËNGROOTTEDISTRIBUTIE

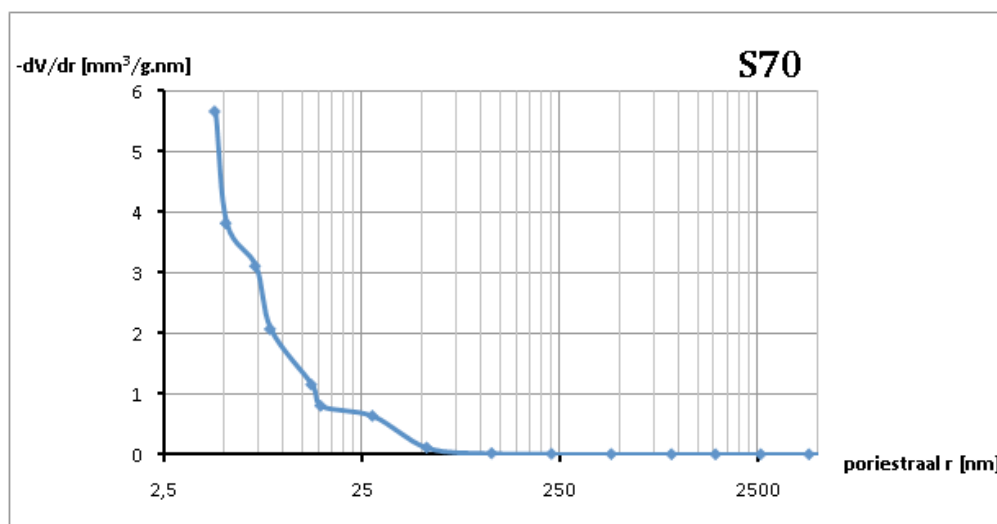
De poriëngroottedistributies opgesteld aan de hand van de kwikexperimenten worden voorgesteld in Figuur III.31 - III.34. Weerom vertonen deze poriëngrootteverdelingen een stijging bij de kleinste poriën. Het proefstuk S85 bereikt een maximaal relatief volumegehalte poriën bij een poriestraal van 3,7 nm; dit gehalte ligt overigens zeer hoog in vergelijking met de overige proefstukken, waar het exacte maximum evenwel niet valt te bepalen. Het proefstuk S0 vertoont ook bij ca. 17 nm een piek. Verder vallen geen duidelijke verschillen op te merken tussen de poriëngroottedistributies van de verschillende proefstukken.



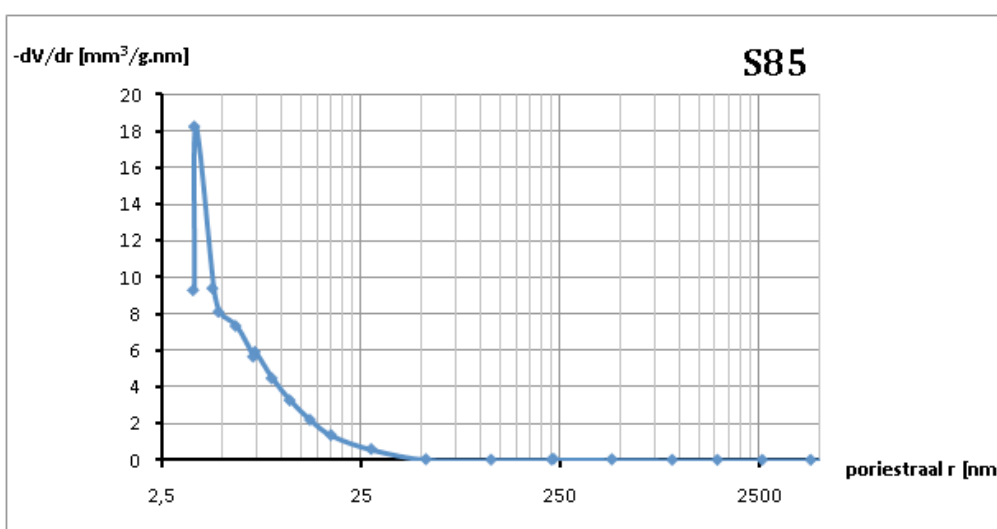
Figuur III.31. Poriëngroottedistributie ($2,5 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ }\mu\text{m}$) van S0, ca. 5 maanden oud



Figuur III.32. Poriëngroottedistributie ($2,5 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ }\mu\text{m}$) van S50, ca. 5 maanden oud



Figuur III.33. Poriëngroottedistributie ($2,5 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ }\mu\text{m}$) van S70, ca. 5 maanden oud



Figuur III.34. Poriëngroottedistributie ($2,5 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ }\mu\text{m}$) van S85, ca. 5 maanden oud

4.4. WATERDOORLATENDHEID

De waterdoorlatendheid van de cementmatrix en de contactzone tussen deze matrix en de grove granulaten zijn het meest bepalend voor de waterdoorlatendheid van beton, gezien de waterdoorlatendheidscoëfficiënt van grove granulaten volgens (Audenaert, 2006) veel kleiner is dan de waterdoorlatendheid van beton. Daarnaast wordt ook gesteld dat de verdichting, eventuele scheuren of andere defecten een nefaste invloed hebben op de waterdoorlatendheid; naarmate de poriënstructuur grover is, zal de waterdoorlatendheid van het beton groter zijn.

Gezien de resultaten van de kwikporosimetrie uitgevoerd in het kader van dit onderzoek, alsook de waarnemingen van (Chen, 2006) wijzen op een grotere porositeit naargelang het slakgehalte, wordt verwacht dat ook de waterdoorlatendheidscoëfficiënt groter is voor betonsamenstellingen met een toenemend gehalte hoogovenslak.

In deel V, sectie 2.4 zijn de metingen voor de verschillende samenstellingen weergegeven (Figuur V.32a - V.34b). In Tabel III.25 is voor elke samenstelling de gemiddelde waterdoorlatendheidscoëfficiënt K in [$10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$] gegeven, alsook de standaardfout s op deze resultaten.

Tabel III.25. Waterdoorlatendheidscoëfficiënt K en standaardfout s in [$10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$]

	S0	S50	S70	S85
K [$10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$]	17,7	10,9	49,7	16,9
s [$10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$]	4,04	1,56	11,2	1,84

Deze resultaten duiden niet op een grotere waterdoorlatendheid naargelang het slakgehalte van het beton; de verwachting wordt dus niet bevestigd. De representativiteit van de bijzonder hoge coëfficiënt waargenomen bij S70 wordt evenwel in vraag gesteld door de grote spreiding op dit gemiddelde, alsook door de moeilijkheden die zich voordeden bij de uitvoering van dit experiment in het algemeen.

Verder valt aan te stippen dat de overige resultaten zich in de buurt bevinden van de waarden bekomen door (Audenaert, 2006). Het zelfde experiment werd uitgevoerd op 20 verschillende betonsamenstellingen (zowel zelfverdichtend als traditioneel beton, met een water/cement-factor variërend van 0,4 tot 0,6 en proefstukken tussen 59 en 555 dagen oud) en daarbij werden gemiddelde waterdoorlatendheidscoëfficiënten van 6,3 tot $18,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ genoteerd. De resultaten bedroegen voor de traditionele

betonsamenstellingen (met $w/c = 0,46$ en CEM I 42,5 R en CEM III/A 42,5 LA) daarbij wel gemiddeld slechts $8,3 \text{ à } 10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, terwijl in het kader van dit onderzoek voor de betonsamenstelling zonder hoogovenslak toch een gemiddelde coëfficiënt van $17,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ waargenomen wordt.

DEEL IV ALGEMENE CONCLUSIES

1. BESLUIT

In het kader van dit eindwerk werd onderzoek verricht naar het effect van het gebruik van hoogovenslak op verhardend beton. Hoogovenslak werd daartoe in verschillende hoeveelheden als bindmiddel toegevoegd aan cementpasta, mortel en beton, ter gedeeltelijke vervanging van portlandcement. De massapercentages hoogovenslak als fractie van de totale massa bindmiddel varieerden van 15 tot 85% en daarnaast werd telkens ook een referentieproefstuk zonder slak getest. Elk mengsel werd gemaakt met een water/bindmiddel-factor van 0,5. De uitgevoerde experimenten werden onderverdeeld in drie verschillende onderzoeksgebieden: het hydratatieproces, de hydratatieproducten en de poriënstructuur. In deel III werden de resultaten volgens deze indeling besproken en in wat hier volgt worden samenvattende conclusies getrokken voor elk van de onderzoeksvelden.

Dankzij het onderzoek naar het hydratatieproces werd duidelijk dat cementpasta's met hoogovenslak gevoelig zijn voor de omgevingstemperatuur. Naargelang de temperatuur hoger ligt, komt zowel de cementshydratatie als de slakreactie vroeger en versneld op gang. Desalniettemin hydrateert het bindmiddel uiteindelijk meer bij een lagere temperatuur. Dat de temperatuur door de hogere activatie-energie van hoogovenslak de slakhydratatie sterker beïnvloedt dan de hydratatie van cement, kan op basis van de uitgevoerde experimenten niet worden gesteld.

Daarnaast bleek dat de aanwezigheid van hoogovenslak de reactiviteit van het cement verhoogt. De hydratatiereactie van het klinkermineraal C_3S grijpt zowel vroeger als versneld plaats; bij 10°C en 20°C verhoudt de mate waarin deze reactie vervroegd voorkomt zich proportioneel tot de hoeveelheid slak. Daarenboven speelt de chemische samenstelling van de gebruikte slakdeeltjes een rol in de cementshydratatie, want qua warmteontwikkelingssnelheid werden verschillen genoteerd tussen mengsels met een verschillend type hoogovenslak.

Ondanks de verhoogde cementreactiviteit zorgt een stijgende hoeveelheid slak toch voor een lagere, algemene reactiegraad na ca. 7 dagen; hoogovenslak hydrateert langzamer dan cement. Dit werd bevestigd door de BSE-beelden, alsook bij de opvolging van het verhardingsproces; gedurende de eerste 48h zorgt een slakgehalte van minstens 50% voor een duidelijke vertraging.

Tot slot werd ook duidelijk dat hoogovenslak tijdens het hydrateren minder en trager warmte afgeeft dan portlandcement.

Ook op het vlak van hydratatieproducten vallen een aantal conclusies te trekken uit de proefresultaten. In eerste instantie bleek dat het gehalte gebonden water en het volume C-S-H stijgen met de leeftijd van het proefstuk; logischerwijs duidt dit de voortschrijdende vorming van reactieproducten aan. De gevormde reactieproducten vullen overigens het volume capillaire poriën geleidelijk op; het poriënvolume neemt af in functie van de tijd.

Het effect van hoogovenslak op deze fenomenen bleek minder duidelijk. Enerzijds daalt het gehalte gebonden water naarmate het proefstuk meer hoogovenslak bevat, terwijl voor het volume C-S-H geen dergelijke bevinding valt te melden. Ook op het vlak van capillaire porositeit werd geen duidelijke trend waargenomen in verband met het gehalte hoogovenslak.

Tenslotte werd wel een duidelijk verband waargenomen tussen de hoeveelheid hoogovenslak en het CH-gehalte van de proefstukken. Net zoals het C-S-H-gehalte, stijgt in een zuivere portlandcementpasta ook het CH-gehalte naarmate de hydratatie vordert. Bij cementpasta's met hoogovenslak ligt dit CH-gehalte door de consumptie van CH bij de hydratatie van slak lager ten opzichte van de gebruikte hoeveelheid cement, doch bleek niet duidelijk of het gehalte uiteindelijk stagneert of afneemt.

Tot slot werd ook gepoogd inzicht te verwerven in de microstructuur van verschillende proefstukken. Daarvoor werden ten eerste waterdamp- en stikstofsorptieproeven uitgevoerd op verschillende cementpasta's met een leeftijd tussen 7 dagen en ca. 8 maanden. Op vier verschillende betonsamenstellingen van ca. 5 maanden oud werd vervolgens ook kwikintrusieporosimetrie toegepast. In het algemeen werd daarbij duidelijk dat de resultaten qua specifieke oppervlakte en poriënvolume enorm afhankelijk zijn van de aangewende proefmethode; dit wordt ook veelvuldig gerapporteerd in de literatuur. Bij de resultaten van dit onderzoek ligt de waargenomen specifieke oppervlakte bij waterdamp zo'n tien keer hoger dan de oppervlakte van een zelfde proefstuk gemeten met stikstof; bij het poriënvolume verschilt het gemiddeld factor drie. Dergelijke verschillen dienen in rekening gebracht te worden bij de interpretatie van de resultaten.

In het algemeen ontbrak een logisch verband tussen de waargenomen specifieke oppervlaktes; op één waarneming na: bij de kwikproeven werd een stijging genoteerd naargelang het slakgehalte. Ook bij de poriënvolumes werd enkel bij proefstukken van ca. 5 maanden oud met kwikporosimetrie een echte stijging naargelang het slakgehalte opgemerkt.

