

Nýsköpunarmiðstöð Íslands  
NMI 14-08

# Mæliaðferð til að greina magn kísilryks í sementi

Dr. Kristján Friðrik Alexandersson

Október 2014



Nýsköpunarmiðstöð  
Íslands

**Nýsköpunarmiðstöð Íslands**

**ICI Rheocenter**

**Steinsteypa - Efnisfræði**

**Október 2014**

Dr. Kristján Friðrik Alexandersson

Verkefnið var styrkt af Rannsóknasjóði Vegagerðarinnar, ICI Rheocenter og Nýsköpunarmiðstöð Íslands



## Efnisyfirlit

1	Inngangur .....	3
2	Undirbúningur á staðalblöndum .....	4
3	Kornastærðargreining .....	5
3.1	Aðferðafræði .....	5
3.2	Niðurstöður .....	7
4	Eðlisþyngdarmælingar .....	9
4.1	Aðferðafræði .....	9
4.2	Niðurstöður .....	9
5	Mæling á yfirborðsflatarmáli .....	11
5.1	Aðferðafræði .....	11
5.2	Niðurstöður .....	11
6	Greining með rafeindasmásjá .....	12
6.1	Aðferðafræði .....	12
6.2	Niðurstöður .....	13
7	Innrauð litrófsgreining .....	15
7.1	Aðferðafræði .....	15
7.2	Niðurstöður .....	16
8	Aðrar aðferðir .....	19
8.1	Varmamælingar .....	19
8.2	Sementsefnagreining .....	19
8.3	XRD kristalgreining .....	19
9	Val á mæliaðferð og framkvæmdalýsing .....	20
9.1	Samantekt á mæliaðferðum .....	20
9.2	Notkun á eðlisþyngdarmælingum til greiningar á kísilyksinnihaldi .....	21
9.3	Verklýsing .....	22
10	Mælingar á sýnum úr íslenskum byggingarframkvæmdum .....	23
11	Samantekt .....	24
12	Heimildir .....	25



# 1 Inngangur

Frá því á áttunda áratugnum hefur kísilryki verið blandað saman við íslenskt sement til að koma í veg fyrir alkalískemmdir hérlandis. Kísilryk er einn mesti gæðaauki sem hægt er að bæta út í steinsteypu en rykið eykur þéttleika, styrk og endingu steypunnar.

Eftir að Sementsverksmiðjan hf. hætti framleiðslu á íslensku sementi og í byrjun árs 2012 hóf innflutning á norsku sementi, er ekki lengur til kísilryksblandað sement á Íslandi frá framleiðanda. Báðir söluaðilar sements á Íslandi geta hinsvegar boðið uppá blöndun á kísilryki í sementstankbíl. Oft eru gerðar kröfur um ákveðið magn af kísilryki í steypublöndur fyrir mannvirkjagerð á Íslandi og því er þörf á mæliaðferð til að staðfesta það magn af kísilryki sem blandað hefur verið út í sementið. Sem dæmi má nefna að Vegagerðin gerir kröfu um kísilryksblandað sement í sínum mannvirkjum skv. staðlinum Alverk 95.

Ekki hefur enn verið sýnt fram á hversu nákvæm blöndun í sementstankbíl er og því er nauðsynlegt að geta sent sýni af sementi í prófun til að skera úr um nákvæmt magn kísilryks sýnisins eftir blöndun. Verkefni þetta var sett í gang til að koma af stað þróun á mæliaðferð sem getur sagt til um og staðfest hversu mikið magn af kísilryki er þeirri sementsblöndu sem afgreidd er.

Til þess að skoða þá möguleika sem eru í boði voru nokkrar mæliaðferðir teknar til athugunar. Í byrjun verkefnisins voru staðalblöndur tilbúnar og þær blöndur notaðar til þess að meta mæliaðferðirnar. Síðan var aðferð valin til þess að mæla sýni sem safnað hefur verið á síðasta ári frá framkvæmdum Vegagerðarinnar.



## 2 Undirbúningur á staðalblöndum

Blandaðar voru sex staðalblöndur til að nota við kvörðun á þeim mæliaðferðunum sem athugaðar voru í verkefninu. Blöndurnar má sjá í töflu 1.

**Tafla 1: Uppskriftir á staðalblöndum**

Sement [g]	Kísilryk [g]	Heild [g]	$C_{SF/Cem}$	$C_{SF/Tot}$	Nafn
9000	0	9000	0%	0,00%	0% SF
9000	180	9180	2%	1,96%	2% SF
9000	360	9360	4%	3,85%	4% SF
9000	540	9540	6%	5,66%	6% SF
9000	720	9720	8%	7,41%	8% SF
9000	900	9900	10%	9,09%	10% SF

Notað var Aalborg Portland Rapid sement. Sementið er flokkað sem CEM I, sem þýðir að það inniheldur aðeins sementsgjall fyrir utan 5% gips (e. gypsum). Sementið hefur styrkleikaflokkinn 52,5N. Kísilrykið kemur frá Elkem á Grundartanga og er nær eingöngu samansett úr myndlausu  $SiO_2$ .

Sement og kísilryk voru vigtuð að næsta 0,1 g og síðan voru efnin kominn fyrir í 20 l tunnu með innbyggðum hrærispaða. Tunnunni var komið fyrir á rúlluborði og efnunum blandað í 2 klukkustundir.

Í töflu 1 sést útreiknað kísilrykshlutfall í blöndunum.  $C_{SF/Cem}$  er hlutfall kísilryks af sementsmagni og  $C_{SF/Tot}$  er hlutfall kísilryks af heildarbindiefni (sement og kísilryk samanlagt). Til samanburðar má geta að íslenskt Portland sement hafði  $C_{SF/Tot} = 6\%$  eftir 2003 og íslenskt Kraftsment hafði  $C_{SF/Tot} = 4\%$ .

Staðalblöndur voru síðan mældar með mismunandi aðferðum og mæliniðurstöður sem fall af  $C_{SF/Cem}$  voru greindar.



### 3 Kornastærðargreining

#### 3.1 Aðferðafræði

Kornastærðargreining er víða notuð í byggingariðnaðinum því að það er æskilegt að vita stærðardreifingu á efnum, hvort sem að þau eru fín (t.d. sement) eða gróf (t.d. grjót í steinsteypu og malbiki). Stærðargreiningin fer fram með mismunandi aðferðum eftir því hvaða stærðargráðu er verið að vinna á. Í þessu verkefni var kornastærðardreifing mæld í Sympatec Helos laser diffractometer mælitæki sem byggir á bylgjubogun lasergeisla (e. laser diffraction). Slík tæki eru einmitt notuð til að greina kornastærðardreifingu fínefna. Mælisvið lasermælitækisins er 0,5-350  $\mu\text{m}$ . Tækið má sjá á Mynd 1.



Mynd 1: Sympatec Helos kornastærðardreifingarmælitæki.

Mynd 2 sýnir svo staðlað niðurstöðublað frá svona mælingu. Þar má sjá mynd með tveim ferlum. Blái ferillinn sýnir samtals magn af sýni fyrir neðan ákveðina stærð ( $Q_3$ ). Rauði ferillinn sýnir hversu mikið af sýninu má finna við ákveðinna stærð ( $q_{3lg}$ ). Þar má einnig sjá stærðir á borð við  $x_{10}$ , sem segir til um hvaða stærð má miða við þegar finna á 10% af efninu.



**Innovation Center  
Iceland**

Keldnaholt, IS-112 Reykjavik, Iceland

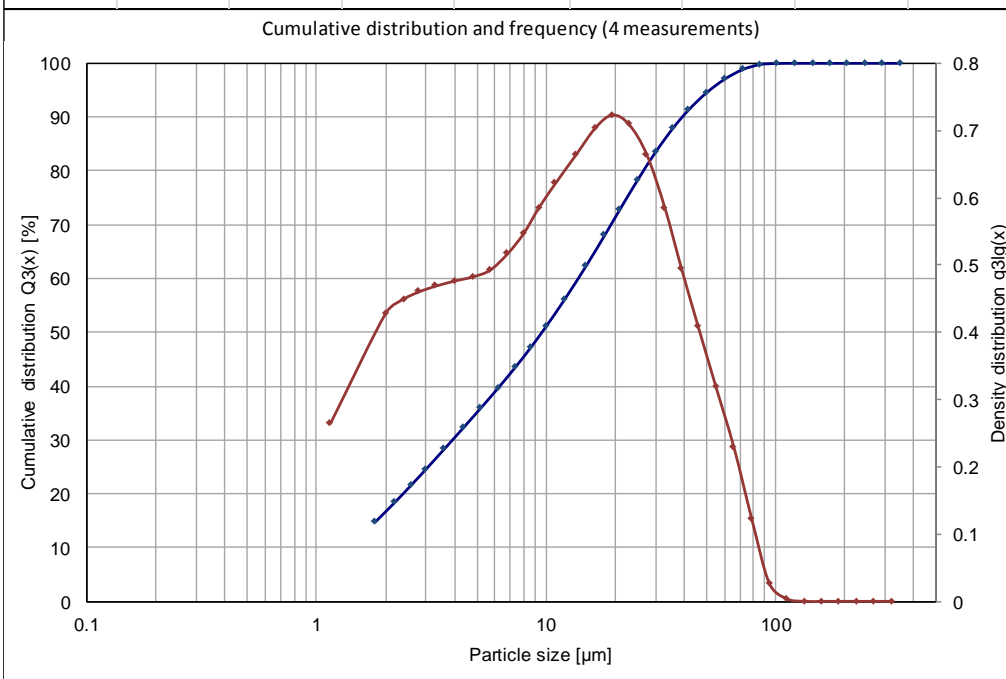
**Fylgiblað 2: Particle size distribution and specific surface measurement**

