

TAM AIR
ISOTHERME WÄRMESTROMKALORIMETRIE

New Castle, DE USA

Lindon, UT USA

Hüllhorst, Germany

Shanghai, China

Beijing, China

Tokyo, Japan

Seoul, South Korea

Taipei, Taiwan

Bangalore, India

Sydney, Australia

Guangzhou, China

Eschborn, Germany

Wetzlar, Germany

Brussels, Belgium

Effen-Leur, Netherlands

Paris, France

Elstree, United Kingdom

Barcelona, Spain

Milano, Italy

Warsaw, Poland

Prague, Czech Republic

Sollentuna, Sweden

Copenhagen, Denmark

Chicago, IL USA

São Paulo, Brazil

Mexico City, Mexico

Montreal, Canada





TAM Air Isotherme Wärmestrom Kalorimetrie

Das Aufzeichnen des Wärmestromes von chemischen, physikalischen oder biologischen Prozessen liefert Informationen, die mit keiner anderen Methode zugänglich sind. Der Wärmebedarf einer Reaktion oder deren Wärmefreisetzung wird kontinuierlich aufgezeichnet, dabei bleibt die Probe unverändert und muss nicht manipuliert werden. Der TAM Air bietet neben höchster Sensitivität eine unübertroffene Langzeitstabilität der isothermen Messbedingungen.

Deshalb ist der TAM Air besonders für Langzeitexperimente geeignet. Zudem können mehrere Proben zeitgleich und unabhängig voneinander gemessen werden. So können Wärmeströme von Prozessen aufgezeichnet werden, die mehrere Tage oder gar Wochen andauern, wie z.B. die Hydratation von Zement oder Beton, die Haltbarkeit von Lebensmitteln, metabolische Aktivität und Wachstum von Mikroorganismen und vieles anderes mehr.

Ein leistungsstarkes Instrument zur Untersuchung der Zement- und Betonhydratation

Die Bestimmung der Hydratationswärme von Zement und Beton ist von großem Interesse. Traditionell wurde die Hydratationswärme mit Lösungskalorimetrie bestimmt (ASTM C186). Seit einiger Zeit wird jedoch die isotherme Wärmestromkalorimetrie z.B. mit dem TAM Air bevorzugt. Sie liefert nicht nur genau und verlässlich die Gesamtwärme der Hydratation (ASTM C1702), sondern hilft zudem bei der Beurteilung des Setzverhaltens der Zementmischungen, da man mit der Kalorimetrie den gesamten Prozess in Echtzeit kontinuierlich verfolgen kann. Die häufigsten Proben im TAM Air sind Zementpasten, jedoch ist auch das Verhalten der damit angemischten Mörtel und Betone von großer Bedeutung. Die Messung im TAM Air ermöglicht auf einfache Weise die Kompatibilität der Zugaben und deren Einfluss auf die Mischungen zu prüfen.

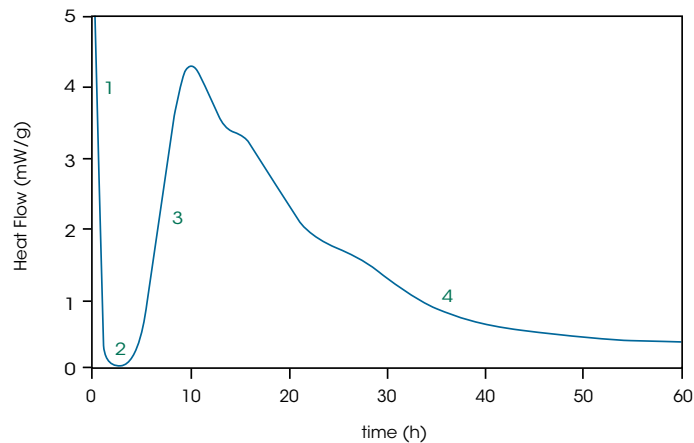


Verlässlich, Robust und Vielseitig

Während der Standard 8-Kanal Block des TAM Air sich ideal für die homogenen Pasten des Zements eignet, kann man mit dem 3-Kanal Kalorimeterblock auch die eher heterogenen Betonproben gut messen. Ein Standardzement hat während der Hydratation eine charakteristische Wärmestromkurve, wobei unterschiedliche Phasen des komplexen Prozesses unterschieden werden.

Beimischungen verändern dieses typische Thermogramm, so dass deren Einflüsse quantifiziert werden können. Das integrierte Wärmestromsignal dagegen gibt Aufschluss über den Fortschritt der Hydratation. Die isotherme Wärmestromkalorimetrie benötigt eine stabile Umgebungstemperatur, um die Hydratationswärme kontinuierlich aufzuzeichnen. Deshalb wird im TAM Air die produzierte Wärme sehr effektiv abgeleitet, so dass sowohl die Probe als auch die Umgebung außerordentlich temperaturstabil bleiben. Wegen seiner hervorragenden Langzeitstabilität ist der TAM Air das Gerät der Wahl, um sowohl Reaktionskinetiken von Zementen zu untersuchen, als auch die Temperaturabhängigkeit von Reaktionen zu bestimmen. Der TAM Air ist verlässlich und robust und deshalb ideal für die Verwendung in der Qualitätskontrolle in Zementwerken. Er ist aber ebenso gut geeignet für die Optimierung neuer Produkte sowie für die Erforschung der Effekte von Beimischungen.