De poriëngrootteverdelingen afgeleid uit de experimenten zorgden wel voor consistente bevindingen: elk proefstuk, ongeacht de leeftijd of het slakgehalte, vertoonde een zeer uitgestrekte poriëndistributie, met een duidelijke stijging bij de kleinst meetbare poriestraal; afhankelijk van de toegepaste techniek bedraagt deze ca. 1,5 à 4 nm. Naast dit kwantitatief poriënonderzoek werden ook waterdoorlatendheidsexperimenten uitgevoerd; de resultaten echter wezen evenmin op een logisch verband tussen de permeabiliteit van het beton en het gehalte hoogovenslak.

De waargenomen invloed van hoogovenslak op het hydratatieproces is in de praktijk zeer waardevol. Door de verlaagde warmteafgifte bijvoorbeeld, kunnen thermische spanningen (gedeeltelijk) worden vermeden terwijl de vertraagde verharding een grotere verwerkbaarheid bewerkstelligt zonder het watergehalte te verhogen of bepaalde toevoegsels aan te wenden.

Ongeacht de aanwezigheid van hoogovenslak, luiden op het vlak van porositeit en microstructuur minder eenduidige conclusies. De grote heterogeniteit van cementachtige materialen alsook het zeer brede spectrum aan poriegroottes en leiden namelijk tot heel wat experimentele obstakels.

Algemeen kan worden gesteld dat de aanwezigheid van hoogovenslak quasi elk van de bestudeerde eigenschappen en processen beïnvloedt. Doch de precieze rol van (de hoeveelheid) hoogovenslak viel vooral op het vlak van de microstructuur niet duidelijk in te schatten.

2. VERDER ONDERZOEK

Zoals reeds duidelijk werd in de literatuurstudie, bestaat er op het vlak van onderzoeksmethodes naar de microstructuur van cementachtige materialen nog grote onenigheid. In het bijzonder worden problemen gerapporteerd omtrent de vergelijkbaarheid van en de onderlinge verschillen tussen de resultaten van stikstofsorptieproeven en waterdampsorptie-experimenten. Ook uit dit onderzoekswerk blijkt dat bij de interpretatie van dergelijke experimentele resultaten voorzichtigheid geboden is.

Enerzijds dient de toepassing van de BET-methode op de isotherme sorptiecurven bekomen met waterdamp eventueel in vraag te worden gesteld. Cementachtige materialen zijn immers hydrofiel en waterdamp gedraagt zich niet als een ideaal gas; er vinden dus waarschijnlijk meer fysicochemische interacties plaats tussen het proefstuk en het adsorbaat, terwijl de BET-berekeningen louter op fysische adsorptie steunen. Daarenboven wordt de beperkte valabiliteit van het BET-berekeningsmodel in combinatie met waterdamp-experimenten reeds aangestipt in publicaties omtrent het uitvoeren van verschillende sorptie-experimenten op andere materialen, zoals bijvoorbeeld in (Küsgens et al. 2009). Een zoektocht naar andere (misschien beter toepasbare) berekeningsmodellen dient zich dus aan.

Anderzijds kan de informatie die door de waterdamp- en stikstofsorptie-experimenten wordt verschaft, ook aangevuld worden met resultaten van andere onderzoeksmethoden. Met elk type experiment kan immers slechts een beperkt spectrum aan poriegroottes worden waargenomen. Gezien de poriëngroottedistributies verkregen aan de hand van waterdamp, stikstof en kwik doen vermoeden dat het belangrijkste aandeel poriën zich bevindt binnen de grenzen van de microporositeit, kunnen bijvoorbeeld TEM-beelden of sorptieproeven met krypton of helium misschien bijdragen tot een duidelijker beeld van de microstructuur.

DEEL V REFERENTIES EN BIJLAGES

1. REFERENTIES

Ahs 2008. Sorption scanning curves for hardened cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 2228 - 2234.

Audenaert, K. 2006. Transportmechanismen in zelfverdichtend beton in relatie met carbonatatie en chloridepenetratie. *Vakgroep Bouwkundige Constructies*. Universiteit Gent.

Baert, Hoste, De Schutter & De Belie 2008. Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94, 485 - 492.

Baroghel-Bouny 2007. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cement and Concrete Research*, 37, 414 - 437.

Baroghel-Bouny 2007. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part II: Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction. *Cement and Concrete Research*, 37, 438 - 454.

Barrett, Joyner & Halenda 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances - Computations from nitrogen isotherms. *Journal of American Chemical Society*, 373 - 380.

Boel 2007. Microstructuur van zelfverdichtend beton in relatie met gaspermeabiliteit en duurzaamheidsaspecten. *Vakgroep bouwkundige constructies*. Gent, Universiteit Gent.

Brandt 1995. *Cement-based composites: materials, mechanical properties and performance* Routledge.

Brunauer, Emmett & Teller 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 309 - 319.

Bye 1999. *Portland cement: composition, production and properties*, Londen, Thomas Telford.

CementenBetonCentrum 2008. www.cementenbetoncentrum.nl

Chen 2006. *Hydration of Slag Cement, Theory, Modelling and Application*, Twente, University of Twente.

De Belie 2009. *Duurzaamheid van materialen*, Universiteit Gent.

De Belie, Kratky & Van Vlierberghe 2010 (wordt gereviseerd). Influence of pozzolans and slag on the microstructure of cement paste by means of water vapour and nitrogen sorption experiments and BET calculations.

De Schutter 1999. Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement. *Cement and Concrete Research*, 143 - 149.

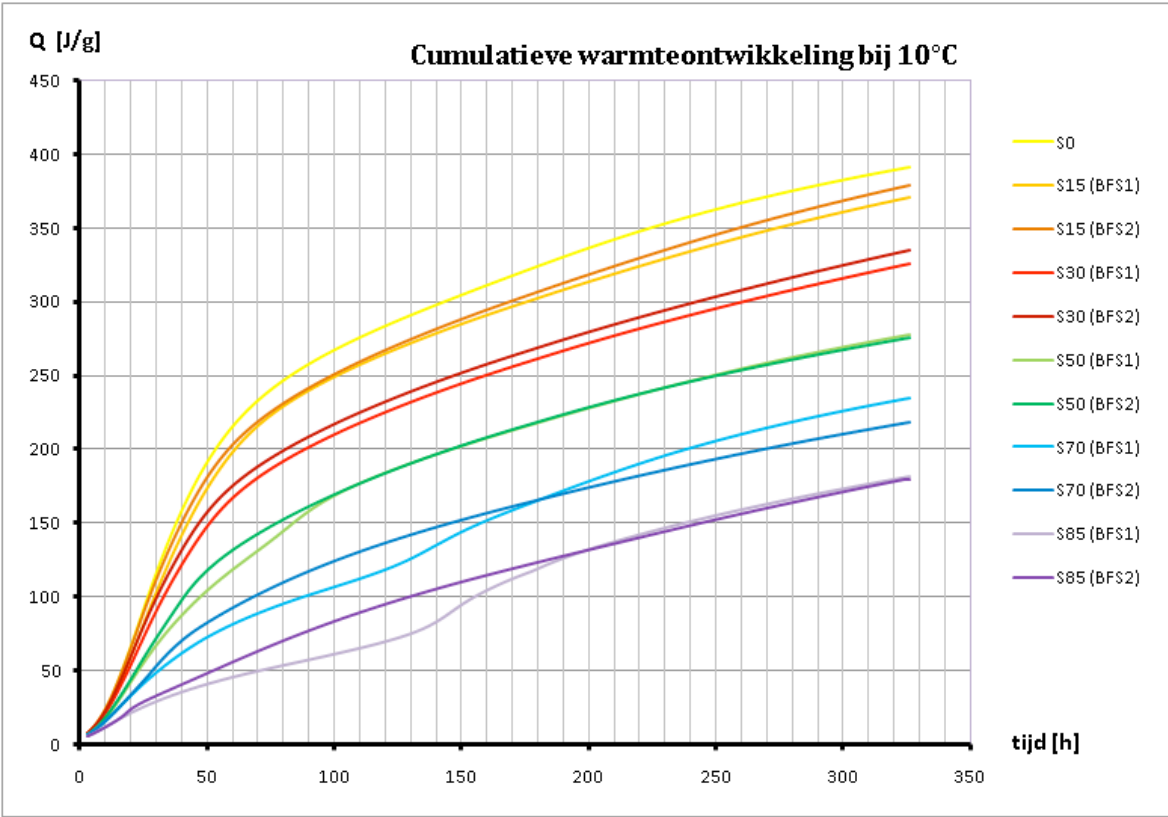
- De Schutter & Taerwe 1995. General hydration model for portland cement and blast furnace slag cement. *Cement and Concrete Research*, 593 - 604.
- Elkhadiri, Palacios & Puertas 2009. Effect of curing temperature on cement hydration. *Ceramics-Silikaty*, 53.
- Escalante 2001. Reactivity of blast furnace slag in portland cement blends hydrated under different conditions. *Cement and Concrete Research*, 1403 - 1409.
- Espinosa & Franke 2006. Influence of the age and drying process on a pore structure and sorption isotherms of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 1969 - 1984.
- Gallé 2001. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry - A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 1467 - 1477.
- Greenspan 1977. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, A- Physics and Chemistry*, 89 - 96.
- Gruyaert, Robeyst & De Belie 2010. Study of the hydration of portland cement blended with blast furnace slag by calorimetry and thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
- Gruyaert, E. & Robeyst, N. 2008. Modelling the hydration heat of portland cement blended with blast furnace slag. In: BILEK, V. & KERSNER, Z. (Eds.) *Non-traditional cement and concrete III*. Brno.
- Hagymassy, Brunauer & Mikhail 1969. Pore structure analysis by water vapor adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29.
- Hens, Van Der Voort & Vandriessche 2010. *Solid State Chemistry*, Universiteit Gent.
- Hewlett (Ed.) 1998. *LEA's Chemistry of Cement and Concrete*, Londen, Arnold.
- Jennings 2000. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 101 - 116.
- Jennings & Thomas 2004. A discussion of the paper 'The BET-specific surface area of hydrated portland cement and related materials' by Ivan Odler. *Cement and Concrete Research*, 1959 - 1960.
- Johansson, Janz, Trägårdh & Silfwerbrand 2008. Sorption isotherms of water repellent treated concrete. *5th International Conference on Water Repellent Treatment Aedificatio Publishers*.
- Juenger & Jennings 2001. The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 883 - 892.
- Kalliopi 2005. *Pore structure of cement-based materials - Testing, Interpretation and Requirements*, Taylor & Francis, Routledge.

- Korpa & Trettin 2006. The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. *Cement and Concrete Research*, 634 - 649
- Küsgens, Rose, Senkovska, Fröde, Hensche, Siegle & Kaskel 2009. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 325-330.
- Lewis 1981. History of slag cements. In: American slag association, U. O. A. (Ed.) *Slag cement seminar*.
- Litvan 1976. Variability of the nitrogen surface area of hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 139 -144.
- Lowell 1979. *Introduction to powder surface area*, New York, John Wiley and Sons.
- Meinhard & Lackner 2008. Multi-phase hydration model for prediction of hydration heat release of blended cements. *Cement and Concrete Research*, 38, 794-802.
- Mikhail, Copeland & Brunauer 1963. Pore structures and surface areas of hardened portland cement pastes by nitrogen adsorption. Skokie, Illinois, U.S.A, Portland Cement Association Research and Development Laboratories.
- Neville (Ed.) 1995. *Properties of Concrete*, Harlow Essex, Longman Group Limited.
- Odler 2003. The BET-specific surface area of hydrated portland cement and related materials. *Cement and Concrete Research*, 2049 - 2056.
- Odler 2003. The BET-specific surface area of hydrated portland cement and related materials. *Cement and Concrete Research*, 33, 2049-2056.
- Odler 2004. Reply to the discussion by H.M.Jennings and J.J.Thomas of the paper 'The BET-specific surface area of hydrated portland cement and related materials'. *Cement and Concrete Research*, 1960.
- Olson, e. a. 2001. Estimation of C-S-H-content in a blended cement paste using water adsorption. *Cement and Concrete Research*, 351 - 356.
- Powers 1979. The specific surface area of hydrated cement obtained from permeability data. *Materials and structures*, 12, 159 - 168.
- Reinhardt & Grosse, C. U. 2004. Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete. *Construction and Building Materials*, 18, 145-154.
- Richardson, Biernacki, Stutzman & Bentz 2002. Stoichiometry of slag hydration with calcium hydroxide. *Journal of American Ceramic Society*, 947-953.
- Robeyst, Grosse & De Belie 2009. Measuring the change in ultrasonic p-wave energy transmitted in fresh mortar with additives to monitor the setting. *Cement and Concrete Research*, 868 - 875.

