

2013•2014
FACULTEIT INDUSTRIËLE INGENIEURSWETENSCHAPPEN
master in de industriële wetenschappen: bouwkunde

Masterproef

Voorspellen van de vroege sterkte van beton aan de hand van de
hydratatiewarmte van het cement

Promotor :
prof. Stefaan MAAS
dr. ing. Bram VANDOREN

Promotor :
ing. PETER BROUX
Dhr. YVES GEENS

Raf Steensels

*Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële
wetenschappen: bouwkunde*

Gezamenlijke opleiding Universiteit Hasselt en KU Leuven

2013•2014

Faculteit Industriële

ingenieurswetenschappen

master in de industriële wetenschappen: bouwkunde

Masterproef

Voorspellen van de vroege sterkte van beton aan de hand
van de hydratatiewarmte van het cement

Promotor :
prof. Stefaan MAAS
dr. ing. Bram VANDOREN

Promotor :
ing. PETER BROUX
Dhr. YVES GEENS

Raf Steensels

*Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële
wetenschappen: bouwkunde*

Inhoud

Symbolenlijst	3
Figurenlijst	3
Tabellenlijst	5
Dankwoord	6
Abstract	7
Engels abstract	7
1. Inleiding en onderzoeksvraag.....	9
2. Literatuurstudie	11
2.1. Hydratatie.....	11
2.2.1. Het algemene hydratatieproces	11
2.2.2. Hydratatiereacties	13
2.2. Warmtefactoren.....	15
2.1.1. Cement	15
2.1.2. Water.....	18
2.1.3. Temperatuur.....	18
2.1.4. Hulpstoffen en toevoegsels.....	19
2.3. Sterktefactoren.....	20
2.3.1. Cementcompositie	21
2.3.2. Aggregaten, granulaten of toeslagmaterialen	21
2.3.3. Water/cement-factor	23
2.3.1. Nabehandeling	24
2.3.2. Verdichting	25
2.4. Meetmethodes	26
2.4.1. Hydratatiewarmte	26
2.4.2. Druksterkte	36
2.4.3. Fijnheid van cement	39
2.5. Vergelijkbare studies	40
3. Uitgevoerde proeven.....	41
3.1. Oploscalorimeter	41
3.2. Isotherme calorimeter.....	42
3.3. Semi-adiabatische methode.....	44
3.4. Maalfijnheid cement	48

3.5. Druksterkte.....	49
4. Correlatie van resultaten.....	51
4.1. Geteste parameters.....	51
4.1.1. Semi-adiabatische methode.....	51
4.1.2. Isotherme methode.....	54
4.2. Gehanteerde parameter in literatuur	56
4.2.1. Correlatie semi-adiabatisch met druksterkte en fijnheid.....	56
4.2.2. Correlatie isotherm	58
4.2.3. Vergelijken isotherme en semi-adiabatische methode.....	60
5. Besluit.....	61
5.1. Antwoord op onderzoeksvraag.....	61
5.2. Vervolgonderzoek	61
Referentielijst	63
Bijlage:	65

Symbolenlijst

A:	Mineraal Al_2O_3
C:	Mineraal CaO
$\bar{C}$:	CO_2
F:	Mineraal Fe_2O_3
H:	H_2O
R^2 :	correlatiewaarde
S:	Mineraal SiO_2
$\bar{S}$:	SO_3
T_r :	Temperatuur op tijd r ($^{\circ}\text{K}$)
c:	warmtecapaciteit (J/g K)
h:	Hydratatiewarmte (J)

Figurenlijst

Figuur 1: Hydratatiewarmte of hydratatiesnelheid. [2]	11
Figuur 2: Structuur van de reactie. [2]	12
Figuur 3: Reactiesnelheid van de verschillende componenten van cement. [1]	14
Figuur 4: Invloed van sulfaten op hydratatiewarmte. [3]	16
Figuur 5: Invloed van de fijnheid op bindingsnelheid. [1]	17
Figuur 6: Invloed van w/c-factor op hydratatiewarmte. [1]	18
Figuur 7: Typische sterkteontwikkeling beton. [16]	20
Figuur 8: Invloed van de verschillende componenten op de sterkte. [4]	21
Figuur 9: Korrelkromme. [2]	22
Figuur 10: Invloed van w/c-factor op de sterkte. [5]	23
Figuur 11: Invloed van curingtijd op druksterkte. [8]	24
Figuur 12: Relatie tussen sterkte en hoeveelheid lucht. [18]	25
Figuur 13: Opstelling oploscalorimeter. [10]	26
Figuur 14: TAM Air Isotherme Calorimeter.	30
Figuur 15: Diagram van een TAM calorimeter.	30
Figuur 16: Analytische balans.	31
Figuur 17: Water toevoegen aan het cementstaal.	32
Figuur 18: Mengen van cementstalen.	32
Figuur 19: Schets isolerend vat.	34
Figuur 20: Isolerend vat met deksel (links) en zonder deksel met wegwerpbeker erin (rechts).	34
Figuur 21: Wegwerpbeker met cementstaal en rietje.	35

Figuur 22: Mixer met emmer (links) zonder emmer (rechts).....	36
Figuur 23: Triltafel.	37
Figuur 24: Mallen net boven waterpeil.	37
Figuur 25: Kubussen onder water.	38
Figuur 26: Kubus in drukpers (links), Gehele drukpers (Rechts).	38
Figuur 27: Diffractiepatroon deeltjes. [21].....	39
Figuur 28: Laser-diffractietoestel.	39
Figuur 29: Loan et al. [15].....	40
Figuur 30: Aangetast Dewar-vat.....	41
Figuur 31: Schermafdruck isotherme calorimeter.	42
Figuur 32: Spanningsverloop.	43
Figuur 33: Breukpatroon kubus.....	49
Figuur 34: Correlatie maximum temperatuur druksterkte.	51
Figuur 35: Correlatie tijd tot maximum temperatuur druksterkte.	52
Figuur 36: Correlatie maximum energie druksterkte.....	52
Figuur 37: Correlatie tijd tot maximum energie druksterkte.	52
Figuur 38: Correlatie integraal druksterkte.....	53
Figuur 39: correlatie maximum versnelling.....	53
Figuur 40: Correlatie warmteafgifte tot maximum temperatuur.	53
Figuur 41: Correlatie maximum spanning.	54
Figuur 42: Correlatie tijd tot maximum spanning.	55
Figuur 43: Correlatie warmteafgifte na 16 uur.	55
Figuur 44: Grafiek semi-adiabatisch correlatie tussen hydratatiwarmte en sterkte.	56
Figuur 45: Grafiek semi-adiabatisch correlatie tussen hydratatiwarmte en sterkte zonder uitschieters.	57
Figuur 46: Grafiek semi-adiabatisch correlatie tussen fijnheid en hydratatiwarmte zonder uitschieters.	57
Figuur 47: Grafiek isotherm correlatie tussen hydratatiwarmte en sterkte.	58
Figuur 48: Grafiek isotherm correlatie tussen hydratatiwarmte en sterkte zonder uitschieters.	59
Figuur 49: Grafiek isotherm correlatie tussen fijnheid en hydratatiwarmte zonder uitschieters.	59
Figuur 50: Grafiek relatie tussen isotherme en semi-adiabatische methode.....	60
Figuur 51: Variatie sterkte op zeven dagen. [9]	62

Tabellenlijst

Tabel 1: Verbindingen portlandcement.	13
Tabel 2: Reacties bindingen.....	14
Tabel 3: Afkortingen mineralen.....	15
Tabel 4: Voorbeeld data isotherme calorimeter.	42
Tabel 5: Samenvattende tabel met isotherme parameters.....	43
Tabel 6: Voorbeeld data semi-adiabatische methode.	46
Tabel 7: Herhaalbaarheid semi-adiabatische methode.	47
Tabel 8: Samenvattende tabel semi-adiabatische methode.....	47
Tabel 9: Fijnheden.	48
Tabel 10: Herhaalbaarheid fijnheid.....	48
Tabel 11: Herhaalbaarheid druktest.....	49
Tabel 12: Samenvatting correlaties.....	54
Tabel 13: Samenvatting correlaties.	55
Tabel 14: Semi-adiabatisch correlatie.	56
Tabel 15: Isotherm correlatie.	58

Dankwoord

Ik zou graag iedereen bedanken die me geholpen heeft met deze thesis. Iedereen vernoemen zou dit een lange tekst maken. Maar de belangrijkste moeten toch vermeld worden.

Ten eerste zou ik graag Ing. Stef Maas bedanken voor zijn begeleiding. Hij legde de contacten die nodig waren, gaf kritische opmerkingen, motiveerde me en zorgde dat ik altijd wist hoe ik verder moest. Hij deed alles wat je van een begeleider kan verwachten en meer.

Ten tweede bedank ik Ing. Peter Broux en Yves Geens van EBEMA. Peter zorgde dat ik altijd de praktische kant van het onderzoek in rekening hield en gaf tips die de thesis verbeterd hebben. De hulp van Yves was noodzakelijk bij het maken en beproeven van de mortelkubussen. In het labo van EBEMA kon ik altijd terecht met mijn vragen.

Dr. Ing. Bram Vandoren gaf me alle raad die ik nodig had om de resultaten te verwerken en zijn academische opmerkingen hielpen om de thesis in een mooie correcte vorm te gieten.

De hulp van ENCI en vooral Marc de Loo was van onschatbare waarde voor dit onderzoek. Dit onderzoek had een heel ander vorm gehad als ik geen gebruik mocht maken van hun isotherme calorimeter en hun isolerend vat. Met alle vragen rond hydratatie en calorimetrie kon ik bij hem terecht.

Als laatste zou ik graag Ida Houben willen bedanken voor haar hulp in het labo. Zonder haar hulp was de test met de oploscalorimeter nooit gebeurd. Ook de metingen van het isolerend vat gebeurde in het labo waar ze iedere dag klaarstond om me te helpen.

Bedankt allemaal,

Raf

Abstract

In het bedrijfsleven zijn snelheid en nauwkeurigheid van groot belang. Elk product moet voldoen aan de gestelde eisen en op tijd geleverd worden. Dit geldt ook voor de betonnen elementen van EBEMA. Bij EBEMA gebeurt de levering meestal na zeven dagen. Hiervoor wordt de sterkte getest in een vrijgavetest. Als een productie niet aan deze test voldoet, verliest het bedrijf tijd terwijl deze serie opnieuw gemaakt wordt of verder uithardt tot het wel voldoet. Om dit tegen te gaan wordt in deze scriptie onderzocht of het mogelijk is de sterkte van een element te voorspellen. Doordat hydratatie een exotherme reactie is, heeft EBEMA voorgesteld om de hydratatiewarmte te gebruiken om de sterkte te voorspellen. In deze masterproef wordt er via een oploscalorimeter, een isotherme calorimeter en een isolerend vat de vroege hydratatiewarmte van een cement onderzocht. Hierna worden er onder gecontroleerde omstandigheden kubussen gemaakt om een relatie te ontdekken tussen de sterkte van het beton en de hydratatiewarmte. Om een praktisch antwoord te geven op de vraag van het bedrijf wordt er getracht om een proef op te stellen waarmee het bedrijf kan voorspellen welke elementen aan de eisen zullen voldoen. In dit onderzoek is er, althans voor de bekomen testresultaten, geen verband gevonden tussen de hydratatiewarmte en de sterkte. Dit kan onder meer verklaard worden doordat het onderzoek zich tot één cementsoort beperkt. Dit zorgt voor weinig variatie tussen de metingen en maakt een gevonden correlatie zwakker.

Engels abstract

Production speed and reliance are important in any industry. Each product must be delivered on time and pass quality control tests. This also applies to the concrete elements made by EBEMA. Even though the concrete will continue to harden, EBEMA wants to be able to predict the seven-day delivery strength of the element. If a series of elements does not meet the quality control standards, the company will have to wait a week while the replacement elements harden. EBEMA has asked if it is possible to predict the seven-day strength of an element based on the early heat of hydration. If a weak element is detected by such a method, EBEMA can re-examine the production line and save time. This thesis will research three different methods of determining the heat of hydration. These are the solution, isothermal and semi-adiabatic methods. We'll research the differences between these methods and give a recommendation which method is most appropriate for the company. There will also be mortar cubes produced that will be used to determine the compressive strength of the cements. A link between these parameters will be explored. If a link is found, a test will be developed that the company can use to predict which elements will fail the quality control test. Unfortunately, this research was not able to find a strong connection between the heat of hydration and the compressive strength. This can be explained by only researching one type of cement. It causes little variation between measurements and weakens the correlation.

1. Inleiding en onderzoeksvraag

Het bedrijf EBEMA produceert geprefabriceerde betonnen elementen. Om een goede kwaliteit te kunnen garanderen willen ze de sterkte van hun elementen voorspellen. Ze stellen voor om te onderzoeken of de hydratatiwarmte van het cement een goede voorspeller is van deze sterkte. Als er een relatie tussen de hydratatiwarmte en de sterkte wordt gevonden, verwacht het bedrijf een manier om praktisch en snel te kunnen voorspellen of een element aan de sterkte-eisen zal voldoen. Doordat de hydratatiwarmte voornamelijk afhankelijk is van het cement, kan de proef eventueel ook gebruikt worden als ingangscntrole voor het cement.

Dit onderzoek is opgebouwd om eerst te onderzoeken waar de hydratatiwarmte vandaan komt. Ook meetmethodes om de hydratatiwarmte te meten en de sterkte van beton zijn onderzocht. Hierna is er met verschillende meetmethodes de hydratatiwarmte gemeten. Deze wordt vergeleken met de sterkte en een correlatie tussen de twee parameters wordt gezocht. De resultaten worden uiteindelijk besproken in de conclusie.

2. Literatuurstudie

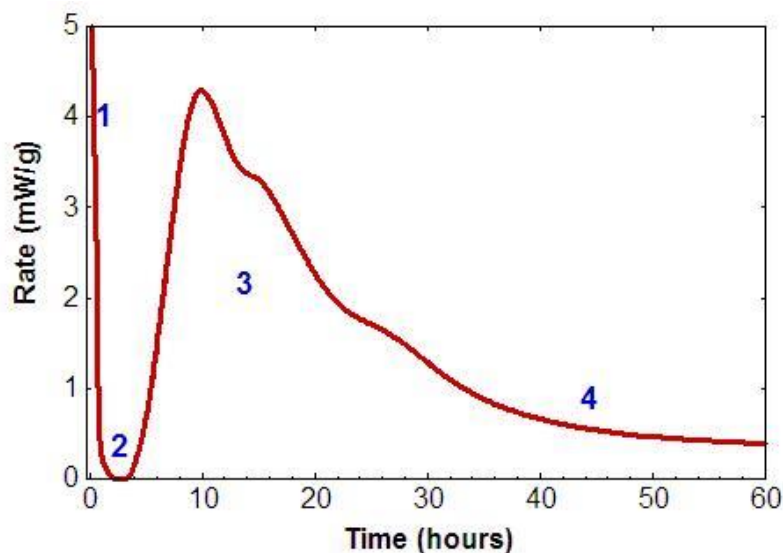
Om een beter beeld te krijgen op het hydratatieproces is het onderzoek begonnen met een studie over de hydratatie van cement. Hier is hoofdzakelijk gekeken naar de factoren die een invloed hebben op de vrijgekomen warmte of de sterkte van Portlandcement.

2.1. Hydratatie

2.2.1. Het algemene hydratatieproces

De hydratatie van cement is een tweeledig proces. In de eerste stap lost het cement op en komen er ionen vrij in het water. Het water is geen puur H_2O meer, maar een oplossing. Dit opgeloste mengsel wordt de C-S-H gel genoemd. De concentratie ionen zal blijven toenemen totdat de gel overgesatureerd is. Dit betekent dat het voor de ionen energetisch gezien voordeliger is om zich in een vaste vorm te bevinden in plaats van opgelost. Dit is de tweede stap in het proces. De ionen vormen hydratatieproducten die verschillend zijn van de originele cementmineralen. Door de vorming van deze hydratatieproducten kunnen er weer ionen in het water oplossen. Deze twee stappen lopen door tot alle cementmineralen zijn omgezet.