Instrument der Wahl für die standardisierte Prüfung von Zement und Beton



- Phase 1:** Schnelle Initialreaktion - Lösen von Ionen und initiale Hydratation
- Phase 2:** Ruhephase - Verbunden mit geringem Wärmestrom und langsamen Lösen von Silikaten
- Phase 3:** Beschleunigungsphase - Silikat-Hydratation
- Phase 4:** Verzögerungsphase - Sulfaterschöpfung und verlangsamte Silikat-Hydratation



Leistungsspezifikationen

	3-Kanal 125ml Kalorimeter	8-Kanal 20ml Kalorimeter
Thermostat Spezifikationen		
Anzahl Kalorimeter	3	8
Temperaturbereich	5 °C – 90 °C	5 °C – 90 °C
Thermostattyp	Luft	Luft
Temperaturstabilität	± 0.02 °C	± 0.02 °C
Maximales Probenvolumen	125 mL	20 mL
Kalorimeter Spezifikationen		
Detektionslimit	8 µW	4 µW
Kurzzeitrauschen	<± 8 µW	<± 2.5 µW
Präzision	± 40 µW	± 20 µW
Basislinienstabilität über 24 Stunden		
Drift	< 80 µW*	< 40 µW*
Standardabweichung	<± 20 µW	<± 10 µW
Fehler	<± 45 µW	<± 23 µW

* Basislinienstabilität beruht auf einer 24 h Dauermessung bei in üblichen Maße schwankender Raumtemperatur und ist in diesen Grenzen mehrere Tage oder gar Wochen stabil

Isotherme Wärmestromkalorimetrie

Die Kalorimetrie bedarf kaum einer Probenvorbehandlung; dabei eignet sie sich für Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase in gleichem Maße. Ein Peltiersensor ist so zwischen dem Gefäß, welches die Probe enthält, und einer Wärmefalle platziert, dass die von der Probe produzierte Wärme als Wärmestrom gemessen werden kann. Der Wärmestrom entsteht aus dem Temperaturgradienten zwischen Probe und Wärmefalle. Das resultierende Spannungssignal wird kontinuierlich in Echtzeit aufgezeichnet und ist proportional zur Wärmeproduktion der laufenden Reaktion.

Für jede Probe gibt es eine entsprechende Referenz gleicher Anordnung, so dass jeder äußere Einfluss wie z.B. Temperaturschwankungen auf beide Seiten gleich wirkt. Diese Zwillingsanordnung erlaubt eine bessere Trennung der von der Probe selbst stammenden Wärme von den Schwankungen, die unabhängig von der Probe von außen auf die Kalorimeter einwirken.



Leistungsstarke Temperatursteuering und Stabilität

Der TAM Air ist ein Thermostat, der zirkulierende Luft für die Temperaturregulation nutzt. Mit Hilfe von 'Wärmefallen' wird die von der Probe produzierte Wärme sehr effektiv abgeleitet und zugleich der Einfluss äußerer Temperaturschwankungen minimiert. Die acht, bzw. drei Kanäle befinden sich in einem gemeinsamen herausnehmbaren Kalorimeterblock. Dieser Block wird permanent mit Luft umströmt und die Temperatur so präzise reguliert, dass sie weniger als 0.02 Kelvin schwankt. Die hohe Präzision und Langzeitstabilität prädestiniert den TAM Air besonders für Langzeitexperimente von bis zu mehreren Wochen. Die Software TAM Air Assistant™ ist leistungsstark und intuitiv, sie dient ebenso zur Steuerung des Kalorimeters wie zur anschließenden Datenanalyse. Der Nutzer wird schrittweise durch das Experiment geführt, ohne Flexibilität einbüßen zu müssen.

Vorteile der isothermen Wärmestromkalorimetrie

Die isotherme Wärmestromkalorimetrie des TAM Air hat viele Vorteile gegenüber anderen kalorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Hydratationswärme von Zement. Im Gegensatz zur traditionellen Lösungskalorimetrie ist sie extrem sicher und bietet kontinuierliche Echtzeitdaten des Hydratationsprozesses. Zudem ist der Bearbeitungsaufwand gering.

Isotherme Experimente haben auch klare Vorteile gegenüber adiabatischen oder semi-adiabatischen Messungen, denn diese sind mit Temperaturveränderungen in der Probe selbst verbunden. Dies führt in der Regel zu verfälschten Reaktionskinetiken. Die effektive isotherme Kontrolle der Reaktion verbessert die Auflösung einzelner Hydratationsphasen und ermöglicht eine genauere Modellierung der Reaktionskinetik sowie eine klare Aussage zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion.



Kalorimeter

Der Kalorimeterblock des TAM Air ist in zwei Varianten erhältlich, beide im sogenannten Zwillingsdesign. Der neu entwickelte 3-Kanal-Block besitzt drei Zwillingskalorimeter für Proben bis zu 125 mL Volumen. Der bisherige Standard 8-Kanal-Block besitzt dementsprechend acht Zwillingskalorimeter für acht Proben von bis zu 20 mL Volumen. In beiden Kalorimeterblöcken können die Proben unabhängig voneinander zeitgleich gemessen werden. Die Blöcke sind leicht zu tauschen, so dass je nach Anforderung der Proben der passende Block gewählt werden kann.

