

DIN EN 196-11

ICS 91.100.10

Einsprüche bis 2017-10-04

Entwurf

**Prüfverfahren für Zement –
Teil 11: Bestimmung der Hydrationswärme von Zement durch isotherme
Wärmeflusskalorimetrie;
Deutsche und Englische Fassung prEN 196-11:2017**

Methods of testing cement –
Part 11: Heat of hydration –
Isothermal Conduction Calorimetry method;
German and English version prEN 196-11:2017

Méthodes d'essais des ciments –
Partie 11: Détermination de la chaleur d'hydratation du ciment par la calorimétrie isotherme
du flux thermique,
Version allemande et anglaise prEN 196-11:2017

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-08-04 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-
Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de,
sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nabau@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann
im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-
Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6,
10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 33 Seiten

DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 196-11:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NBN (Belgien) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 005-07-13 AA „Zement (SpA zu Teilbereichen von CEN/TC 51 und ISO/TC 74)“ im DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Prüfverfahren für Zement — Teil 11: Bestimmung der Hydratationswärme von Zement durch isotherme Wärmeflusskalorimetrie

Méthodes d'essais des ciments — Partie 11 : Détermination de la chaleur d'hydratation du ciment par la calorimétrie isotherme du flux thermique

Methods of testing cement — Part 11: Heat of hydration — Isothermal Conduction Calorimetry method

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.8f

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Prüfeinrichtung	5
4.1 Kurzbeschreibung	5
4.2 Thermostat	6
4.3 Technische Parameter der Kalorimeter	6
5 Kalibrierung	7
5.1 Allgemeines	7
5.2 Kalibrierung im stationären Zustand	8
5.2.1 Allgemeines	8
5.2.2 Kalibrierkoeffizient (ε)	8
5.2.3 Zeitkonstante (τ)	9
5.3 Impulskalibrierung	9
5.3.1 Allgemeines	9
5.3.2 Zeitkonstante (τ)	10
5.4 Parameterbestimmung des Kalorimeters	10
5.5 Verbesserung gängiger Kalibrierverfahren	11
6 Probe	11
6.1 Allgemeines	11
6.2 Prüfprobe	11
6.3 Referenzprobe	11
7 Prüfverfahren	12
7.1 Allgemeines	12
7.2 Verfahren A — “Externes Mischen”	12
7.3 Verfahren B — „Internes Mischen“	13
7.4 Messung	13
7.5 Berechnungen	13
7.6 Ergebnis	14
8 Präzision	14
8.1 Wiederholpräzision	14
8.2 Vergleichpräzision	15
Anhang A (informativ) Glossar	16
A.1 Ampulle	16
A.2 Ampullenhalterung	16
A.3 Basislinie	16
A.4 Kalibrierkoeffizient	16
A.5 Isotherm	16
A.6 Referenz	16
A.7 Thermische Leistung	16

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 196-11:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NBN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

In Anhang A (informativ) ist ein Glossar aufgeführt.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, den die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinien.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt die Prüfeinrichtung und das Verfahren zur Bestimmung der Hydratationswärme von Zement und anderen hydraulischen Bindemitteln zu verschiedenen Prüfzeiten durch isotherme Wärmeflusskalorimetrie fest.

Dieses Prüfverfahren dient zur Messung der Hydratationswärme von Zement bis zu 7 Tage, um mit EN 196-8 einheitliche Daten zu erhalten. Trotzdem kann diese Prüfdauer für einige Prüfeinrichtungen kritisch sein, auch wenn sie bei kürzeren Prüfzeiten korrekt arbeiten.