Bij het creëren van de nieuwe vaste vormen kiezen de moleculen voor een thermodynamisch stabiele vorm. Omdat bij het maken van portlandcementklinker een extreem hoge temperatuur wordt gebruikt, zijn ze enkel stabiel bij die hoge temperaturen. Bij normale temperaturen zijn ze onstabiel en zullen ze voor de nieuwe hydratatieproducten kiezen nadat ze zijn opgelost. Deze is namelijk stabiel bij de lagere temperatuur. Door deze verandering is er een overvloed aan energie die vrijkomt in de vorm van warmte. Dit is de hydratatiwarmte. Figuur 1 geeft de snelheid en de warmte van de hydratatie weer in functie van de tijd [2]

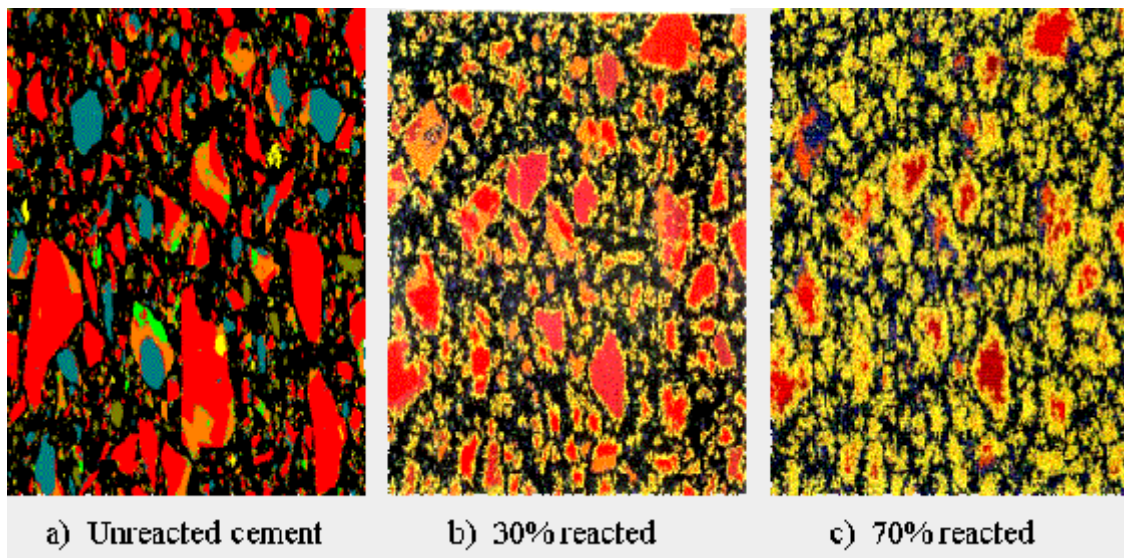


Figuur 1: Hydratatiwarmte of hydratatiesnelheid. [2]

Op Figuur 1 zijn vier zones aangeduid. De eerste zone is de tijd waarin water en cement voor het eerst contact hebben. De reactie begint ogenblikkelijk. De ionen die vrijkomen zorgen ervoor dat er een scheiding ontstaat tussen het cement en het water. Dit is weergegeven in zone 2. In deze zone ligt de reactie een tijd stil. Pas wanneer het water volledig gesatureerd is met ionen, en de hydratatieproducten beginnen te vormen komt er weer warmte vrij.

De vorm van zone 3 wordt voornamelijk bepaald door de hydratatie van C_3S . Dit cementmineraal vormt kristalstructuren die uitgroeien rond de korrels. De snelheid hiervan is afhankelijk van de temperatuur en de dikte van de cementkorrels. Kleinere korrels zorgen voor een groter specifiek contactoppervlak tussen water en cement. Dit zorgt voor een snellere reactie dan bij grotere korrels. Aan het einde van zone 3 is ongeveer 30% van het cement gehydrateerd.

Door de vorming van de hydratatieproducten ontstaan er barrières waar het water langs- of doorheen moet voordat het bij de ongehydrateerde cementkorrels komt. Hierdoor is er een afname van de hydratatiesnelheid. Deze wordt weergegeven in zone 4. In Figuur 2 worden in rood en blauw de cementkorrels weergegeven. De gele lagen eromheen tonen de hydratatieproducten die groeien vanuit de korrels en daardoor de barrières vormen. [2] [4]



Figuur 2: Structuur van de reactie. [2]

Zone 4 zal blijven doorgaan totdat één van de volgende drie situaties zich voordoet. [2] [4]

- Al het cement reageert met water. Dit betekent dat de w/c factor hoog genoeg was en dat het water tot bij de cementkorrels is gekomen. Dit kan zeer lang duren. Doordat al het cement opgereageerd is zal het overblijvende water minuscule zwaktes in het beton veroorzaken.
- Er is geen water meer aanwezig ten behoeve van het cement. Deze situatie komt voor als de w/c factor lager is dan 0,4. Het water dat bovenop het beton ligt zal niet kunnen doordringen tot in de kern.
- Er is niet genoeg plaats meer tussen de cementkorrels. De gel heeft een groter volume dan de originele mineralen en als er hiervoor niet genoeg plaats is zal de reactie stoppen. Dit is de beste situatie aangezien het beton een hoge sterkte zal bezitten en zeer ondoordringbaar zal zijn.

2.2.2. Hydratatiereacties

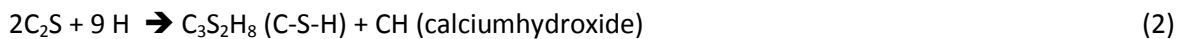
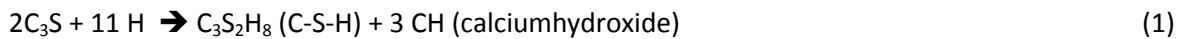
Portlandcement bevat de volgende stoffen. Gips wordt toegevoegd als bindingsregelaar.

Naam verbinding	Formule	Afgekort
Tricalciumsilicaat	3CaO SiO_2	C_3S
Dicalciumsilicaat	2CaO SiO_2	C_2S
Tricalciumaluminaat	$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Tetracalciumaluminaatferriet	$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$

Tabel 1: Verbindingen portlandcement.

Omdat er verschillende cementmineralen zijn, zijn er ook verschillende reacties die kunnen plaatsvinden. Ze reageren met verschillende snelheden en vormen verschillende producten. In het hydratatieproces lossen ze allemaal op in hetzelfde water en vormen ze samen de (C-S-H) gel. [1] [2] [6]

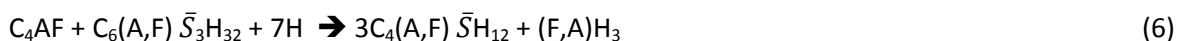
De hydratatie van C_3S en C_2S creëren de C-S-H gel en calciumhydroxide.



Tricalciumaluminaat (C_3A) zal onmiddellijk reageren met water. Dit kan worden vertraagd door gips toe te voegen aan het cement. C_3A zal omgezet worden naar een tussenstof $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ en daarna naar monosulfaataluminaat. Het $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ zal bijdragen tot de stijfheid en vroege sterkte van het beton. Nadat alle sulfaten zijn weggereageerd en er gips aanwezig is, wordt het $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ onstabiel en zal het geleidelijk worden omgezet naar monosulfaataluminaat.



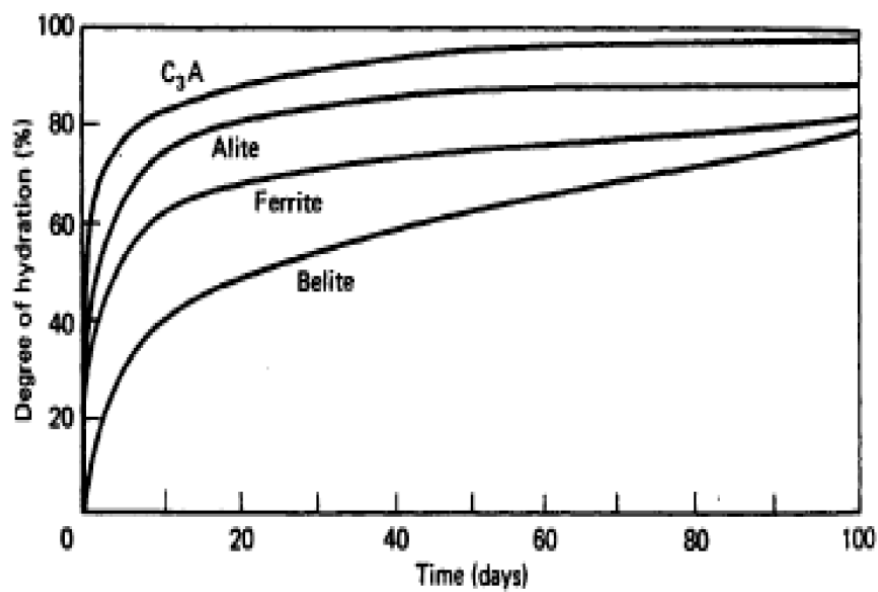
De hydratatie van tetracalcium aluminoferriet (C_4AF) is gelijkaardig aan die van C_3A . De reactie is wel trager en er komt minder warmte bij vrij. De volgende reacties geven chemisch weer wat er gebeurt afhankelijk van de aanwezigheid van gips.



Dankzij de compositie van het cement wordt er tijdens de hydratatiereactie een unieke warmtecurve vrijgeven. Die kan gemeten worden door bijvoorbeeld een isotherme calorimeter te gebruiken. Deze curve komt overeen met de hierboven gegeven curve in het deel algemene hydratatieproces (Figuur 1). De snelheid van de hydratatie en de afgegeven warmte kan men bepalen door de snelheid en warmteafgifte van elk component van het cement te bepalen en zijn percentage in het cement. Hieronder is een tabel gegeven die de snelheid en warmteafgifte weergeeft. Door de grotere hoeveelheid C_3S in het cement zal dit ook een grotere bijdrage leveren aan de totale warmteafgifte. Figuur 3 daaronder geeft de reactiesnelheid weer van elke component in functie van de tijd. [1] [2] [6]

Component	Reactiesnelheid	Warmteafgifte	Bijdrage aan totale warmteafgifte
C_3S (Aliet)	Gemiddeld	Gemiddeld	Hoog
C_2S (Beliet)	Traag	Laag	Laag
$C_3A + C\bar{S}H_2$ (Aluminate)	Snel	Zeer hoog	Zeer hoog
$C_4AF + C\bar{S}H_2$ (Ferrite)	Gemiddeld	Gemiddeld	Gemiddeld

Tabel 2: Reacties bindingen.



Figuur 3: Reactiesnelheid van de verschillende componenten van cement. [1]

2.2. Warmtefactoren

Beton bestaat uit cement, toeslagmaterialen en water. Voor gespecialiseerde eigenschappen kunnen ook hulpstoffen en toevoegsels gebruikt worden. Deze ingrediënten en hun impact op de hydratatiwarmte worden verder besproken. Omdat de toeslagmaterialen geen invloed hebben op de hydratatiwarmte worden ze in het hoofdstuk sterktefactoren besproken.

2.1.1. Cement

In het kader van dit onderzoek beperken we ons tot portlandcement (CEM I 52,5 R). Dit is door het bedrijf voorgesteld omdat er geen extra toevoegmiddelen zijn en overeenkomt met de cementsoorten die zij gebruiken. Portlandcement wordt gemaakt door portlandklinker te vermalen. Deze portlandklinker bevat de hydraulische verbindingen die bij hoge temperaturen worden verkregen uit aluminium-, silicium- en ijzeroxiden. De naam CEM I 52,5 R geeft verschillende eigenschappen van het cement weer.

CEM I: het is een standaard portlandcement zonder hoogovenslak of vliegas.

52,5: Het cement zal na 28 dagen een sterkte van minstens 52,5 N/mm² behalen.

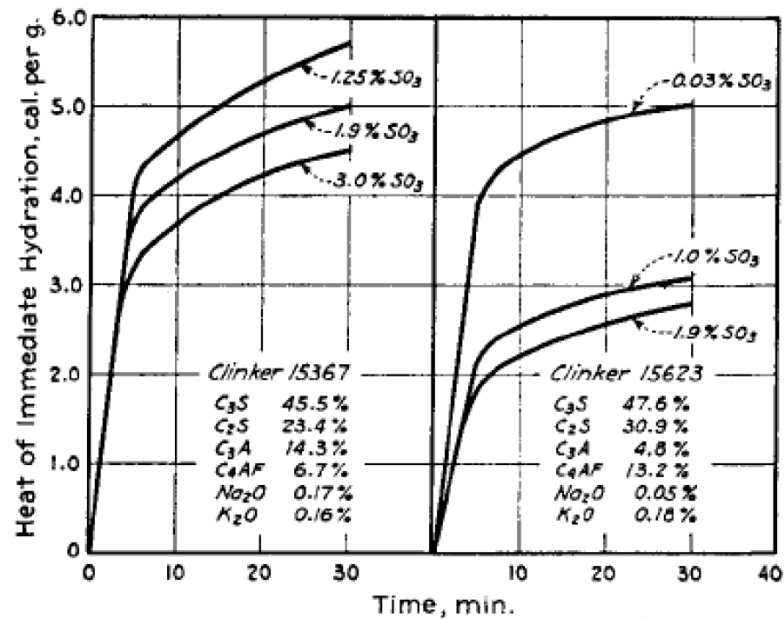
R: het is een Rapid cement. Er zijn extra hulpstoffen toegevoegd die de reactie versnellen. Hierdoor haalt het cement een grotere sterkte na korte tijd. Dit soort cement wordt bij EBEMA gebruikt omdat een element op sterkte moet zijn voor een levering en een snelle leveringstijd een groot voordeel is voor het bedrijf. Doordat de elementen snel op sterkte zijn, kunnen ze na één dag worden gepaketteerd en opgeslagen tot ze voldoende sterkte hebben om geleverd te worden. [1] [2][17]

In de literatuur worden de meeste stoffen afgekort. Deze zijn in tabel 2 samen met de gewichtspercentages voor CEM I 52,5 R gegeven.

Stof	Afkorting	gewichtspercentage
CaO	C	63%
SiO ₂	S	20%
Al ₂ O ₃	A	5%
Fe ₂ O ₃	F	4%
SO ₃	$\bar{S}$	7%
CO ₂	$\bar{C}$	Afh. van w/c-factor
H ₂ O	H	Afh. van w/c-factor

Tabel 3: Afkortingen mineralen.

Om de bindingssnelheid van het cement te regelen wordt er een kleine hoeveelheid gips aan het cement toegevoegd. Het gips zal reageren met C_3A en de hydratatiereactie even vertragen. Als cement een te lage of te hoge hoeveelheid sulfaten bevat kan dit de snelheid van de hydratatie beïnvloeden. Het is nodig om de juiste hoeveelheid sulfaten te gebruiken voor elk type cement. Het effect van gips op de hydratatie is onderzocht door W. Lerch (1946). Hij vond dat een verhoging van de sulfaten in het cement ervoor zorgt dat de onmiddellijke (eerste 30 minuten) warmteafgifte verlaagt. Figuur4 geeft dit weer. [2] [4]

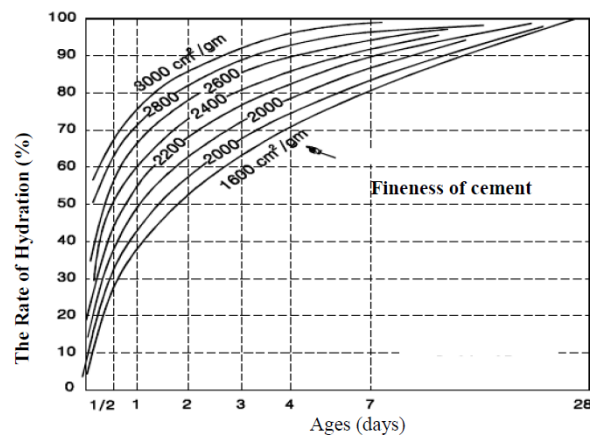


Figuur 4: Invloed van sulfaten op hydratatiwarmte. [3]

Maalfijnheid

Nog een belangrijke factor voor het cement is de fijnheid ervan. Fijne korrels geven een grotere specifieke oppervlakte. Deze oppervlakte wordt weergegeven in m^2/kg . De fijnheid wordt bepaald door de Wagner Turbidimeter test, de Baine lucht-doorlatendheid test of de laserdiffractie test. De fijnheid van het cement heeft een grote invloed op de verwerkbaarheid en de waterbehoefte van het beton.

De hydratatie begint op de randen van de korrels. Hierdoor is een grotere specifieke oppervlakte dus beter voor de hydratatiesnelheid en neemt de onmiddellijke hydratatiwarmte toe. Een fijner cement zal sneller warmte vrijgeven, maar zal uiteindelijk dezelfde hoeveelheid hydratatiwarmte produceren als eenzelfde hoeveelheid van een minder fijn cement. Een cementkorrel met een diameter van $1\ \mu\text{m}$ zal in één dag volledig klaar zijn met de reactie. Een korrel met een diameter van $10\ \mu\text{m}$ heeft echter een maand nodig om volledig te reageren. Figuur 5 geeft weer hoe een grotere fijnheid ervoor zorgt dat de hydratatie sneller op gang komt. [1]

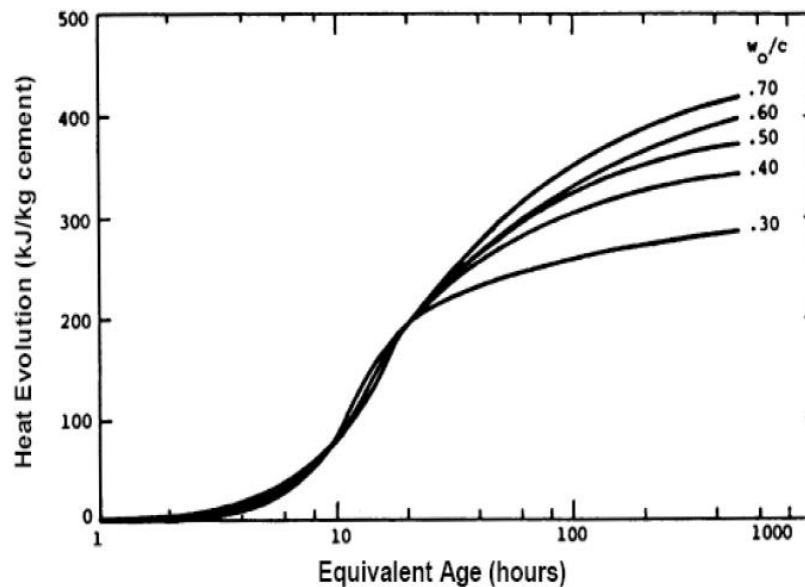


Figuur 5: Invloed van de fijnheid op bindingsnelheid. [1]

2.1.2. Water

De verhouding tussen het water en het cement wordt weergegeven in de water/cement-factor (w/c -factor). Als er te weinig water aanwezig is, zal niet al het cement reageren. Maar als er teveel water is zullen er waterbelletjes in het beton ontstaan die zullen verdampen en holtes achterlaten. Hierdoor wordt het beton zwakker. Een goede water/cement-factor moet zo laag mogelijk gehouden worden, terwijl het beton toch nog verwerkbaar moet blijven. De praktische minimumwaarde bedraagt 0,4. Dit is 0,25 keer de cementshoeveelheid voor de hydratatie en 0,15 keer de cementshoeveelheid als gelwater.