Doser:	VIBRI	Date/time:	4.8.2014	Sample:	SF 0%
Cascade:	4 mm	Measuring range:	R4: 0,5/1,8...350µm	Type:	
Pressure:	3,00 bar	Measuring time:	10,00 sek	Origin:	
Vacuum:	10,00 mbar	Cycle time:	1000 ms	Density:	3.06 g/cm3
Feed rate:	90%	Start / stop at:	2,00% at C.opt	Shape fac.:	1.00
Revolution: 0,00%		Operator:	EMH	Evaluation:	HRLD (V 3.4 Rel.1)

Volume size distribution:

x0/µm	Q3/%	x0/µm	Q3/%	x0/µm	Q3/%
1.80	14.71	12.00	55.97	86.00	99.77
2.20	18.44	15.00	62.40	102.00	99.97
2.60	21.70	18.00	67.98	122.00	100.00
3.00	24.56	21.00	72.82	146.00	100.00
3.60	28.27	25.00	78.19	174.00	100.00
4.40	32.42	30.00	83.45	206.00	100.00
5.20	35.92	36.00	88.08	246.00	100.00
6.20	39.68	42.00	91.39	294.00	100.00
7.40	43.65	50.00	94.49	350.00	100.00
8.60	47.22	60.00	97.02		
10.00	51.05	72.00	98.83		

x10= 1.38 µm	x50= 9.62 µm	x90= 39.51 µm
x16= 1.94 µm	x84= 30.79 µm	x99= 74.53 µm
Specific surface (mean of 4): 4771 cm2/g (Laser diffraction)		

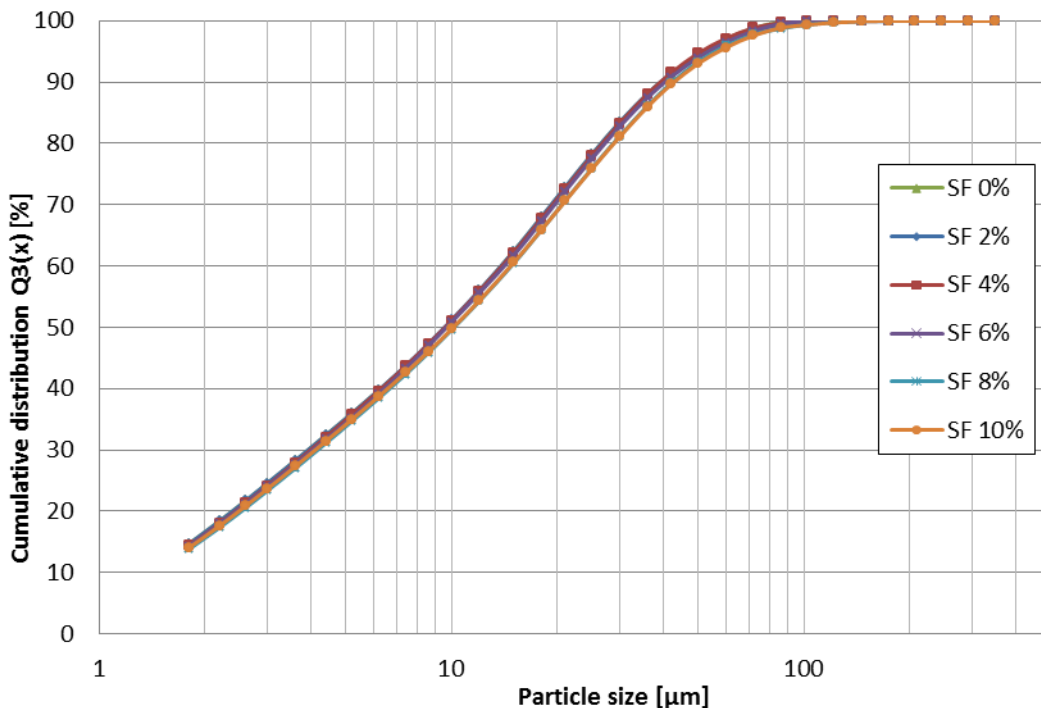


**Mynd 2: Staðlað niðurstöðublað fyrir kornastærðargreiningu á fínefnum.**

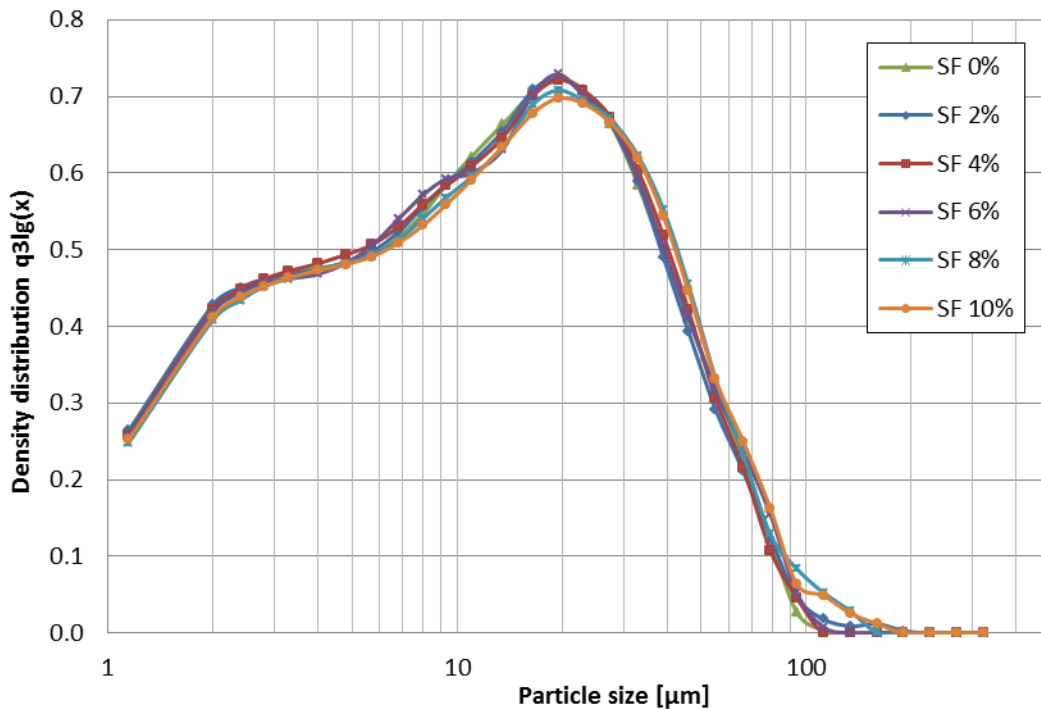


### 3.2 Niðurstöður

Kornastærðarmælingar voru framkvæmdar á staðablöndunum. Samantekt af niðurstöðunum fyrir Q3 og q3lg má sjá á myndum 3 og 4.



Mynd 3: Samantekt á niðurstöðum fyrir kornastærðargreiningu á staðablöndum (Q3).

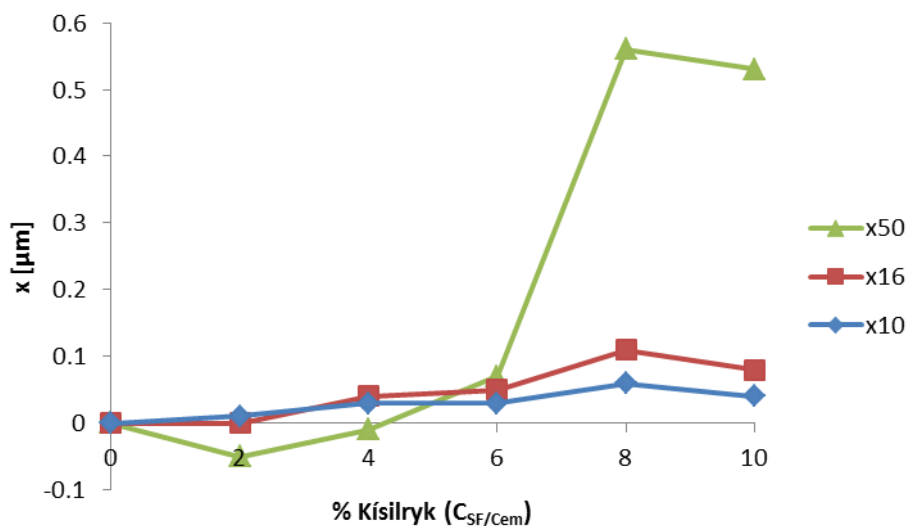


Mynd 4: Samantekt á niðurstöðum fyrir kornastærðargreiningu á staðablöndum (q3lg).

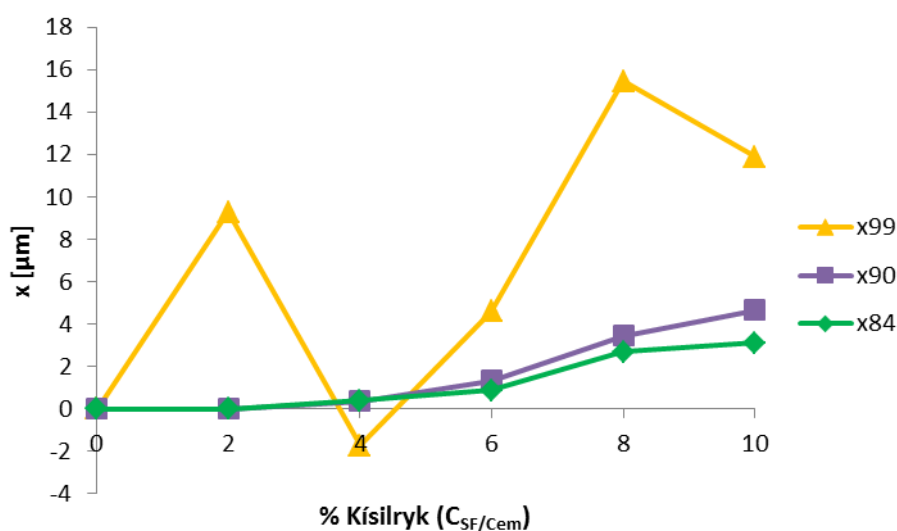




Þeir ferlar sem má finna á myndum 3 og 4 eru mjög svipaðir og ekki er augljós leið til þess að meta kísilryksmagn út frá þeim. Hugsanlegt er hinsvegar að nota stærðirnar x10, x16, x50, x84, x90 og x99 (sjá mynd 2) til þess að betur aðgreina staðalblöndurnar. Niðurstöður fyrir slíka greiningu má sjá á myndum 5 og 6



Mynd 5: x10, x16 og x50 sem fall af kísilryksmagni.



