

Interpretacja wyników pomiarów zawartości lodu w zamrażanych zaprawach przy użyciu metody DSC

Piotr Stępień¹, Zbigniew Rusin², Przemysław Świercz³

Katedra Budownictwa Ogólnego, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Świętokrzyska,
e-mail: e-mail: ¹zbigniew.rusin@tu.kielce.pl, ²pswiercz@tu.kielce.pl, ³p.stepien@tu.kielce.pl

Streszczenie: Przedstawiono wyniki badań strumieni ciepła rejestrowane w niskotemperaturowym skaningowym kalorymetrze różnicowym (DSC) podczas zamrażania nasączonych wodą zapraw cementowych. Analizie poddano sposoby wydzielania części efektów cieplnych powiązanych wyłącznie z przemianą fazową wody, a następnie metody obliczania masy krystalizującej wody i odniesienia tego procesu do konkretnej temperatury w której zjawisko zachodzi. Stwierdzono, że opisywane w literaturze technicznej założenia obliczeniowe, a także ograniczenia techniczne kalorymetru mogą prowadzić do istotnie odmiennych wyników określania masy powstającego lodu.

Słowa kluczowe: przemiana fazowa wody, zawartość lodu, DSC, zaprawy.

1. Wprowadzenie.

Określenie ilości lodu powstającego w porach betonu (zaprawy) podczas zamrażania otwiera możliwość głębszej analizy charakterystyki porów i jej powiązania z mrozoodpornością. Ogólnie rozpowszechnione skaningowe kalorymetry różnicowe (DSC) pracujące w niskich temperaturach umożliwiają wykonywanie badań zaczynów cementowych na relatywnie małych próbkach (o masie kilkuset miligramów). Przydatność tych kalorymetrów do analizy przemiany fazowej wody w lód w kontekście badań mrozoodporności betonów lub zapraw jest z tego względu ograniczona. Zaprawa a w szczególności beton są materiałami makroskopowo niejednorodnymi i nie jest możliwe przygotowanie tak małych próbek. Porowatość i jej cechy szczególne (rozmiary porów i ich ułożenie w przestrzeni) są odmienne w betonie czy zaprawie od czystego zaczynu cementowego. Stąd możliwość wykonania badań na próbkach o zdecydowanie większych wymiarach pozwala na obserwowanie zjawisk, których charakter jest bliższy rzeczywistym warunkom jakie panują w konstrukcjach betonowych.

W badaniach wykorzystano kalorymetr niskotemperaturowy umożliwiający badanie próbek o objętości 12ml (odwiercane walce o wymiarach: $\phi=13,5\text{mm}$, $h=70\text{mm}$).



Rys. 1. Porównanie naczyń pomiarowych stosowanych do badań kalorymetrycznych a) naczynie dla próbek o wadze kilkuset miligramów b) naczynie zastosowane w badaniach

Określenie rzeczywistej zawartości lodu umożliwia weryfikację wyników badań cech geometrycznych porów oraz zachowania materiału podczas zamrażania (np. jego odkształceń liniowych lub objętościowych).

W prezentowanym referacie autorzy przedstawiają metodykę badań i ich interpretację w zakresie przemiany fazowej wody w lód w porach zapraw cementowych wykonanych z cementu CEMI ($w/c=0,37; 0,45$ oraz $0,53$).

Istotną częścią opracowania jest próba przedstawienia komplikacji związanych z jednoznacznością interpretacją rejestrowanych w urządzeniu strumieni ciepła w kategoriach powstającego w porach lodu. Zwrócono uwagę na dwa problemy:

- oddzielenie efektów cieplnych, które są powiązane wyłącznie z przemianą fazową wody, od sumarycznych efektów cieplnych;
- obliczenie rzeczywistej masy krystalizującej wody i odniesienie tego procesu do konkretnej temperatury w której zjawisko zachodzi.