Das 8-Kanal Standard-Kalorimeter

Der 8-Kanal Block des TAM Air besteht aus acht Zwillingskalorimetern und einem Datalogger. Die einzelnen Kalorimeter sind für 20 mL Glas- oder Plastikgefäße konzipiert. Zusätzlich können sie mit den 20 mL Admix Ampullen verwendet werden. Das Probenvolumen ist optimal für die Messung homogener Proben wie z.B. Zemente bei deren Hydratation, Lebensmittel (→Haltbarkeit), Mikroorganismen (Wachstum, Stoffwechselwärme) oder Kunststoffe beim Aushärten.



Das 3-Kanal Kalorimeter

Der 3-Kanal-Block des TAM Air besteht aus drei Zwillingskalorimetern und einem Datalogger. Die Kalorimeter sind für 125 mL große Glas- oder Edelstahlgefäße konzipiert. Das große Volumen ist besonders für heterogene Proben wichtig, so dass auch bei größeren Partikeln oder bei vorhandenen Aggregationen wie z.B. im Beton oder in Sedimenten dennoch repräsentative Proben gemessen werden können.



TAM Air Reaktionsgefäße

Für die Nutzung des TAM Air stehen statische, d.h. geschlossene Gefäße mit 20 mL respektive 125 mL zur Verfügung. Die 20 mL Gefäße werden im 8-Kanal Kalorimeterblock verwendet und sind in Glas und Plastik (HDPE) verfügbar. Sie ermöglichen eine große Flexibilität in der Probenbehandlung sowie hohe Sensitivität. Zudem gibt es die 20 mL Admix Ampulle zum Mischen der Probe im Kalorimeter. Für den 3-Kanal Kalorimeterblock verwendet man die großvolumigen 125 mL Gefäße, die in Glas und Edelstahl erhältlich sind.



20 mL HDPE



20 mL Glas



125 mL Glas



125 mL Edelstahl

Admix Ampulle

Die Admix Ampulle ist ein Zubehör des 8-Kanal Kalorimeterblocks. Sie wird verwendet, wenn man die Probe unter stabilen Bedingungen im Kalorimeter anmischen möchte. Nur so wird z.B. die initiale Wärmeabgabe nach Zugabe des Wassers quantifizierbar. Die Admix Ampulle gibt es mit und ohne Rührmotor. Für Zementproben mit geringem Wassergehalt wird i.d.R. manuelles Mischen empfohlen, bei höherem Flüssigkeitsanteil ist oftmals die Version mit Motor besser geeignet. Die Admix Ampulle wird ausschließlich mit den 20 mL Einweggefäßen aus Glas verwendet.



Admix Ampulle für
manuelles Mischen



Admix Ampulle mit
Motorrührung

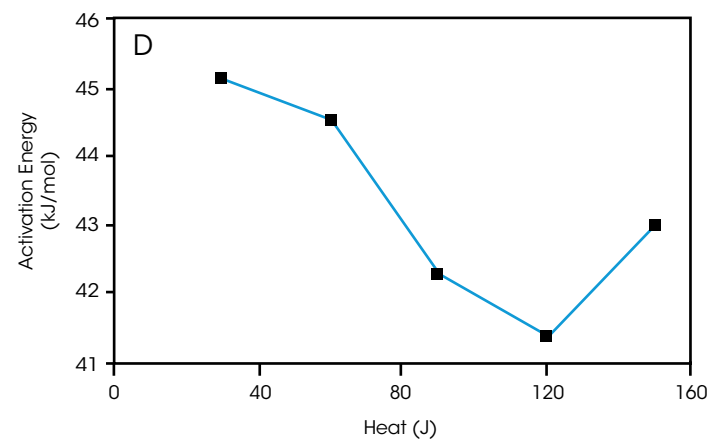
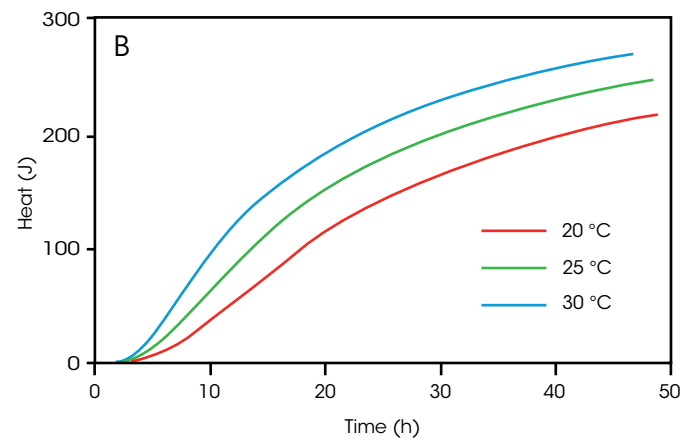
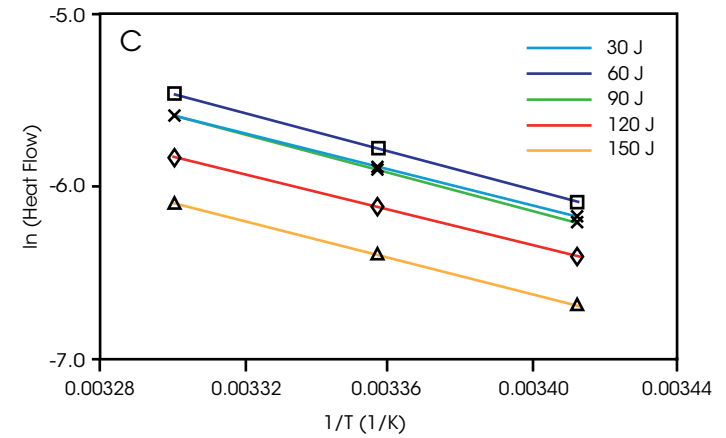
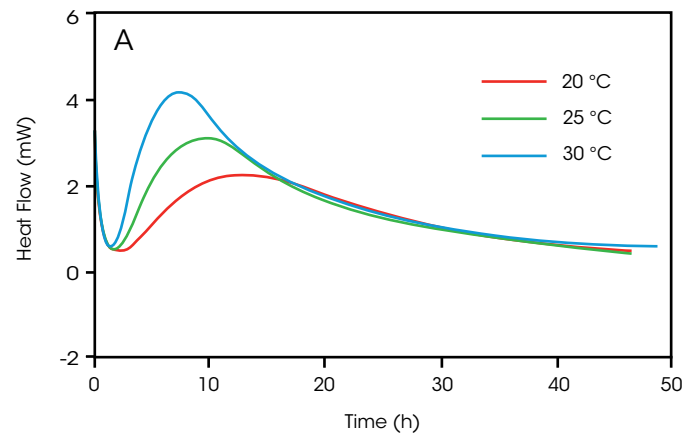