Mynd 6: x84, x90 og x99 sem fall af kísilryksmagni.

Af þessum myndum að dæma er ljóst að aðeins x84 og x90 ferlarnir koma til greina ef að meta á magn kísilryks í óþekktu sýni. Þeir ferlar falla þó ekki vel að línulegu módeli, sem er það módel sem ætti að falla hvað best að þessum gögnum.



## 4 Eðlisþyngdarmælingar

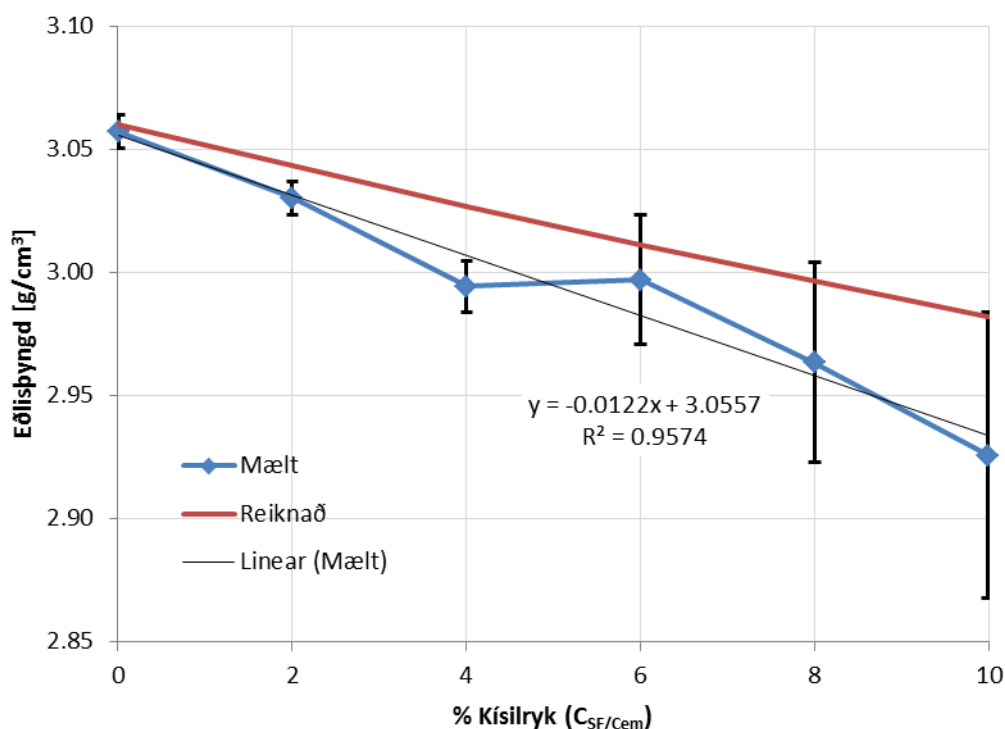
### 4.1 Aðferðafræði

Eðlisþyngdarmælingar voru framkvæmdar samkvæmt staðlinum EN 196-6. Mælingin fer þannig fram að vigtuð er sér til gerð flaska full af steinolú (500 ml) og síðan eru 100 g af efni bætt út í flöskuna (sem ryður frá steinolú) og flaskan vigtuð aftur. Hver mæling tekur um það bil 10 mínútur en ráðlagt er að endurtaka mælinguna tvisvar til þess að fá marktækari niðurstöðu.

Þar sem sement og kísilryk hafa ekki sömu eðlisþyngd muna mismunandi samsetningar af þessum efnum hafa mismunandi heildareðlisþyngd. Eðlisþyngdir staðalblandanna voru mældar til þess að skoða áhrif kísilryksviðbótar á eðlisþyngd.

### 4.2 Niðurstöður

Mynd 7 sýnir mæliniðurstöður úr eðlisþyngdarmælingunum. Framkvæmdar voru þrjár til fimm mælingar á hverju sýni og sýnir myndin meðaltalið úr þeim mælingum. Óvissumörkin sem sjást á myndinni eru staðalfrávik sem reiknast út frá mælingunum.



Mynd 7: Mældar eðlisþyngdir sem fall af kísilryksinnihaldi, ásamt reiknaðri eðlisþyngdar líkani og línulegu líkani mátað að mældu gögnum. Óvissumörk á mældu gildunum eru eitt staðalfrávik reiknað út frá mæligögnum.



Það sést á mynd 7 að óvissan á eðlisþyngdinni eykst með auknu kísilyksinnihaldi. Þetta gefur til kynna að ekki hafi tekist að búa til einsleitar staðalblöndur þannig að hver 100 g skammtur sem notaður er í eðlisþyngdarmælingu hafi kísilyksinnihald sem er hærri eða lægri en innihald heildarblöndunar.

Mynd 7 sýnir einnig útreiknuð eðlisþyngdargildi miðuð við þær forsendur að kísilykið hafi eðlisþyngdina  $\rho_{SF} = 2.20 \text{ g/cm}^3$  og að sementið hafi eðlisþyngdina  $\rho_{CEM} = 3.06 \text{ g/cm}^3$ . Líkanið er byggt á vigtaðri samlagningu eðlisþyngda og reiknast samkvæmt

$$\rho_H = \frac{\rho_{CEM} + \rho_{SF} C_{SF/Cem}}{1 + C_{SF/Cem}}, \quad (1)$$

þar sem  $\rho_H$  er heildareðlisþyngd blöndunar. Þetta líkan er allt að því línulegt á þessu bili þar sem  $C_{SF/Cem} \ll 1$ . Það að reiknuðu gildin séu almennt hærri en mældu gildin bendir til þess að annaðhvort eru forsendurnar vitlausar, eða að steinolían er ekki að ná að almennilega umlykja öll kornin. Ef að steinolían nær ekki almennilega að umlykja sements- og kísilyksagnirnar, mun loft að einhverju leiti vera partur af mælingunni.

Á mynd 7 má einnig sjá það línulega líkan sem fellur best að mældu gildunum. Ef að nota ætti þetta líkan til að reikna kísilyksinnihald óþekktrar blöndu þyrfti helst að hafa með í reikningnum óvissuþátt sem endurspeglar óvissuna í mælingunum á sýnum með herra kísilyksmagni.



## 5 Mæling á yfirborðsflatarmáli

### 5.1 Aðferðafræði

Í dag á Nýsköpunarmiðstöð Íslands er notast við Blaine mælingar skv. staðlinum EN 196-6 til þess að meta yfirborðsflatarmál á fínefnum. Að mati höfundar býður sú mæliaðferð ekki upp á nægilega upplausn í mæliniðurstöðum til þess að hægt sé að nota hana í þeim tilgangi að meta mun á staðalblöndum í þessu verkefni. Einnig er hún mjög næm fyrir breytileika í framkvæmd og þar af leiðandi framkvæmdaraðila. Því var ákveðið að meta yfirborðsflatarmál út frá kornastærðargreiningu. Notast var við niðurstöður úr eðlisþyngdarmælingum. Sjá má á mynd 2 að þessi útreiknaða stærð má finna á staðlaða niðurstöðublaðinu úr kornastærðargreiningunni.

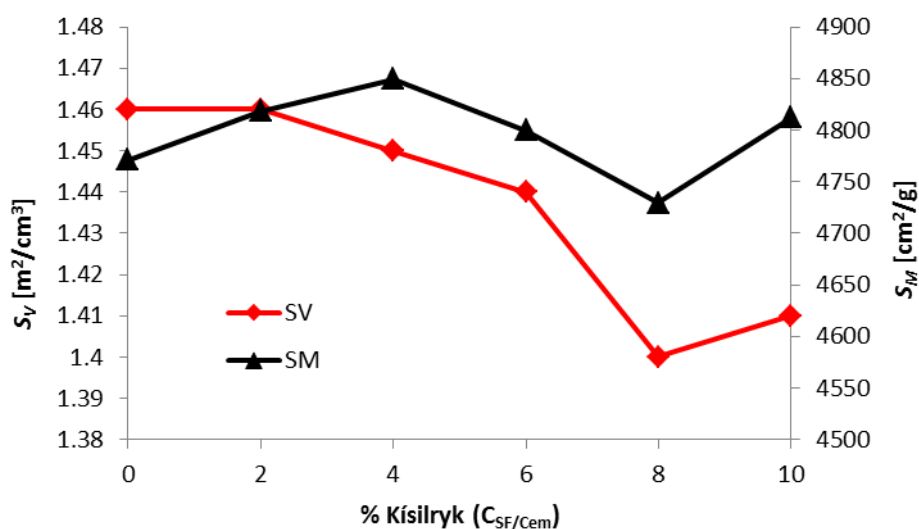
Reikna má yfirborðsflatarmál á massaeyningu út frá

$$S_M = S_V / \rho,$$

þar sem  $S_V$  er flatarmál á rúmmálseiningu sem er stærð sem fengin er í kornastærðargreiningunni og  $\rho$  er eðlisþyngd efnisins (sjá kafla 4).

### 5.2 Niðurstöður

$S_V$  gildi voru fengin fyrir staðalblöndurnar út frá kornastærðarmælingunum.  $S_M$  gildi voru reiknuð út frá eðlisþyngdarniðurstöðum. Samantekt á þessum niðurstöðunum má sjá á mynd 8. Sjá má að  $S_V$  má hugsanlega nota til að meta kísilyksinnihald á meðan  $S_M$  ferillinn býður alls ekki upp á slíka reikninga.