De warmteafgifte van de hydratatie neemt af als de w/c -factor na een tijd afneemt. Figuur 6 geeft weer hoe de totale warmteafgifte wordt beïnvloed door de w/c -factor. [1]



Figuur 6: Invloed van w/c -factor op hydratatiwarmte. [1]

2.1.3. Temperatuur

De temperatuur van het cement zal de snelheid van de hydratatiereactie beïnvloeden. Hoe hoger de temperatuur van het cement, hoe sneller de hydratatiereactie zal verlopen. Dit kan in dit onderzoek gezien worden aan het verschil tussen de semi-adiabatische methode en de isotherme methode. De isotherme methode met een constante temperatuur van 20°C bereikt later zijn maximale warmteafgifte dan de semi-adiabatische methode waar de temperatuur oploopt.

2.1.4. Hulpstoffen en toevoegsels

Door hulpstoffen toe te voegen aan het beton probeert men het beton bepaalde eigenschappen te geven. Deze hulpstoffen zijn vaak organisch van oorsprong en de toegevoegde hoeveelheid is gewoonlijk zo klein in vergelijking met de andere componenten dat het volume kan worden verwaarloosd. Sommige soorten beton hebben grote hoeveelheden hulpstoffen nodig. Bij zelfverdichtend of hogesterktebeton wordt de hulpstof en het water dat deze bevat wel meegerekend. Hulpstoffen worden onderverdeeld naargelang de eigenschappen die ze aan het beton geven.

- De verwerkbaarheid beïnvloeden
- Het luchtgehalte verhogen
- De binding en de verharding beïnvloeden
- De weerstand tegen fysische invloed verhogen
- De expansie veroorzaken tijdens het verharden.

Een hulpstof kan ook meerdere van deze eigenschappen geven.

Een plastificeerder is een hulpstof die ervoor zorgt dat de verwerkbaarheid toeneemt bij een gelijkblijvend watergehalte. Het kan ook gebruikt worden om de hoeveelheid vrijkomende hydratatiewarmte te beperken aangezien er minder water kan worden gebruikt. Plastificeerders verminderen de inwendige wrijving van de specie door de oppervlaktetension van het aanwezige water te verlagen. Ze verhogen ook de onderlinge afstoting van de cementdeeltjes; deze dispersie van de specie verhoogt de plasticiteit.

Het luchtgehalte kan men verhogen door luchtbelvormers toe te voegen aan de specie. Deze zorgen ervoor dat er kleine luchtbelletjes ontstaan. Deze luchtbelletjes worden niet verdreven door het trillen van het beton en verhogen de bestendigheid tegen vorst en dooizouten. Door de luchtbelletjes wordt de specie ook beter verwerkbaar.

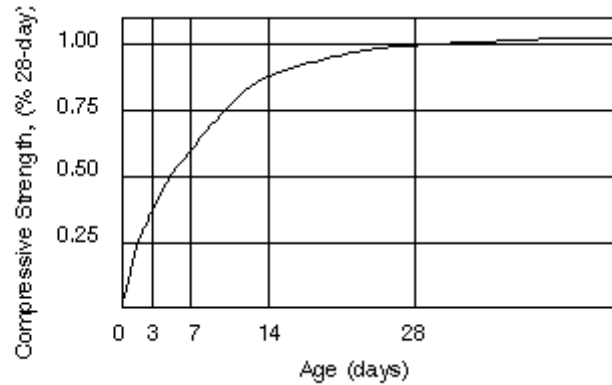
Er zijn ook hulpstoffen die de binding en de verharding beïnvloeden. Deze zijn onder te verdelen in vertragers en versnellers.

Vertragers worden gebruikt als men een langere verwerkingstijd verwacht of als men stortnaden of scheuren in jong beton wil vermijden. Er worden voornamelijk suikers gebruikt als vertragers. Deze hechten zich aan het oppervlak van de deeltjes en vormen daardoor een hindernis voor de hydratatie.

Versnellers versnellen de hydratatie van het cement. Ze verhogen de beginsterkte en de hydratatiewarmte komt sneller vrij. De meest gebruikte versneller is calciumchloride. Het chloride kan corrosie van het wapeningsstaal veroorzaken. Het wordt vooral gebruikt voor ongewapend beton.[2]

2.3. Sterktefactoren

De sterkteontwikkeling van beton heeft altijd eenzelfde vorm. Deze heeft een sterke stijging in het begin van de reactie die afzwakt naarmate de hydratatie afneemt. De verschillende types van cement hebben elk hun eigen grafiek. Op figuur 7 is een typische sterktecurve weergegeven. [16]



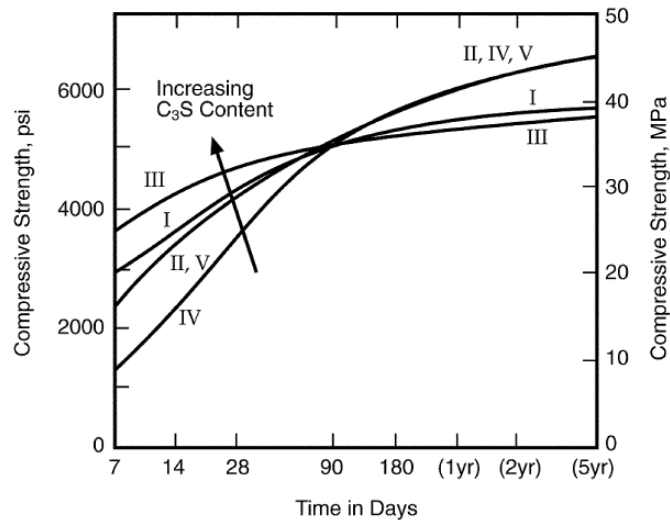
Figuur 7: Typische sterkteontwikkeling beton. [16]

De sterkte van beton is afhankelijk van de volgende factoren. [4]

- Gebruikte materialen
 - Aggregaat
 - W/c-factor
 - Cement type
 - Extra toevoegmiddelen
- De nabehandeling
 - Tijd
 - Temperatuur
 - Vochtigheid
- Verdichting

2.3.1. Cementcompositie

De verschillende stoffen in het cement zorgen ook voor een verandering van sterkte. Een verschil in C_3S hoeveelheid zal de vroege sterkte van het beton veel veranderen. In de meeste gevallen waarin men de samenstelling van het cement aanpast, zal een verhoging van de vroege sterkte een lagere eindsterkte veroorzaken. Dit kan gezien worden in de onderstaande Figuur 8. Ook andere hulpstoffen zoals versnellers en vertragers of luchtbelvormers zullen de sterkte beïnvloeden. [4]

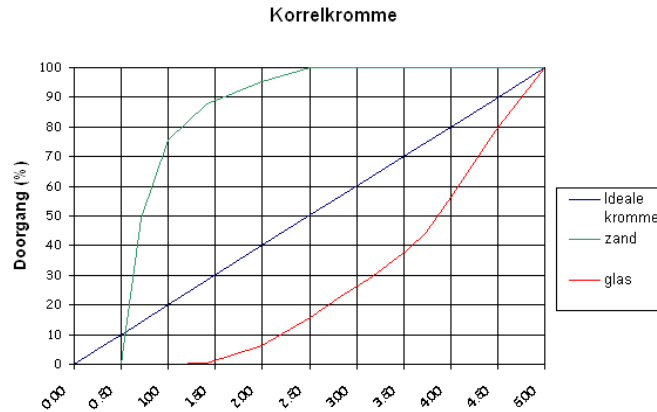


Figuur 8: Invloed van de verschillende componenten op de sterkte. [4]

2.3.2. Aggregaten, granulaten of toeslagmaterialen

Aggregaten of toeslagmaterialen vormen het skelet van het beton. Ze nemen niet deel aan de hydratatiereactie en hebben geen invloed op de hydratatiewarmte.

Het aggregaat dat wordt gebruikt in beton moet zelf een hoge druksterkte hebben. Als men een zwakke steensoort gebruikt zal dit snel verbrijzelen onder druk. De sterkte neemt ook toe als de stenen “hoekig” zijn. Onregelmatige stenen geven een betere hechting tussen het cement en het aggregaat en verschuiven minder makkelijk dan afgeronde stenen. Hierdoor worden de lasten beter overgedragen. Ook de korrelgroottes van het aggregaat moeten een goede verdeling hebben. Als er in het beton enkel grote stenen zitten zullen er tussen deze stenen holtes ontstaan met enkel mortel erin. Dit geeft een slechte overdracht van lasten tussen de stenen. Ook als er enkel kleine aggregaten zijn, zal het beton zwakker worden. Deze korrelverdeling wordt weergegeven in een korrelkromme. Bij een continu stijging van de curve komen alle korrelgroottes in gelijke mate voor. Als de curve discontinue is zal er een grootte ontbreken of overvloedig aanwezig zijn. Om deze curve op te stellen wordt het aggregaat door zeven gehaald die telkens fijnmaziger worden. Door de massa te bepalen die door elke zeef valt (doorval) kan men de curve opstellen. In het bedrijf wordt de korrelverdeling gebruikt die het beste resultaat behaalt met de aanwezige machines. [4]



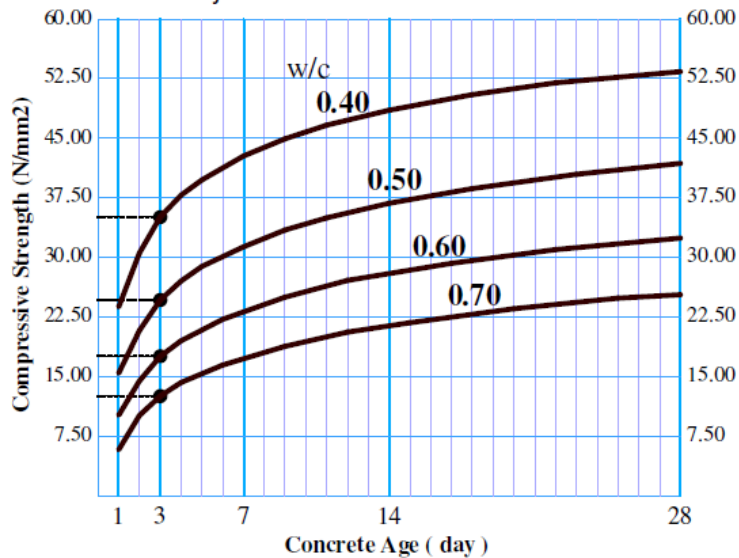
Figuur 9: Korrelkromme. [2]

Het meest gebruikte toeslagmateriaal is grind. Ze kunnen onderverdeeld worden naar hun ontstaanswijze. [2]

- **Natuurlijke toeslagmaterialen:** De meest gebruikte toeslagmaterialen zijn onder te verdelen in stollingsgesteenten (basalt, graniet, enz.), afzettingsgesteenten, metamorfe gesteenten en verweringsgesteenten.
- **Kunstmatige toeslagmaterialen:** Deze komen van klei en vliegashoudend beton dat in bolletjes wordt gerold. Deze kunnen dan gebruikt worden als licht toeslagmateriaal.
- **Reststoffen:** Afval van andere industrieën kunnen gebruikt worden in beton. Afval van de metaalindustrie en eerder gebruikt beton kan toegevoegd worden.

2.3.3. Water/cement-factor

Ook de w/c-factor zal een invloed hebben op de sterkte van beton. Als er niet genoeg water is zal de reactie niet volledig plaatsvinden, terwijl te veel water opgesloten in het beton zal verdampen en luchtballen achterlaten. Luchtballen kunnen geen kracht overdragen en hebben een grote invloed op de sterkte van beton. Ook moet men oppassen dat het water geen andere stoffen bevat die de reactie kunnen beïnvloeden. In Figuur 10 wordt weergegeven hoe de w/c-factor de sterkte van beton beïnvloedt. [5]

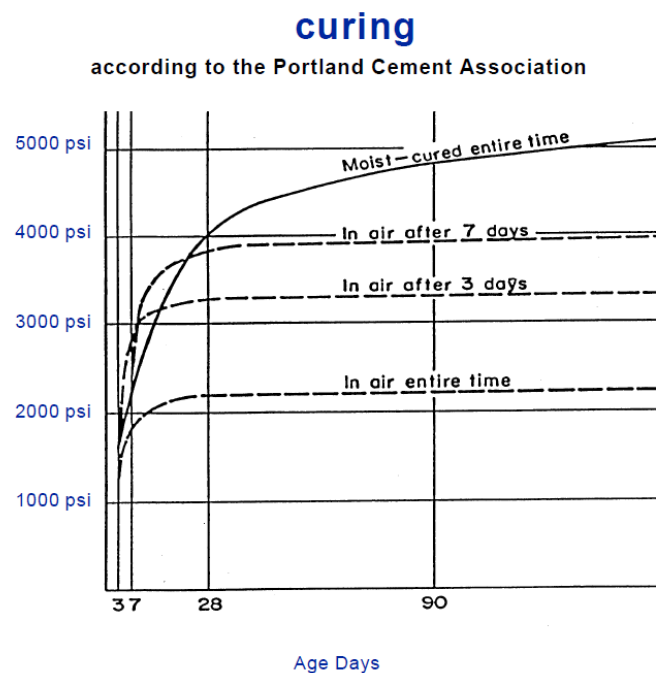


Figuur 10: Invloed van w/c-factor op de sterkte. [5]

2.3.1. Nabehandeling

De nabehandelingsperiode of ook wel curing period genoemd, is de tijd na het storten van het beton waarin de temperatuur en de vochtigheid van de omgeving van belang is op de hydratatiereactie. Door deze aan te passen kan men de snelheid van de reactie beïnvloeden.

Een betonnen element heeft tijd nodig om uit te harden. Hierdoor is het van belang dat het element tijdens deze uitharding geen lasten ondervindt. Hierdoor wordt er bij EBEMA pas na zeven dagen geleverd. De reactie zal afnemen over tijd; hierdoor is ook de duur van het nabehandelen van belang voor de sterkte. Door het element in een warmwaterbad te dompelen zorgt men voor een constante temperatuur en vochtigheid. Door de constante temperatuur verloopt de reactie altijd gelijk. Door de constante vochtigheid kan men ervoor zorgen dat er geen water uit het beton verdampst. Dit zorgt ervoor dat er altijd water aanwezig is om de reactie voort te zetten en dat er geen luchtbellen gevormd worden door verdampend water. In een bedrijfsomgeving is het niet logisch om alle elementen ondergedompeld te laten uitharden, maar voor dit onderzoek is er gekozen om alle testkubussen in éénzelfde warmwaterbad te laten uitharden. Hierdoor is deze sterktefactor voor alle kubussen hetzelfde. In Figuur 11 wordt aangetoond dat het onderdompelen van een element een grote invloed heeft op de uiteindelijke sterkte. De curves zijn gemaakt met kubussen die een verschillende tijd in het waterbad hebben doorgebracht. De onderste curve is een kubus die niet is ondergedompeld. De bovenste is een kubus die constant is ondergedompeld tussen het maken en het drukken.[8]

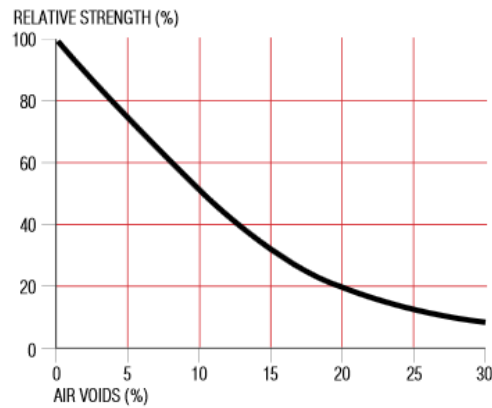


Figuur 11: Invloed van curingtijd op druksterkte. [8]

Het aggregaat dat gebruikt wordt in het beton zal uitzetten als het warm wordt. Hierdoor is het van belang dat tijdens de uitharding de temperatuur ongeveer constant blijft. Als de temperatuur sterk varieert, zal het beton krimpen en uitzetten tijdens de reactie en zal de sterkte afnemen. Bij onze proeven worden de kubussen in een warmwaterbad van 20°C gecured. [7]

2.3.2. Verdichting

De verdichting van beton komt erop neer dat het trillen van beton ervoor zorgt dat alle deeltjes compact op elkaar zitten. Door het trillen worden de holtes in het beton opgevuld en verhoogt de dichtheid van het beton. Het bevordert de sterkte van het beton en verhoogt de binding met het wapeningsstaal. Op de onderstaande Figuur 12 ziet men dat de sterkte sterk afneemt met een toenemende luchthoeveelheid. [18]



Figuur 12: Relatie tussen sterkte en hoeveelheid lucht. [18]

2.4. Meetmethodes

Er zijn verschillende methodes om de hydratatiwarmte te meten. In deze thesis zijn er drie opgenomen: de oplosmethode, isotherme calorimeter en de semi-adiabatische methode.