Im Gegensatz zu EN 196-8 (Lösungsverfahren) ergibt dieses Verfahren die Hydratationswärme kontinuierlich über die Zeit. Zusätzlich wird der Wärmefluss über die Zeit angegeben.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: unter <http://www.iso.org/obp>

3.1
isothermes Wärmeflusskalorimeter
Gerät zur Messung des erzeugten Wärmestroms einer Probe, die auf konstanter Temperatur gehalten wird. Die konstante Temperaturbedingung wird durch einen thermischen Kontakt der Probe mit einer Wärmesenke aufrechterhalten

3.2
Kalorimeterausgang
elektrisches Signal des Kalorimeters, angegeben in V

3.3
thermische Leistung
während der Prüfung von der Probe erzeugter Wärmefluss. Sie wird üblicherweise in Bezug auf die Masseneinheit von Zement angegeben, in W/g oder J/(s*g)

3.4
Wärme
Zeitintegral der thermischen Leistung, angegeben in J/g

3.5
Basislinie
Ausgangssignal des Kalorimeters, wenn in der Prüfzelle und der Referenzzelle inerte Proben mit derselben Wärmekapazität eingebracht wurden. Dieses Signal wird als Basislinien-Ausgangswert (*BO*) (en: baseline output) aufgezeichnet.

3.6

Basisliniendrift *BD*

(en: baseline drift)

Steigung der linearen Regression des Basislinienausgangs über die Zeit, gemessen über einen festgelegten Zeitraum. Sie wird bezogen auf die Masseneinheit von Zement in W/g je Zeitraum angegeben

3.7

Basislinienrauschen *BN*

(en: baseline noise)

Veränderung (Varianz) des Basislinienausgangs der Regression des Basislinienausgangs über die Zeit, gemessen über einen festgelegten Zeitraum. Es wird bezogen auf die Masseneinheit von Zement in W/g angegeben

3.8

Prüfzelle (oder Probenampulle)

Messzelle, die eigens für die zu prüfende Probe ausgelegt ist, die Wärme erzeugt

3.9

Referenzzelle (oder Referenzampulle)

Messzelle, die eigens für eine inerte Probe ausgelegt ist, die keine Wärme erzeugt. Sie dient zur Verringerung von *BD* und *BN*

3.10

Zeitkonstante (τ)

Maßeinheit der Wärmeträgheit der Prüfzelle. Sie wird in s angegeben

3.11

Nachweisgrenze *DL*

(en: detection limit)

Mindestwert der thermischen Leistung, die mit einem Messgerät nachgewiesen werden kann; dieser Wert ist eine Einschätzung der Messgenauigkeit, die nicht nur vom Aufbau des Messgerätes, sondern auch von der Messkette abhängig ist

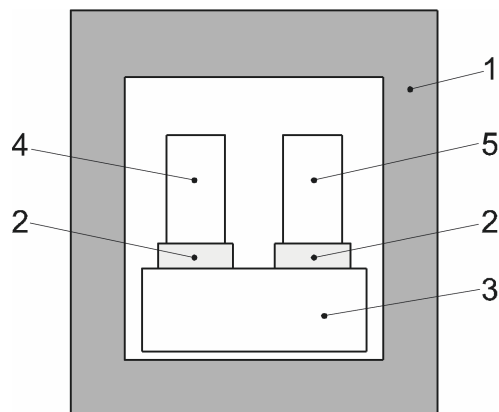
4 Prüfeinrichtung

In diesem Teil werden allgemeine Anforderungen an die maßgeblichen Eigenschaften und den Aufbau eines Kalorimeters aufgeführt. Auch wenn der Aufbau von einzelnen Kalorimetern verschiedener Hersteller variieren darf, so sollten die nachfolgend beschriebenen Spezifikationen eingehalten werden.

4.1 Kurzbeschreibung

Ein isothermes Wärmeflusskalorimeter muss aus einer Wärmesenke mit konstanter Temperatur bestehen, an der mindestens zwei Wärmeflussensoren und Probenhalterungen (kalorimetrische Zellen) in einer Weise befestigt sind, die eine gute Wärmeleitfähigkeit gewährleistet. Eine Zelle enthält die zu untersuchende Probe, die andere Zelle, die Referenzzelle, enthält eine Blindprobe, die keine Wärme entwickelt. Enthält das Kalorimeter mehr als zwei Zellen, so muss mindestens eine der Zellen als Referenzzelle fungieren. Oft verfügen Wärmeflusskalorimeter mit mehr als zwei Zellen über eigene Referenzzellen für jede der Prüfzellen. Aufbau und Werkstoff der Wärmeflussensoren und Ampullenhalterungen sollten bei Referenz und Probe identisch sein.