Mynd 8: Yfirborðsflatarmál á rúmmálseiningu og massaeyningu sem fall af kísilyksinnihaldi í staðalblöndum.

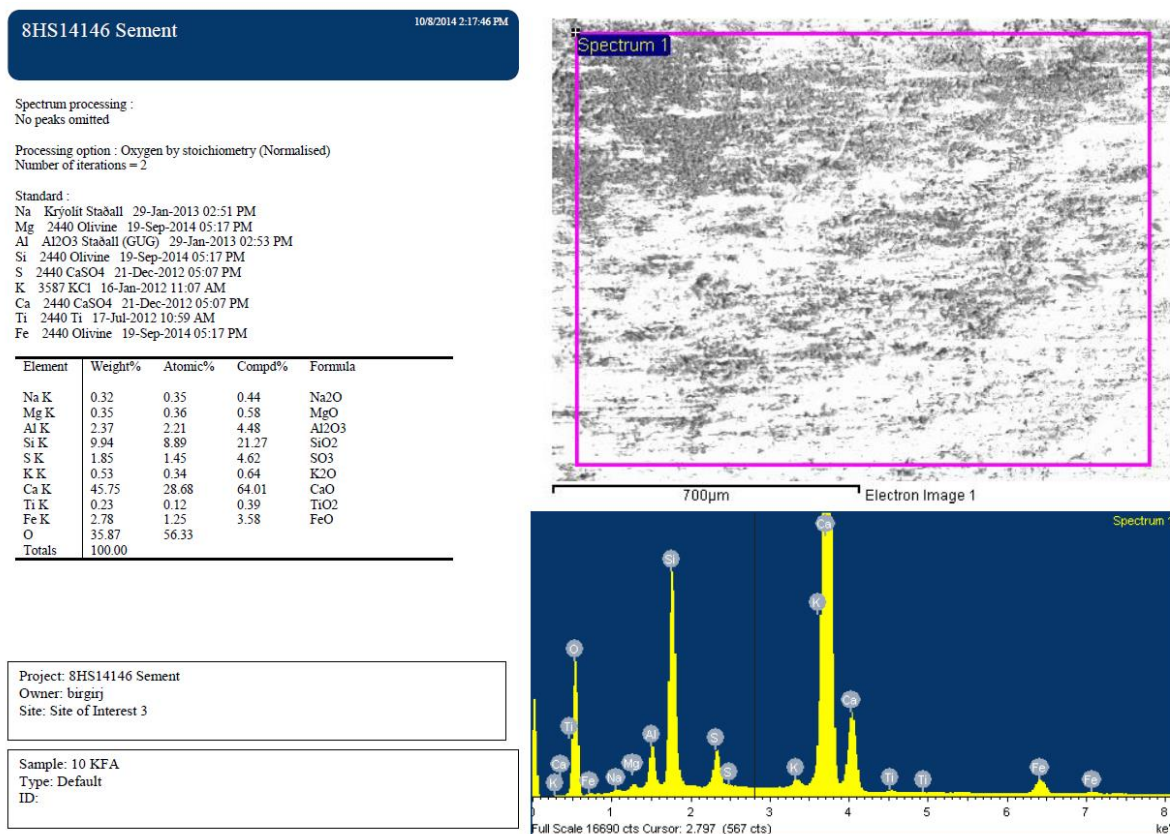


## 6 Greining með rafeindasmásjá

### 6.1 Aðferðafræði

Notkun á rafeindasmásjá (e. scannig electron microscope) til þess að greina kísilyksmagn í sementi var rannsökuð í verkefninu. Tækið er í eigu Nýsköpunarmiðstöð Íslands. Hægt er að framkvæma magnbundina frumefnagreiningu með tækinu. Mælingin fer fram á mjög afmörkuðu svæði sýnisins.

Rafeindasmásjagreining hefur verið mikið notuð í rannsóknum á sementsbundinum efnum en þó oftast í þeim tilgangi að greina örsmæðaruppbyggingu sementsfasa og fasaskilin milli sementsefju og fylliefna, oft sem fall af tíma [1, 8]. Hinsvegar var einungis stuðst við frumefnagreiningu í þessu verkefni og þá sérstaklega greiningu með tilliti til oxíð innihalds. Mynd 9 sýnir niðurstöður fyrir 10% SF kísilyksblönduna sem dæmi.

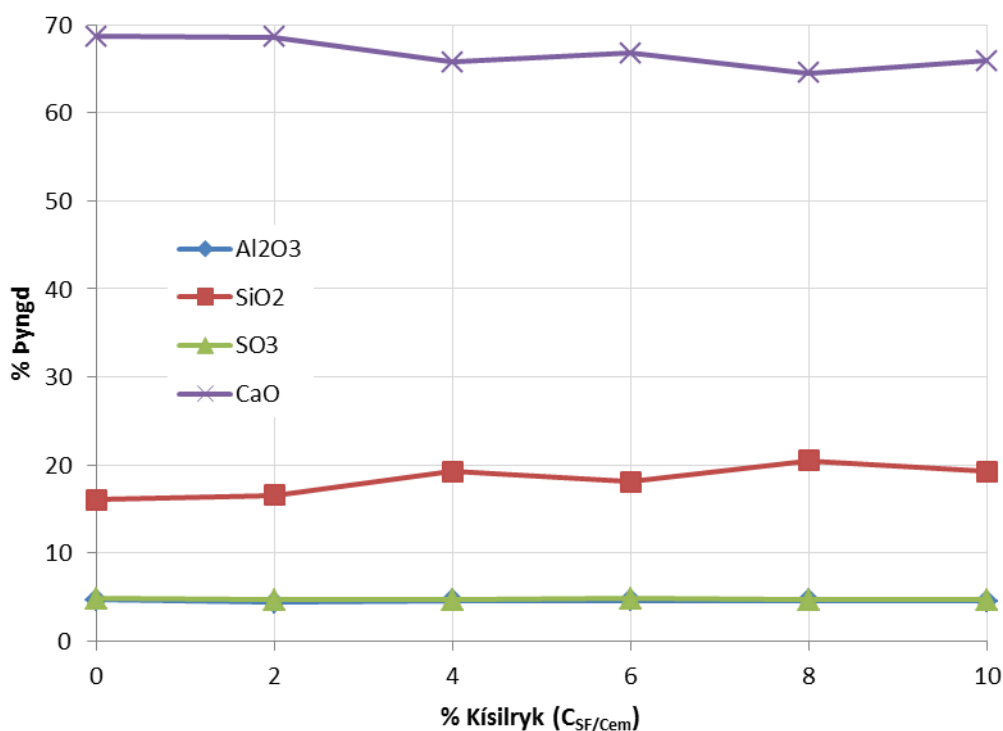


**Mynd 9: Dæmi um niðurstöður úr frumefnagreiningu með rafeindasmásjá.**



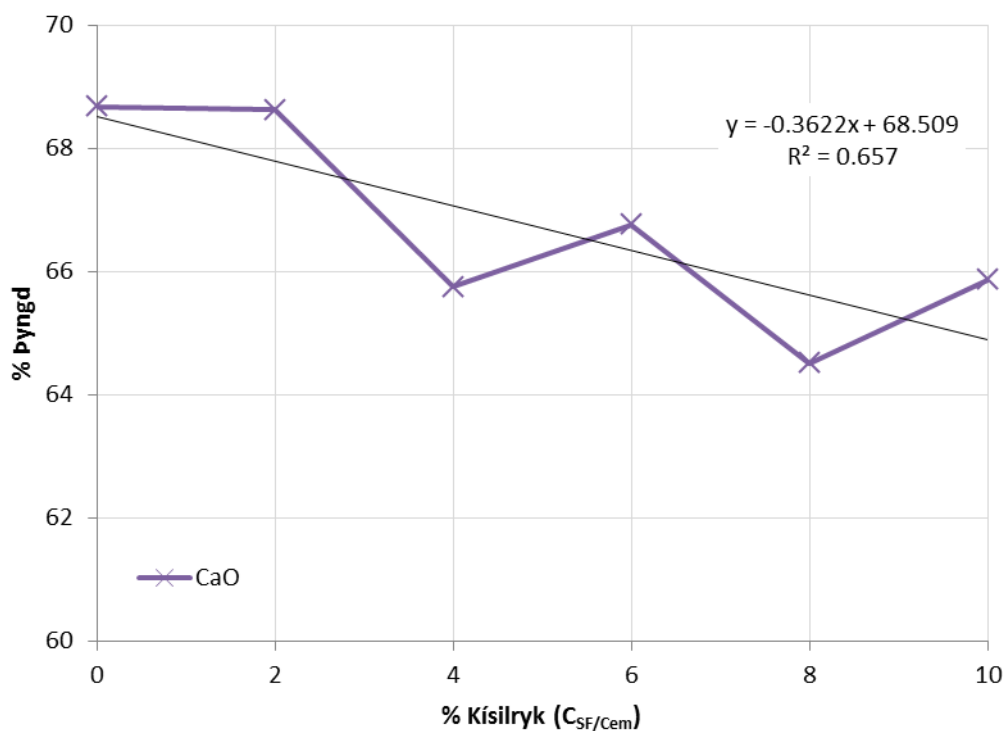
## 6.2 Niðurstöður

Til þess að meta magn kísilryks í staðalblöndunum er eðlilegast að greina magn  $\text{SiO}_2$  og bera saman innbirgðs. Einnig er áhugavert að skoða að auki ál-, brennisteins- og kalsíumoxíð innihald. Þessi fjögur efni eru þau efni sem mest er af í sýnunum. Brennisteinsoxíðin koma til vegna þess að gips er sett út í venjulegt Portland sement. Niðurstöður fyrir þessi fjögur efni má sjá á mynd 10. Það er vert að taka fram að í þessari oxíð greiningu er notast við niðurstöður úr frumefnagreiningu og reiknað út frá algengustu samsetningu oxíð sambandanna.