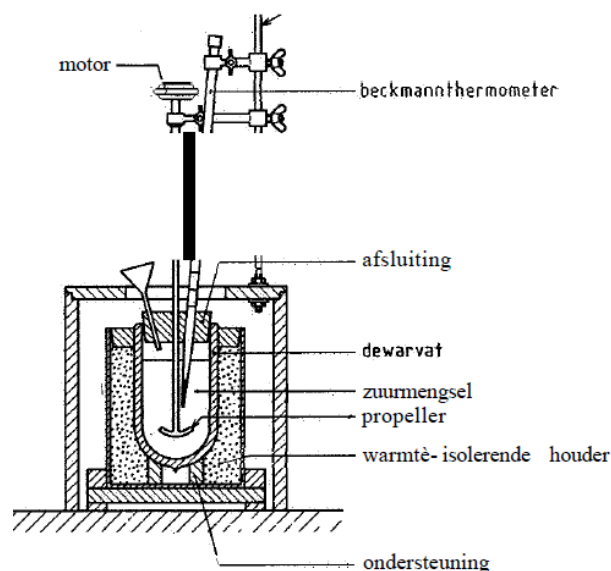
2.4.1. Hydratatiwarmte

I. oplosmethode

Beschrijving proef

De oploscalorimeter werkt door het verschil in oploswarmte te meten van gehydrateerde en ongehydrateerde cementen. Hiervoor zijn er verschillende materialen nodig: [10]

- Zink Oxide: Zink oxide wordt gebruikt om de oploscalorimeter te kalibreren. Hiervoor moet het een uur lang opwarmen in een oven om de binding met water te doorbreken. Hierna moet het afkoelen in een exsiccator zodat de luchtvochtigheid geen invloed heeft. Een exsiccator is een luchtdichte container met silicagel dat water uit de lucht haalt. Het ZnO moet gemalen worden tot het door een 125µm zeef kan. Hierna moet het weer bewaard worden in de exsiccator.
- Zuurmengsel: er moet een mengsel gemaakt worden van twee zuren.
 - Waterstoffluoride (HF) is een sterk zuur dat niet in glas mag bewaard worden. Een tot 40% verdunde oplossing is nodig.
 - Salpeterzuur (HNO₃) is een ander sterk zuur.
 - Samen moeten ze gemengd worden in de volgende verhouding:
2,6 ml HF per 100 ml HNO₃
- Ongehydrateerd cement: dit is het normale cement dat nog niet in contact is gekomen met water.
- Gehydrateerd cement: dit cement heeft een reactie ondergaan met water. Het hydratatieproces laten we een dag duren. De hydratatiwarmtes komen dan overeen met de hydratatiwarmtes uit de isotherme calorimeter die ook gedurende één dag gemeten worden.



Figuur 13: Opstelling oploscalorimeter. [10]

De kalibratie van de calorimeter gebeurt om te bepalen wat de warmtecapaciteit en de warmtelekken van de calorimeter zijn. Hiervoor wordt zink oxide gebruikt i.p.v. een cement. Van zinkoxide kennen we de warmtehoeveelheid die vrijkomt als het oplost. Deze kan dan gebruikt worden om de warmte- eigenschappen van de opstelling te bepalen. [10]

De proef gaat als volgt:

- 1) Giet een gekoeld zuurmengsel in het Dewar-vat en roer. Het zuurmengsel moet gekoeld worden om te zorgen dat het warmtetransport altijd in één richting tussen het vat en de omgeving loopt. Hiervoor moet de temperatuur van het mengsel altijd lager zijn dan de omgevingstemperatuur. Het zuurmengsel moet lang genoeg geroerd worden zodat de beker van de calorimeter dezelfde temperatuur heeft als het zuurmengsel. Hierdoor zal dit geen warmte absorberen.
- 2) Wanneer dit het geval is begint de meting. Elke meting van de proef gebeurt door 5 minuten lang elke minuut een meting te doen. Het gemiddelde hiervan is de uiteindelijke meting. Meet de temperatuur (T_{-15}).
- 3) Na 15 minuten wordt het zink oxide toegevoegd aan het zuurmengsel. Nu wordt ook weer de temperatuur (T_0) gemeten.
- 4) Nu moet het mengsel een half uur geroerd worden om de beste reactie te krijgen. Meet ook hier weer de temperatuur (T_{30}). Deze temperatuur moet minstens $0,5^\circ\text{C}$ onder de omgevingstemperatuur liggen om stap 1 te voldoen.
- 5) Meet uiteindelijk de temperatuur nog eens 45 minuten na het inbrengen van het zink oxide (T_{45}).

De warmte-lek coëfficiënt kan nu berekend worden met de volgende formule:

$$K = \frac{(T_0 - T_{-15}) - (T_{45} - T_{30})}{(T_{30} - T_0)} \quad (7)$$

Deze coëfficiënt geeft het temperatuursverlies aan in Kelvin per 15 minuten en per graad Kelvin temperatuursverschil. Als het verschil tussen de binnen- en buitentemperatuur groter is, zal de binnentemperatuur zich sneller aanpassen aan de buitentemperatuur.

De warmtecapaciteit van de calorimeter wordt bepaald met deze formule:

$$C = \frac{P}{\Delta T_c} [1077,43 + 0,364 (30 - T_f) + 0,50 (T_a - T_f)] \quad (8)$$

Hierin is: P = massa van het zink oxide (g)

ΔT_c = het gecorrigeerd temperatuursverloop: $\Delta T_c = (T_{30} - T_0) - 2(T_{45} - T_{30})$ (K)

T_f = de eindtemperatuur na de oplossingsperiode (°C)

T_a = de kamertemperatuur (°C)

1077,43 = de oplossingswarmte van zink oxide (J/g)

-0,364 = de temperatuur coëfficiënt van zink oxide (J/gK)

0,50 = de massa warmtecapaciteit van zink oxide (J/gK)

Het verloop van de proef is voor de kalibratie gelijk aan de proeven voor de cementen. De metingen gebeuren op dezelfde wijze en op dezelfde momenten.

De oplossingswarmte kan nu berekend worden:

Ongehydrateerd:

$$Q_a = \frac{C \cdot \Delta T_c}{P} + 0,8(T_f - T_a) + 0,8(T_f - 20) \quad (9)$$

Hierin is: P = massa van het ongehydrateerd cementstaal

C = warmtecapaciteit van de calorimeter

ΔT_c = het gecorrigeerd temperatuursverloop

T_f = de eindtemperatuur na de oplossing

T_a = de kamertemperatuur

0,8 = de massa warmtecapaciteit van het ongehydrateerd cement. Deze is constant voor alle portlandcementen. [10]

-0,8 = de temperatuurcoëfficiënt van het ongehydrateerd cement. [10]

Voor het gehydrateerd cement moet dit eerst de hydratatie ondergaan. Voor dit onderzoek is de vroege hydratatiwarmte vooral van belang. De cementstalen krijgen één dag om te reageren voordat ze getest worden. De stalen moeten na de hydratatie gemalen worden tot het de korrels kleiner zijn dan 600 µm. [10]

Er moet een correctie gebeuren voor het gebonden water. Dit zorgt immers voor een verschil in massa tussen het gehydrateerd en ongehydrateerd staal. Om dit te bepalen moet er een deel van beide stalen in de oven geplaatst worden en gewogen.

$$F = \frac{100 - m_h}{100 - m_a} \quad (10)$$

Hierin is: m_h = massa van het gehydrateerd staal na de oven

m_a = massa van het ongehydrateerd staal na de oven

De oplossingswarmte van het gehydrateerd staal wordt berekend met deze formule:

$$Q_i = \frac{C * \Delta T_c}{P * F} + 1,7(T_f - T_a) + 1,3(T_f - 20) \quad (11)$$

De uiteindelijke hydratatiwarmte kan nu simpelweg bepaald worden met:

$$H_i = Q_a - Q_i \quad (12)$$

Voor- en nadelen van oplos calorimeter

De oplosmethode heeft als voordeel dat ze goedkoop is en aangezien het op dit moment de Europese referentiemethode is, is ze uitvoerig beschreven.

De nadelen zijn dat er gebruik gemaakt wordt van een zeer gevaarlijk zuur dat zelfs sterk verdund nog met de nodige voorzichtigheid behandeld moet worden. Het zuur bijt zich door latex handschoenen die gewoonlijk in laboratoria worden gebruikt en men voelt pas pijn als het te laat is voor de meest effectieve behandeling. Dit zorgt ervoor dat er verschillende veiligheidsmaatregelen (zuurkast, veilige handschoenen, veiligheidsbril, juiste afvalverwerking, ...) moeten getroffen worden. Het zuur heeft ook een invloed op glas dus de materialen die gebruikt worden moeten ervoor geschikt zijn. Deze materialen zijn delicaat aangezien een enkele kras of barst in de beschermende laag het zuur een kans geeft om ze op te lossen.

Hoewel deze methode de Europese referentiemethode is, is het voor een bedrijfsomgeving af te raden deze methode te gebruiken. De materialen zijn te gevaarlijk of gevoelig. Een onoplettendheid kan zware gevolgen hebben voor het toestel en voor de gebruiker ervan. Dit is gebeurd in dit onderzoek en wordt bij de uitgevoerde proeven verder beschreven.

II. Isotherme calorimeter

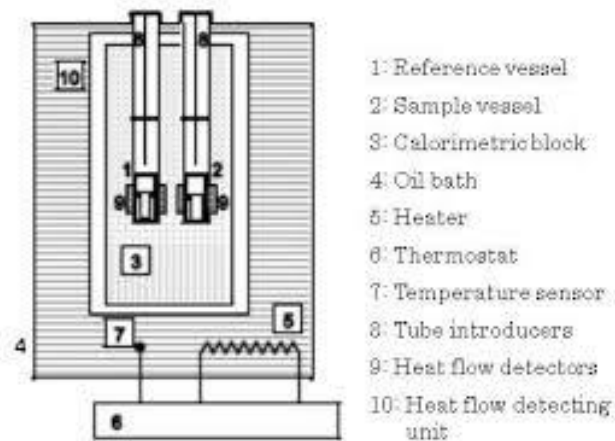
Beschrijving proef

Voor dit onderzoek is er gebruik gemaakt van de 3115/3238 TAM Air isotherme calorimeter. Deze calorimeter is een veel gemakkelijkere methode om de hydratatiewarmte te bepalen dan de oplosmethode.

Bij een isotherme calorimeter blijft de temperatuur van het cementstaal altijd constant. De warmte die door de hydratatie ontstaat wordt onmiddellijk afgevoerd. Hierdoor kan men beter onderzoek doen naar het effect van de omgevingstemperatuur op de hydratatie. [13] [19]



Figuur 14: TAM Air Isotherme Calorimeter.



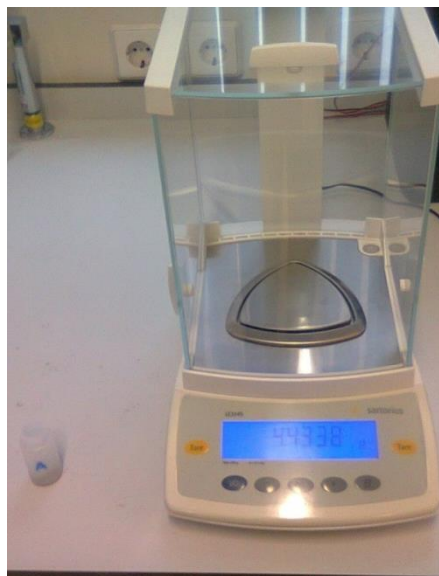
Figuur 15: Diagram van een TAM calorimeter.

De TAM air isotherme calorimeter werkt door twee cellen te vergelijken. In één cel zit een monster cement dat reageert met water. In de andere zit eenzelfde massa kwarts. Kwarts heeft vergelijkbare thermische eigenschappen als cement en is chemisch inert. Kwarts zal evenveel energie nodig hebben om op te warmen als cement. Aangezien het kwarts niet zal reageren met het water in de lucht, is het gemakkelijker om dit als referentie te gebruiken in plaats van cement zonder water.

Aangezien het toestel en de cellen op een constante temperatuur van 20°C worden gehouden zal alle geproduceerde hydratatiwarmte afvloeien naar de omgeving. Door de isolatie rond de cellen kan deze warmte enkel door een warmtestroom sensor afgevoerd worden. Deze warmtestroom zorgt voor een spanning die proportioneel is met de afgevoerde warmte. Door de cementcellen met de kwartscellen te vergelijken kunnen we bepalen hoeveel warmte er vrijkwam tijdens de hydratatie. Aangezien dat de twee cellen worden vergeleken, zijn alle omgevingsfactoren of algemene onnauwkeurigheden in het systeem bij beide aanwezig en zullen deze het resultaat niet beïnvloeden. [13] [19]

De proef gaat als volgt te werk.

- 1) Het cementstaal wordt geroerd om een homogeen staal te onderzoeken.
- 2) Er wordt 4 gram afgewogen. Dit gebeurt in dit onderzoek op een analytische balans Sartorius LE 3245. Dit toestel heeft een nauwkeurigheid van 0,1 mg en er is voor elk staal tot op 0,003 gram afgewogen.



Figuur 16: Analytische balans.

- 3) De mortelkubussen die in dit onderzoek gemaakt zijn hebben een w/c-factor van 0,52. Deze w/c-factor is door EBEMA voorgesteld omdat het overeenkomt met de w/c-factor die zij gebruiken voor hun testen. Om een optimaal verband met de gemaakte kubussen te verkrijgen is er voor dezelfde w/c-factor gekozen. Er wordt 2,08 gram water aan de stalen toegevoegd.



Figuur 17: Water toevoegen aan het cementstaal.

- 4) De stalen worden 20 seconden gemengd op eenzelfde mengtoestel. De tijd wordt bijgehouden met een chronometer.



Figuur 18: Mengen van cementstalen.

- 5) Direct na het mengen wordt elk staal in de isotherme calorimeter geplaatst. Dit heeft namelijk de beste isolatie in de omgeving.
- 6) Tussen het water toevoegen van het eerste staal en het laatste zit ongeveer 10 minuten. Deze tijd is voor elke meting ook gemeten met de chronometer.
- 7) Als alle acht stalen in de calorimeter zitten, wordt de meting gestart.

Door het tijdsverschil bij het toevoegen van het water, de temperatuur van het water en de kamertemperatuur dat van dag tot dag een beetje verschilt, is er gekozen om het begin van de warmteafvoer te negeren. Na 1,5 uur wordt ervan uitgegaan dat dat tijdsverschil en de temperatuurverschillen verwaarloosd kunnen worden.

Het toestel wordt gekalibreerd door een gekende stroom over een 100Ω weerstand te sturen en de temperatuur te meten. De geproduceerde warmte kan dan berekend worden en vergeleken met de gemeten warmte. [19]

Voor- en nadelen van isotherme calorimeter

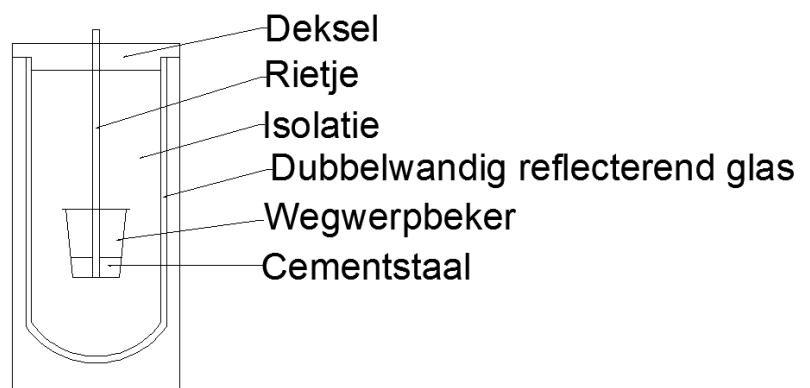
Deze methode is eenvoudig te gebruiken, nauwkeurig en onafhankelijk van de meetduur. Men hoeft het toestel niet aan te passen indien men een andere meetduur wil onderzoeken. De methode is snel te gebruiken, er zijn ongeveer 30 tot 40 minuten nodig om de cementstalen voor te bereiden en de acht cellen in het toestel te vullen. Dit is veel gemakkelijker en sneller dan de oplosmethode.

Het grote nadeel van het toestel is dat het zeer duur is.

III. Adiabatische en semi-adiabatische methode

Beschrijving proef

Adiabatisch betekent in deze proef dat er geen warmte-uitwisseling tussen het staal en de omgeving mag gebeuren. In de praktijk is dit onmogelijk doordat er geen perfecte isolatielaag rond het cementstaal aanwezig is. Hierdoor worden deze proeven semi-adiabatisch genoemd aangezien de warmte-uitwisseling niet vermeden kan worden. Door de isolatie zal de temperatuur binnenin oplopen totdat de warmteontwikkeling kleiner is dan de warmte die verloren gaat naar de omgeving. Omdat cement sneller reageert in een warmere omgeving, zal de reactie sneller verlopen dan in de isotherme calorimeter. Om de thermometer te beschermen tegen het uithardend cement wordt er een rietje in het beton gestoken zodat de thermometer gescheiden is van het cement en toch in midden van het cementstaal meet. Het rietje wordt onderaan afgesloten zodat er geen water in komt. De temperatuur wordt met een interval van 5 minuten gemeten.



Figuur 19: Schets isolerend vat.



Figuur 20: Isolerend vat met deksel (links) en zonder deksel met wegwerpbeker erin (rechts).



Figuur 21: Wegwerpbeker met cementstaal en rietje.

Voor- en nadelen van de semi-adiabatische methode

Deze methode is goedkoop en gemakkelijk te gebruiken. Het is de methode die het gemakkelijkst toepasbaar is door het bedrijf om de hydratiewarmte te meten. De proef is snel doordat de maximum temperatuur meestal na 8 uur bereikt wordt.