2. Przygotowanie elementów próbnych i realizacja pomiaru.

Badania wykonano na próbkach zapraw wykonanych z cementu CEMI 32,5 o w/c równym $0,37; 0,45$ oraz $0,53$. Świeże mieszanki zapraw poddano odpowietrzeniu. Formowano kostki o wymiarach $150 \times 150 \times 150$ mm, które po rozformowaniu przechowywano przez 7 dni w wodzie, a następnie przez 80 dni w warunkach powietrzno-suchych (temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilg. względna powietrza $50 \pm 5\%$). Następnie odwiercono próbki do badań kalorymetrycznych ($\varnothing 13,5 \times 70$ mm). Próbki przed badaniami wysuszono w temperaturze 105°C i nasączono metodą próżniową, stosując odgazowaną wodę destylowaną. Oznaczono również podstawowe cechy fizyczne: nasiąkliwość objętościową metodą próżniową, porowatość, gęstość, gęstość objętościową. W tabeli 1 zestawiono wybrane dane.

Tabela 1. Wybrane właściwości zapraw

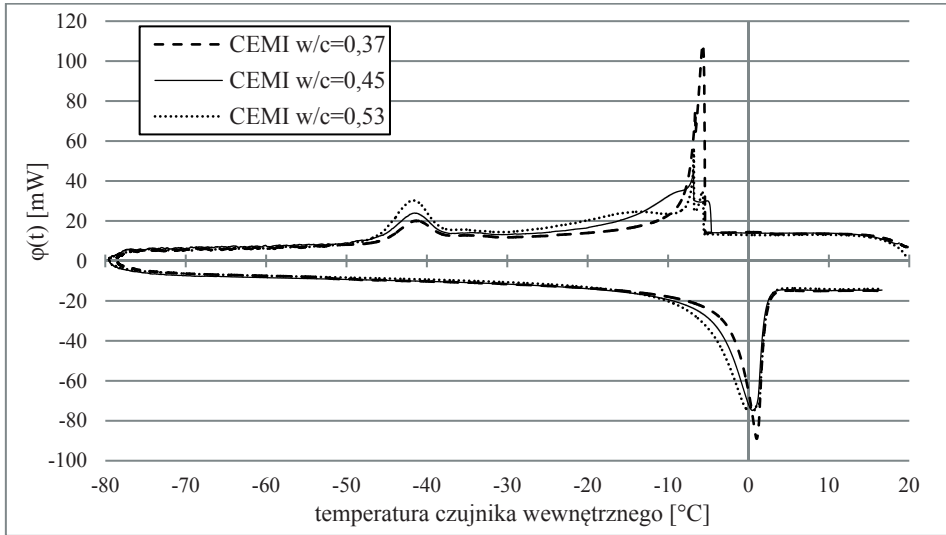
Właściwość	$w/c=0,37$	$w/c=0,45$	$w/c=0,53$
porowatość [%]	21,2	23,9	25,1
gęstość objętościowa [g/cm^3]	2,14	2,07	2,04
nasiąkliwość objętościowa (próżnia) [%]	17,2	18,0	19,2
stopień wypełnienia porów wodą [%]	81	75	77

Pomiaru dokonano przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego BT2.15CS (SETARAM). Program skanowania obejmował schłodzenie próbki od temperatury $+20^\circ\text{C}$ do -80°C , następnie po półgodzinnej stabilizacji w temp. -80°C próbkę ponownie ogrzano do temperatury $+20^\circ\text{C}$. Blok kalorymetryczny schładzany był za pomocą ciekłego azotu. Tempo schładzania i ogrzewania wynosiło $0,09^\circ\text{C}/\text{min}$ ($5,4^\circ\text{C}/\text{h}$). Próbki przed włożeniem do komory kalorymetru zostały zważone oraz owinięte folią teflonową w celu uniknięcia odparowywania wody. Po wykonaniu badania próbki ponownie ważono. Ubytek masy wody po badaniu wyniósł odpowiednio $2,8\%; 2,7\%$ oraz $2,6\%$ przy $w/c=0,37; 0,45$ i $0,53$.