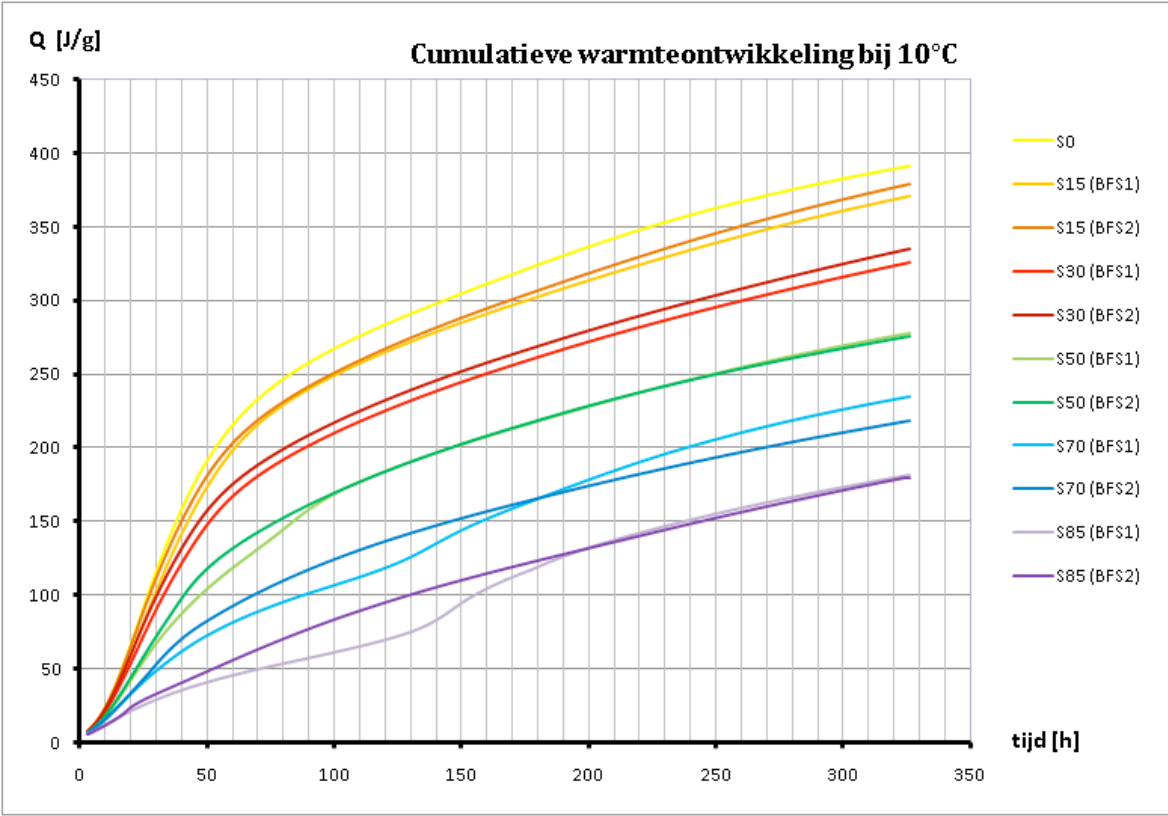
- Robeyst, Gruyaert, Grosse & De Belie 2008. Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring ultrasonic p-wave velocity. *Cement and Concrete Research*, 1169 - 1176.
- Rouquerol, Rouquerol & Sing 1999. *Adsorption by powders and porous solids - Principles, methodology and applications*, Marseille, Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS, Université de Provence.
- Song & Jennings 1999. Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast furnace slag cement. *Cement and Concrete Research*, 159 - 170.
- Tada & Watanabe 2005. Dynamic determination of sorption isotherm of cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 2271 - 2277.
- Taerwe 1997. *Betontechnologie*, Universiteit Gent.
- Taylor (Ed.) 1997. *Cement Chemistry*, Aberdeen, University of Aberdeen.
- Tennis & Jennings 2000. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 855 - 863.
- Uchikawa, Hanehara & Hirao 1996. Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate. *Cement and Concrete Research*, 101 - 111.
- Vansant, Van Der Voort & Vrancken 1995. *Characterization and chemical modification of the silica surface*, Elsevier.
- Wang, Lee, Park, Kim & Golden 2010. A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag-cement blends. *Cement and Concrete Composites*, 32, 468-477.

2. BIJLAGES

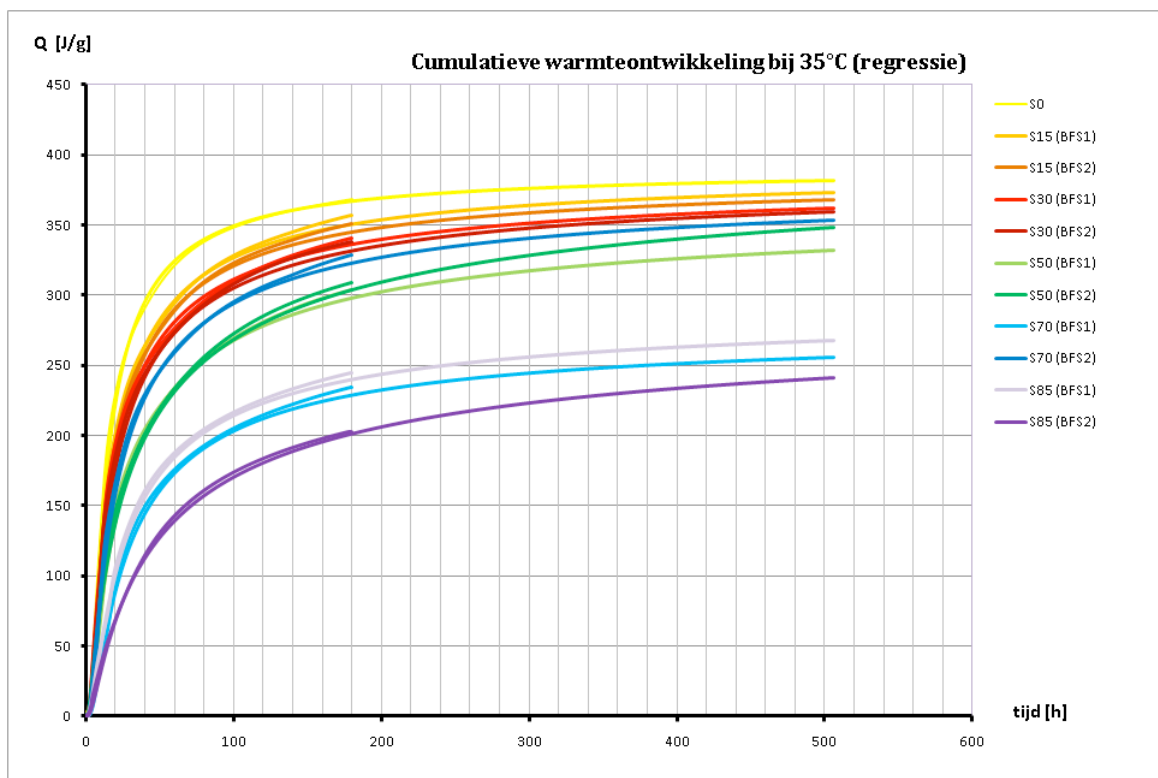
2.1. ISOTHERME CALORIMETRIE (TAM Air)



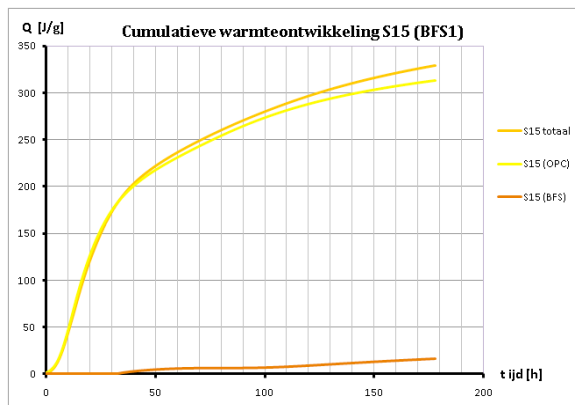
Figuur V.1. Cumulatieve warmteontwikkeling bij 10°C



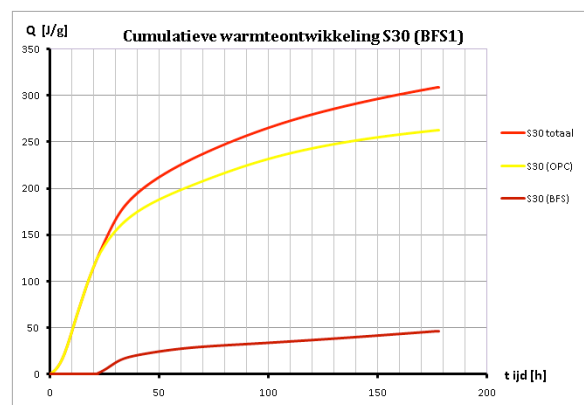
Figuur V.2. Cumulatieve warmteontwikkeling bij 20°C



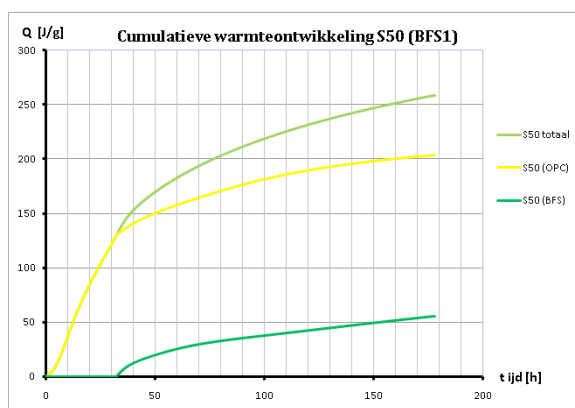
Figuur V.3. Cumulatieve warmteontwikkeling bij 35°C



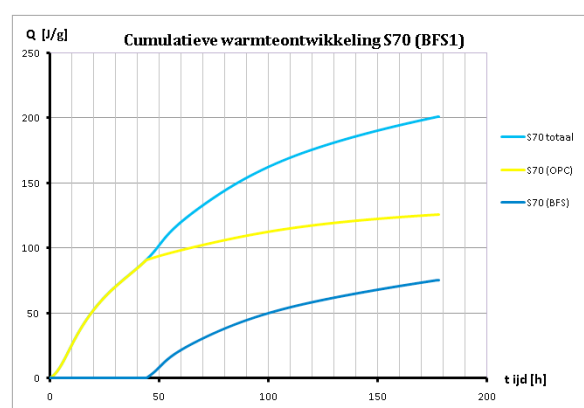
Figuur V.4. Cumulatieve warmteontwikkeling van cement en hoogovenslak bij 20°C, S15



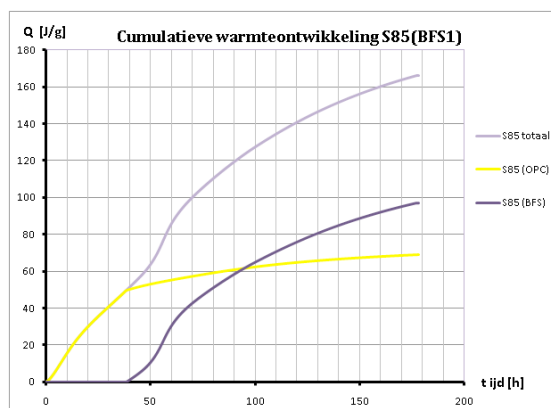
Figuur V.5. Cumulatieve warmteontwikkeling van cement en hoogovenslak bij 20°C, S30