De nadelen van het toestel zijn dat de nauwkeurigheid afhankelijk is van de kamertemperatuur. Als het vat bij het begin van de reactie 20°C is zal de temperatuur een trager verloop hebben dan als het vat begint bij 23°C. Ook de isolatie moet de hydratiewarmte binnen het vat houden. Bij een hoger temperatuurverschil tussen binnen en buitenomgeving zal de isolatie sneller warmte afgeven. Het is van belang dat er voor een dergelijke proef een goede proefopstelling wordt gemaakt. Door een goede procedure op te stellen die rekening houdt met de omgevingsfactoren zoals luchtvochtigheid en temperatuur kan men deze proef gebruiken om cementen onderling te vergelijken. Het vat zal ook zelf warmte opnemen. Deze warmtecapaciteit wordt bij een aangekocht toestel gegeven. Als men zelf een isolerend vat maakt zal het experimenteel bepaald moeten worden.

2.4.2. Druksterkte

Mengsel

Om de druksterkten te meten moeten eerst kubussen gemaakt worden om te drukken. Deze moeten zo veel mogelijk op gelijke manier gemaakt worden. Hiervoor is er samen met EBEMA voor gekozen om het volgende mengsel te gebruiken.

Cement: 2,250 kg

Voegzand: 6,750 kg

W/c-factor : 0,52 (1,170kg water)

Voor het mengsel wordt er gedroogd voegzand gebruikt. Dit is zeer constant en is één van de zandtypes die bij EBEMA gebruikt worden. Om de invloed van zoveel mogelijk parameters uit te sluiten zijn constante materialen belangrijk. De kubussen worden zo gelijk mogelijk gemaakt. Hiervoor is er rekening gehouden met:

- Constante mengselverhouding
- Constante triltijd en massa
- Constante uithardingtemperatuur
- Constante uithardingsvochtigheid
- Constante uithardingstijd
- Materiaal is gepoetst en gedroogd na elke cementsoort

Er worden per cementmonster 3 kubussen gemaakt om eventuele uitschieters te beoordelen en een gemiddelde te verkrijgen.

Werkwijze

- 1) Het zand wordt aan het cement toegevoegd in een mixer. Deze mixer wordt gebruikt als er maar een klein aantal kubussen gemaakt moet worden per cement.



Figuur 22: Mixer met emmer (links) zonder emmer (rechts).

- 2) Het zand en cement worden 3 minuten drooggemengd met een kleine hoeveelheid water om stofontwikkeling tegen te gaan.
- 3) Na deze 3 minuten wordt de rest van het water bij het mengsel gegoten. Het mengsel wordt nog 3 minuten verder gemengt.
- 4) De mallen worden voorbereid met ontkistingsolie. Dit zorgt voor een gemakkelijkere ontkisting van de kubussen.
- 5) De mallen worden tot de bovenrand gevuld met het mengsel en 3 seconden getrild om de ontluchting van het mengsel te verkrijgen. Dit gebeurt op een triltafel zodat de verdichting ook zo constant mogelijk is.



Figuur 23: Triltafel.

- 6) De mallen worden weer bijgevuld tot de rand en er wordt 15 seconden getrild. Dit gebeurt met een extra massa van 20 kg op de mal om te vermijden dat de mal van de triltafel aftrilt.
- 7) Een papiertje met de kubusnummer en datum worden op de kubus gelegd. Dit wordt in potlood geschreven omdat dit niet oplost in water.
- 8) De mallen worden in een waterbad van 20°C gezet zodat het waterpeil op 1-2 cm onder de bovenrand van de mallen komt. Dit zorgt voor een gelijke temperatuur van de uitharding met toch een constante vochtigheid.



Figuur 24: Mallen net boven waterpeil.

- 9) Na elk cement wordt al het materiaal gepoetst. (mixemmer, roerder, schep en truweel) en afgedroogd zodat er geen water overblijft dat de w/c-factor beïnvloedt.

- 10) Na één dag worden de kubussen ontkist. De kubussen gaan terug in het waterbad, nu volledig onderwater. Dit zorgt ook weer voor een constante uitharding die gelijk is voor alle kubussen.



Figuur 25: Kubussen onder water.

- 11) 7 dagen na het maken van de kubussen ondergaan ze de druktest. De lengte, breedte en hoogte van de kubussen worden gemeten. De hoogte is altijd de afmeting tussen de boven en onderkant van de mal. Deze zijn onregelmatiger dan de andere zijden en worden best als zijkant gebruikt tijdens de druktest.



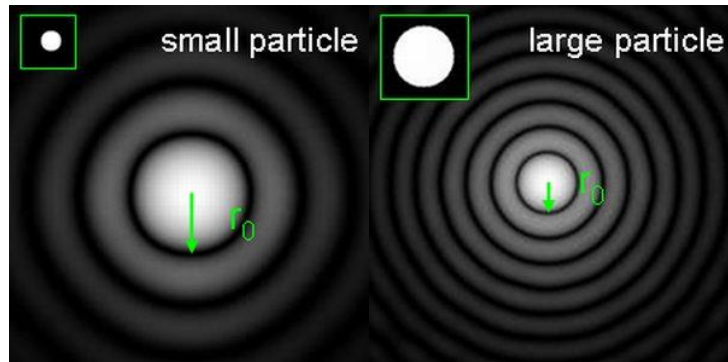
Figuur 26: Kubus in drukpers (links), Gehele drukpers (Rechts).

2.4.3. Fijnheid van cement

Omdat de hydratatiwarmte van cement sterk afhangt van de fijnheid ervan is de invloed ervan heel kort beschreven.

Beschrijving fijnheid

EBEMA gebruikt een laser diffractietoestel om de fijnheid te meten. Laser diffractie is gebaseerd op het principe dat deeltjes die door een laser passeren het licht zullen breken. Afhankelijk van de grootte van de deeltjes zal het diffractieveld variëren. De variatie van het diffractieveld wordt op Figuur 28 aangetoond door r_0 . [21]



Figuur 27: Diffractiepatroon deeltjes. [21]

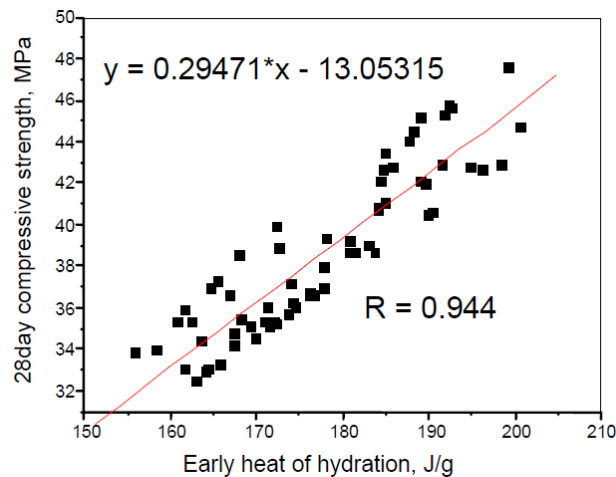
Het toestel werkt door een klein monster van het cement te doseren en door een laserstraal te blazen. De verschillende diffractiepatronen worden dan gebruikt om verschillende waarden van het cement te bepalen. Voor deze thesis is vooral de fijnheid van belang. Deze wordt uitgedrukt in cm^2/g .



Figuur 28: Laser-diffractietoestel.

2.5. Vergelijkbare studies

Uit Loan et al. [15] blijkt dat er een lineair verband zou moeten zijn tussen de energie die geproduceerd werd voor de maximumtemperatuur bereikt werd en de sterkte van het beton. In dat onderzoek gebruiken de auteurs cementen met verschillende hoeveelheden hoogovenslak. Dit geeft een variatie in hydratatiwarmtes en sterktes. Ze meten de energie die het cement produceert voordat de maximum temperatuur bereikt wordt. Dit gaf voor hen een goede correlatie tussen hydratatiwarmte en sterkte (zie Figuur 29).



Figuur 29: Loan et al. [15]

Ook G. De Schutter en L. Taerwe bespreken een manier om via de hydratatiwarmte de sterkte te berekenen.[20] Hiervoor gebruiken ze de hydratatiegraad. Deze graad geeft weer hoeveel een cement in zijn hydratatie zit. De hydratatiegraad wordt bepaald door de hoeveelheid cement dat gereageerd heeft te delen door de totale hoeveelheid cement. Ze gebruiken de volgende formule:

$$\frac{f_c(r)}{f_c(r=1)} = \left(\frac{r - r_0}{1 - r_0} \right)^a \quad (13)$$

Hierin is: $f_c(r)$ = druksterkte bij hydratatiegraad r

$f_c(r=1)$ = druksterkte bij een hydratatiegraad $r=1$

r_0, a = parameters

r = hydratatiegraad van het cement

Voor CEM I 52,5 is $r_0 = 0,25$ en $a = 0,84$.

Deze formule kan gebruikt worden om de sterkte te berekenen van een cement waarvan de hydratatiegraad gekend is. Men moet weten hoeveel hydratatiwarmte een cement in totaal produceert en hoeveel het heeft geproduceerd op het moment waarvan men de sterkte wil kennen. Het kan niet gebruikt worden om de sterkte op zeven dagen te voorspellen aan de hand van de vroege hydratatiwarmte.

3. Uitgevoerde proeven

Voor de proeven zijn er 24 cementstalen genomen om te onderzoeken. Deze 24 cementmonsters zijn verzameld over een periode van één maand. Van de besproken meetmethodes is de oplosmethode in dit onderzoek mislukt. De metingen van de cementstalen zijn uitgevoerd met het isolerend vat en de isotherme calorimeter.

De resultaten van alle 24 metingen worden voor elke meetmethode samengevoegd in één bestand waarna de belangrijkste parameters voor elke methode eruit worden gehaald. Deze parameters worden dan in het hoofdstuk “vergelijken van resultaten” met elkaar vergeleken.

De druksterktes werden bepaald door kubussen te maken en er zijn in de metingen verschillende uitschieters. Het bedrijf wil deze uitschieters in de druksterkte kunnen voorspellen door dit onderzoek. Hiervoor is het nodig dat we de uitschieters kunnen vergelijken met een verwachte waarde. Deze uitschieters worden bij het bepalen van een verband uit de data gehouden.

3.1. Oploscalorimeter

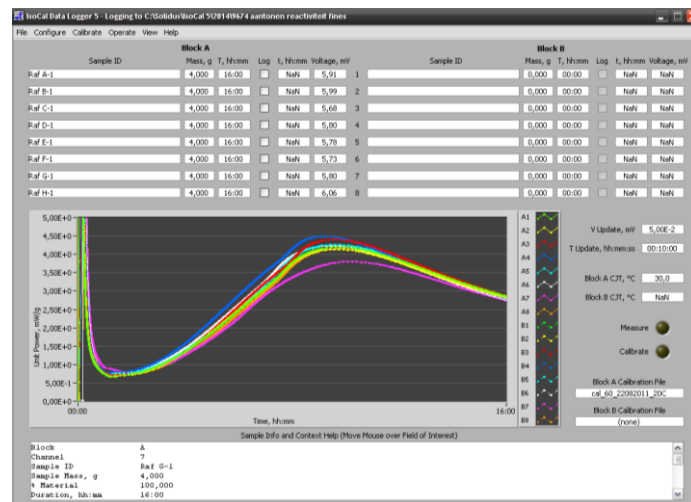
De oplosmethode is in deze masterproef mislukt. De voorbereiding van het zuurmengsel en de cementstalen zijn allemaal in een labo-omgeving en in samenwerking met een ervaren laboverantwoordelijke uitgevoerd. Ondanks het feit dat er zeer voorzichtig tewerk is gegaan kwam er een barst in het Dewar-vat. Dit werd pas opgemerkt nadat het zuur erin was. Het zuur dat door de barst lekte kwam tussen de twee wanden van het Dewar-vat en vrat de reflecterende folie aan de binnenkant weg. De proef is door het zuur gevaarlijk en door de benodigde veiligheidsregels zeker niet geschikt is voor een fabrieksomgeving.



Figuur 30: Aangetast Dewar-vat.

3.2. Isotherme calorimeter

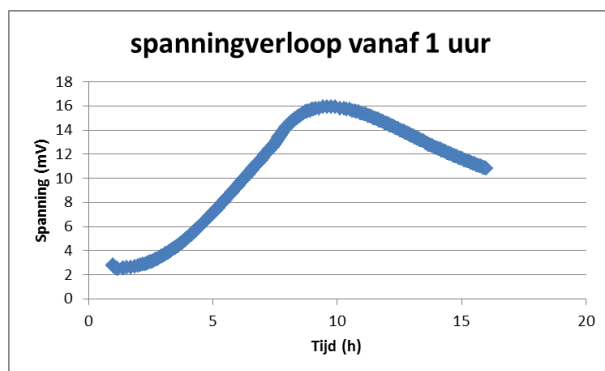
De resultaten van de meting met de isotherme calorimeter worden hieronder besproken. Omdat de calorimeter acht compartimenten heeft om stalen te meten geeft de calorimeter een grafiek (Figuur 31) met de warmteafgiftes van acht cementstalen. Deze worden weergegeven in een programma zoals op onderstaande figuur getoond wordt. De data van deze stalen worden dan overgezet naar een Excel-bestand waarmee ze verwerkt worden. Tabel 4 is een voorbeeld van de data die uit de isotherme calorimeter wordt gehaald. De afgevoerde warmte wordt gemeten in milivolt. Deze spanning wordt omgerekend naar vermogen (mWatt) en dit vermogen wordt nog eens omgerekend naar energie (Joule). Deze energie is cumulatief en geeft weer hoeveel energie er tot dat moment is geproduceerd. Om het visualiseren van het spanningsverloop te bevorderen is er een grafiek van opgesteld (Figuur 32).



Figuur 31: Schermafdruck isotherme calorimeter.

T, hours	Voltage, mV	Power, mW/gMat	Energy, J/gMat
0	0,00E+00	1,69E-02	0,00E+00
0,06569	3,34E+01	8,80E+00	1,04E+00
0,06739	4,43E+01	1,17E+01	1,11E+00
0,06908	5,19E+01	1,37E+01	1,18E+00
0,07078	5,42E+01	1,43E+01	1,27E+00
0,07247	5,47E+01	1,44E+01	1,36E+00
0,07416	5,41E+01	1,42E+01	1,44E+00
0,07586	5,35E+01	1,41E+01	1,53E+00
0,07755	5,31E+01	1,40E+01	1,61E+00
0,07924	5,15E+01	1,35E+01	1,70E+00
0,08094	4,99E+01	1,31E+01	1,78E+00
0,08263	4,97E+01	1,31E+01	1,86E+00
0,08432	4,91E+01	1,29E+01	1,94E+00
0,08602	4,85E+01	1,28E+01	2,02E+00
0,08771	4,75E+01	1,25E+01	2,09E+00
0,0895	4,69E+01	1,24E+01	2,17E+00
0,09129	4,56E+01	1,20E+01	2,25E+00
0,09308	4,51E+01	1,19E+01	2,33E+00
0,09487	4,42E+01	1,16E+01	2,41E+00
0,09666	4,33E+01	1,14E+01	2,48E+00
0,09845	4,22E+01	1,11E+01	2,55E+00
0,10024	4,11E+01	1,08E+01	2,62E+00

Tabel 4: Voorbeeld data isotherme calorimeter.



Figuur 32: Spanningsverloop.

Bij de beproeving van elk van de 24 cementstalen werden volgende gegevens geregistreerd.

- 1) Maximale spanning (mV)
- 2) Tijd die nodig was om maximale spanning te behalen (h)
- 3) De totale energie per gram na de meting van 16 uur (J/g)

Deze gegevens zijn samengevoegd in de volgende tabel. Hierin zijn de uitschieters in de verschillende kolommen aangeduid zodat er gemakkelijker mee gewerkt kan worden. Deze uitschieters zijn bepaald met de Grubbs test voor uitschieters. (zie bijlage)

	monster	duktsterkte (N/mm ²)	Massa 1 (g)	Massa 2 (g)	fijnheid (m ² /kg)	Max spanning (mV)	tijd max mV (h)	max J/g
1	A	43,8	4,0013	4,0026	495	15,9	9,4	161
2	B	42,8	4,0005	4,0000	495	15,8	9,6	160
3	C	42,4	3,9991	4,0012	535	16,7	9,4	165
4	D	43,9	4,0024	3,9999	544	17,9	8,9	171
5	E	42,0	3,9973	3,9992	507	16,2	9,3	163
6	F	41,5	4,0025	3,9978	507	16,2	9,1	162
7	G	44,2	4,0028	4,0008	508	14,4	9,7	150
8	H	42,9	4,0029	4,0001	497	15,9	9,6	157
9	I	43,4	3,9982	3,9994	520	17,0	8,9	172
10	J	43,8	4,0015	4,0007	546	17,3	8,8	173
11	K	44,5	3,9999	3,9994	540	17,1	9,1	174
12	L	46,7	4,0017	3,9985	505	17,6	8,9	170
13	M	43,1	4,0033	3,9975	518	16,6	9,1	169
14	N	44,9	4,0005	4,0026	514	17,2	9,0	172
15	O	43,9	4,0031	4,0005	531	17,0	8,8	171
16	P	43,2	4,0024	3,9995	501	16,4	9,2	167
17	Q	44,3	3,9977	3,9987	534	16,7	8,9	172
18	R	44,2	3,9990	3,9997	552	16,7	9,1	171
19	S	44,1	3,9989	4,0012	541	17,8	8,4	180
20	T	44,6	3,9983	3,9993	549	18,9	9,1	180
21	U	41,3	4,0022	4,0003	516	16,4	8,9	169
22	V	40,9	4,0007	3,9992	522	16,9	8,5	173
23	W	45,0	4,0018	3,9992	510	16,1	9,3	166
24	X	42,7	4,0024	4,0012	515	16,4	9,0	168

Tabel 5: Samenvattende tabel met isotherme parameters.