3. Analiza wyników i obliczenie masy powstającego lodu.

3.1. Obliczenie energii przemiany fazowej

W wyniku pomiarów zarejestrowano różnicę wartości strumienia ciepła $\varphi(t)$ przechodzącego przez ścianki pojemnika zawierającego próbkę nasączoną wodą, oraz pojemnika z suchą próbką wzorcową (rys. 2). W celu określenia ilości energii związanej z przejściem fazowym wody w lód odjęto od $\varphi(t)$ część strumienia ciepła zależną od ciepła właściwego wody i lodu. Wykorzystano do tego celu dwie różne procedury opisane w pracach [1, 2, 3].

Rys. 2. Wyniki pomiaru strumienia ciepła $\varphi(t)$

Pierwszym krokiem w obydwóch metodach było przekształcenie funkcji $\varphi(t)$ zależnej od czasu, w funkcję zależną od temperatury $\varphi(T)$ (rys.3). W tym celu skorzystano z równania (1) [1,4]:

$$\varphi(T) = \frac{\varphi(t)}{V_t(t) \cdot m_s} \quad (1)$$

Gdzie: $\varphi(t)$ – wartość różnicy strumienia ciepła dla danego czasu t [mW]

$V_t(t)$ – prędkość zmiany temperatury czujnika wewnętrznego [°C/s]

m_s – masa suchej próbki [g]

W celu określenia ilości energii, związanej z przejściem fazowym wody w lód, skonstruowano odpowiednią krzywą odniesienia $\varphi_1(T)$. Krzywa ta umożliwia obliczenie części wartości strumienia ciepła przypadającego na przemianę fazową wody (po odjęciu od wartości całkowitej strumienia ciepła, jego części odpowiadającej ciepłu właściwemu wody i lodu).

W pierwszej z metod krzywą odniesienia konstruowano na podstawie przekształconej funkcji strumienia ciepła rejestrowanego podczas ochładzania próbki (rys.3) [1]. Początkowo połączono linią prostą wartości $\varphi(T)$ dla punktu początku zamarzania T_{sn} i dla temperatury -55°C otrzymując odcinek $\varphi_0(T)$. Kolejnym etapem było obliczenie ilości energii $E_0(-55)$ przypadającej na pole znajdujące się między prostą odniesienia $\varphi_0(T)$ oraz $\varphi(T)$.

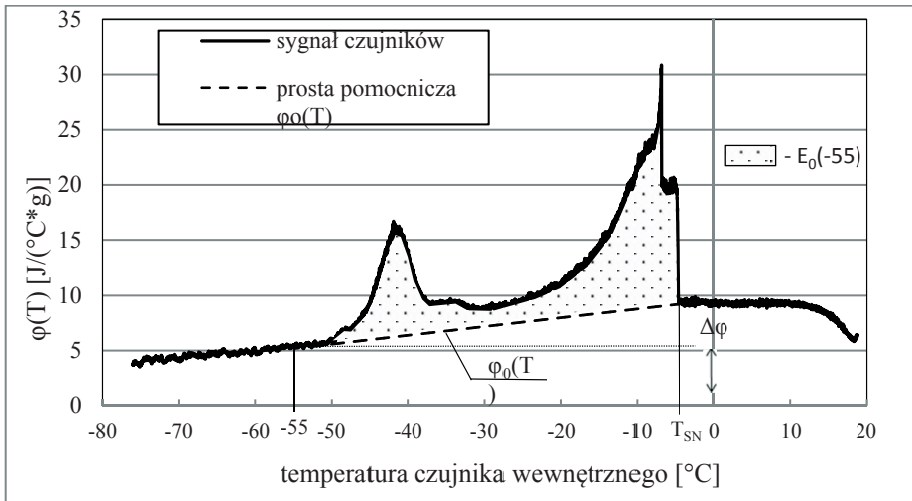
$$E_0(-55) = m_s \cdot \int_{T_{sn}}^{-55} (\varphi(T) - \varphi_0(T)) dT \quad (2)$$