Die durch die hydratisierende Zementprobe freigesetzte Wärme fließt durch den Wärmeflussensor in die Wärmesenke. Der Spannungsausgang einer Messung ist die Differenz zwischen den Spannungen der Prüfzelle und der Referenzzelle. Der Wärmeflussensor nimmt das geringfügige Temperaturgefälle auf, das sich durch die Prüfanordnung ausbildet. Die Wärme wird jedoch schnell genug von der hydratisierenden Probe so abgeführt, dass die Probe praktisch bei konstanter Temperatur (isotherm) gehalten wird.



Legende

- 1 Thermostat
- 2 Wärmeflussensoren
- 3 Wärmesenke
- 4 Probe
- 5 Referenz

Bild 1 — Schematische Darstellung eines Wärmeflusskalorimeters

4.2 Thermostat

Obwohl der Wärmefluss durch ein Temperaturgefälle angetrieben wird, sollte die Gesamttemperatur innerhalb des Kalorimeters (Wärmesenke) während der Prüfung im Wesentlichen konstant (isotherm) sein. Zu diesem Zweck sollte das Kalorimeter mit einem Thermostat ausgestattet sein. Die Temperaturinstabilität des Thermostats sollte $0,2\text{ °C}$ nicht überschreiten. Die Betriebstemperatur des Gerätes sollte bei $(20 \pm 0,2)\text{ °C}$ liegen.

4.3 Technische Parameter der Kalorimeter

Um die Hydrationswärme bestimmen zu können und um ausreichend stabile Ergebnisse zu erhalten, müssen folgende technische Parameter für die Kalorimeter angegeben werden:

Nachweisgrenze (*DL*)

Basislinienrauschen (*BN*)

Basisliniendrift (*BD*)

Das Kalorimeter muss folgende Anforderungen erfüllen:

DL: $< 2,8\text{ μW/g}$

BN: $< 10,5\text{ μW/g}$

BD: $< 5,5\text{ μW/g je Woche}$

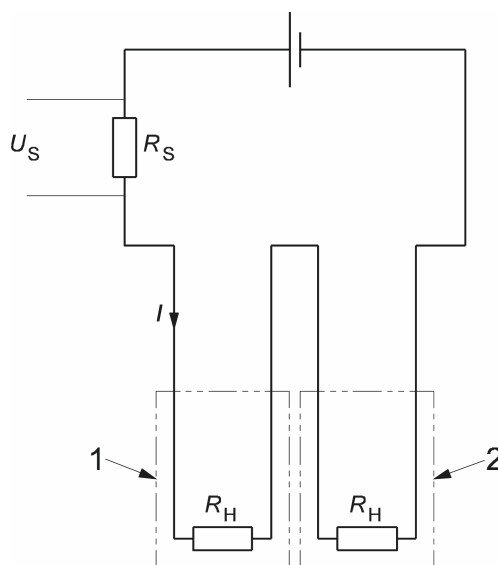
ANMERKUNG Die zuvor angegebenen Anforderungen wurden auf Grundlage technischer Spezifikationen von Geräten bestimmt, wie sie derzeit für die kalorimetrischen Messungen von hydraulischen Bindemitteln verwendet werden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt existieren keinerlei Versuchsdaten, die diese Anforderungen mit der Richtigkeit und Präzision (Wiederholpräzision und Vergleichpräzision) der Hydrationswärmeergebnisse in Korrelation bringen.

5 Kalibrierung

5.1 Allgemeines

In diesem Abschnitt werden zwei Verfahrensweisen zur Kalibrierung beschrieben. Die beschriebenen Verfahren sind in der Theorie einfach zu verstehen und in der Praxis einfach anzuwenden, jedoch müssen einige Aspekte bezüglich der Linearität des Kalorimeterausgangs im Bereich der thermischen Leistung während der Zementhydratation noch tiefergehend verstanden und näher erläutert werden.

Im Allgemeinen wird die Kalibrierung dadurch erreicht, dass eine bekannte elektrische Wärmequelle (Heizelement) in Probennähe im Kalorimeter platziert wird und die Wärmefreisetzung mit dem Datenerfassungsgerät gemessen wird. Die Wärmequellen können in die Probenampullen mit inertem Inhalt eingebracht oder an den Ampullenhalterungen befestigt werden. Für die Füllung wird empfohlen, den inertem Inhalt der Probenampulle so auszuwählen, dass er der Wärmekapazität der zu untersuchenden Proben entspricht (siehe 5.2).