3.3. Semi-adiabatische methode

Zoals eerder bij de meetmethodes beschreven is de semi-adiabatische methode de gemakkelijkste en goedkoopste methode om de hydratatiewarmte te meten. Het isolerend vat is immers veel goedkoper dan de isotherme methode en veiliger dan de oplosmethode. Als er een verband gevonden wordt tussen de hydratatiewarmte en de sterkte wil het bedrijf weten of deze methode gebruikt kan worden. Er is vooral gezocht naar een correlatie tussen de sterkte en een parameter die uit deze methode wordt gehaald. Uit het isolerend vat werd enkel een temperatuurmeting gehaald met een interval van vijf minuten. Er werd eerst via een “trial and error” wijze gezocht naar een parameter die kon correleren met de sterkte. De parameters die uit de temperatuurmeting bestudeerd werden zijn de afgeleide, tweede afgeleide en de integraal.

De afgeleide komt overeen met de energie die op dat moment is vrijgekomen. Nadat de resultaten van de isotherme meting waren binnengekomen kon de energie correct berekend worden in Joule. De afgeleide wordt hierdoor vervangen.

De tweede afgeleide komt overeen met de snelheid waarmee de energieproductie toeneemt.

Loan et al. [15] vonden dat er met de semi-adiabatische methode een correlatie is tussen de geproduceerde warmte en de sterkte van hoogovencement. Zij gebruikten de totale energie die geproduceerd werd totdat de maximumtemperatuur werd bereikt. Deze parameter is ook opgenomen in deze thesis.

Omzetting temperatuur naar energie

De hydratatiwarmte dat het cement produceerde in het isolerend vat word opgenomen door 50 g cement, 20g water en de calorimeter. Met de soortelijke warmtecapaciteiten kan bepaald worden hoeveel energie elk deel opneemt om in temperatuur te stijgen.

Cement: $C_{\text{cement}} = 0,84 \text{ J/(g}^{\circ}\text{K)}$

$$50 \text{ g} * 0,84 \text{ J/(g}^{\circ}\text{K)} = 42 \text{ J/K} \quad (14)$$

Water: $C_{\text{water}} = 4,18 \text{ J/(g}^{\circ}\text{K)}$

$$20\text{g} * 4,18 \text{ J/(g}^{\circ}\text{K)} = 83,6 \text{ J/K} \quad (15)$$

Calorimeter: $C_{\text{calorimeter}}$ is niet gekend

Het cement in het isolerend vat heeft 42 Joule nodig om 1 graad Kelvin te stijgen. Het water heeft 83,6 Joule nodig. We kennen de warmtecapaciteit van de calorimeter niet. Deze wordt experimenteel bepaald door middel van de hydratatiwarmte uit de isotherme calorimeter.

Uit de isotherme calorimeter blijkt dat cement A tussen 90 minuten en 95 minuten 0,2 J/g vrijgeeft.

50 gram cement zal ($50\text{g} \times 0,2 \text{ J/g} = 10\text{J}$) 10J warmte afgeven.

Op diezelfde tijd stijgt in het isolerend vat de temperatuur met $0,04^{\circ}\text{K}$ ten gevolge van deze 10 Joule.

De hoeveelheid energie die door het cement wordt opgenomen om op te warmen is dan:

$$0,04 \text{ K} * 42 \text{ J/K} = 1,68 \text{ J} \quad (16)$$

De hoeveelheid energie die door het water wordt opgenomen is dan:

$$0,04\text{K} * 83,6 \text{ J/K} = 3,34 \text{ J} \quad (17)$$

Samen nemen ze 5,02 Joule energie op terwijl er 10 Joule wordt geproduceerd door de hydratatie. De calorimeter krijgt de rest van de energie.

$$10\text{J} - 5,02\text{J} = 4,98\text{J} \quad (18)$$

Aangezien we weten hoeveel warmte de calorimeter opneemt en hoeveel de temperatuur stijgt kunnen we de warmtecapaciteit bepalen.

$$C_{\text{calorimeter}} : \quad 4,98\text{J} / 0,04\text{K} = 124,4 \text{ J/K} \quad (19)$$

De calorimeter heeft een warmtecapaciteit van 124,4J/K

De energie kan nu uit de temperatuur worden berekend door:

$$H = \Delta T * (C_{\text{cement}} + C_{\text{water}} + C_{\text{calorimeter}}) \quad (20)$$

Met: $C_{\text{cement}} = 42 \text{ J/K}$

$C_{\text{water}} = 83,6 \text{ J/K}$

$C_{\text{calorimeter}} = 124,4 \text{ J/K}$

De gegevens van alle 24 semi-adiabatische metingen zijn samengevoegd in één bestand. Tabel 6 is een voorbeeld van de verwerking van één meting. De eerste twee kolommen links zijn de gegevens die via de thermometer werden verzameld. De kolom met de afgeleide werd gebruikt om de energieproductie weer te geven voordat deze werd berekend.

Het kan voorkomen dat het cementstaal en de calorimeter een verschillende temperatuur hebben. Als de calorimeter warmer is dan het cementstaal dat erin wordt geplaatst zal het cement warmte van de calorimeter absorberen. Deze warmte komt niet van de hydratatie en zal het beeld van de hydratatiwarmte vertekenen. Om dit te voorkomen zijn de berekeningen toegepast op de metingen die zijn genomen nadat het cement een uur in de calorimeter zat. Dit uur geeft genoeg tijd voor het cement en de calorimeter om dezelfde temperatuur te krijgen. Alle temperatuursveranderingen hierna zijn het gevolg van de hydratatie.

tijd	temperatuur	tijd van meting	afgeleide	Energie (J)	Energie (J/g)	energie (J/g) cumulatief	Integraal	tweede afgeleide
28/01/2014 18:19	24,42	0.00 u.						
2014/01/28 18:24:15	24,73	0.05 u.						
2014/01/28 18:29:15	24,71	0.10 u.						
2014/01/28 18:34:15	24,63	0.15 u.						
2014/01/28 18:39:15	24,53	0.20 u.						
2014/01/28 18:44:15	24,43	0.25 u.						
2014/01/28 18:49:15	24,34	0.30 u.						
2014/01/28 18:54:15	24,25	0.35 u.						
2014/01/28 18:59:15	24,17	0.40 u.						
2014/01/28 19:04:15	24,1	0.45 u.						
2014/01/28 19:09:15	24,04	0.50 u.						
2014/01/28 19:14:15	24	0.55 u.						
2014/01/28 19:19:15	23,96	1.00 u.						
2014/01/28 19:24:15	23,93	1.05 u.	-0,004	-5,2944	-0,105888	-0,105888	119,65	0,0004
2014/01/28 19:29:15	23,91	1.10 u.	-0,002	-2,6472	-0,052944	-0,158832	119,55	1,42161E-16
2014/01/28 19:34:15	23,9	1.15 u.	-0,002	-2,6472	-0,052944	-0,211776	119,5	0,0004
2014/01/28 19:39:15	23,89	1.20 u.	0	0	0	-0,211776	119,45	0
2014/01/28 19:44:15	23,89	1.25 u.	0	0	0	-0,211776	119,45	0
2014/01/28 19:49:15	23,89	1.30 u.	0	0	0	-0,211776	119,45	0,0008
2014/01/28 19:54:15	23,89	1.35 u.	0,004	5,2944	0,105888	-0,105888	119,45	0
2014/01/28 19:59:15	23,91	1.40 u.	0,004	5,2944	0,105888	0	119,55	0
2014/01/28 20:04:15	23,93	1.45 u.	0,004	5,2944	0,105888	0,105888	119,65	0,0004
2014/01/28 20:09:15	23,95	1.50 u.	0,006	7,9416	0,158832	0,26472	119,75	0
2014/01/28 20:14:15	23,98	1.55 u.	0,006	7,9416	0,158832	0,423552	119,9	-1,42074E-16
2014/01/28 20:19:15	24,01	2.00 u.	0,006	7,9416	0,158832	0,582384	120,05	0,0004
2014/01/28 20:24:15	24,04	2.05 u.	0,008	10,5888	0,211776	0,79416	120,2	0,0004
2014/01/28 20:29:15	24,08	2.10 u.	0,01	13,236	0,26472	1,05888	120,4	-0,0004
2014/01/28 20:34:15	24,13	2.15 u.	0,008	10,5888	0,211776	1,270656	120,65	0,0004
2014/01/28 20:39:15	24,17	2.20 u.	0,01	13,236	0,26472	1,535376	120,85	0,0004

Tabel 6: Voorbeeld data semi-adiabatische methode.

De parameters die in de semi-adiabatische methode zijn opgenomen zijn:

- 1) Maximum temperatuur
- 2) Tijd tot maximum temperatuur
- 3) Maximum energieafgifte
- 4) Tijd tot maximum energieafgifte
- 5) Integraal tussen 1,5 en 4 uur
- 6) tweede afgeleide of maximum versnelling
- 7) De totale energie geproduceerd tot de maximumtemperatuur bereikt werd

De herhaalbaarheid van de semi-adiabatische methode is ook getest door één cement staal drie keer te testen. De vrijgekomen warmtes van dit cement zijn hieronder gegeven. Deze waardes hebben een aanzienlijke variatie. De twee waardes die overeenkomen zijn direct na elkaar gemeten. De derde is de meting uit de reeks. Dit kan de nauwkeurigheid hebben beïnvloed aangezien de andere metingen over een veel langer tijdsinterval zijn gebeurd.

test	J/g
1	84,07
2	81,27
3	81,59

Tabel 7: Herhaalbaarheid semi-adiabatische methode.

	monster	druktsterkte (N/mm ²)	fijnheid (m ² /kg)	max temp (°C)	tijd max temp (h)	max energie (J/g)	tijd tot max energie (h)	Integraal 1,5-4uur (°C minuut)	max tweede afgeleide	energieproductie tot max temperatuur (J/g)
1	A	43,8	495,0	39,8	8:35	1,96	5:55	3825	0,0012	83,8
2	B	42,8	495,1	41,9	7:50	2,12	5:25	4170	0,0008	84,9
3	C	42,4	534,7	44,3	6:40	2,59	4:35	4637	0,0016	87,4
4	D	43,9	543,9	44,2	6:40	2,54	4:50	4651	0,0016	84,9
5	E	42,0	506,9	43,2	7:15	2,33	5:10	4427	0,0028	86,6
6	F	41,5	506,9	42,1	7:35	2,12	5:05	4325	0,0016	81,9
7	G	44,2	508,4	45,5	6:30	2,17	4:40	5131	0,0012	72,3
8	H	42,9	496,6	46,4	6:20	2,54	4:30	5198	0,0036	77,5
9	I	43,4	519,9	50,3	6:00	3,97	4:20	5089	0,0024	109,0
10	J	43,8	546,3	44,5	6:25	2,65	4:30	4702	0,0032	86,5
11	K	44,5	539,7	41,7	7:55	2,28	5:35	4031	0,0012	89,5
12	L	46,7	505,3	46,9	5:55	2,75	4:00	5386	0,0044	77,7
13	M	43,1	518,2	44,7	7:05	2,49	5:00	4613	0,0024	87,3
14	N	44,9	514,5	47,2	5:45	2,86	4:05	5359	0,0052	80,7
15	O	43,9	530,8	44,2	6:50	2,44	4:35	4655	0,0012	85,5
16	P	43,2	501,3	45,9	6:15	2,65	4:25	5034	0,0012	82,3
17	Q	44,3	533,7	44,7	6:45	2,54	4:50	4630	0,0016	89,4
18	R	44,2	552,1	47,3	6:10	2,86	4:25	5119	0,0048	87,1
19	S	44,1	540,6	46,3	6:00	3,07	4:15	4974	0,0016	91,5
20	T	44,6	548,6	43,8	7:00	2,91	5:10	4302	0,0012	94,9
21	U	41,3	516,1	42,4	7:40	2,33	5:30	4213	0,0016	86,4
22	V	40,9	522,3	47,0	5:45	3,02	4:10	5227	0,0016	87,0
23	W	45,0	509,6	44,3	7:05	2,38	4:50	4633	0,0012	84,1
24	X	42,7	514,7	47,0	6:00	2,81	4:20	5277	0,0012	81,2

Tabel 8: Samenvattende tabel semi-adiabatische methode.

3.4. Maalfijnheid cement

Omdat er maar een kleine cementhoeveelheid in het toestel moet gebruikt worden, is het aangeraden om de proef tweemaal uit te voeren. Door de resultaten te vergelijken weet men of het proefstaal representatief is voor het cement. In tabel 10 is de herhaalbaarheid van het laser-diffractietoestel weergegeven. De resultaten liggen zeer kort bij elkaar. Dit betekent dat er weinig spreiding zit op het toestel.

cement	Fijnheid (cm ² /g)	Fijnheid 2 (cm ² /g)		gemiddelde (cm ² /g)	gemiddelde (m ² /kg)
A	4946	4953		4950	495,0
B	4971	4931		4951	495,1
C	5347	5347		5347	534,7
D	5443	5434		5439	543,9
E	5068	5070		5069	506,9
F	5062	5076		5069	506,9
G	5083	5085		5084	508,4
H	4971	4962		4966	496,6
I	5204	5194		5199	519,9
J	5426	5500		5463	546,3
K	5397	5398		5397	539,7
L	5081	5024		5053	505,3
M	5184	5179		5182	518,2
N	5147	5142		5145	514,5
O	5328	5288		5308	530,8
P	5023	5004		5013	501,3
Q	5351	5323		5337	533,7
R	5526	5516		5521	552,1
S	5402	5410		5406	540,6
T	5499	5474		5486	548,6
U	5146	5176		5161	516,1
V	5225	5221		5223	522,3
W	5094	5098		5096	509,6
X	5151	5142		5147	514,7

Tabel 9: Fijnheden.

test	fijnheid (cm ² /g)
1	4950,58
2	4950,62
3	4943,12
4	4948,1
5	4946,36
6	4944,77
7	4943,67
8	4941,86
9	4937,82
10	4926,09

Tabel 10: Herhaalbaarheid fijnheid.

3.5. Druksterkte

De kubussen breken altijd in eenzelfde patroon. Door de schuifspanningen in de kubus t.g.v. de druk breekt de kubus in de volgende vorm.



Figuur 33: Breukpatroon kubus.

Om de nauwkeurigheid van de druktest te bepalen is er een groter mengsel gemaakt voor 10 kubussen. Deze tien zijn op hetzelfde moment gemaakt met éénzelfde mengsel. Na 7 dagen zijn deze kubussen gedrukt. De resultaten zijn hieronder weergegeven. Aangezien de sterktes van de kubussen die met de andere cementen gemaakt zijn ook tussen 40 en 50 N/mm² liggen, kan er besloten worden dat er op deze test veel spreiding zit. Er is geprobeerd om alle mallen gelijkmatig te vullen en te verdichten, maar de resultaten van deze herhaalbaarheid tonen aan dat de persoonlijke invloed, natuurlijke spreiding en imperfecties groot genoeg zijn om de meting te beïnvloeden. In een bedrijfsomgeving zal de persoonlijke invloed veel minder van belang zijn, maar de natuurlijke schommeling in de resultaten zullen nog aanwezig zijn.

	druksterkte (N/mm ²)
1	42,7
2	46,4
3	42,4
4	40,7
5	44,7
6	39,6
7	44,5
8	47,2
9	42,9
10	49,4

Tabel 11: Herhaalbaarheid druktest.

4. Correlatie van resultaten

4.1. Geteste parameters

Er is gezocht naar een parameter die correleert met de sterkte. De geteste parameters worden in dit hoofdstuk weergegeven.

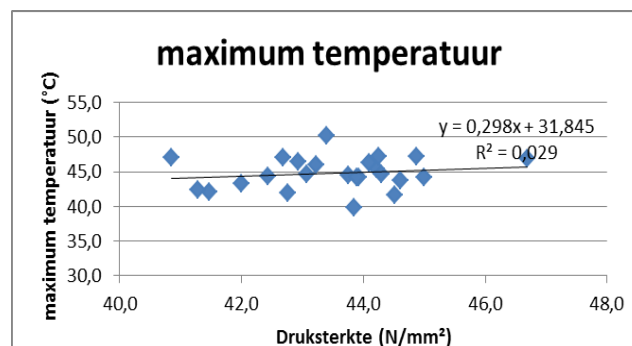
4.1.1. Semi-adiabatische methode

Uit de semi-adiabatische methode zijn de volgende parameters gehaald:

- 1) Maximum temperatuur
- 2) Tijd tot maximum temperatuur
- 3) Maximum energieafgifte
- 4) Tijd tot maximum energieafgifte
- 5) Integraal tussen 1,5 en 4 uur
- 6) tweede afgeleide of maximum versnelling
- 7) De totale energie geproduceerd tot de maximumtemperatuur bereikt werd

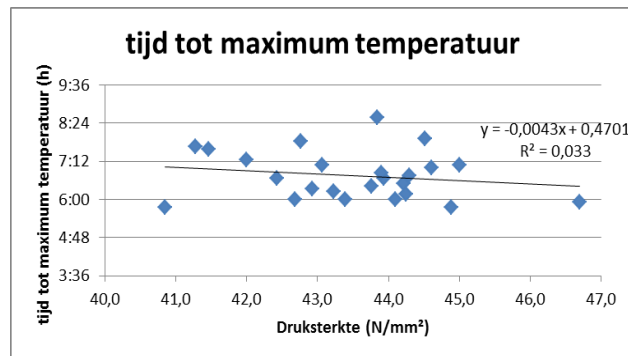
Er is telkens de correlatie tussen de sterkte en de parameter getest. Een correlatie van 1 geeft een perfect verband tussen twee parameters. Een correlatie van 0 betekent dat er geen verband tussen is.

De maximum temperatuur is de parameter die gemeten werd in Figuur 34. Dat maakt het de gemakkelijkste parameter die een bedrijf zou kunnen gebruiken om de hydratatiewarmte weer te geven. Helaas is de R^2 waarde te laag om van een correlatie te kunnen spreken.