Pomiędzy wartościami zarejestrowanej funkcji $\varphi(T)$ dla punktu T_{sn} oraz -55°C jest różnica wynosząca $\Delta\varphi$ (rys.3). Założono, że zmiana wartości funkcji odniesienia $\varphi_1(T)$, odpowiadać będzie części $\Delta\varphi$ określonej za pomocą iloczynu ilości energii nad prostą $\varphi_0(T)$ dla danej temperatury do $E_0(-55)$ zgodnie z [2].

$$\varphi_1(T) = \varphi(T_{sn}) - \Delta\varphi * \frac{m_s \int_{T_{sn}}^T (\varphi(T) - \varphi_0(T)) dT}{E_0(-55)} \quad (3)$$

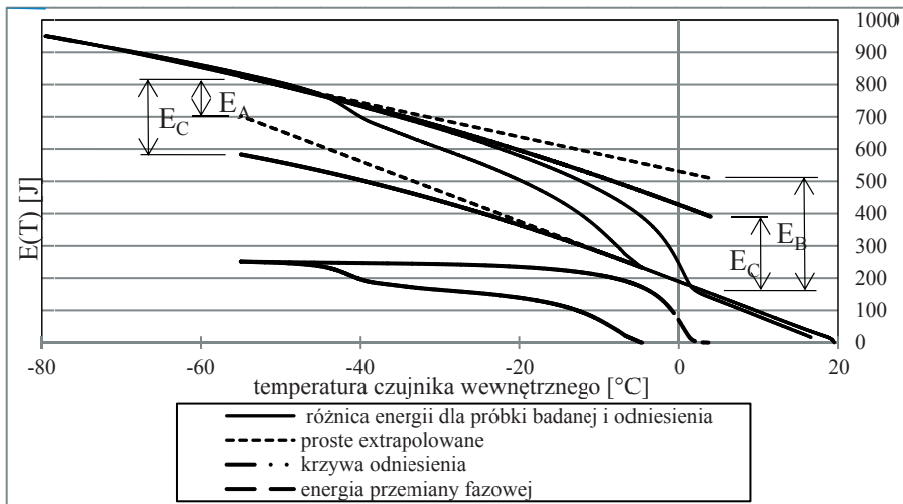
Krzywa odniesienia $\varphi_1(T)$ posłużyła do określenia rzeczywistej ilości energii przemiany fazowej $E_p(T)$ w danych temperaturach.

$$E_p(T) = m_s \cdot \int_{T_{sn}}^T (\varphi(T) - \varphi_1(T)) dT \quad (4)$$

Rys. 3. Wartości funkcji $\varphi(T)$ dla CEMI $w/c=0,45$

Nieco odmienny sposób wyznaczenia krzywej odniesienia zaproponował Johannesson [3]. W metodzie tej wykorzystuje się odcinek wykresu $E(T)$ zarówno dla ochładzania, jak i ogrzewania próbki.

$$E(T) = m_s \cdot \int_{T_{SN}}^T \varphi(T) dT \quad (5)$$

Rys. 4. Różnica odebranej/dostarczonej energii cieplnej między próbką badaną a próbką odniesienia dla CEMI $w/c=0,45$ (na podstawie [3])

Punktem wyjściowym jest określenie ilości energii przypadającej na przemianę fazową wody w lód. Wyznacza się ją poprzez ekstrapolację liniowego odcinka $E(T)$ występującego od temperatur dodatnich do momentu początku nukleacji, na obszar od początku nukleacji do temperatury -55°C . Następnym etapem jest wyliczenie różnicy energii dla punktu znajdującego się na końcu odcinka ekstrapolowanego a wartością energii odnotowanej dla próbki. Analogicznie konstruuje się drugą prostą przy ogrzewaniu. Prostoliniowy odcinek określony dla zakresu temperatur od -80°C do -55°C , przeciąga się od temperatury -55°C do temperatury końca przemiany fazowej wody i wyznacza się różnicę wartości energii między końcem odcinka ekstrapolowanego a zmierzoną wartością dla próbki (rys.4).