Zementhydratation, ein komplexer Vorgang

Der Vorgang der Zementhydratation ist temperaturabhängig und chemisch hochkomplex. Versuche bei unterschiedlichen Messtemperaturen und gut kontrollierten Bedingungen liefern charakteristische Hydratationsprofile der Zemente und geben so Aufschluss über die verschiedenen beteiligten chemischen Reaktionen und deren Temperaturabhängigkeit.

Das unmittelbare Messsignal des TAM Air ist die Variation des Wärmestroms über die Zeit. Solch ein Thermogramm spiegelt direkt die Rate der Reaktion wider, was für ein System beispielhaft in Abbildung A dargestellt ist. Das Integral des Wärmestroms über die Zeit (Abbildung B), also die Gesamtwärme der Reaktion, ist dagegen ein Maß für den Fortschritt der Reaktion.

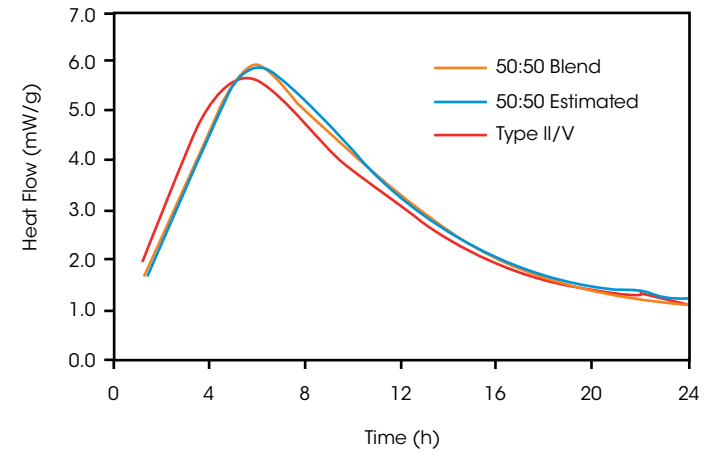
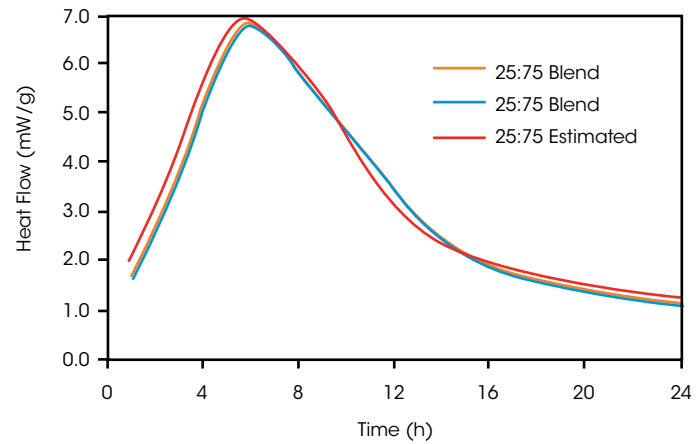
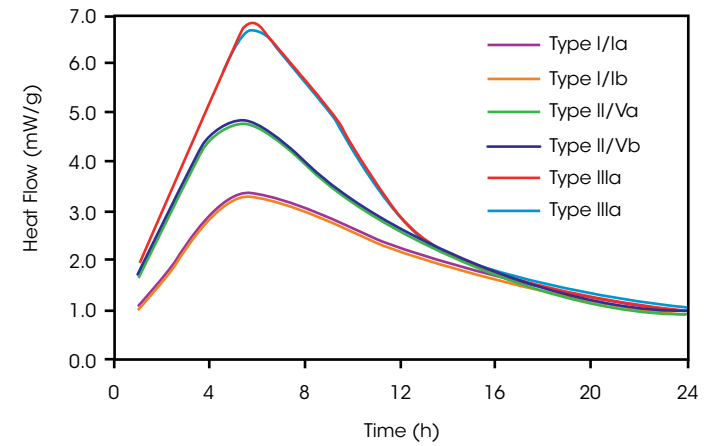
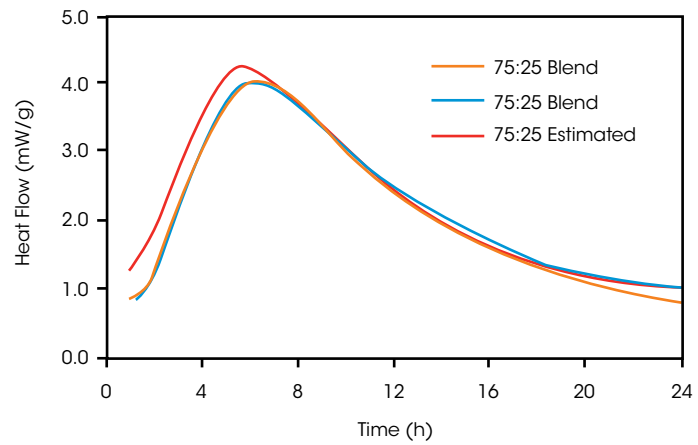
Ein Arrhenius Plot (Abbildung C) der Reaktionsraten (Wärmestrom) nach definiertem Stoffumsatz (Reaktionsfortschritt, Gesamtwärme) erlaubt die Berechnung der jeweiligen Aktivierungsenergie. Eine Reaktion mit einem einzelnen Mechanismus würde über den gesamten Fortschritt der Reaktion die gleiche Aktivierungsenergie aufweisen. Wie in Abbildung D dargestellt, ist die Zementhydratation allerdings sehr komplex, die Teilreaktionen weisen unterschiedliche Aktivierungsenergien auf.