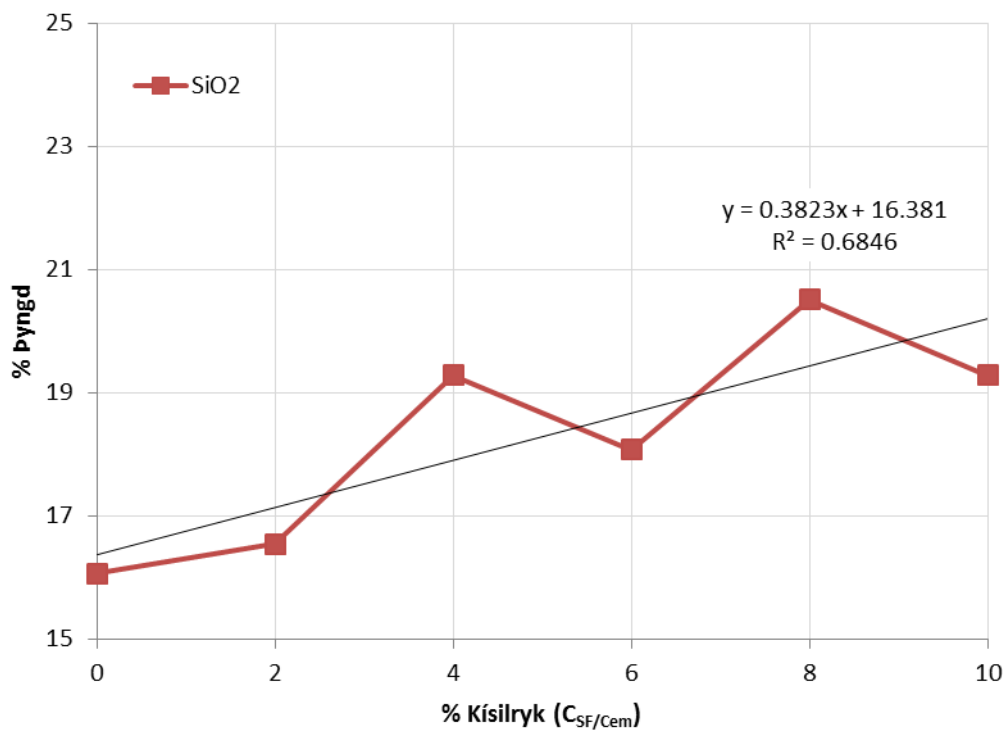


Mynd 10: Oxíða innihald staðalblandnanna skv. SEM frumefnagreiningu.

Myndir 11 og 12 sýna betur niðurstöðurnar fyrir kalsíumoxíð og kísildíoxíð. Kalsíumoxíð innihald minnkar með auknu kísilryksinnihaldi sem orsakast af minnkandi hluta sementsgjalls í sýnunum. Kísildíoxíðs innihald eykst með aukni kísilryksinnihaldi, eins og búist var við. Aukningin er þó minni en búist var við, þar sem kísilryk er nær hreint kísildíoxíð og 10% SF blandan inniheldur 9,1% kísilryk á meðan 0% SF blandan inniheldur ekki neitt kísilryk og því hefði maður búist við því að innihald 10% SF blöndurnar hefði verið nær því að vera 24%  $\text{SiO}_2$ . Myndirnar sýna hvernig línuleg líkön falla að gögnunum. Þar kemur í ljós að gögnin falla ekki nægjanlega vel að þessum línulegu nálgunum og fyrir bæði efnin er  $R^2$  undir 0,7. Hægt væri að nota þessi línulegu gögn til að meta kísilryksmagn í óþekktu sýni en óvissan myndi vera töluverð.



Mynd 11: Greining á kalsíum oxíðs innihaldi staðblandnanna með SEM.



Mynd 12: Greining á kísildíoxíðs innihaldi staðblandnanna með SEM.

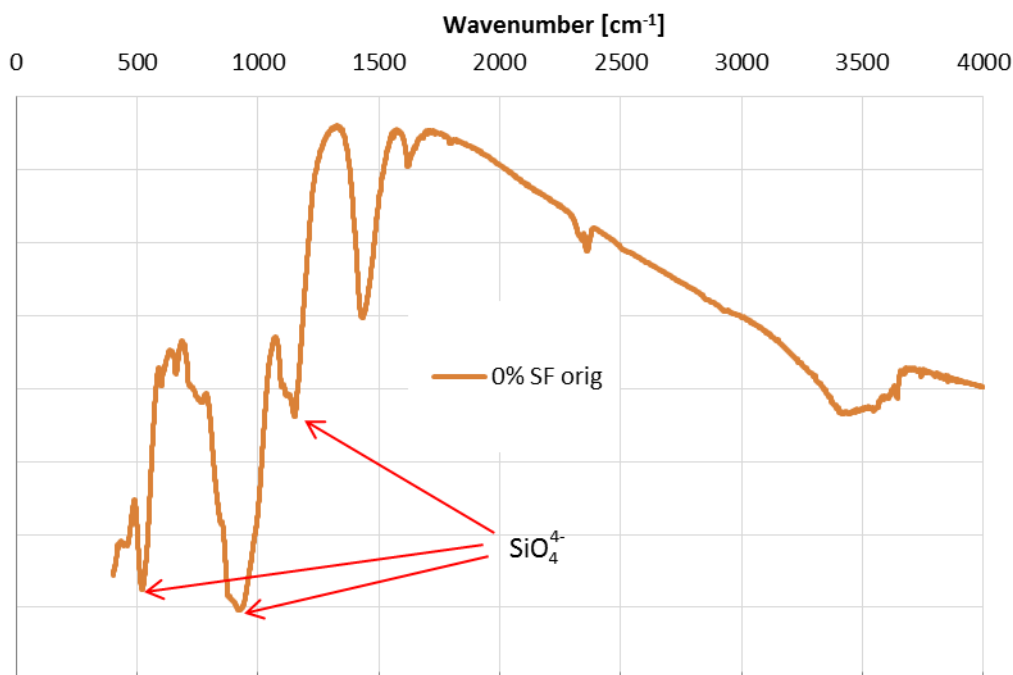


## 7 Innrauð litrófsgreining

### 7.1 Aðferðafræði

Fourier Transform Infrared (FT-IR) litrófsgreining er víða notuð í greiningum á IR virkum efnum, bæði til magngreininga og annarskonar greininga, til dæmis greiningu á óþekktum sýnum. Innrauðu ljósu er skotið á sýnið og mismunandi titringstegundir í efninu gleypa í sig ljós sem hefur sömu orku og orkubilið á milli grunntitringsástands og fyrsta örvaða ástands. Því er oft um að ræða gleypniróf þegar talað er um IR greiningu [4, 5, 3, 8].

Á mynd 13 má sjá gleypniróf fyrir hreint sement. Merkt inn á rófið eru einkennandi „toppar“ fyrir  $\text{SiO}_2$ , samkvæmt heimildum. Markmið með því að IR greina staðalblöndurnar er að sjá mismunandi stóra  $\text{SiO}_2$  toppa í sýnunum og þær upplýsingar mætti svo nota til að kvarða mælingu á  $\text{SiO}_2$  í óþekktu sýni.



Mynd 13: Gleypniróf á hreinu sementi

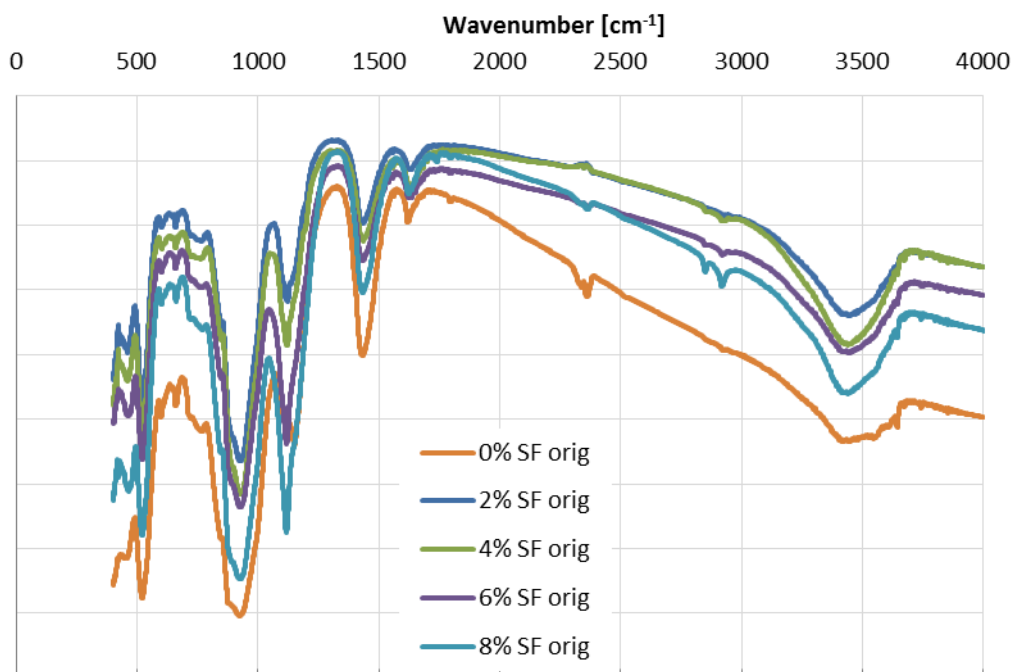
IR mælingar fóru fram hjá Efnagreiningarsetri Háskóla Íslands og voru þær framkvæmdar af Dr. Sigríði Jónsdóttur. Staðalsýnin voru blönduð í KBr salt í hlutfallinu 1:50 (sýni:salt) og voru róf mæld milli 4000  $\text{cm}^{-1}$  og 400  $\text{cm}^{-1}$  með 2  $\text{cm}^{-1}$  upplausn. Bakgrunnsróf voru mæld og dregin frá mælingum á sýnum.