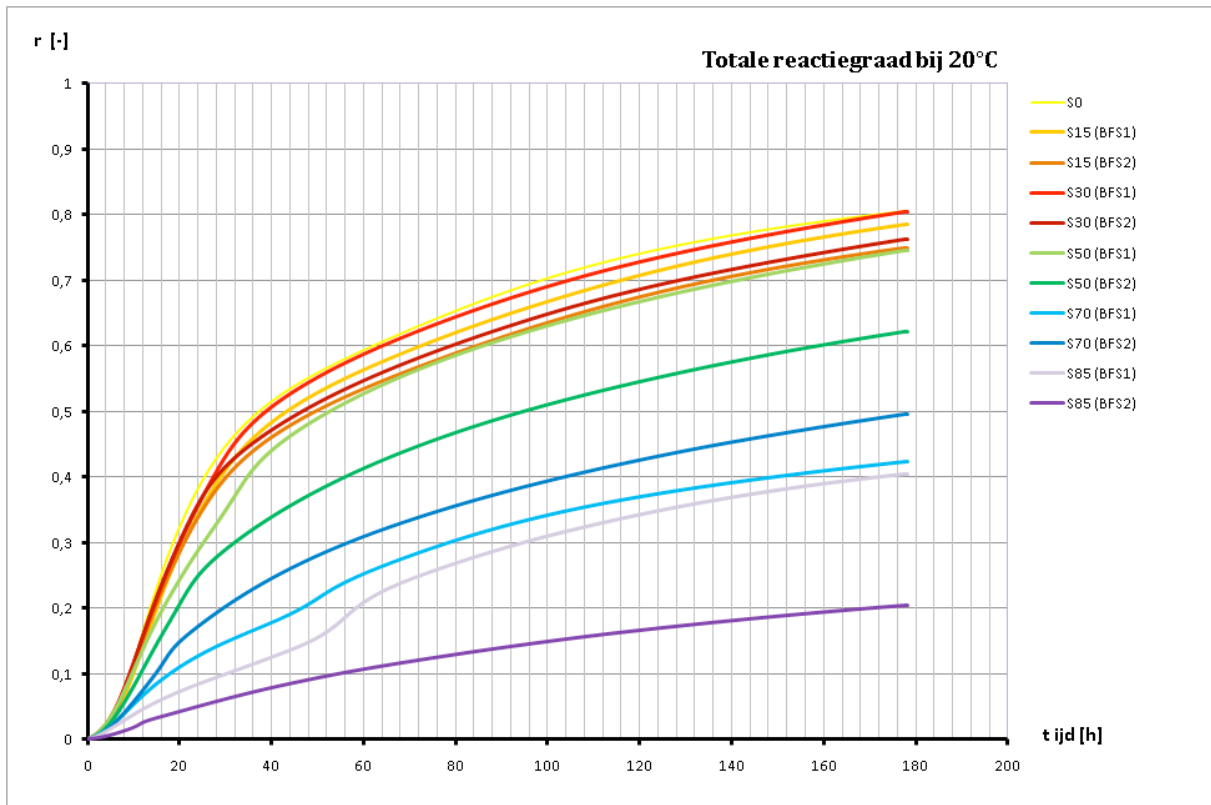
Figuur V.6. Cumulatieve warmteontwikkeling van cement en hoogovenslak bij 20°C, S50



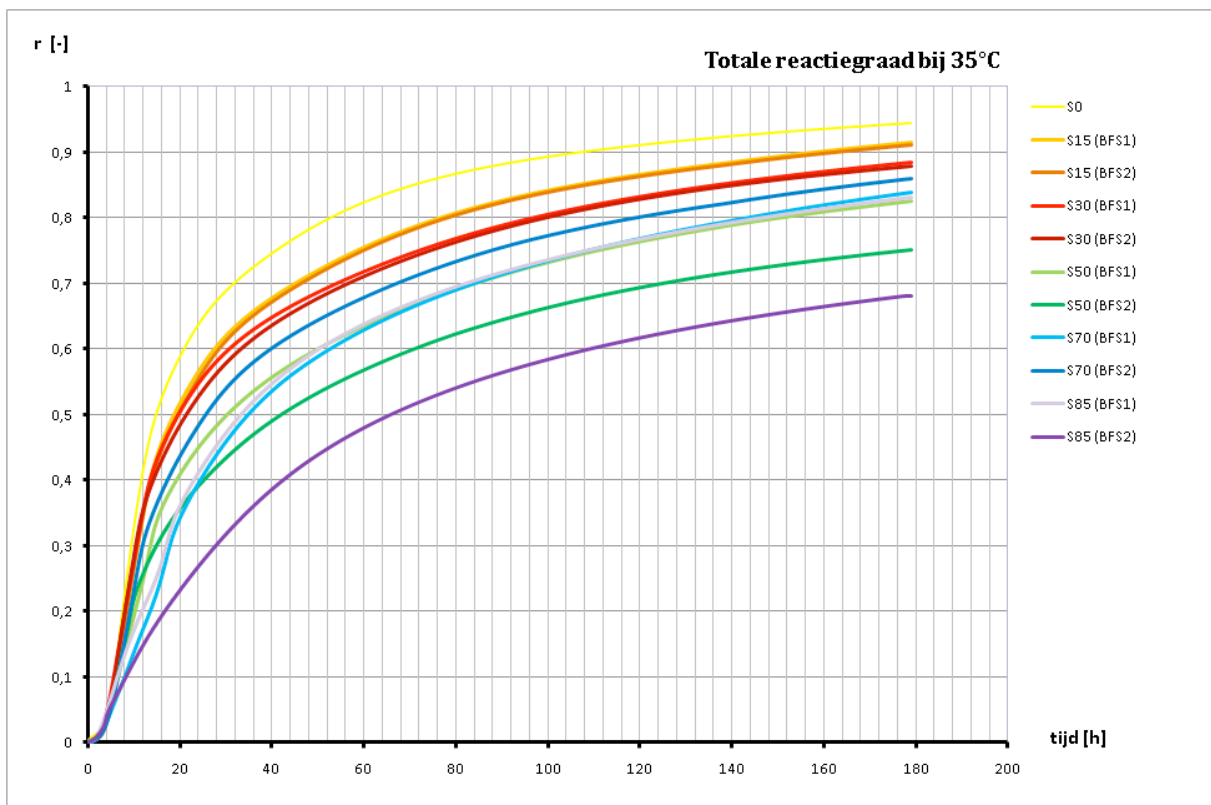
Figuur V.7. Cumulatieve warmteontwikkeling van cement en hoogovenslak bij 20°C, S70



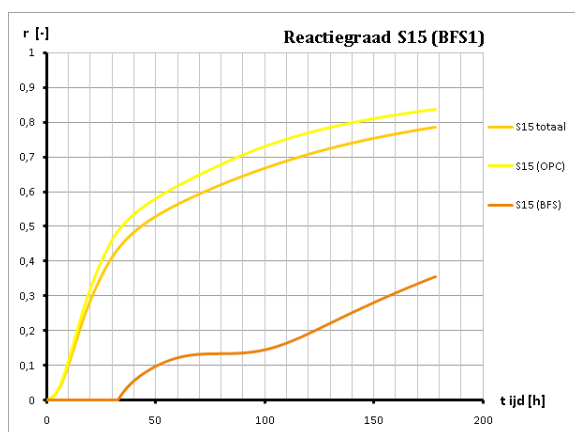
Figuur V.8. Cumulatieve warmteontwikkeling van cement en hoogovenslak bij 20°C, S85



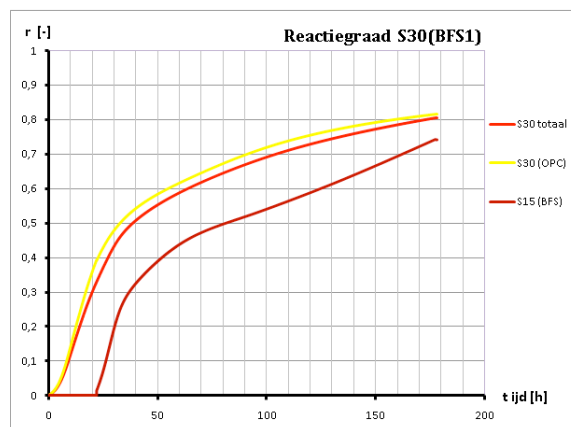
Figuur V.9. Totale reactiegraad bij 20°C



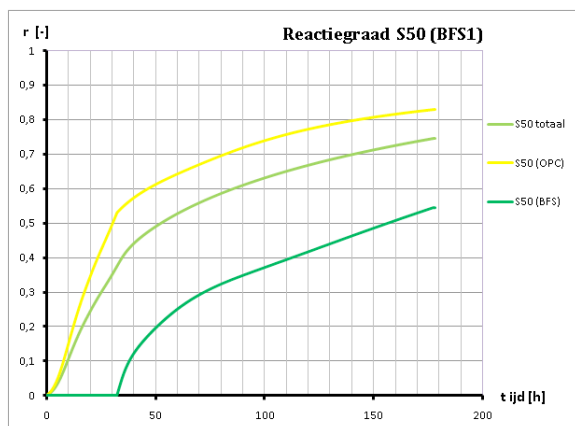
Figuur V.10. Totale reactiegraad bij 35°C



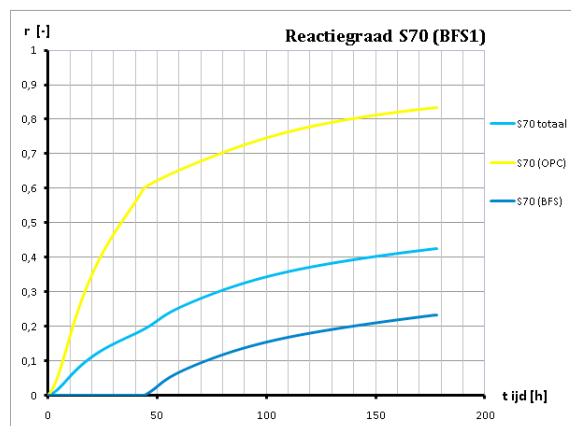
Figuur V.11. Reactiegraad van cement en hoogovenslak bij 20°C, S15



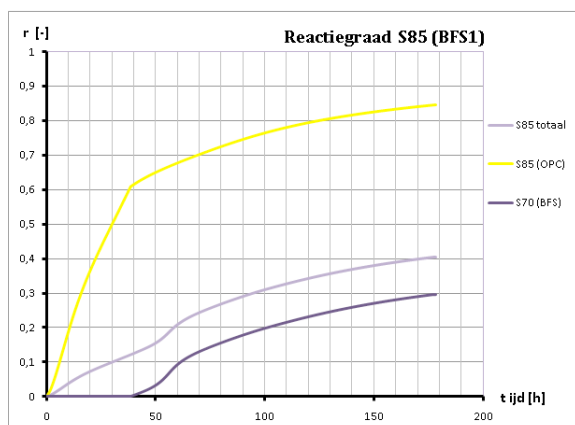
Figuur V.12. Reactiegraad van cement en hoogovenslak bij 20°C, S30