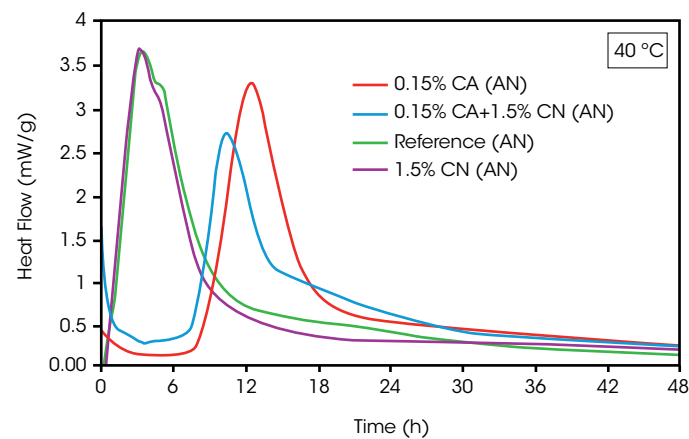
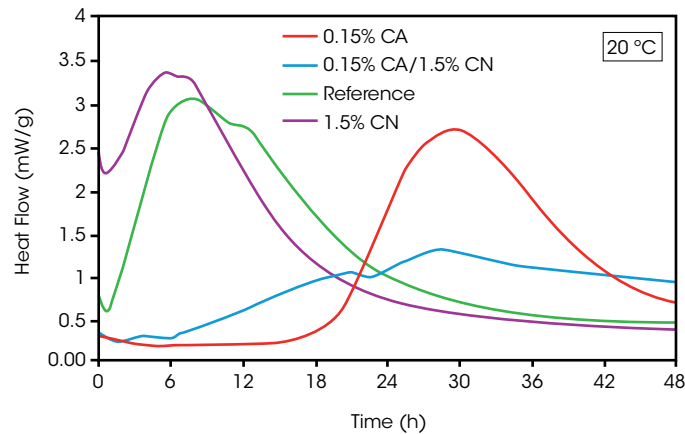


Variationen von Zementabmischungen

Diese Abbildung zeigt die Wärmeabgabe (Wärmestrom) von sechs Zementen während der ersten 24 h der Hydratation (drei reine Zemente und drei Mischungen) aufgezeichnet mit isothermer Wärmestromkalorimetrie. Gewöhnlich liegen die Wärmestromkurven von Doppelbestimmungen unmittelbar übereinander. Mit zunehmend feinerer Körnung der drei ursprünglichen Zemente steigt deren Wärmeabgabe, was man aufgrund der größeren für die Wasserbenetzung verfügbaren Oberfläche auch erwarten sollte. Interessanterweise liegt das Maximum der Wärmefreisetzung der sechs Proben, die alle denselben Klinker als Grundlage haben, bei 6 h. Allen gemeinsam ist ebenso der Abfall des Wärmestromes auf ca. 1 mW/g Zement nach ca. 24 h.

Die Wärmestrommessungen während der ersten 24 h der drei unterschiedlichen Zementmischungen kann recht gut mit einem einfachen Mischungsmodell vorhergesagt werden. Die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen bei einem $W/Z = 0.4$ deuten also darauf hin, dass die Hydratation der einzelnen Partikel unabhängig voneinander geschieht. Demnach ist die Hydratationswärme der Mischungen aus den feinen und groben Zementen einfach aus deren individuellen Hydratationsraten (tatsächlich gemessen) zu berechnen, indem man ihre jeweiligen Anteile entsprechend gewichtet.¹