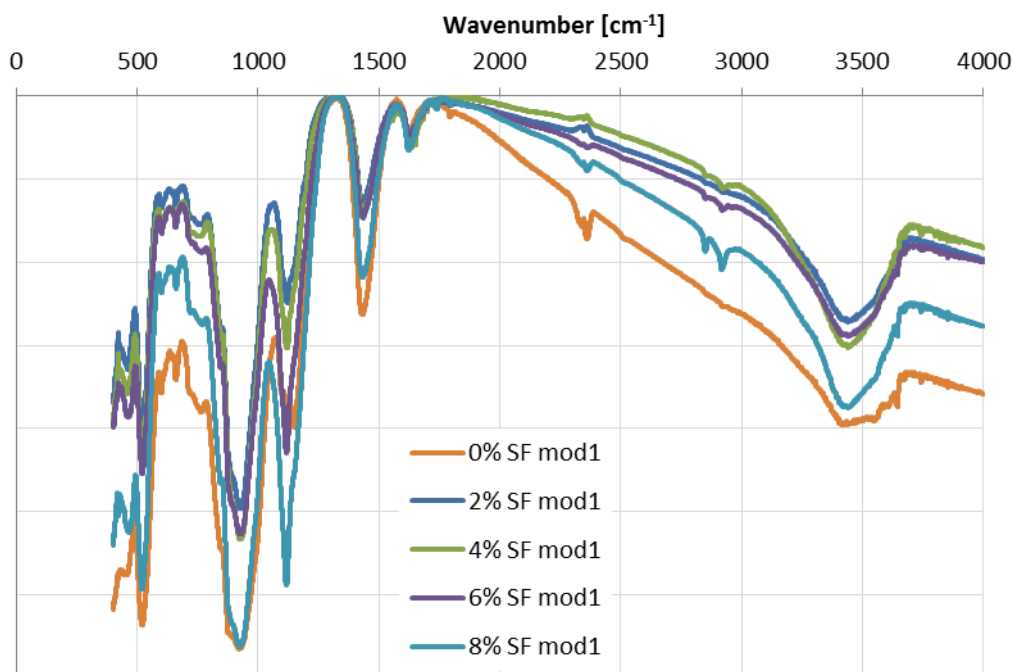


## 7.2 Niðurstöður

Mynd 14 sýnir IR róf fyrir staðalblöndurnar. Því miður fengust ekki gögn fyrir 10% kísilyksblönduna. Hér sést að nauðsynlegt er að leiðrétta núllpunktinn í rófunum. Þetta er gert með því stilla gleypni við  $1300\text{ cm}^{-1}$  í 0. Þetta má sjá á mynd 15.



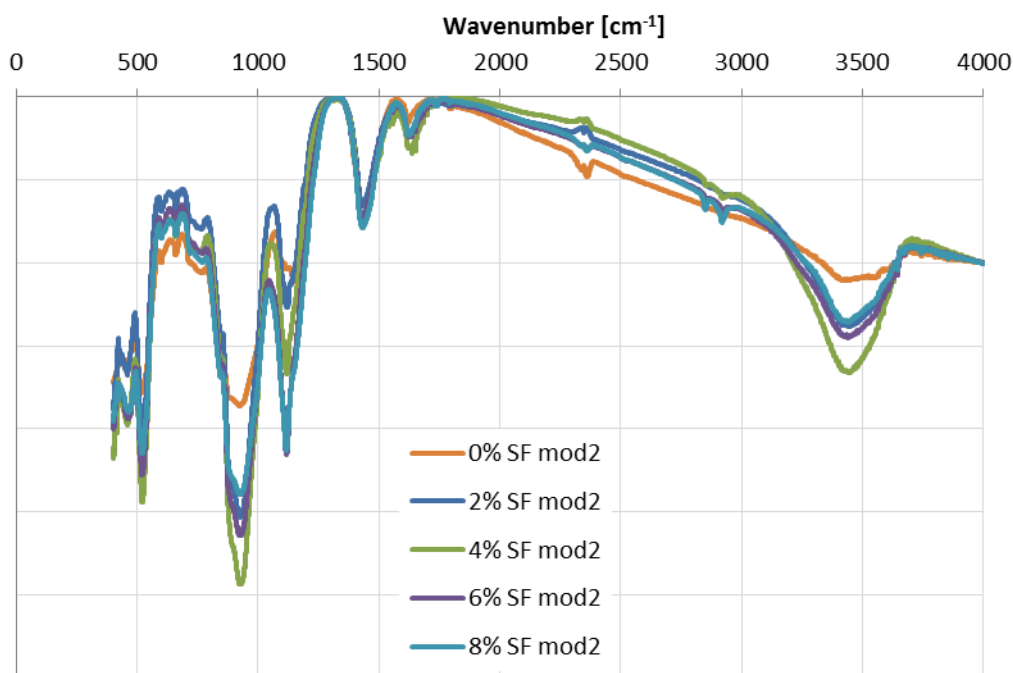
Mynd 14: Gleypniróf fyrir staðalblöndur (engar lagfæringar).



Mynd 15: Gleypniróf fyrir staðalblöndur (leiðrétting á núllpunktum).

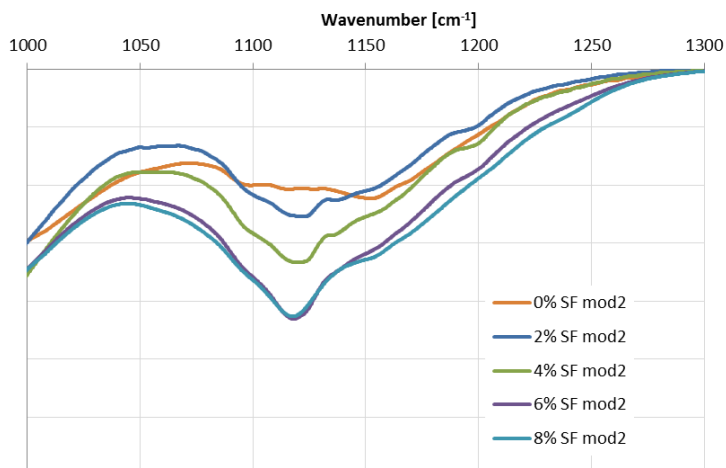


Ekki er þó hægt að nota rófin eins og þau eru á mynd 15 þar sem stærðir á gleypnitoppum þar eru í engu samræmi. Það reynist því nauðsynlegt að skala rófin til þess að það sé möguleiki á því að nota þau í innbirgðs samanburð. Til þess að gera það þarf að velja einkennandi svæði á rófunum sem er ekki háð  $\text{SiO}_2$  innihaldi. Margir möguleikar voru skoðaðir en flata svæðið við  $4000\text{ cm}^{-1}$  reyndist vera besti kosturinn. Allar blöndurnar haga sér svipað á þessu svæði og einkennandi toppar fyrir  $\text{SiO}_2$  eru hvergi nálægt (sjá mynd 13). Þessa skölun má sjá á mynd 16.



Mynd 16: Gleypniróf fyrir staðalblöndur (leiðrétting á núllpunktum og skölun).

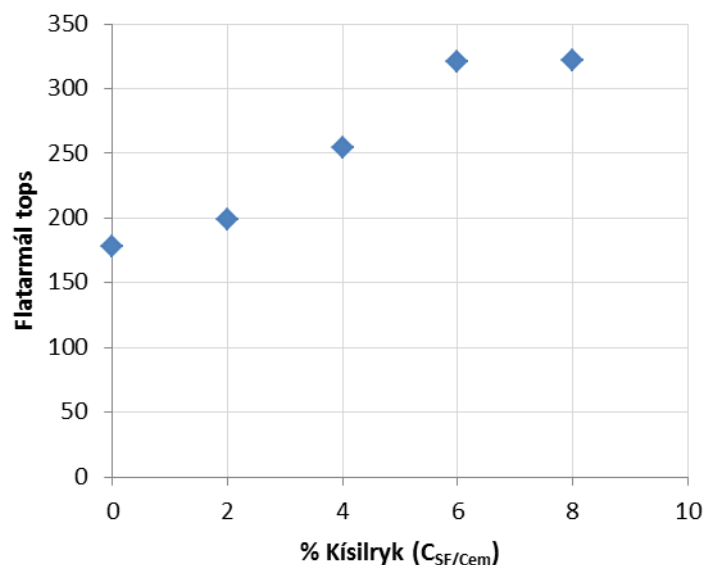
Mynd 16 gæti nýst áfram í ákvörðun á kísilyksmagni í sementsblöndu. Topparnir við rúmlega  $1100\text{ cm}^{-1}$  sýna mesta gleypni fyrir 8% kísilyksblönduna síðan minnka topparnir eftir því sem kísilyks magn minnkar.



Mynd 17: Gleypniróf fyrir staðalblöndur (leiðrétting á núllpunktum og skölun), í nánd við  $1100\text{ cm}^{-1}$ .



Þessa toppa má sjá á mynd 17. Ef við heildum yfir gleypnigildin frá  $1100\text{ cm}^{-1}$  til  $1150\text{ cm}^{-1}$ , fáum við niðurstöður sem má sjá á mynd 18.



**Mynd 18:** Flatarmál toppa við  $1100\text{ cm}^{-1}$  sem fall af kísilyksmagni í staðalblöndum.

Hugsanlegt er að nota megi sambandið sem sýnt er á mynd 18 til að ákvarða kísilyksmagn í óþekktu sýni. Hinsvegar er meðhöndlun gagna (t.d. val á skölunaraðferð) þannig að aðferðin er ekki raunhæf, þar sem ekki er mögulegt að hanna staðlað ferli. Einnig er vert að benda á að topparnir við  $900\text{ cm}^{-1}$  og  $500\text{ cm}^{-1}$ , sem eru líka einkennandi toppar fyrir  $\text{SiO}_2$ , sýna ekki þannig hegðun að mögulegt er að nota þá á svipaðan hátt. Því er möguleiki að það sé tilviljun ein að topparnir við  $1100\text{ cm}^{-1}$  gefi línulegt samband.