Figuur V.13. Reactiegraad van cement en hoogovenslak bij 20°C, S50

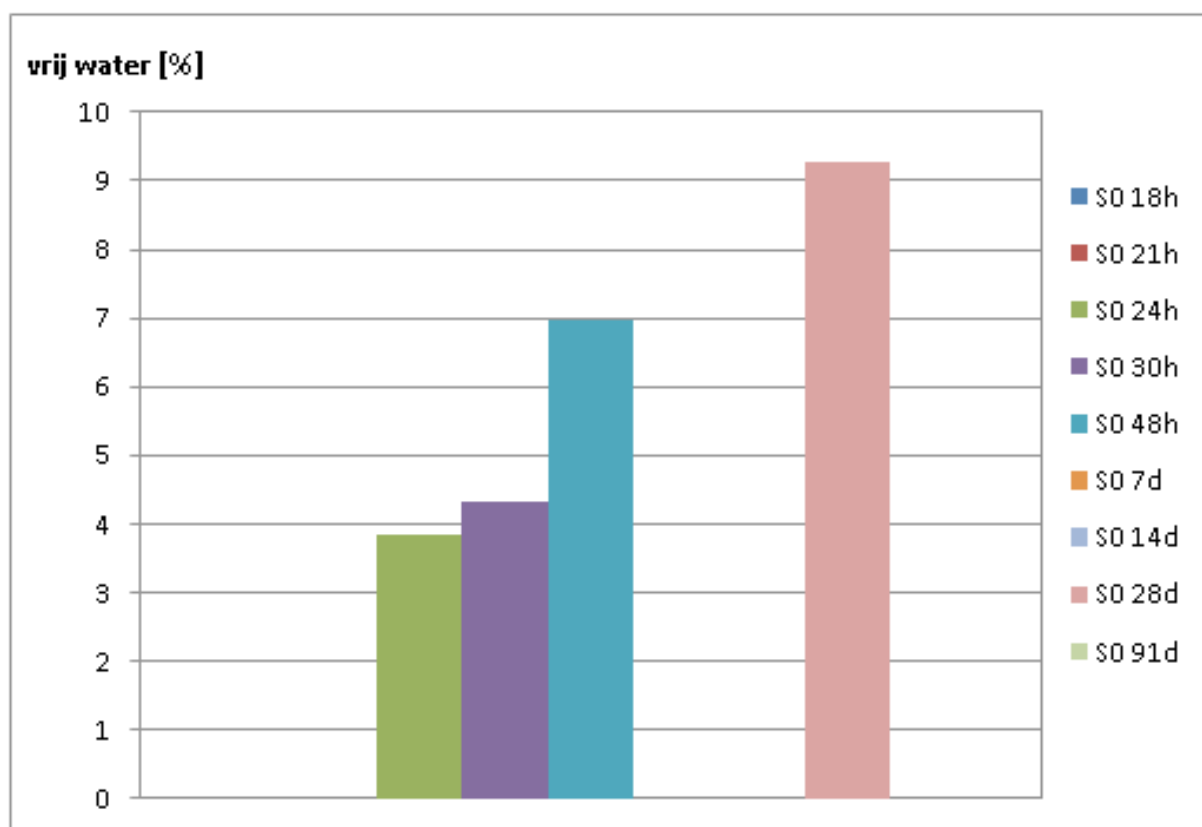


Figuur V.14. Reactiegraad van cement en hoogovenslak bij 20°C, S70

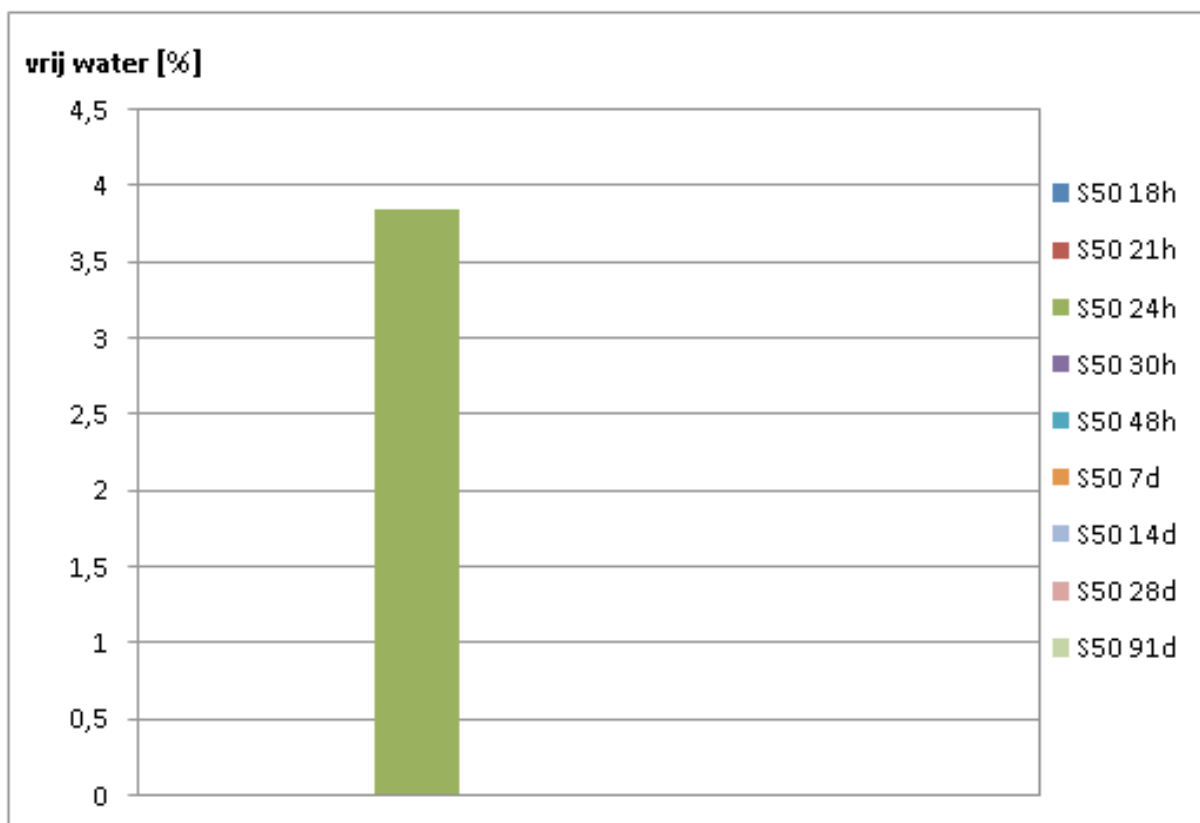


Figuur V.15. Reactiegraad van cement en hoogovenslak bij 20°C, S85

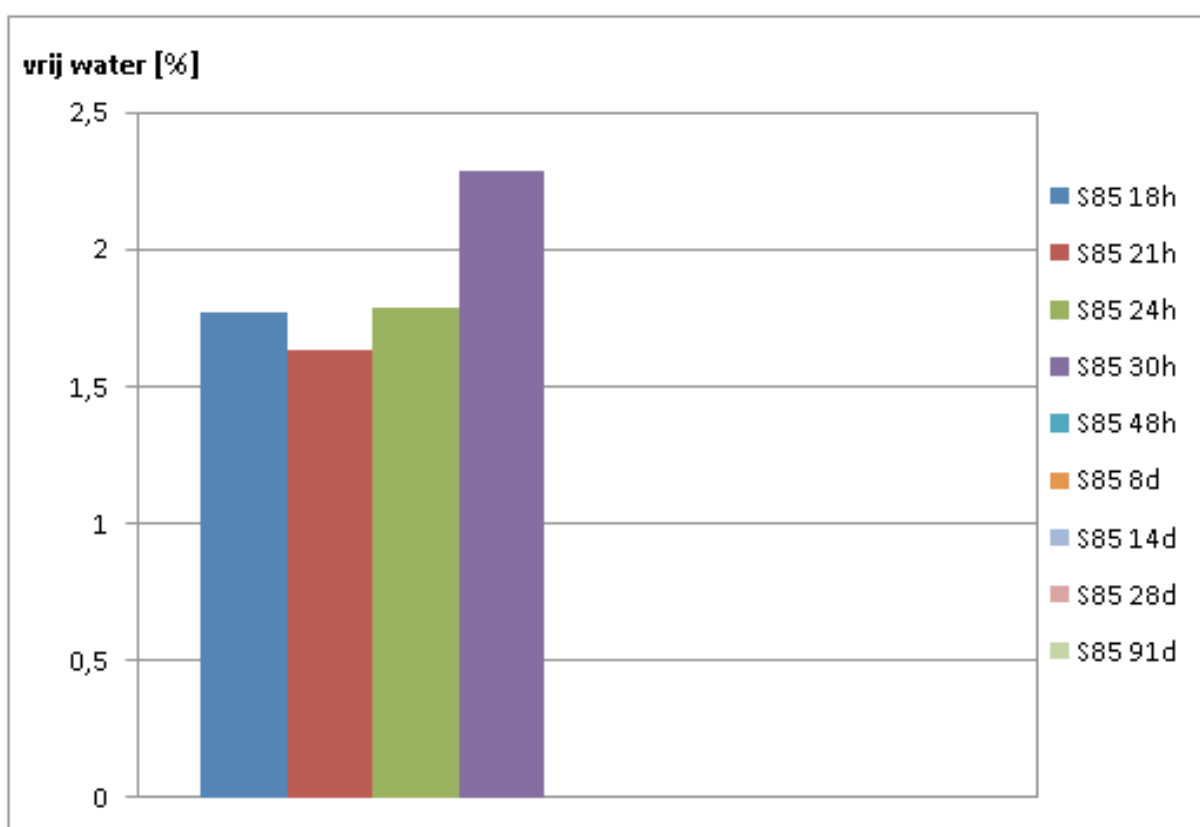
2.2. THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE (TGA)



Figuur V.16. Gehalte vrij water in cementpasta S0

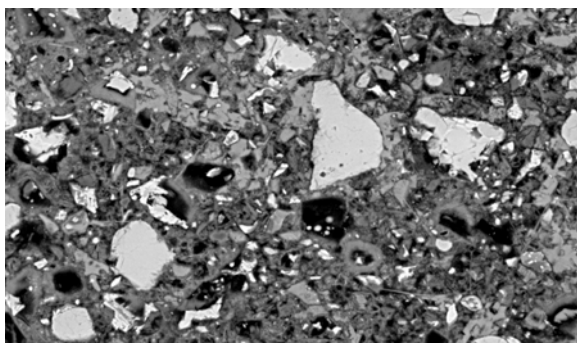


Figuur V.17. Gehalte vrij water in cementpasta S50

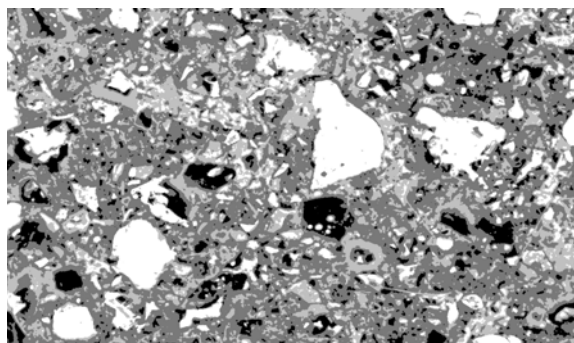


Figuur V.18. Gehalte vrij water in cementpasta S85

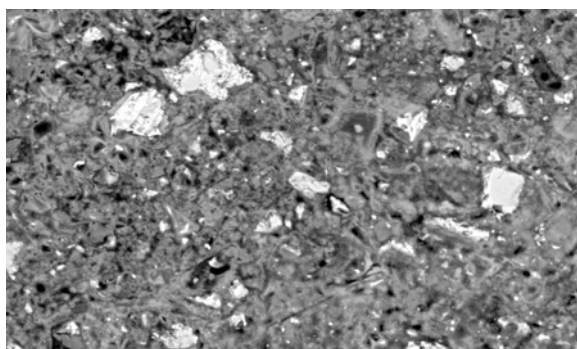
2.3. ELEKTRONENMICROSCOPIE (SEM)



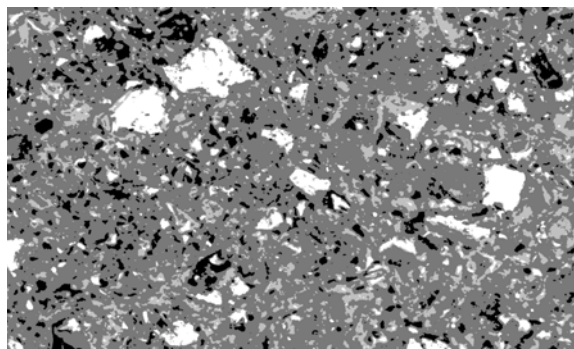
Figuur V.19a. BSE-beeld van S0 7 dagen



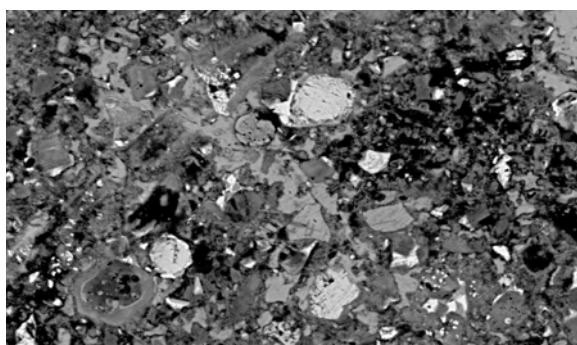
Figuur V.19b. Matlabbeeld van S0 7 dagen



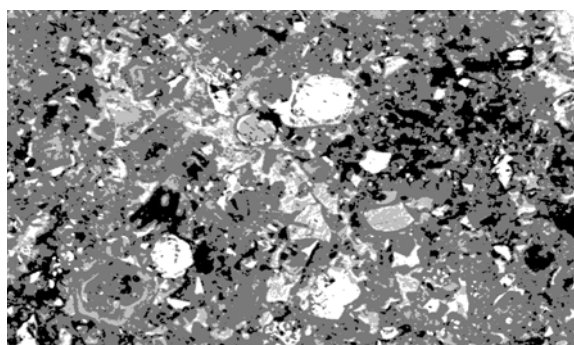
Figuur V.20a. BSE-beeld van S0 14 dagen



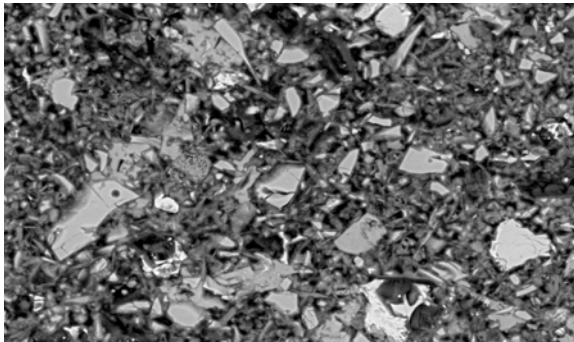
Figuur V.20b. Matlabbeeld van S0 14 dagen