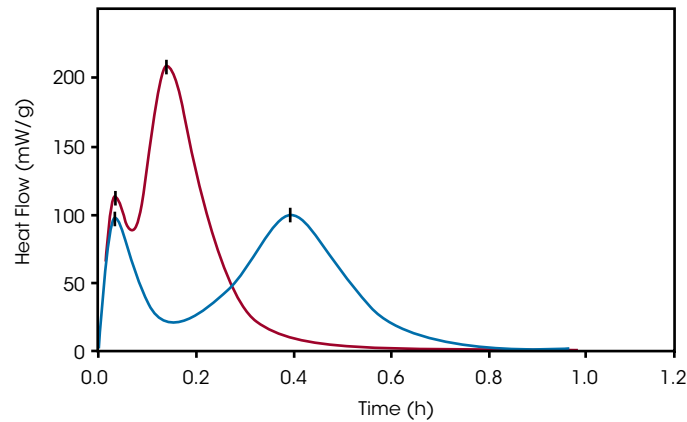




Abbindeverhalten von Zementpasten

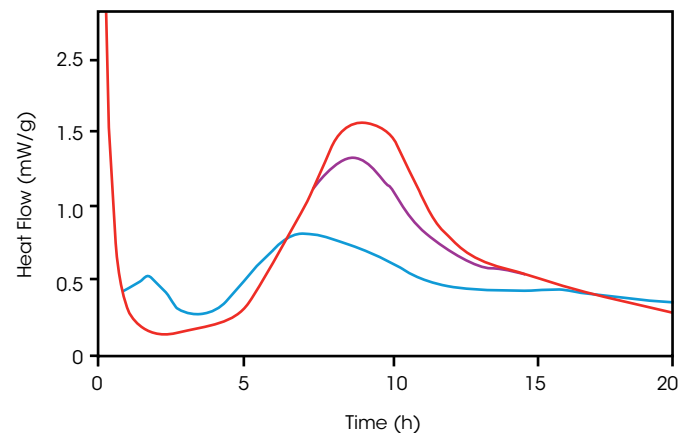
Das gemeinsame Wirken von Zitronensäure (CA) und Calciumnitrat (CN) zeigt sich sehr deutlich in der Rate der Hydratationswärme. Im Wesentlichen verzögert CA das Abbindeverhalten von Zement im Vergleich zur Referenz, die Hydratationswärme ist hingegen nur geringfügig kleiner. CN dagegen beschleunigt das Abbindeverhalten des Zements. Zusammen bewirken sie ein stärkeres, aber auch verzögertes Aushärten bei stark verringerter Hydratationsrate, so dass der gesamte Prozess deutlich verschmiert.

Betrachtet man die Raten der Hydratation der gleichen Mischungen bei 40°C statt 20°C, zeigt sich, dass der synergistische Effekt von CA und CN deutlich geringer ist. Diese Daten, zusammen mit denen der akkumulierten Wärme lassen vermuten, dass der gemeinsame Effekt von CA und CN, also stärkeres Aushärten über einen längeren Zeitraum, bei einem semi-adiabatischen Fall wie massiven Beton möglicherweise nicht funktioniert, da es dort zu Temperaturgradienten kommen kann.²



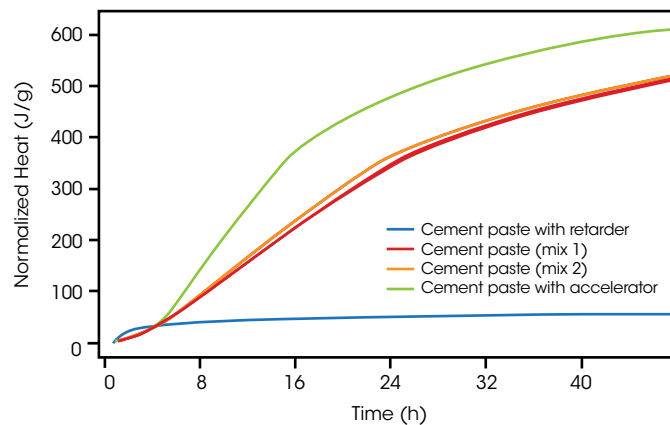
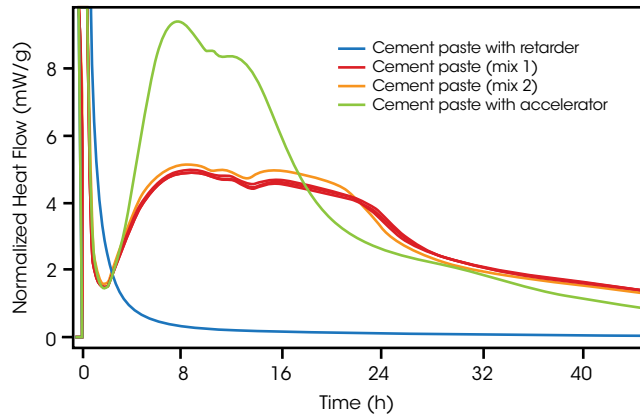
Hydratation von Calciumsulfat-Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$)

Zwei identische Proben von je 2 g Calciumsulfat-Halbhydrat Pulver wurden mit einem Hydratationsreagenz in Admix Ampullen im TAM Air gemischt und zwar in einem flüssig-fest Verhältnis von 1:2. Die blaue Kurve zeigt die Hydratation mit entionisiertem Wasser, die rote Kurve dagegen mit einer 5 %igen Kochsalz-Lösung. Dieses Experiment zeigt deutlich die beschleunigende Wirkung des NaCl bei der CaSO_4 Hydratation