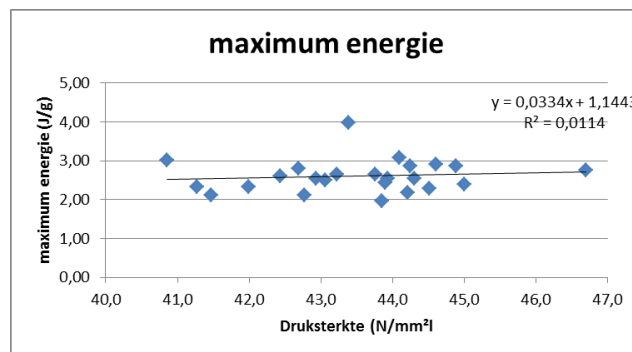
Figuur 34: Correlatie maximum temperatuur druksterkte.

De tijd die het cement nodig heeft voordat het zijn maximum temperatuur bereikt, kan weergeven hoe snel een cement reageert. Ook deze parameter geeft een te lage R^2 waarde.



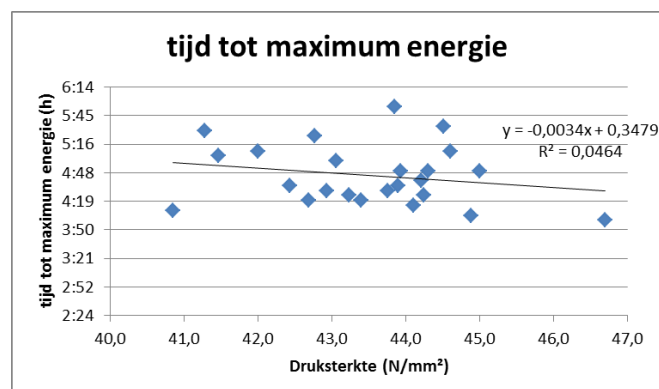
Figuur 35: Correlatie tijd tot maximum temperatuur druksterkte.

De energieproductie van het cement varieert tijdens de hydratatie. De maximum energieproductie is getest als parameter. De R^2 waarde is te laag om van een verband te kunnen spreken.



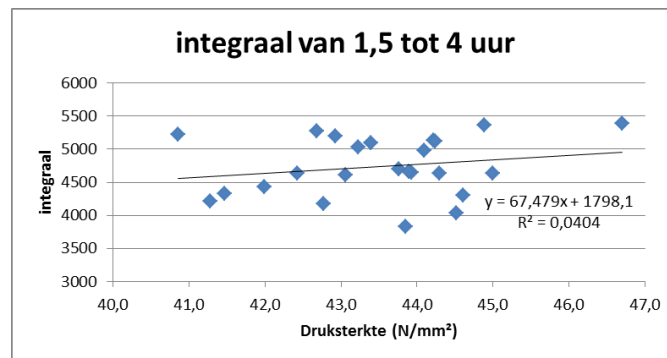
Figuur 36: Correlatie maximum energie druksterkte.

Ook de tijd die nodig was voordat het cement zijn grootste energie produceerde is getest. Helaas kan er weer niet van een verband gesproken worden.



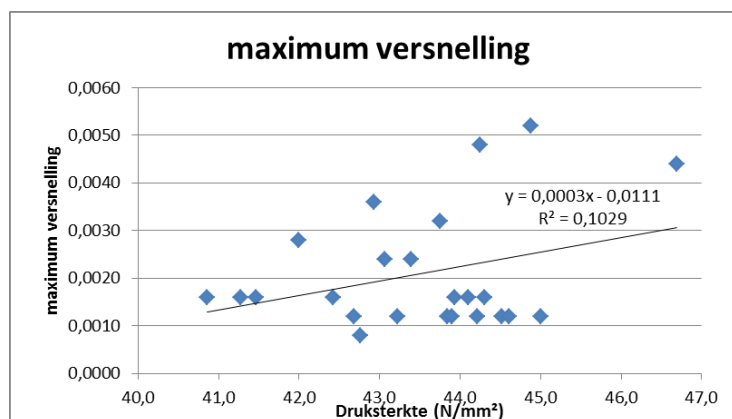
Figuur 37: Correlatie tijd tot maximum energie druksterkte.

De integraal van de temperatuurscurve is onderzocht als parameter. Er is gekozen voor de integraal tussen 1,5 en 4 uur omdat alle metingen pas na 4 uur op hun maximum temperatuur zaten. Er wordt weer geen verband gevonden.



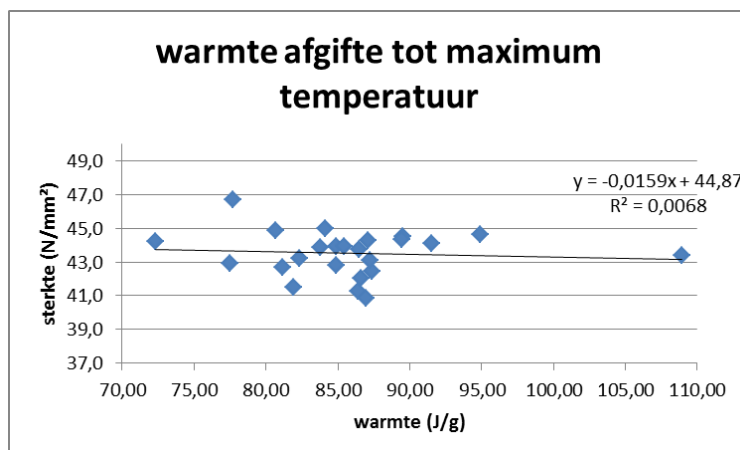
Figuur 38: Correlatie integraal druksterkte.

De versnelling of tweede afgeleide toont aan hoe de energieproductie toeneemt. Deze maximale toenames zijn getest, maar ook hier kan men niet van een verband spreken. De R^2 waarde is hoger maar dit zou gebeuren telkens er opnieuw afgeleid wordt. De correlatie is nog te zwak.



Figuur 39: correlatie maximum versnelling

Uit de literatuur bleek dat de parameter in Figuur 40 zou kunnen gebruikt worden. Dit onderzoek vind hier geen correlatie.



Figuur 40: Correlatie warmteafgifte tot maximum temperatuur.

Alle correlaties worden in tabel 12 samengevat. Er zijn geen verbanden gevonden.

Parameter	Correlatie
Maximum temperatuur	0,029
Tijd tot maximum temperatuur	0,033
Maximum warmteafgifte	0,011
Tijd tot maximum warmteafgifte	0,046
Integraal tussen 1,5 en 4 uur	0,040
Tweede afgeleide of maximum versnelling	0,103
Energie tot maximum temperatuur	0,0068

Tabel 12: Samenvatting correlaties

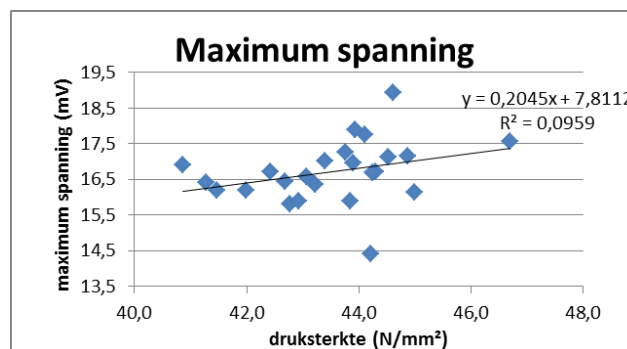
4.1.2. Isotherme methode

De parameters die uit de isotherme methode zijn gehaald zijn:

- 1) Maximale spanning (mV)
- 2) Tijd die nodig was om maximale spanning te behalen (h)
- 3) De totale energie per gram na de meting van 16 uur (J/g)

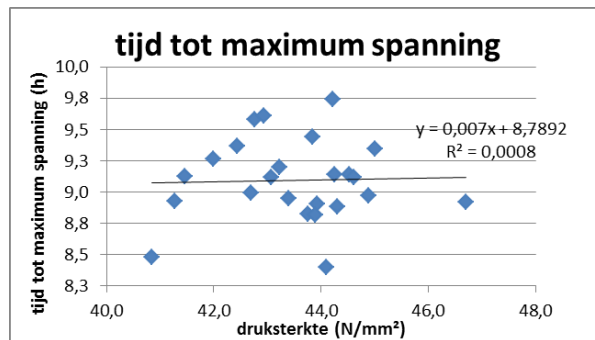
Ook hier is met deze parameters gezocht naar een mogelijke correlatie.

De spanning komt overeen met de energieproductie van het cement. De maximumpieken in energieproducties zijn vergeleken. Ook hier wordt geen verband gevonden.



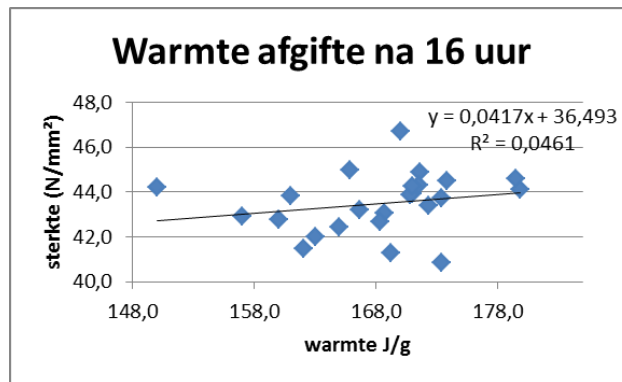
Figuur 41: Correlatie maximum spanning.

De tijd die het cement nodig had om tot zijn maximum warmteafgifte te komen geeft ook geen verband met de sterkte.



Figuur 42: Correlatie tijd tot maximum spanning.

De warmteafgifte na zestien uur is de totale energie die tot dat moment werd geproduceerd. Deze geeft ook geen correlatie met de druksterkte.



Figuur 43: Correlatie warmteafgifte na 16 uur.

De R^2 waardes zijn in tabel 13 samengevat.

Parameter	Correlatie
Maximum spanning	0,096
Tijd tot maximum spanning	0,001
Warmteafgifte tot 16 uur	0,046

Tabel 13: Samenvatting correlaties.

4.2. Gehanteerde parameter in literatuur

Uit Loan et al. [15] blijkt dat er een lineair verband zou moeten zijn tussen de energie die geproduceerd werd voor de maximumtemperatuur bereikt werd en de sterkte van het beton. deze parameter wordt nog eens extra onderzocht.

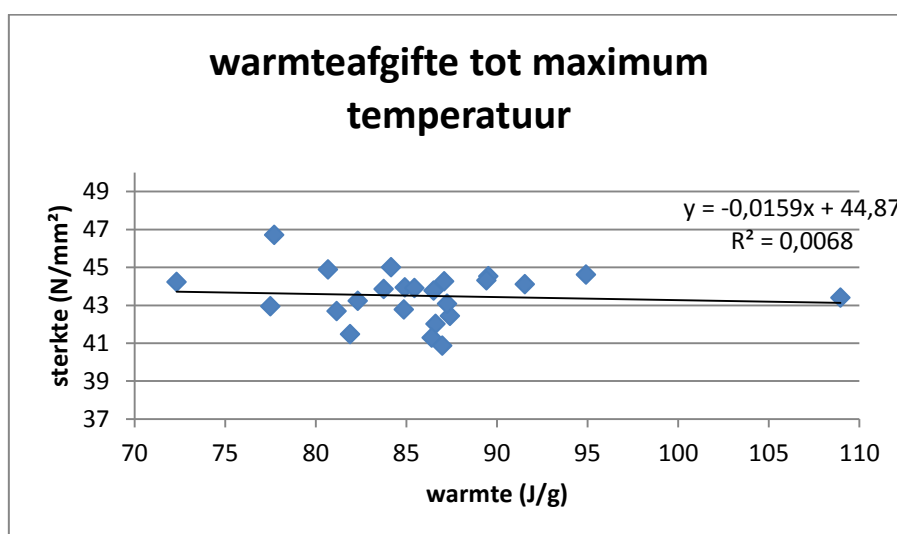
4.2.1. Correlatie semi-adiabatisch met druksterkte en fijnheid

De onderstaande tabel geeft weer welke data we gaan gebruiken om de correlatie te bepalen. In deze tabel zijn de uitschieters met een donkere achtergrond aangeduid. deze zijn bepaald door de "Grubb's test for outliers". (zie bijlage)

monster	druktsterkte (N/mm ²)	Vrijgekomen warmte (J/g)	fijnheid (m ² /kg)
1 A	43,8	83,76	495,0
2 B	42,8	84,87	495,1
3 C	42,4	87,41	534,7
4 D	43,9	84,92	543,9
5 E	42,0	86,62	506,9
6 F	41,5	81,90	506,9
7 G	44,2	72,32	508,4
8 H	42,9	77,51	496,6
9 I	43,4	108,96	519,9
10 J	43,8	86,51	546,3
11 K	44,5	89,53	539,7
12 L	46,7	77,72	505,3
13 M	43,1	87,25	518,2
14 N	44,9	80,69	514,5
15 O	43,9	85,45	530,8
16 P	43,2	82,33	501,3
17 Q	44,3	89,42	533,7
18 R	44,2	87,09	552,1
19 S	44,1	91,54	540,6
20 T	44,6	94,93	548,6
21 U	41,3	86,40	516,1
22 V	40,9	86,99	522,3
23 W	45,0	84,16	509,6
24 X	42,7	81,16	514,7

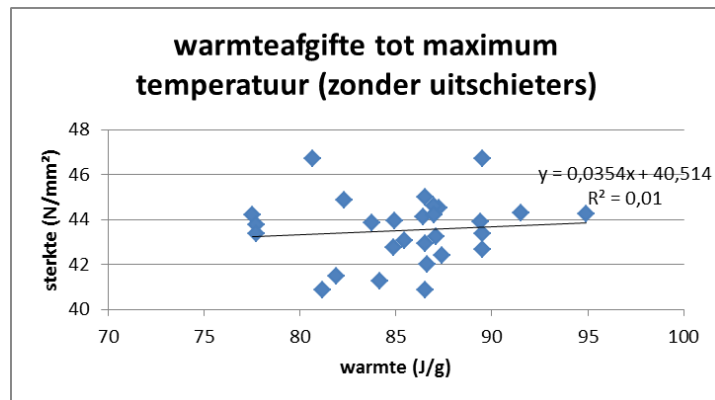
Tabel 14: Semi-adiabatisch correlatie.

Als de sterkte wordt uitgezet in functie van de hydratatiwarmte komt Figuur 44 tot stand.



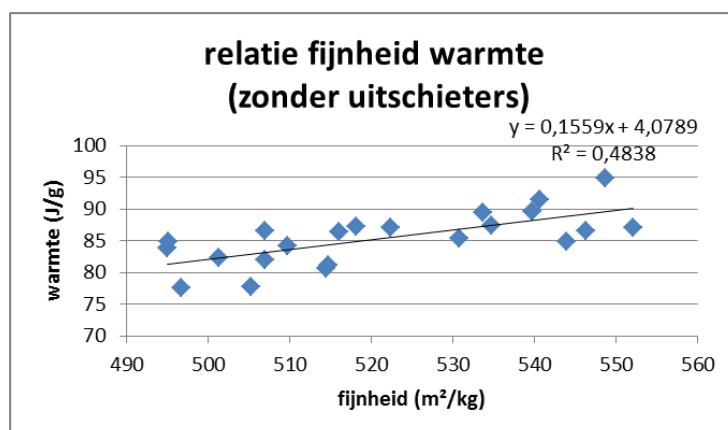
Figuur 44: Grafiek semi-adiabatisch correlatie tussen hydratatiwarmte en sterkte.

Uit de vergelijking en de R^2 waarde kan duidelijk gezien worden dat er geen correlatie gevonden is. Zelfs als de uitschieters eruit worden gehaald is er geen verband tussen de twee parameters.



Figuur 45: Grafiek semi-adiabatisch correlatie tussen hydratatiwarmte en sterkte zonder uitschieters.

Ook de relatie tussen de hydratatiwarmte en de fijnheid werd onderzocht. Deze parameters correleren veel beter met elkaar maar het verband tussen de twee is nog altijd zeer zwak met een R^2 waarde van 0,48.



Figuur 46: Grafiek semi-adiabatisch correlatie tussen fijnheid en hydratatiwarmte zonder uitschieters.

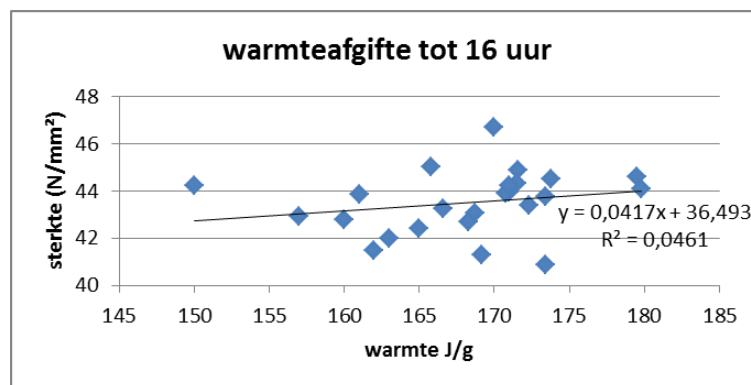
4.2.2. Correlatie isotherm

De data van de isotherme methode zijn op dezelfde manier verwerkt. Aangezien dat de isotherme gegevens geen vast tijdsinterval hebben en de methode sterk verschilt van de semi-adiabatische is er gekozen om de totale warmteafgifte na 16 uur te gebruiken voor de verwerking.