Jak widać wartości energii określone przy ogrzewaniu E_A oraz ochładzaniu E_B próbek są różne, dlatego uśrednia się je $E_C = (E_A + E_B)/2$. Wartość uśrednioną nanosi się jak na rys.4. Następnie prowadzi się krzywe odniesienia. Dopiero różnica między krzywymi odniesienia a wartościami zarejestrowanymi w kalorymetrze pozwala wyliczyć energię przemiany fazowej.

3.2. Określenie ilości lodu.

Dla tak obliczonych krzywych energii przemiany fazowej obliczono masę lodu m_l oraz proporcję masy lodu do początkowej masy wody zawartej w porach próbek (m_l/m_w).

$$m_l(T) = \int_{T_z}^{-55} \frac{E_p(T)}{L(T)} dT \quad [g] \quad (6)$$

Trudność w dokładnym określeniu ilości lodu polega na właściwym dobraniu ciepła przemiany fazowej odpowiednio do temperatury w której przemiana następuje. Jak wskazuje Efimov [5] ciepło przemiany fazowej wody $L(T)$ w ośrodkach porowatych maleje wraz ze spadkiem temperatury. Wykorzystano dwie formuły obliczeniowe:

$$\text{wg [1, 4]} \rightarrow L(T) = 333,6 + 2,22T \quad [J/g] \quad (7)$$

$$\text{wg [6]} \rightarrow L(T) = 0,0556T^2 + 7,42T + 332 \quad [J/g] \quad (8)$$

Jak widać w zależności od przyjętej funkcji energii przemiany fazowej wody oraz formuły wyliczania masy lodu końcowe wartości (tab. 2) mogą się znacznie różnić.

Tabela 2. Ilość lodu w stosunku do początkowej zawartości wody w zależności od wykorzystanej formuły obliczeniowej

Próbka	Ilość lodu m_l/m_w			
	$L(T)=333,6T+2,22T$		$L(T)=0,0556T^2+7,42T+332$	
	-25°C	-55°C	-25°C	-55°C
	Metoda graficzna			
w/c=0,37	0,286	0,468	0,366	0,698
w/c=0,45	0,271	0,489	0,333	0,759
w/c=0,53	0,257	0,572	0,328	0,944
	Metoda analityczna			
w/c=0,37	0,342	0,534	0,409	0,780
w/c=0,45	0,293	0,496	0,361	0,755
w/c=0,53	0,259	0,543	0,331	0,881

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 2 przy każdej wartości w/c i każdej temperatury otrzymujemy po 4 różne wyniki m_l/m_w . Różnice między nimi są znaczne. Wynika stąd wniosek, że założenia obliczeniowe mają istotny wpływ na końcowy rezultat.

Większość autorów różnych publikacji jest zgodna co do faktu, że ciepło przemiany fazowej woda-lód, maleje wraz z temperaturą, by w okolicach -45°C osiągnąć wartości bliskie 0. Brakuje zgodności co do uznania wartości ciepła przemiany w poszczególnych temperaturach. We wcześniejszych publikacjach wykorzystywano formułę liniową (7). Wprowadzenie formuł nieliniowych umożliwiło uwzględnienie sugestii co do możliwości większego spadku ciepła przemiany fazowej a niżeli wynikało by to z obliczeń według formuły (7).