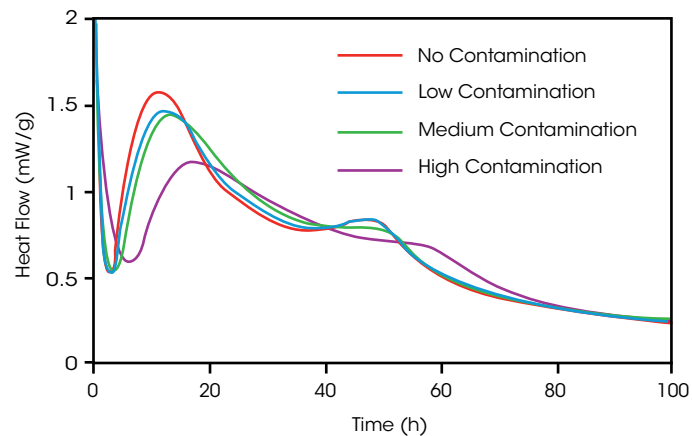
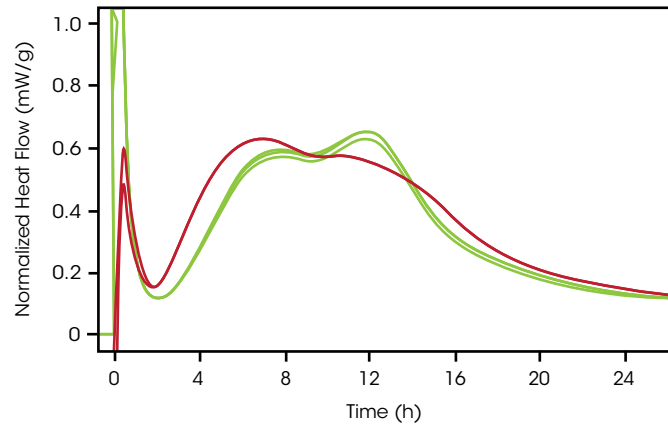
Abbindezeit des Zement

Die Wärmestromkalorimetrie mit dem TAM Air eignet sich hervorragend, um Fehler zu erkennen, die mit der Abbindezeit oder einer verfrühten Versteifung des Zements zusammenhängen. Die blaue Kurve in der linken Abbildung zeigt einen industriellen Zement, der mit zu wenig löslichem Calciumsulfat hergestellt wurde. Dieser Zement versteift zu schnell aufgrund der Reaktionen der Aluminate ca. 1 - 1.5 h nach der Wasserzugabe. Zudem weist er eine zu geringe frühe Festigkeit auf, da die gebildeten Aluminat-Hydrate die Hydratation der Silikate verzögern, die für die Festigkeit des Zements verantwortlich sind → ungewöhnlich niedriger Silikat Peak nach 5 - 10 h. Fügt man aber dem Zement 0.5 % (violette Kurve) oder 1.0 % (rote Kurve) Calciumsulfat Halbhydrat hinzu, so verschwindet der unerwünschte vordere Peak und der spätere Silikat Peak erreicht wieder normale Form. Dies zeigt eine bessere Festigkeit des Zements an und, dass zu rasche Versteifung oftmals auf fehlendes lösliches Calciumsulfat zurückzuführen ist.



Variationen in Zementmischungen

In diesem Beispiel wurden drei verschiedene Zementpasten (W/Z 0.45) bei 25 °C im 3-Kanal Kalorimeter des TAM Air gemessen. Identische Mischungen des gleichen Zements wurden frisch (rote Kurve), nach einer Woche (orange Kurve) sowie nach Zugabe eines Beschleunigers (grüne Kurve), bzw. eines Verzögerers (blaue Kurve) gemessen. Der Beschleuniger treibt die Silikatreaktionen an wogegen der Verzögerer die frühen Aluminatreaktionen begünstigt und zusätzlich die Silikatreaktionen hemmt. Die abgegebene Gesamtwärme ist ein gutes Maß für den Fortschritt der Gesamtreaktion (Abb. unten). Hier ist die erhöhte initiale Wärme der Aluminate bei Zugabe des Verzögerers besonders leicht zu erkennen (blaue Kurve). Dagegen sind die Reaktionen der Silikate, welche das Abbindeverhalten vorantreiben, deutlich verzögert.

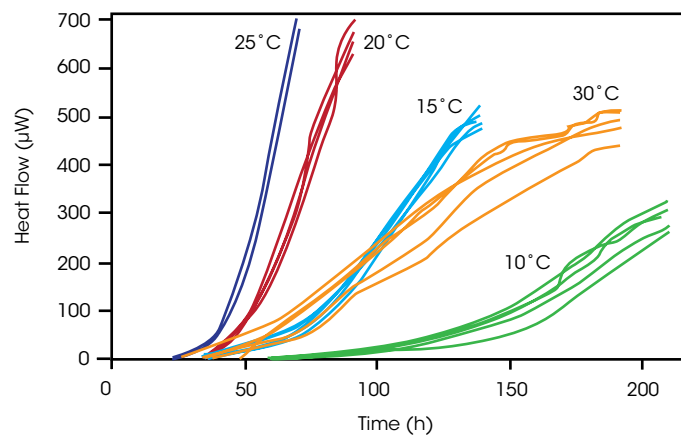
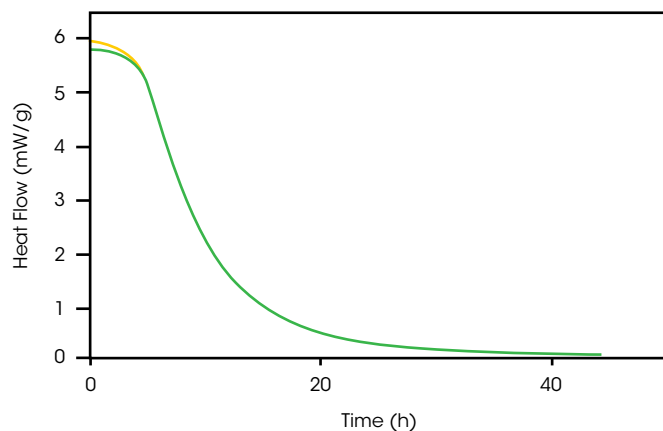