## 8 Aðrar aðferðir

Aðrar aðferðir komu til greina í þessu verkefni og verða þær og mögulegur fýsileiki þeirra til magngreiningar ræddar hér í þessum kafla.

### 8.1 Varmamælingar

Það stóð til að framkvæma hálfóvermnar varmamælingar í verkefninu en sökum langvarandi bilunar á tækjabúnaði Nýsköpunarmiðstöðvar Íslands, varð sú mæling ekki að veruleika. Hægt hefði verið að greina varmaferla staðalblandnanna á svipaðan hátt og var gert fyrir FT-IT mælingarnar til að ákvarða línulegt samband sem hægt hefði verið að nota til að meta óþekkt sýni út frá. Blöndur með herra kísilyksinnihald hefðu látið í té minni varma í vötnunarefnahvörfunum sem eiga sér stað fyrsta sólarhringinn og hefði greiningarvinnan farið fram með það í huga [2, 6]. Varmamælingar eru hinsvegar tímafrekar því að hvert sýni þarf allt að því sólarhring til að fá allar þær upplýsingar sem nauðsynlegar eru. Því má segja að varmamælingar séu tímafrekasta leiðin sem íhuguð var í þessu verkefni, þótt að framkvæmdin sem slík hefði ekki verið flókin.

### 8.2 Sementsefnagreining

Til er stöðluð aðferð, ASTM C114, til að mogngreina  $\text{SiO}_2$  í sementi. Þessi aðferð er oftast kölluð sementsefnagreining. Hún var einu sinni framkvæmd á Rannsóknarstofu byggingariðnarins en það eru mörg ár síðan. Í dag eru sýni sent erlendis þegar framkvæma þarf þessa greiningu.

Þessi aðferð mundi skila af sér mjög gagnlegum niðurstöðum hvað þetta verkefni varðar. Hinsvegar er aðferðin mjög tímafrek og krefst búnaðar sem ekki er lengur aðgengilegur á Nýsköpunarmiðstöð Íslands. Því var hún ekki notuð í þessu verkefni.

### 8.3 XRD kristalgreining

X-ray diffraction (XRD) kristalgreining er víða notuð til að greina steindir og annarskonar kristölluð efni. Til dæmis hefur hún verið notuð til að framkvæma mogngreiningar í tengslum við vötnun á sementsbundnum efnum [7]. Ekki reyndist mögulegt að framkvæma XRD mælingar í þessu verkefni.

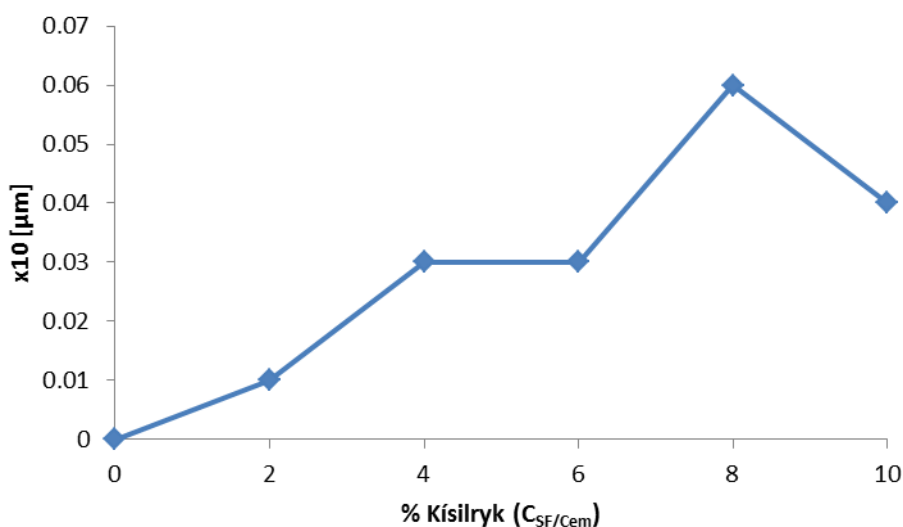


## 9 Val á mæliaðferð og framkvæmdalýsing

### 9.1 Samantekt á mæliaðferðum

Tilgangur verkefnisins er að finna aðferð sem getur nýst þeim sem bera ábyrgð á því að rétt efni séu notuð í mannvirkjagerð. Aðferðin ætti að vera raunhæf leið til þess geta framkvæmt eftirlit á sementskísilryksblöndum.

Kornstærðargreining er fljót í framkvæmd og styðjast mætti við x10 mælinguna til þess að meta magn kísilryks. Mynd 19 sýnir að mælingin á 10% SF blöndunni er ekki í samræmi við hinar blöndurnar og eins og sást í öðrum aðferðum, virðist vera meiri óvissa í mælingum á blöndum með hátt kísilryksinnihald. Þessi óvissa stafar líklegast af ófullnægjandi dreifingu á kísilrykinu. Þar sem að aðeins gramm af efni er notað í kornstærðargreininguna er aðferðin almennt séð viðkvæm fyrir hversu vel kísilrykið er blandað við sementið. Annar ókostur við þessa aðferð er að hún krefst búnaðar sem er ekki víða aðgengilegur utan höfuðborgarsvæðisins. Greining á yfirborðsflatarmáli með sama búnaði er ekki vænleg leið til að meta kísilryksinnihald, eins og sjá má í kafla 5.



Mynd 19: x10 mælt í kornstærðargreiningu sem fall af kísilryksmagni.

Greining á efnissamsetningu með rafeindasmásjá er fýsilegur kostur til þess að meta kísilryksinnihald. Hægt er að styðjast við CaO innihald eða SiO<sub>2</sub> innihald. Það eru hinsvegar tveir ókostir við þessa aðferð. Hún er mjög viðkvæm fyrir blöndun þar sem rafeindasmásjáin greinir aðeins samsetningu í einum punkti. Einnig er almenn aðgengi að rafeindasmásjá takmörkuð og nauðsynlegt er að fá sérfræðing til að framkvæma greininguna.

Notkun á innrauðri litrófsgreiningu í þessum tilgangi eru vissulega áhugaverð en ljóst er, út frá þessari rannsókn, að sú aðferð er ekki praktísk. Gagnavinnslan er tímafrek og aðferðin er viðkvæm fyrir einsleitni sýnisins þar sem innan við gramm er notað í mælingunni. Einnig er



mjög erfitt að kvarða aðferðina. IR greining er einnig þekkt fyrir að vera óhentug í magnbundnar greiningar.

Það að eðlisþyngdarmælingin notar 100 g af efni í hverja mælingu er mikill kostur þar sem það dregur úr óvissu sem getur orsakast af lélegri blöndun. Aðferðin er fljótleg og framkvæma má mælinguna með vigt, rétttri flösku og steinolíu. Mynd 7 sýnir að eðlisþyngdarmælingar falla vel að línulegu líkani. Eðlisþyngdarmælingar eru því besta kosturinn til að greina kísilryksinnihald sementsblöndu af þeim aðferðum sem athugaðar voru í þessu verkefni.

## 9.2 Notkun á eðlisþyngdarmælingum til greiningar á kísilryksinnihaldi

Það liggur beint við að nota línulega sambandið á mynd 7 til þess að áætla kísilryksmagn út frá mældri eðlisþyngd.  $C_{SF/Cem}$  mætti þá reikna samkvæmt:

$$C_{SF/Cem} = \frac{3,0557 - \rho_H}{0,0112} \quad (2)$$

Gallinn við að nota þessa nálgun er að hún er bundin við eðlisþyngd og aðra eignileika þess sements og kísilryks sem notuð voru í staðalblöndunum. Þetta takmarkar því notagildið á þessu línulega líkani þar sem ekki eru alltaf sömu efnin notuð. Vissulega væri hægt að vinna frekar með þessa nálgun en betra er að vinna áfram útfrá samlagningarlíkani sem sett fram er í jöfnu 1.

Rauða línan á mynd 7 sýnir þetta líkan. Líkanið má einnig sjá á 20. Líkanið fellur greinilega ekki að gögnunum í núverandi mynd, eins og rætt er í kafla 4.2. Munurinn á þessu líkani og mældum gögnum eykst með auknu kísilryksinnihaldi. Jafna 3 sýnir leiðrétt líkan,

$$C_{SF/Cem} = \kappa \frac{\rho_{CEM} - \rho_H}{\rho_H - \rho_{SF}} \quad (3)$$

þar sem stuðullinn  $\kappa$  er notaður til að leiðrétta fyrir mun á reiknaðri eðlisþyngd og mældri eðlisþyngd. Þetta leiðrétt líkan má sjá á mynd 20. Aðfallsgreining leiðir svo í ljós að  $\kappa = 0,58$ . Með þessu líkani er því hægt að reikna kísilryksinnihald út frá mældri eðlisþyngd, eðlisþyngd sements, eðlisþyngd kísilryks og leiðréttingarstuðli.