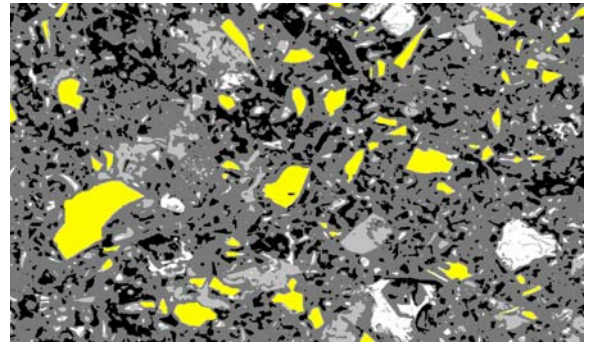
Figuur V.21a. BSE-beeld van S0 74 dagen



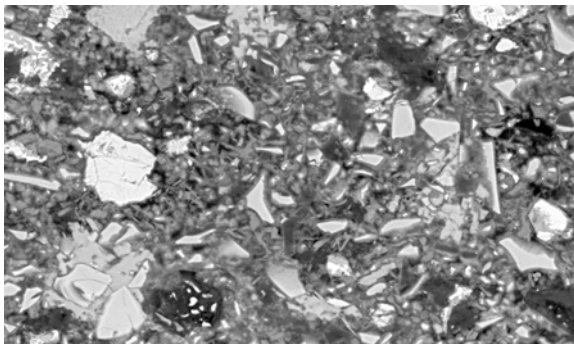
Figuur V.21b. Matlabbeeld van S0 74 dagen



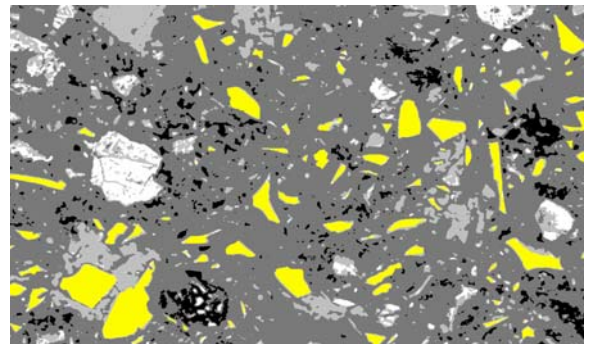
Figuur V.22a. BSE-beeld van S50 7 dagen



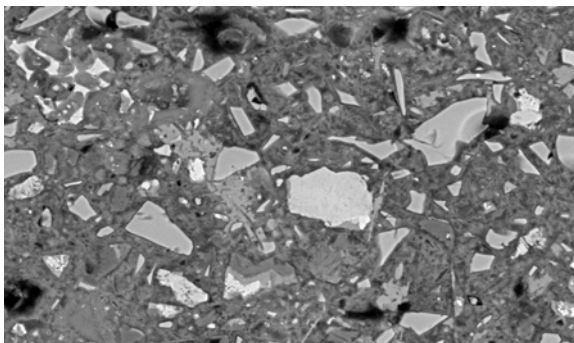
Figuur V.22b. Matlabbeeld van S50 7 dagen



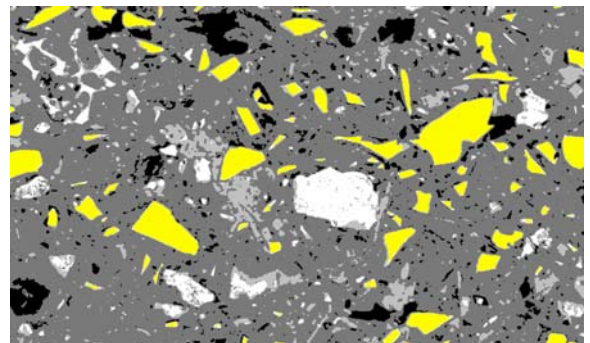
Figuur V.23a. BSE-beeld van S50 14 dagen



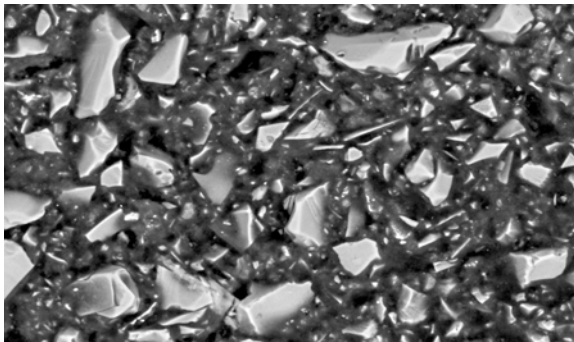
Figuur V.23b. Matlabbeeld van S50 14 dagen



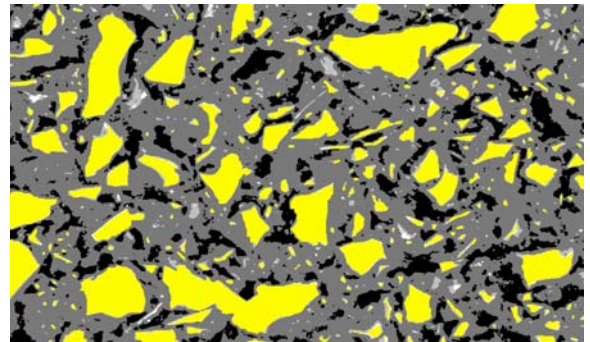
Figuur V.24a. BSE-beeld van S50 74 dagen



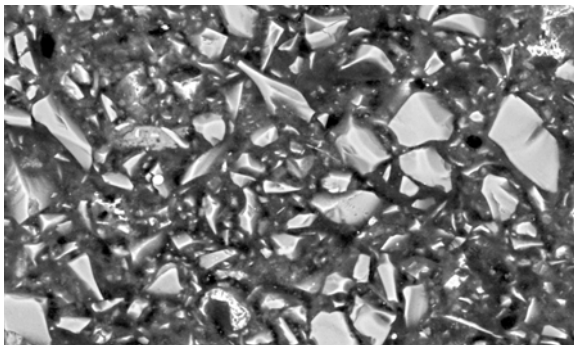
Figuur V.24b. Matlabbeeld van S50 74 dagen



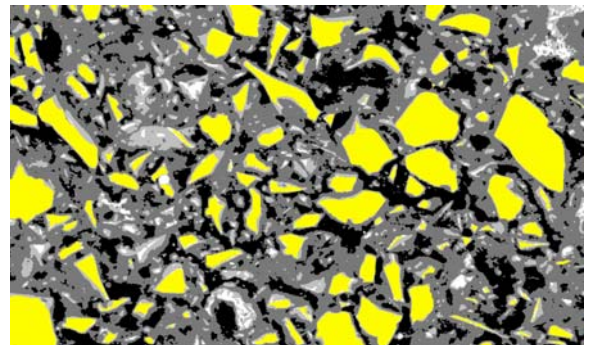
Figuur V.25a. BSE-beeld van S85 7 dagen



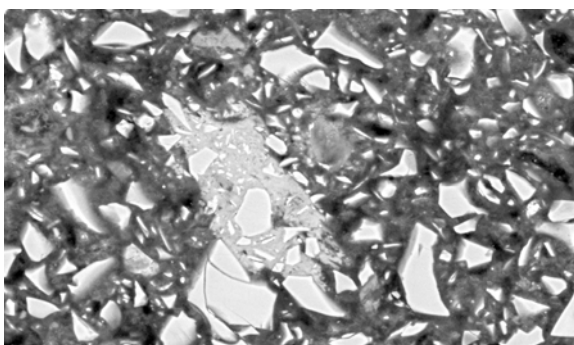
Figuur V.25b. BSE-beeld van S85 7 dagen



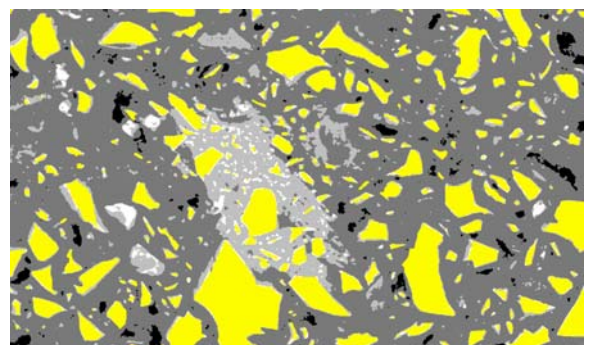
Figuur V.26a. BSE-beeld van S85 14 dagen