Hydratation von Beton

Die Hydratation zweier Betonproben (W/Z 0.55) wurde mit dem 3-Kanal Block des TAM Air gemessen, mit (grüne Kurven) und ohne (rote Kurven) Zugabe von Fließmittel. Die Proben wurden so vorbereitet, dass sie 50 % kleine Aggregate (0-8 mm) und 33 % große Aggregate (8-16 mm) enthielten. Das entspricht einem Spritzbeton, bei dem die Zugabe des Fließmittels ein pneumatisches Aufbringen des Betons auf vertikale Wände oder auf Dächer ermöglichen soll. Zusätzlich soll er dort auf der Oberfläche dann auch haften bleiben. Aufgrund des großen Volumens der 125 mL Gefäße im 3-Kanal Block des TAM Air können solche Proben in exakt den gleichen Zusammensetzungen gemessen werden, wie in der späteren Anwendung.

Hydratationsprofile von Zementen mit Verunreinigungen

Das Abbindeverhalten von Zement kann durch Verunreinigungen erheblich beeinträchtigt werden. Die Graphik zeigt den abnehmenden Wärmestrom eines Mörtels bei zunehmender Verunreinigung mit einer Mischung aus Erde und Sägemehl (0; 0.9; 2.5 und 5,9 % bei W/Z = 0.6 Zementmörtel)

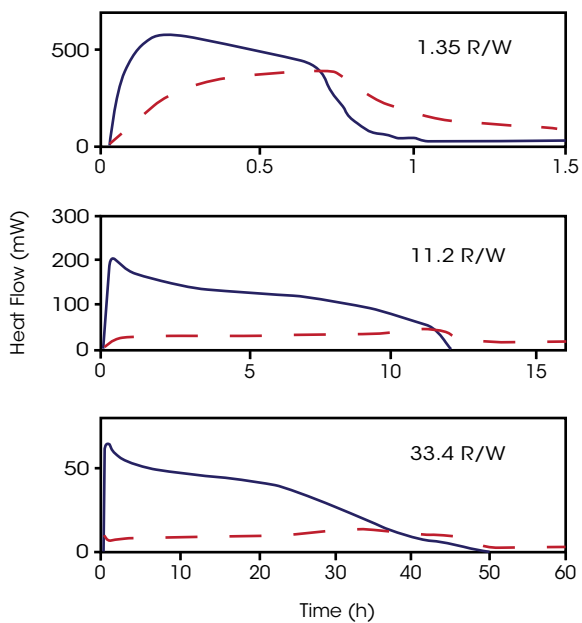


Aushärten von Epoxidharzen

Hier sieht man den Wärmestrom gegen die Zeit aufgetragen, die Abweichungen der Messungen sind gering. Nach ca. 5 h fallen die Wärmeproduktionsraten exponentiell ab, so dass nach ca. 45 h der Wärmestrom für eine 10 g schwere Probe nur noch ca. 600 μ W beträgt. Da die Nachweisgrenze des TAM Air bei unter 4 μ W liegt könnte man die Aushärtung des Harzes noch deutlich länger verfolgen als die ca. 2 Tage in diesem Beispiel.³

Wachstum von Mikroorganismen

Für jede der ausgewählten Temperaturen wurden mehrere Proben mit Pilzen angeimpft. In der Abbildung erkennt man einerseits klar die Temperaturabhängigkeit des Pilzwachstums und andererseits die gute Reproduzierbarkeit der gleichen Ansätze bei den jeweiligen Temperaturen. Kalorimetrische Messungen sind inzwischen eine wertvolle Ergänzung zu etablierten Methoden der Mikrobiologie. Anders als die meisten dieser Methoden, bildet die Kalorimetrie die gesamten Prozesse wie Wachstum und metabolische Aktivität in Echtzeit kontinuierlich ab.⁴



TAM Air Batterie-Prüfung

Hier sieht man die Eigenschaften von Batterien (1.5 V Alkali Batterien, Größe AAA) im TAM Air bei der Entladung unter 3 verschiedenen Lasten. Hierzu wurden elektrische Widerstände unterschiedlicher Leistung in einem Nachbarkanal mit den Batterien verbunden. Die durchgezogenen Linien zeigen die nutzbare Energie der Batterien, welche hier der Wärmeproduktion der Widerstände entsprechen. Die gestrichelte Linie dagegen ist der Wärmestrom der Batterie selbst, also der interne Verlust, der nicht nutzbar ist.

Im Verlauf des Experimentes wurden die Batterien vollständig entladen. Der niedrigste Widerstand entlud die Batterie am schnellsten, wie z.B. in einer Taschenlampe. Beim größten Widerstand dagegen entlud sich die Batterie nur sehr langsam, wie z.B. in einem Wecker.⁵

² Justness, H., Wuyts, F. and D. Van Gemert. Hardening Retarders for Massive Concrete. Thesis. Catholic University of Leuven. 2007.

³ Wadsö, L. Curing of Epoxy Adhesive Studied by TAM Air. TA Instruments Application Note 2007.

⁴ Lars Wadsö and Yujing Li. A test of models for fungal growth based on metabolic heat rate measurements. 2000.

⁵ Lars Wadsö. Investigations into Dry Cell Battery Discharge Rates using TAM Air. 2000. TA Instruments, AN 314-03.



tainstruments.com