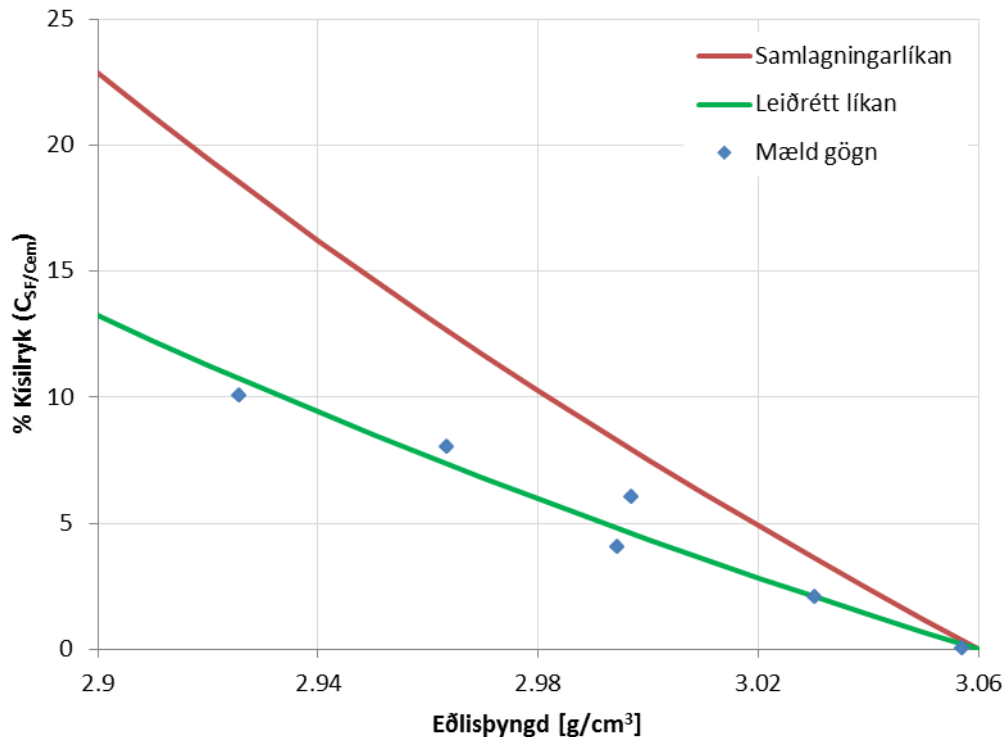
Út frá mynd 7 má sjá að efri óvissumörk mælinganna (sem voru  $\pm 1$  staðalfrávik) skarast vel við óleiðréttta samlagningarlíkanið og út frá því má gefa sér að óvissan reiknist samkvæmt

$$\Delta C_{SF/Cem} = (1 - \kappa) \frac{\rho_{CEM} - \rho_H}{\rho_H - \rho_{SF}} \quad (4)$$

Þessi óvissumörk eru afleiðing af þeirri óvissu sem kemur fram í mælingum á blöndum með háu kísilryksinnihaldi. Ef að margar eðlisþyngdarmælingar eru framkvæmdar með lágu



staðalfráviki má færa rök fyrir minni óvissu en þá þarf líka að endurskoða leiðréttingarstuðulinn.



Mynd 20: Samlagningarlíkön og mældar eðlisþyngdir.

### 9.3 Verklýsing

Mæla skal eðlisþyngd hverjar kísilykssementsblöndu minnst þrisvar sinum samkvæmt EN 196-6 staðlinum. Nota skal minnst 100 g af efni í hvert sinn. Reikna skal meðaltals  $\rho_H$ . Nauðsynlegt er að staðfesta eðlisþyngd sementsins  $\rho_{CEM}$  þar sem uppgefið gildi framleiðanda er aðeins viðmiðunargildi og fyrir þessa framkvæmd er nauðsynlegt að hafa rétt gildi. Einnig skal sannreyna eðlisþyngd kísilyksins sem notað var í blönduna.

Reikna skal svo kísilyksinnihald samkvæmt:

$$C_{SF/Cem} = 0,58 \cdot \frac{\rho_{CEM} - \rho_H}{\rho_H - \rho_{SF}} \quad (5)$$

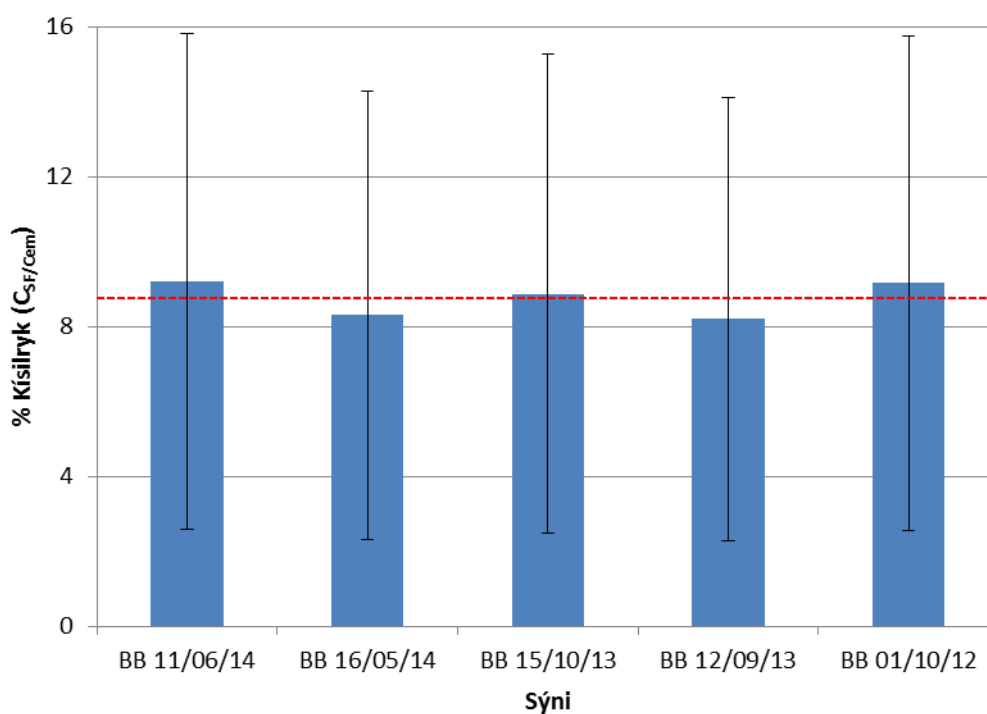
Óvissa reiknast samkvæmt:

$$\Delta C_{SF/Cem} = 0,42 \cdot \frac{\rho_{CEM} - \rho_H}{\rho_H - \rho_{SF}} \quad (6)$$



## 10 Mælingar á sýnum úr íslenskum byggingarframkvæmdum

Safnað var nokkrum sýnum af kísilryksblönduðu sementi á tímabilinu 2012-2014. Sýnin voru frá mismunandi framkvæmdum Vegagerðarinnar við Borgarfjarðarbrú. Blandan sem notuð var í þessum brúardekksteypum á að hafa kísilryksinnihaldið  $C_{SF/Total} = 8\%$  ( $C_{SF/Cem} = 8,7\%$ ). Blandan var keypt af Aalborg Portland og inniheldur Rapid sement, það sama og var notað í staðalblöndurnar í þessari rannsókn. Mynd 21 sýnir niðurstöður fyrir kísilryksinnihald þessara blandna.



**Mynd 21: Kísilryksinnihald sementsblandna notaðar í framkvæmdir á brúardekki Borgarfjarðarbrúar. Rauða línan gefur til kynna magnið sem pantað var.**

Af þessum niðurstöðum að dæma var kísilryksinnihald blandnanna í samræmi við pöntun, miðað við óvissumörk mæliaðferðarinnar.





## 11 Samatekt

Í þessu verkefni voru ýmsar áhugaverðar aðferðir til mæla kísilyksinnihald sementsblöndu kannaðar. Af þeim reyndist eðlisþyngdarmæling vænlegust hvað nákvæmni, tíma og kostnað varðar. Líkan var smíðað til að geta greint gögnin, síðan var aðfallsgreining notuð til ákvarða leiðréttingarstuðul. Út frá þessu líkani var verklýsing dregin upp. Síðan voru óþekkt sýni greind með eðlisþyngdarmælingum samkvæmt þessu ferli.

Aðferðin sem sett er fram í þessu verkefni er einföld og gefur, að það virðist, ásættanlegar niðurstöður. Það virðist sem að það sé töluverð óvissa fólgin í mælingum á blöndum með meira en 6% kísilyk innihald. Þetta skilar sér í stóru óvissubili í þessum mælingum. Hægt er þó að fá nokkuð góð gildi með því að endurtaka eðlisþyngdarmælingarnar nokkrum sinum fyrir hvert sýni.

Mælingar frá nokkrum framkvæmdum Vegagerðarinnar gáfu til kynna að rétt hafi verið blandað í tankbíl í þeim skiptum sem að mælingar fóru fram.



## 12 Heimildir

- [1] CEM Gomes, OP Ferreira, and MR Fernandes. Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes. *Materials Research*, 8(1):51–56, 2005.
- [2] BW Langan, K Weng, and MA Ward. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 32(7):1045–1051, 2002.
- [3] MYA Mollah, M Kesmez, and DL Cocke. An x-ray diffraction (xrd) and fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/stabilization (s/s) of arsenic (v) in portland cement type-v. *Science of the total environment*, 325(1):255–262, 2004.
- [4] MYA Mollah, F Lu, and DL Cocke. An x-ray diffraction (xrd) and fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) characterization of the speciation of arsenic (v) in portland cement type-v. *Science of the total environment*, 224(1):57–68, 1998.
- [5] MYA Mollah, W Yu, R Schennach, and DL Cocke. A fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. *Cement and concrete research*, 30(2):267–273, 2000.
- [6] V Rahhal, O Cabrera, R Talero, and A Delgado. Calorimetry of portland cement with silica fume and gypsum additions. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 87(2):331–337, 2007.
- [7] KL Scrivener, T Füllmann, E Gallucci, G Walenta, and E Bermejo. Quantitative study of portland cement hydration by x-ray diffraction/rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, 34(9):1541–1547, 2004.
- [8] R Ylmén, U Jäglid, BM Steenari, and I Panas. Early hydration and setting of portland cement monitored by ir, sem and vicat techniques. *Cement and Concrete Research*, 39(5):433–439, 2009.