Figuur V.26b. Matlabbeeld van S85 14 dagen

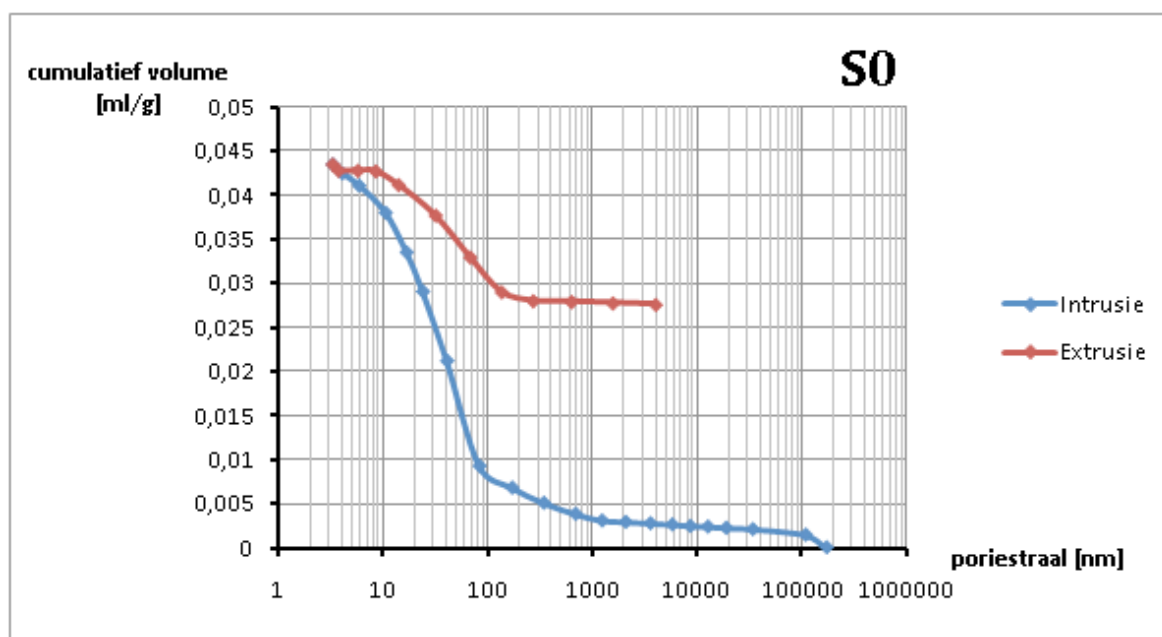


Figuur V.27a. BSE-beeld van S85 74 dagen

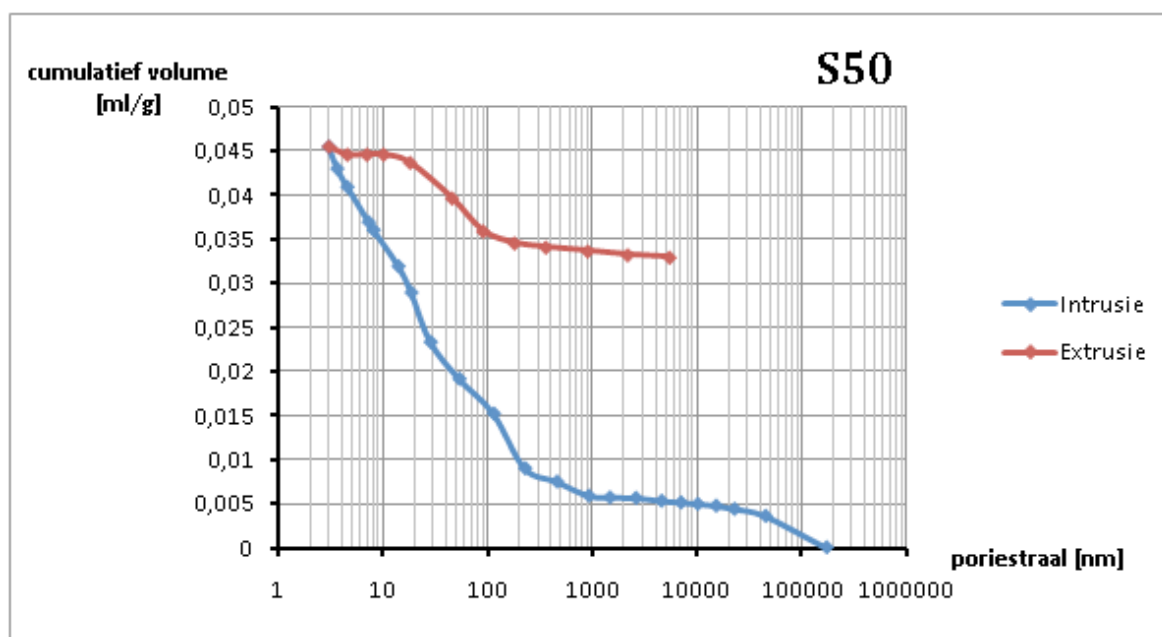


Figuur V.27b. Matlabbeeld van S85 74 dagen

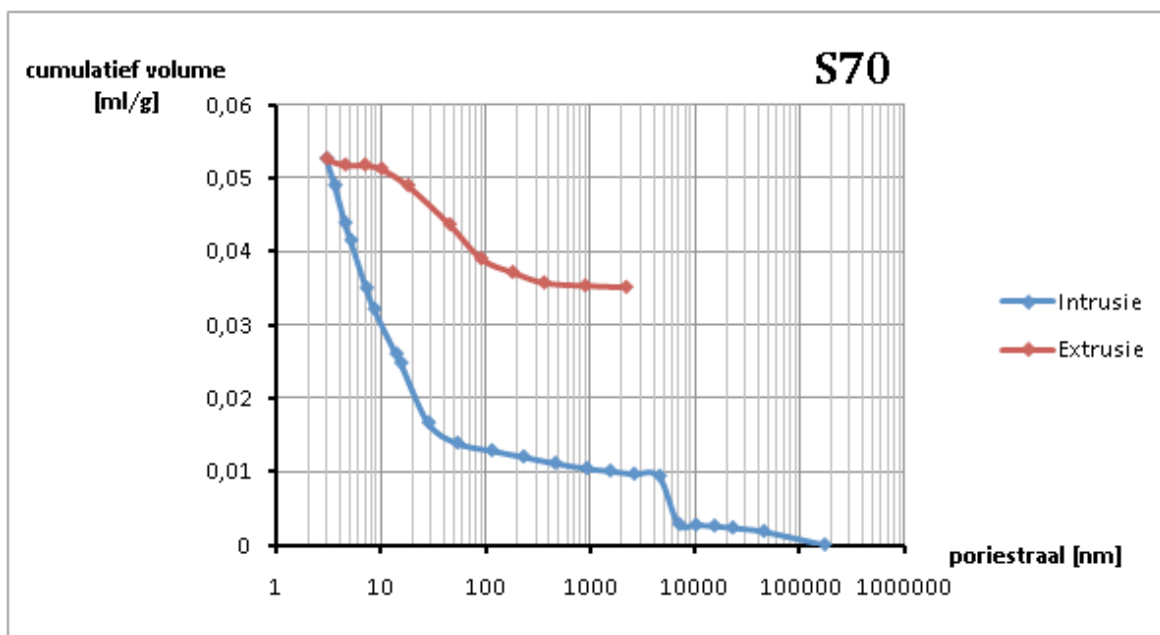
2.4. KWIKINTRUSIEPOROSIMETRIE (MIP)



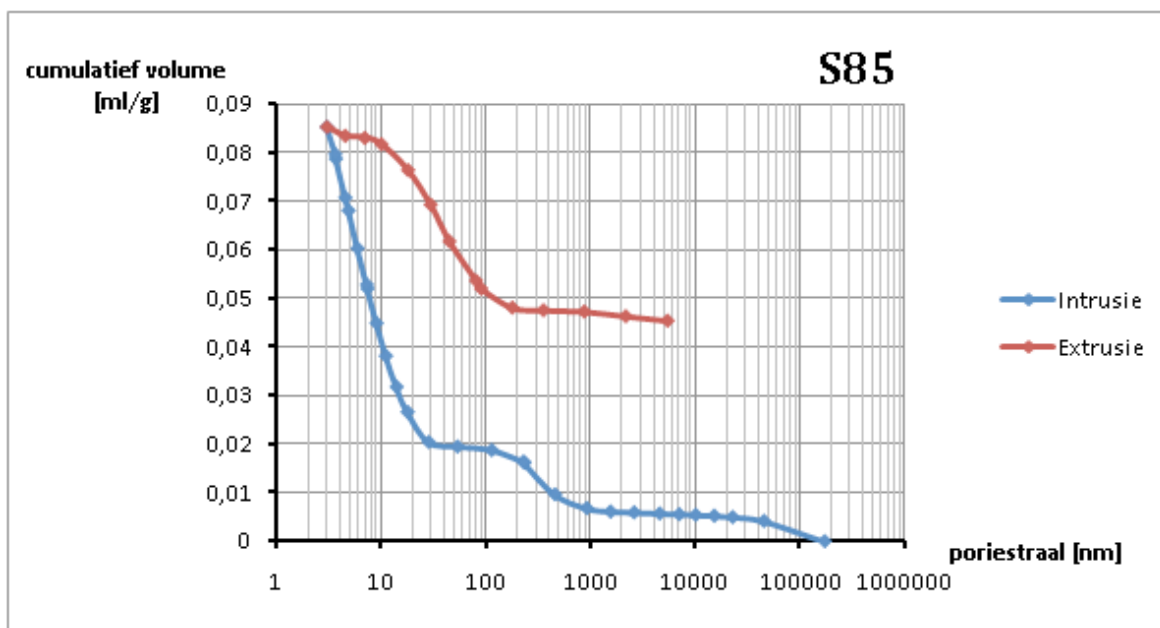
Figuur V.28. In- en extrusiecurve van het proefstuk S0



Figuur V.29. In- en extrusiecurve van het proefstuk S50

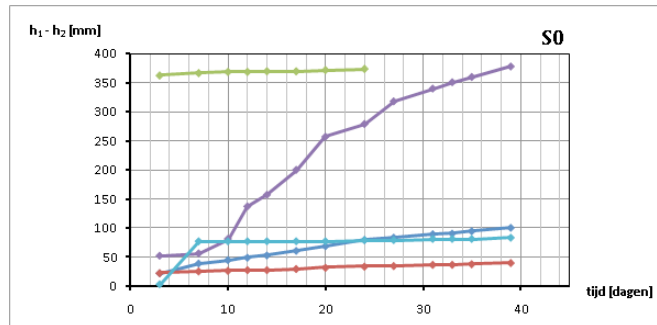


Figuur V.30. In- en extrusiecurve van het proefstuk S70

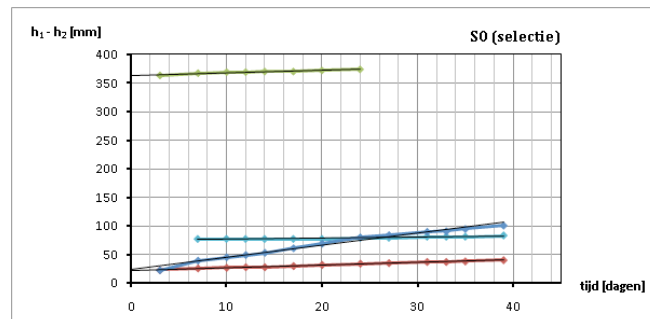


Figuur V.31. In- en extrusiecurve van het proefstuk S70

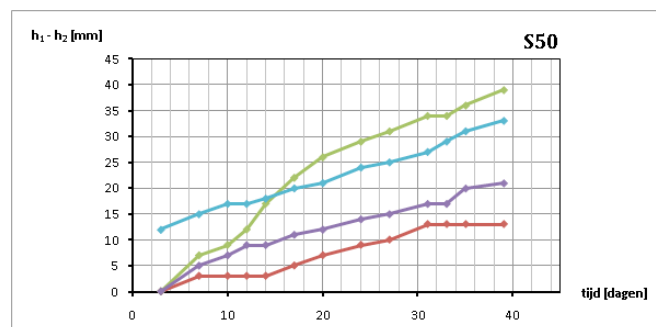
2.5. WATERDOORLATENDHEID



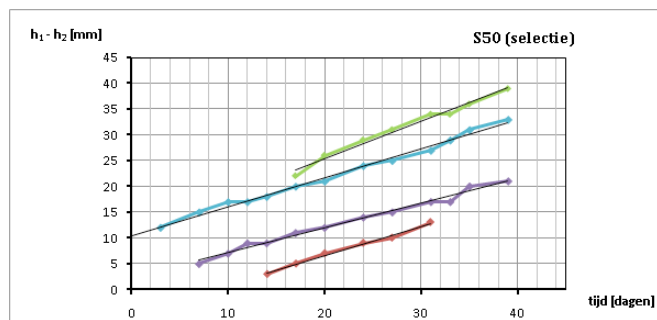
Figuur V.32a. Cumulatieve meetwaarden van de proefstukken S0



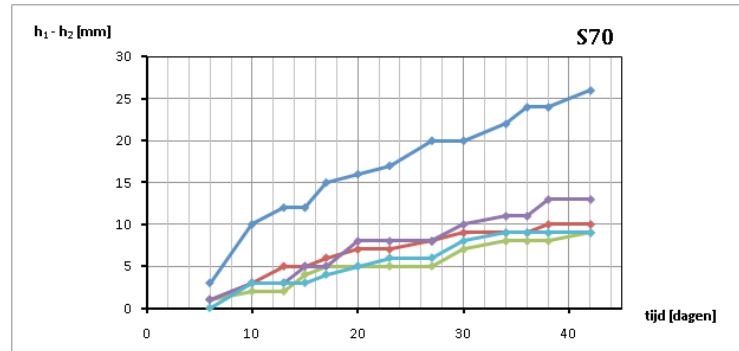
Figuur V. 32b. Cumulatieve meetwaarden van de proefstukken S0 - selectie



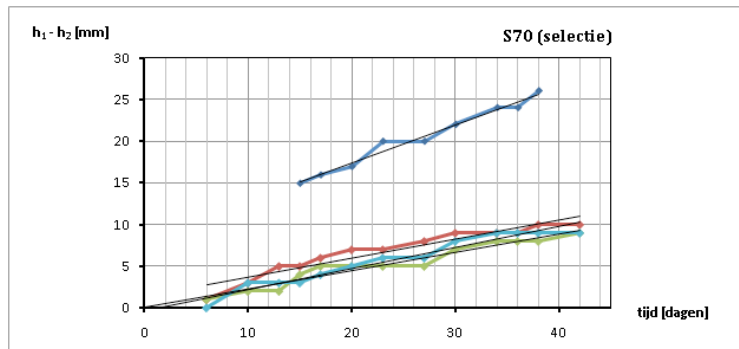
Figuur V.33a. Cumulatieve meetwaarden van de proefstukken S50



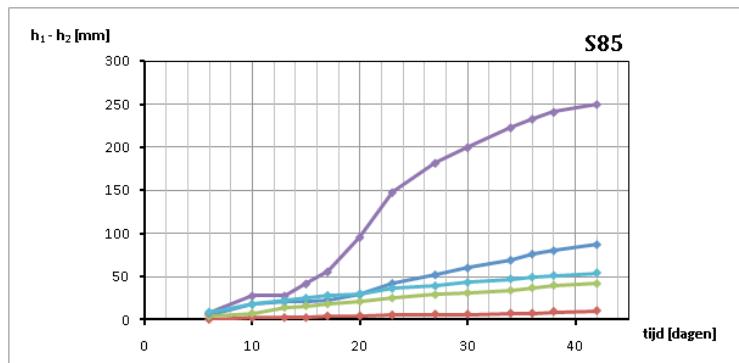
Figuur V. 33b. Cumulatieve meetwaarden van de proefstukken S50 - selectie



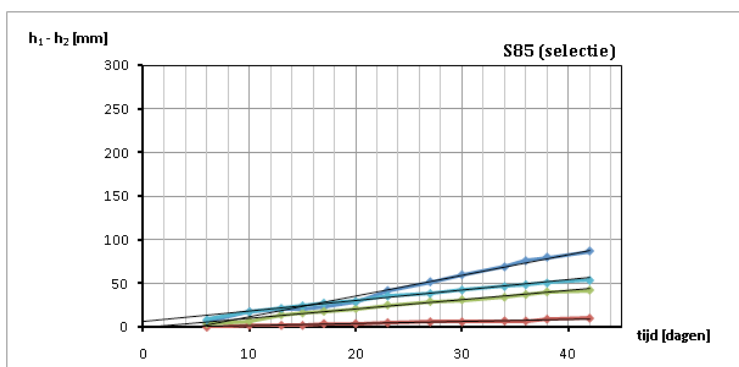
Figuur V.33a. Cumulatieve meetwaarden van de proefstukken S70