Należy podkreślić, iż sam pomiar DSC utrudnia precyzyjne określenie ilości lodu w porach materiału. Termopary nie rejestrowały temperatury wewnątrz próbki, lecz temperaturę pomiędzy naczyniami pomiarowymi. Nie uwzględniono również różnicy wpływu egzotermicznego charakteru przemiany fazowej na sygnał $\varphi(t)$, który rejestrowany był z pewnym, nieokreślonym bliżej opóźnieniem w czasie.

4. Podsumowanie

Interpretacja rejestrowanych strumieni ciepła w kryteriach rzeczywistego procesu przemiany fazowej wody w lód w badanych zaprawach, jest zadaniem trudnym ze względu na brak jednoznacznych informacji o wartości ciepła właściwego wody oraz parametrów opisujących ciepło przemiany fazowej w temperaturach ujemnych.

Największy wpływ na wartość wskaźnika m_l/m_w miało przyjęcie funkcji określającej ciepło przemiany fazowej wody. Jednocześnie można stwierdzić, że zaprezentowane metody obliczeniowe energii przemiany fazowej wody w lód $E_p(T)$ dają relatywnie zbliżone rezultaty.

W wielu publikacjach przyjmuje się, że poniżej -55°C nie następuje dalsze zkrępnienie wody bądź też przemianie fazowej ulega nieznaczna ilość bezefektów egzotermicznych [8, 9]. Jak zostało pokazane w [6, 7] odnotowywany pik egzotermiczny poniżej -40°C związany jest z przemianą fazową wody silnie adsorbowanej w najmniejszych porach.

Literatura

- 1 Jacobsen S., Sellevold E. J., Matala S. Frost Durability of High Strength Concrete: Effect of Internal Cracking on Ice Formation. *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 919-931.
- 2 Kozłowski T. Low temperature exothermic effects on cooling of homoionic clays. *Cold Regions Science and Technology* 68 (2011) 139-149.
- 3 Johannesson B. Dimensional and ice content changes of hardened concrete at different freezing and thawing temperatures. *Cement & Concrete Composites* 32 (2010) 73-83.
- 4 Le Sade de Fontenay C., Sellevold E. J., Ice Formation in Hardened Cement Paste-I. Mature Water-Saturated Pastes, *Durability of Building Materials and Components, ASTM STP 691* (1980) 425-428.
- 5 Efimov S. S. Temperature dependence of heat of crystallization of water. *Journal of Engineering Physics* 49 (1985) 1229-1233.
- 6 Preece D. M., Zahir B. A study of the porosity of water-plasticised polyacrylonitrile films by thermal analysis and microscopy. *Thermochimica Acta* 249 (1995) 351-366.
- 7 Snyder K.A., Bentz D.P. Suspended hydration and loss of freezable water in cement pastes exposed to 90% relative humidity. *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 2045-2056.
- 8 Bager D. H., Hansen T. B., Influence of water-binding on the ice formation and freeze/thaw damage in cement paste and concrete. *Nordic Concrete Federation* (1999). 155-168.
- 9 Jacobsen S., Sellevold E. J., Matala S. Frost Durability of High Strength Concrete: Effect of Internal Cracking on Ice Formation. *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 919-931.

Interpretation of measurements results of ice content in freezing mortars using DSC method.

Piotr Stępień¹, Zbigniew Rusin², Przemysław Świercz³

Department of Building Engineering, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Kielce University of Technology, e-mail: ¹zbigniew.rusin@tu.kielce.pl, ²pswiercz@tu.kielce.pl, ³p.stepien@tu.kielce.pl

Abstract:

The results of investigations of heat flows recorded at the low temperature differential scanning calorimeter (DSC) in the freezing cement mortars soaked with water are presented. Methods for extracting the thermal effects associated with the phase change of water as well as the methods for calculating the weight of ice with reference to the specific process temperature at which the phenomenon occurs are analyzed. It is found that computation assumptions and technical limitations of the calorimeter described in the technical literature can lead to significantly different results of determining the mass of formed ice.

Keywords: phase transition of water, ice content, DSC, mortars.