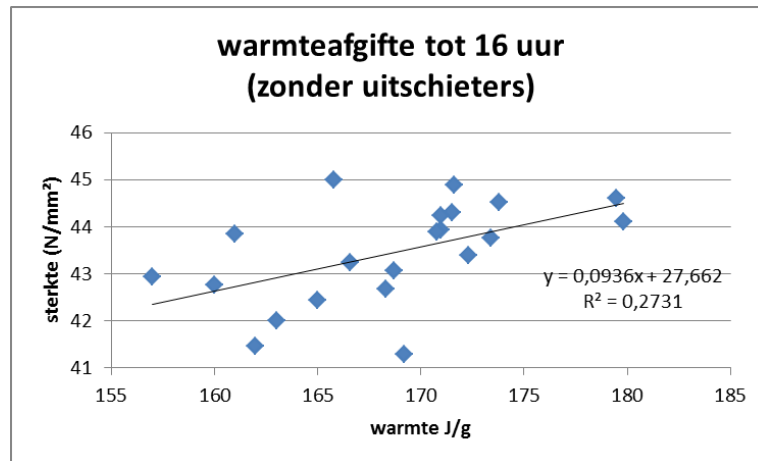
	monster	druktsterkte (N/mm ²)	vrijgekomen warmte (J/g)	fijnheid (m ² /kg)
1	A	43,8	161,0	495,0
2	B	42,8	160,0	495,1
3	C	42,4	165,0	534,7
4	D	43,9	171,0	543,9
5	E	42,0	163,0	506,9
6	F	41,5	162,0	506,9
7	G	44,2	150,0	508,4
8	H	42,9	157,0	496,6
9	I	43,4	172,3	519,9
10	J	43,8	173,4	546,3
11	K	44,5	173,8	539,7
12	L	46,7	170,0	505,3
13	M	43,1	168,7	518,2
14	N	44,9	171,6	514,5
15	O	43,9	170,8	530,8
16	P	43,2	166,6	501,3
17	Q	44,3	171,5	533,7
18	R	44,2	171,0	552,1
19	S	44,1	179,8	540,6
20	T	44,6	179,5	548,6
21	U	41,3	169,2	516,1
22	V	40,9	173,4	522,3
23	W	45,0	165,8	509,6
24	X	42,7	168,3	514,7

Tabel 15: Isotherm correlatie.

De grafieken die met deze gegevens gevormd worden geven betere R² waardes. De oorzaak hiervoor is waarschijnlijk de hogere nauwkeurigheid van het meettoestel. Maar zelfs door rekening te houden met de uitschieters is de R² waarde van 0,273 te klein om een correlatie tussen de parameters te kunnen besluiten.

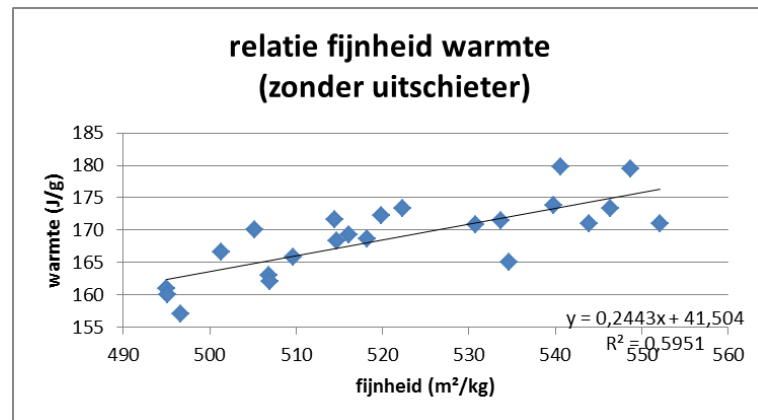


Figuur 47: Grafiek isotherm correlatie tussen hydratatiwarmte en sterkte.



Figuur 48: Grafiek isotherm correlatie tussen hydratatiwarmte en sterkte zonder uitschieters.

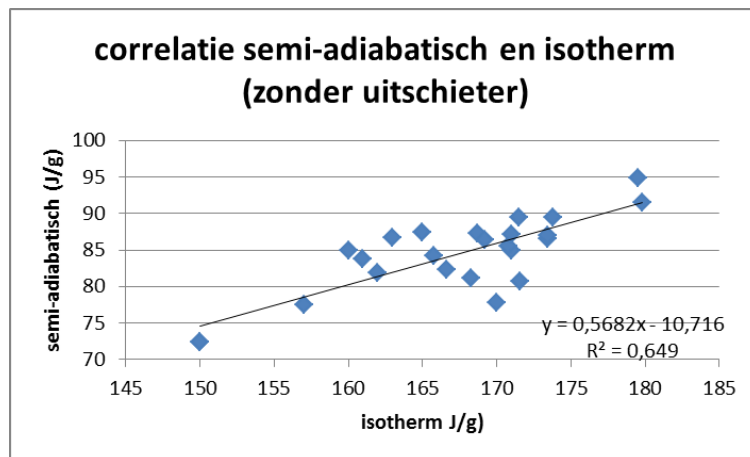
Ook voor deze meetmethode is de relatie tussen de warmte en de fijnheid uitgezet. Deze geeft de volgende grafiek. De correlatie tussen de fijnheid en de warmte is duidelijk sterker dan die tussen de warmte en de sterkte.



Figuur 49: Grafiek isotherm correlatie tussen fijnheid en hydratatiwarmte zonder uitschieters.

4.2.3. Vergelijken isotherme en semi-adiabatische methode

Voor het onderzoek zijn de twee meetmethodes met elkaar vergeleken. Als er weer rekening gehouden wordt met de uitschieters krijgt men de onderstaande grafiek. Deze R^2 -waarde geeft weer dat de twee meetmethodes vergelijkbaar zijn, maar dat de nauwkeurigheid van beide testen belangrijk is om een beter verband te vinden. Door een goede werkwijze aan te leggen kan men met de semi-adiabatische methode betrouwbaar nauwkeurige resultaten bekomen. Het bedrijf hoeft dus geen dure isotherme calorimeter aan te kopen als er alsnog een verband wordt gevonden. Een goede werkwijze zou rekening houden met de omgevingstemperatuur vochtigheid en de warmte-eigenschappen van het isolerend vat.



Figuur 50: Grafiek relatie tussen isotherme en semi-adiabatische methode.

5. Besluit

5.1. Antwoord op onderzoeksvraag

Het doel van het onderzoek was om te zoeken naar een verband tussen de vrijgekomen warmte en de sterkte. Als dit verband er was moest er ook gezocht worden naar een manier om het praktisch in het bedrijf toe te passen.

De verschillende meetmethodes die zijn onderzocht tonen aan dat de oplosmethode niet aangewezen is in een bedrijfsomgeving. De semi-adiabatische methode is de goedkoopste en de gemakkelijkste. Maar men ziet dat deze toch een slechtere correlatie vindt dan de isotherme methode. De nauwkeurigheid van de semi-adiabatische methode kan verhoogt worden door een goede procedure op te stellen. Om cementen onderling met elkaar te vergelijken lijkt dit de meest aangewezen methode om toe te passen in een bedrijf. De meest nauwkeurige resultaten komen uit de isotherme calorimeter.

Dit onderzoek vindt geen sterk verband tussen de hydratatiwarmte en de druksterkte. Uit de literatuur werd er aan de andere kant wel een correlatie verwacht. De literatuur die bestudeerd werd gaf aan dat de hydratatiwarmte de hydratatiegraad van het cement weergeeft. De hydratatiegraad geeft weer hoever de sterkteontwikkeling van het cement is gevorderd. De hydratatiwarmte leek een goede indicator voor een voorspelling van de sterkte. Er zijn echter verschillende factoren die het resultaat van dit onderzoek kunnen verklaren.

5.2. Vervolgonderzoek

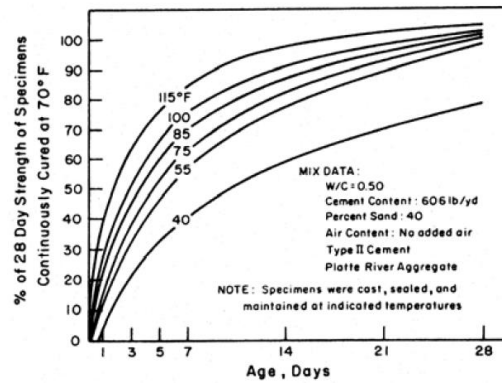
Voor toekomstig onderzoek zijn de volgende factoren belangrijk om rekening mee te houden.

Er is maar één cementsoort onderzocht. Dit geeft dat de hydratatiwarmtes kort bij elkaar liggen en dat er in een zeer nauw bereik wordt gezocht naar een verband. Alle literatuur onderzocht cementen met verschillende composities. Deze verschillen zorgen voor grotere variaties in sterktes en in hydratatiwarmtes. Hierdoor kan er makkelijker naar een relatie gezocht worden. Door een versneller toe te voegen aan het cement was het in dit onderzoek mogelijk meer variatie in deze warmtes en sterktes te verkrijgen. Een versneller zou invloed hebben op de eindsterkte van het beton, maar aangezien we de zevendagse sterkte onderzoeken is dit miniem. Voor dit onderzoek zou de verhoogde hydratatiesnelheid goed van pas zijn gekomen.

De cementstalen zijn over een maand in de winter verzameld. In de wintermaanden wordt er minder gebouwd en is er ook minder cementproductie. Opeenvolgende cementstalen in dit onderzoek kunnen gelijktijdig gemaakt zijn uit dezelfde cementklinker en enkel op een andere dag geleverd. Door stalen te verzamelen gedurende verschillende seizoenen kan er ook weer een grotere variatie bekomen worden.

De nauwkeurigheid van de proeven is ook van belang. De test op de nauwkeurigheid van de drukpers gaf aan dat spreiding van de resultaten groot was. De herhaalbaarheidstest met één cement toonde dezelfde spreiding als metingen van de 24 cementen. Deze natuurlijke spreiding van de kubussen maakt het moeilijk om een correlatie te vinden.

Het feit dat de druksterkte op zeven dagen onderzocht werd en niet op 28 dagen heeft ook een invloed op de correlatie. In Figuur 51 ziet men dat de sterkte op zeven dagen sterk kan variëren terwijl dat de sterkte op 28 dagen dezelfde is. Deze variatie toont aan dat een cement een lage zevendaagse sterkte kan hebben, maar toch aan de 28-daagse sterkte-eisen zal voldoen. In een vervolgonderzoek is hier moeilijk rekening mee te houden.



Figuur 51: Variatie sterkte op zeven dagen. [9]

Referentielijst

- [1] S. Geun Kim, *effect of heat generation from cement hydration on mass concrete pavement*, Iowa State University, 2010
- [2] Dr. Jeff Thomas, Dr. Hamlin Jennings, *the science of concrete*, <http://iti.northwestern.edu/cement/index.html>, bezocht op 10 november 2013
- [3] William Lerch, *The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes*, Research laboratory of the Portland cement association, 1946
- [4] Committee E-701 Materials for concrete construction, *cementitious materials for concrete*, ACI education bulletin E3-01
- [5] Vahid. K. Alilou en Mohammad Teshnehlab, *Prediction of 28-day compressive strength of concrete on the third day using artificial neural networks*, international journal of engineering volume (3): issue (6)
- [6] H.J.H. Brouwers, *chemical reactions in hydrated ordinary Portland cement based on the work by Powers and Brownnyard*, University of Twente
- [7] *Guide for curing of Portland cement concrete pavements, volume 1*, US. Department of transportation federal highway administration, January 2005
- [8] *Curing concrete*, TK Products, TKProduct.com
- [9] *Strength of Concrete*, CM 425 concrete technology, University of Washington.
- [10] EN 196-8:2003 Methods of testing cement- Part 8: heat of hydration: solution Method
- [11] *Hydratatiewarmte van cement*, Betoniek Mei 1983
- [13] Thermometric instruction manual, 3115/3238 TAM Air Isothermal Calorimeter
- [14] D.P. Bentz, T. Barret, I.De la Varga, W.J.Weiss, *Relating compressive strength to heat release in mortars*, Purdue University
- [15] M. Loan, L. Radu, C. Mandoiu, *Software-enhanced method for rapid determination of the early heat of hydration of cement to predict the 28-day compressive strength*, International proficiency testing conference
- [16] C. Camp, *properties of concrete*, university of Memphis, Department of civil engineering. http://www.ce.memphis.edu/1101/notes/concrete/section_3_properties.html. Bezocht op 13 mei 2014.
- [17] Bureau voor Normalisatie, *NBN EN 197-1*, 2011
- [18] Cement, Concrete and Agregates Australia, *Compaction of concrete*, June 2006
- [19]TA instruments, *TAM Air Operators manual*, Revision G, September 2011

[20] G.De Schutter, L. Taerwe, *Degree of hydration-based description of mechanical properties of early age concrete*, Materials and structures Vol.29 July 1996.

[21] Sympatec, *Laser diffraction*,
<https://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>, bezocht 13 mei 2014.

Bijlage:

Grubb's test for outliers:

$$G = \frac{\max_{i=1,\dots,N} |Y_i - \bar{Y}|}{s}$$

		druktsterkte (N/mm²)	G waarde	max temp (°C)	G waarde	Joule/gram adiabatisch	G waarde	fijnheid (m²/kg)	G waarde	max I/g isotherm	G waarde
1	A	43,85	0,26	39,75	2,177033097	83,7574	0,2985	494,97	1,44	161,00	1,04
2	B	42,77	0,56	41,87	1,264540767	84,8692	0,1368	495,11	1,43	160,00	1,19
3	C	42,43	0,81	44,34	0,201401118	87,4105	0,2326	534,67	0,77	165,00	0,46
4	D	43,93	0,32	44,2	0,261660045	84,9222	0,1291	543,87	1,28	171,00	0,42
5	E	42,00	1,13	43,24	0,674864119	86,6164	0,1172	506,91	0,78	163,00	0,75
6	F	41,47	1,54	42,1	1,165543957	81,9044	0,5679	506,94	0,77	162,00	0,89
7	G	44,21	0,54	45,46	0,280670302	72,3215	1,9611	508,40	0,69	150,00	2,65
8	H	42,93	0,43	46,37	0,672353331	77,5100	1,2068	496,64	1,35	157,00	1,63
9	I	43,39	0,08	50,28	2,35529909	108,9588	3,3655	519,90	0,05	172,30	0,61
10	J	43,76	0,19	44,48	0,14114219	86,5105	0,1018	546,29	1,41	173,40	0,77
11	K	44,52	0,76	41,68	1,34632074	89,5283	0,5405	539,73	1,05	173,80	0,83
12	L	46,70	2,41	46,89	0,896172204	77,7218	1,1760	505,26	0,87	170,00	0,28
13	M	43,06	0,33	44,65	0,067970635	87,2517	0,2095	518,19	0,15	168,70	0,09
14	N	44,88	1,04	47,2	1,029602686	80,6867	0,7449	514,48	0,36	171,60	0,51
15	O	43,89	0,29	44,2	0,261660045	85,4516	0,0522	530,80	0,55	170,80	0,39
16	P	43,23	0,21	45,94	0,487272339	82,3279	0,5063	501,34	1,09	166,60	0,22
17	Q	44,30	0,60	44,69	0,050753799	89,4224	0,5251	533,70	0,71	171,50	0,50
18	R	44,24	0,56	47,27	1,05973215	87,0929	0,1865	552,11	1,73	171,00	0,42
19	S	44,10	0,45	46,33	0,655136494	91,5402	0,8330	540,65	1,10	179,80	1,71
20	T	44,61	0,83	43,75	0,455349455	94,9286	1,3257	548,65	1,54	179,50	1,67
21	U	41,28	1,68	42,43	1,023505057	86,4046	0,0864	516,08	0,27	169,20	0,16
22	V	40,85	2,00	46,99	0,939214295	86,9870	0,1711	522,30	0,08	173,40	0,77
23	W	45,00	1,13	44,26	0,235834791	84,1632	0,2395	509,64	0,62	165,80	0,34
24	X	42,68	0,62	47,02	0,952126922	81,1632	0,6757	514,69	0,34	168,30	0,03

Auteursrechtelijke overeenkomst

Ik/wij verlenen het wereldwijde auteursrecht voor de ingediende eindverhandeling:

Voorspellen van de vroege sterkte van beton aan de hand van de hydratatiewarmte van het cement

Richting: **master in de industriële wetenschappen: bouwkunde**

Jaar: **2014**

in alle mogelijke mediaformaten, - bestaande en in de toekomst te ontwikkelen - , aan de Universiteit Hasselt.

Niet tegenstaand deze toekenning van het auteursrecht aan de Universiteit Hasselt behoud ik als auteur het recht om de eindverhandeling, - in zijn geheel of gedeeltelijk -, vrij te reproduceren, (her)publiceren of distribueren zonder de toelating te moeten verkrijgen van de Universiteit Hasselt.

Ik bevestig dat de eindverhandeling mijn origineel werk is, en dat ik het recht heb om de rechten te verlenen die in deze overeenkomst worden beschreven. Ik verklaar tevens dat de eindverhandeling, naar mijn weten, het auteursrecht van anderen niet overtreedt.

Ik verklaar tevens dat ik voor het materiaal in de eindverhandeling dat beschermd wordt door het auteursrecht, de nodige toelatingen heb verkregen zodat ik deze ook aan de Universiteit Hasselt kan overdragen en dat dit duidelijk in de tekst en inhoud van de eindverhandeling werd genotificeerd.

Universiteit Hasselt zal mij als auteur(s) van de eindverhandeling identificeren en zal geen wijzigingen aanbrengen aan de eindverhandeling, uitgezonderd deze toegelaten door deze overeenkomst.

Voor akkoord,

Steensels, Raf

Datum: **6/06/2014**