Figuur V. 33b. Cumulatieve meetwaarden van de proefstukken S70 - selectie



Figuur V.34a. Cumulatieve meetwaarden van de proefstukken S85



Figuur V. 34b. Cumulatieve meetwaarden van de proefstukken S85 - selectie

3. LIJST VAN FIGUREN EN TABELLEN

FIGUREN

Figuur I.1. Warmteontwikkeling: snelheid [J/g.h] vs. tijd [h].....	21
Figuur I.2. Warmteontwikkeling: snelheid [J/g.h] vs. reactiegraad [-].....	21
Figuur I.3. Gestandaardiseerde warmteontwikkelingscurven.....	22
Figuur I.4. Warmteontwikkelingsverloop: P- en S-reactie.....	23
Figuur I.5. De invloed van hoogovenslak op de ontwikkeling van de druksterkte van cementpasta.....	26
Figuur I.6. Soorten poriën met verschillende vorm (volgens IUPAC).....	28
Figuur I.7. Micro- en mesoporiëngroottedistributie van drie verschillende cementpasta's.....	32
Figuur I.8. Effect van het slakgehalte op de porositeit van een hydraterende cementpasta (slakhydratatiegraad = 0,7, w/b = 0,5).....	34
Figuur I.9. Effect van het slakhydratatiegraad op de porositeit van een hydraterende cementpasta (w/b = 0,5, 60% slak).....	34
Figuur I.10. Effect van de water/cement-factor op de porositeit van een hydraterende cementpasta (slakhydratatiegraad = 0,7, 60% slak).....	34
Figuur I.11. Voorbeeld van een plot van een dynamische waterdampsorptietest.....	38
Figuur I.12. Voorbeeld van een isotherme sorptiecurve, verkregen aan de hand van een dynamische waterdampsorptietest.....	39
Figuur I.13. Het effect van de droogmethode op de specifieke oppervlakte (a) en poriëngroottedistributie (b) bekomen door stikstofadsorptieproeven.....	42
Figuur I.14. Het effect van de hydratatiegraad op de specifieke oppervlakte (a) en poriëngroottedistributie (b) bekomen door stikstofadsorptieproeven.....	43
Figuur I.15. De 6 hoofdtypen in fysische sorptiecurves, volgens de IUPAC classificatie.....	46
Figuur I.16. Hysteresislus tussen ad- en desorptiecurve.....	47
Figuur I.17. Types hysteresis volgens De Boer.....	48
Figuur I.18. Types hysteresis volgens IUPAC.....	48
Figuur I.19. toestand voor capillaire condensatie en capillaire verdamping in een cilindrische porie.....	50
Figuur I.20. Verschil tussen de eerste desorptie en de volgende sorptiecycli.....	52
Figuur I.21. Inktflesporie.....	52
Figuur I.22. Adsorptie en condensatie in een cilindrische porie.....	59
Figuur II.1. Druksterkte van de referentiemortels.....	66
Figuur II.2. Buigtreksterkte van de referentiemortels.....	67
Figuur II.3. TAM Air flesjes.....	72
Figuur II.4. TAM Air calorimeter.....	72
Figuur II.5. Splitsen van de cumulatieve warmteontwikkeling.....	74

Figuur II.6. FreshConapparatuur.....	75
Figuur II.7. Reductie van ruis op het resultaat van een ultrasoonmeting.....	76
Figuur II.8. Voorbeeld van een TGA-curve.....	79
Figuur II.9. SEM-proefstukken.....	81
Figuur II.10. Philips ESEM 30 XL Series-toestel.....	81
Figuur II.11. Aanduiding van de verschillende hydratatieproducten op een SEM-beeld.....	82
Figuur II.12. Bepaling van de grijswaarden van de hydratatieproducten met Image Tool.....	83
Figuur II.13. SEM-beeld met zwartgekleurde slakdeeltjes.....	83
Figuur II.14. Matlab-afbeelding van een SEM-beeld.....	84
Figuur II.15. Apparatuur voor stikstofsorptie - Tristar.....	90
Figuur II.16. Penetrometer.....	95
Figuur II.17. Penetrometer.....	96
Figuur II.18. Apparaat voor kwikintrusieporosimetrie - Autopore IV.....	97
Figuur II.19. Opstelling voor waterdoorlatendheidsexperimenten.....	100
Figuur III.1. Warmteontwikkelingsverloop bij 10°C.....	105
Figuur III.2a. Warmteontwikkelingsverloop bij 20°C.....	106
Figuur III.2b. Warmteontwikkelingsverloop bij 20°C - selectie.....	106
Figuur III.3a. Warmteontwikkelingsverloop bij 35°C.....	107
Figuur III.3b. Warmteontwikkelingsverloop bij 35°C - selectie.....	107
Figuur III.4. Snelheid van de ultrasoongolven doorheen de verschillende mortelsamenstellingen.....	117
Figuur III.5. Ultrasonische golfsnelheid versus betonleeftijd, betonsamenstellingen met toenemende hoeveelheid hoogovenslak.....	118
Figuur III.6. Ultrasoonmeting uitgevoerd op mortel vs. beton.....	119
Figuur III.7. Golfsnelheid van de proefstukken S0, S15 en S30 tijdens de eerste 4h.....	120
Figuur III.8. Waargenomen temperatuursverloop in de verschillende mortelsamenstellingen.....	122
Figuur III.9. Waargenomen warmteafgifte van de verschillende mortelsamenstellingen.....	123
Figuur III.10. Gehalte gebonden water in cementpasta S0.....	125
Figuur III.11. Gehalte gebonden water in cementpasta S50.....	125
Figuur III.12. Gehalte gebonden water in cementpasta S85.....	126
Figuur III.13. Gehalte CH in cementpasta S0.....	127
Figuur III.14. Gehalte CH in cementpasta S50.....	128
Figuur III.15. Gehalte CH in cementpasta S85.....	129
Figuur III.16. CH-gehalte (percentage t.o.v. cement).....	129
Figuur III.17. Hydratatiegraad van cement (OPC) en slak (BFS) bepaald a.d.h.v. SEM-beelden.....	133
Figuur III.18. Poriëngehalte begroot aan de hand van SEM-beelden.....	134
Figuur III.19. C-S-H-gehalte begroot aan de hand van SEM-beelden.....	135

Figuur III.20. CH-gehalte begroot aan de hand van SEM-beelden	136.
Figuur III.21. Voorbeeld van isotherme waterdampsorptiecurven (hysteresis tot 0% RV)	137.
Figuur III.22. Voorbeeld van een BET-grafiek	138.
Figuur III.23a. Voorbeeld van een dalende BET-grafiek	139.
Figuur III.23b. Voorbeeld van een niet-lineaire BET-grafiek	139.
Figuur III.24. Poriëngroottedistributie van S0, met ca. $1 \text{ nm} \leq r_p \leq 15 \text{ nm}$ - waterdampsorptie	142.
Figuur III.25. Poriëngroottedistributie van S50, met ca. $1 \text{ nm} \leq r_p \leq 15 \text{ nm}$ - waterdampsorptie	142.
Figuur III.26. Poriëngroottedistributie van S85, met ca. $1 \text{ nm} \leq r_p \leq 15 \text{ nm}$ - waterdampsorptie	143.
Figuur III.27. Voorbeeld van isotherme stikstofsorptiecurve (hysteresis tot $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$)	145.
Figuur III.28. Poriëngroottedistributie van S0, met ca. $1 \text{ nm} \leq r_p \leq 15 \text{ nm}$ - stikstofsorptie	147.
Figuur III.29. Poriëngroottedistributie van S0, met ca. $1 \text{ nm} \leq r_p \leq 15 \text{ nm}$ - stikstofsorptie	148.
Figuur III.30. Poriëngroottedistributie van S85, met ca. $1 \text{ nm} \leq r_p \leq 15 \text{ nm}$ - stikstofsorptie	148.
Figuur III.31. Poriëngroottedistributie ($2,5 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ }\mu\text{m}$) van S0, ca. 5 maanden oud	150.
Figuur III.32. Poriëngroottedistributie ($2,5 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ }\mu\text{m}$) van S50, ca. 5 maanden oud	151.
Figuur III.33. Poriëngroottedistributie ($2,5 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ }\mu\text{m}$) van S70, ca. 5 maanden oud	151.
Figuur III.34. Poriëngroottedistributie ($2,5 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ }\mu\text{m}$) van S85, ca. 5 maanden oud	151.

TABELLEN

Tabel I.1. Samenstelling van Portlandklinker en hoogovenslak	3.
Tabel I.2. Samenstelling van Portlandklinker en Hoogovenslak na behandeling	4.
Tabel I.3. Reactieproducten bij de hydratatie van hoogovenslak naargelang de activator	13.
Tabel I.4. Totale hydratatiewarmteafgifte	20.
Tabel I.5. Poriënclassificatie volgens Mindess (1981)	28.
Tabel I.6. Poriënclassificatie volgens Powers (1964)	29.
Tabel I.7. Poriënclassificatie volgens Espinosa (2006)	29.
Tabel I.8. Specifieke oppervlakte in $[\text{m}^2/\text{g}]$ van drie verschillende cementpasta's	33.
Tabel I.9. Zouten met bijhorende relatieve vochtigheid bij 25°C	36.
Tabel II.1. Chemische samenstelling van de gebruikte soorten cement en hoogovenslak	64.
Tabel II.2. Bindingstijd van het cement	65.
Tabel II.3. Vormhoudendheid (Le Chatelier) van het cement	65.
Tabel II.4. Maalfijnheid van het cement en de hoogovenslak	65.
Tabel II.5. Specifieke oppervlakte (Blaine) van het cement en de hoogovenslak	65.
Tabel II.6. Naam en samenstelling van de gebruikte types bindmiddel	67.

Tabel II.7. Korrelverdeling van CEN-referentiezand	68
Tabel II.8. Samenstelling van het gebruikte S0-beton	68
Tabel II.9. Samenstelling van het gebruikte S50-beton	69
Tabel II.10. Samenstelling van het gebruikte S70-beton	69
Tabel II.11. Samenstelling van het gebruikte S85-beton	69
Tabel II.12. Slumpcategorie van de gebruikte betonsamenstellingen	70
Tabel II.13. Gegevens gebruikt bij de BJH-verwerking van waterdampsorptie- experimenten	87
Tabel II.14. Voorbeeld van een BJH-werkblad - waterdampsorptie	88
Tabel II.15. Gegevens gebruikt bij de BJH-verwerking van stikstofsorptie-experimenten	92
Tabel II.16. Voorbeeld van een BJH-werkblad - stikstofsorptie	94
 Tabel III.1. Voorkomen van de tweede warmteontwikkelingspiek in [h] bij 10°C en 20°C	109
Tabel III.2. Warmteafgifte na 326h Q_{tot} bij 10°C, in [J/g]	110
Tabel III.3. Warmteafgifte na 180h Q_{tot} en totale warmteafgifte Q_{∞} bij 20°C, in [J/g]	110
Tabel III.4. Warmteafgifte na 180h Q_{tot} en totale warmteafgifte Q_{∞} bij 35°C, in [J/g]	110
Tabel III.5. Gecumuleerde warmteafgifte Q in [J/g cement] na 2 - 10h bij 20°C	113
Tabel III.6. Vermenigvuldigingsfactoren gebruikt voor de schatting van de OPC-warmte bij 20°C	113
Tabel III.7. Verhoging in [%] van de uiteindelijke warmteafgifte van cement door het gebruik van een verhoogde vermenigvuldigingsfactor	114
Tabel III.8. Totale warmteafgifte na 180h Q_{tot} , gesplitst in Q_P en Q_{S_0} , in [J/g]	114
Tabel III.9. Uiteindelijke warmteafgifte Q_{∞} , gesplitst in $Q_{\infty,P}$ en Q_{∞,S_0} , in [J/g]	115
Tabel III.10. Reactiegraad bij 20°C en 35°C na 180h (of ca. 7 dagen)	115
Tabel III.11. Reactiegraad van cement en slak na 180h bij 20°C	116
Tabel III.12. Golfsnelheid in [m/s] voor de verschillende mortelsamenstellingen, na 0,5 en 48 uur	119
Tabel III.13. Totale warmteafgifte Q in [J/g], semi-adiabatisch en calorimetrisch waargenomen na 48h	123
Tabel III.14. Volumegehalte aan poriën, ongehydrateerd cement, C-S-H en CH in cementpasta S0	131
Tabel III.15. Volumegehalte aan poriën, ongehydrateerd cement, C-S-H, CH en ongehydrateerde slak in cementpasta S50	131
Tabel III.16. Volumegehalte aan poriën, ongehydrateerd cement, C-S-H, CH en ongehydrateerde slak in cementpasta S85	131
Tabel III.17. Hydratatiegraad bepaald a.d.h.v. SEM-beelden	132
Tabel III.18. Hydratatiegraad van cement (OPC) en slak (BFS) bepaald a.d.h.v. SEM- beelden	132
Tabel III.19. S_{BET} in [m^2/g] - waterdampsorptie	140

Tabel III.20. Poriënvolume ($r_p \leq 110$ nm) in $[\text{mm}^3/\text{g}]$ - waterdampsorptie	141.
Tabel III.21. S_{BET} in $[\text{m}^2/\text{g}]$ - stikstofsorptie	145.
Tabel III.22. Poriënvolume ($r_p \leq 40$ nm) in $[\text{mm}^3/\text{g}]$ - stikstofsorptie	146.
Tabel III.23. Specifieke oppervlakte in $[\text{m}^2/\text{g}]$ - kwikintrusieporosimetrie	149.
Tabel III.24. Poriën- ($r \geq 2,5$ nm) en inktflesporiënvolume in $[\text{mm}^3/\text{g}]$ - kwikporosimetrie	149.
Tabel III.25. Waterdoorlatendheidscoëfficiënt K en standaardfout s in $[10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}]$	152.