Legende

- 1 Heizelement 1 zur Kalibrierung
- 2 Heizelement 2 zur Kalibrierung

Bild 2 — Schematische Darstellung der Anordnung für die gleichzeitige Kalibrierung zweier Kalorimeter

Die Heizquellen zur Kalibrierung der Kalorimeter haben die Widerstände R_H . Der Widerstand R_S wird benutzt, um sowohl eine angemessene Stromstärke zu erreichen, als auch die Stromstärke der darüber gemessenen Spannung zu bestimmen.

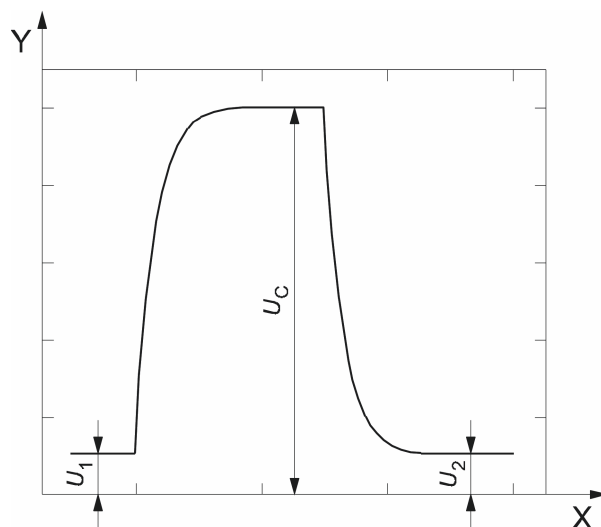
Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten der Kalibrierung: Kalibrierung im stationären Zustand, geeignet für manuelles Kalibrieren und Impulskalibrierung, die insbesondere bei automatisierten Systemen durchgeführt wird. Beide Arten der Kalibrierung ergeben denselben Kalibrierkoeffizienten ε . Bei beiden Kalibrierarten wird elektrischer Strom durch die in Reihe geschalteten Widerstände der Heizelemente geleitet. In Bild 2 ist ein Beispiel einer möglichen Anordnung dargestellt. Es ist wichtig, die thermische Leistung in den Heizelementen aus der Stromstärke und den Widerständen der Heizelemente zu berechnen, weil die Stromstärke im gesamten Stromkreis gleich ist.

Um die Zeitkonstanten der Kalorimeter zu ermitteln, die zur Berechnung der Messkorrekturen benötigt werden, können beide Kalibrierarten angewendet werden, wenn der Wärmefluss mit dem Prüfverfahren bestimmt wird, das auf externem Anmischen beruht (siehe 6.1).

5.2 Kalibrierung im stationären Zustand

5.2.1 Allgemeines

Bei der Kalibrierung im stationären Zustand wird vor der Kalibrierung zunächst der Basislinien-Ausgangswert U_1 gemessen. Danach wird der Heizstrom solange erhöht, bis ein neuer, stabiler Messwert erreicht ist. Wenn der Messwert konstant ist, wird dieser Wert als U_c notiert. Der Strom wird nun abgeschaltet und das Signal kehrt zur Basislinie zurück. Anschließend wird die Basislinie U_2 nach der Kalibrierung gemessen. In Bild 3 ist eine derartige Kalibrierung schematisch dargestellt.



Legende

X Zeit
Y Ausgangsspannung

Bild 3 — Schematische Darstellung einer Kalibrierung im stationären Zustand

5.2.2 Kalibrierkoeffizient (ε)

Der Kalibrierkoeffizient ε wird aus der erzeugten thermischen Leistung P , dividiert durch den resultierenden Spannungswert, berechnet:

$$\varepsilon = \frac{P}{U_c - (U_1 + U_2)/2} \quad (1a)$$

Wenn U_i ($i = c, 1, 2$) in V und P in W angegeben werden, wird der resultierende Kalibrierkoeffizient ε in W/V angegeben.