



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

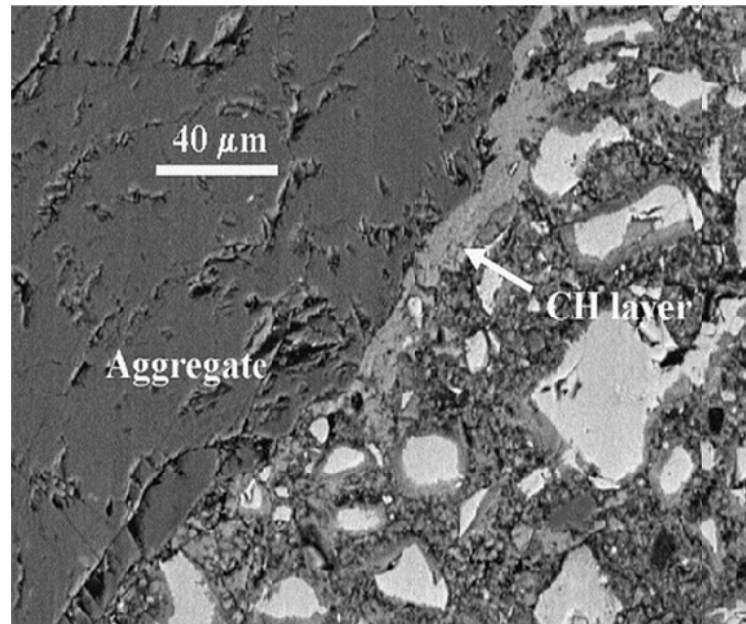
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΕΜΟΝΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

**Φυσικοχημικές μετρήσεις κονιαμάτων με
σκωρία ηλεκτροκαμίνων παραγωγής σιδηρονικελίου
και φυσικής ποζολάνης**



Επιβλέπουσα: Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη

Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα

Ιούλιος 2013

στον Νίκο,
στον Γιώργο,
στον Τάσο

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του εκπαιδευτικού προγράμματος τελειοφοίτων σπουδαστών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το θέμα ανατέθηκε από την κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Η παρούσα διπλωματική εργασία ξεκίνησε τον Δεκέμβριο του 2012 και ολοκληρώθηκε τον Ιούνιο του 2013. Το πειραματικό μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών και στα εργαστήρια της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Α.Ε. Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ, που βρίσκεται στη τοποθεσία Καμαρίου Βοιωτίας.

Πρώτα και κύρια, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη όχι μόνο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και την αμέριστη βοήθεια και επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας. Πολύ περισσότερο θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε αυτό το επιστημονικό “ταξίδι” και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα θέμα εξαιρετικά ενδιαφέρον για μένα.

Συνεχίζοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπ. Δρ. Νικόλαο Κατσιώτη για το χρόνο που μου αφιέρωσε, για τη βοήθεια του σε οποιονδήποτε τομέα της παρούσας εργασίας όποτε την χρειάστηκα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υπ. Δρ. Απόστολο Μαρίνο, Αλέξανδρο Τσιώλη και την Δρ. Αικατερίνη Μικέδη για την αμέριστη βοήθεια τους στο κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας της εργασίας, καθώς και για το ενδιαφέρον τους στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων και στην εξαγωγή των συμπερασμάτων.

Σημαντικές και ουσιαστικές υπήρξαν οι συμβουλές του Δρ. Μάριου Κατσιώτη για την επιστημονική ταυτοποίηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων, κυρίως στα ζητήματα τις μικροδομής των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Τέλος, από τη πλευρά της βιομηχανίας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες τόσο για την φιλοξενία όσο και για τις συμβουλές που έλαβα, το προσωπικό των εργαστηρίων τεχνολογίας σκυροδέματος και κονιάματος του εργοστασίου του ομίλου ΤΙΤΑΝ. Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Στυλιανό Αντίοχο για την επιστημονική υποστήριξη του και την άμεσο ενδιαφέρον του για τη υλοποίηση της πειραματικής διαδικασίας, τον κ. Χρήστο Λεπτοκαρίδη, τον κ. Δημήτρη Φραγκούλη και τον Δρ. Κων/νο Κουτσοδόνη για τις εύστοχες συμβουλές τους καθώς και για την βοήθεια τους στην ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας και για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της.

Νίκος Λεμονής

Αθήνα, Ιούλιος 2013

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η σκωρία ηλεκτροκαμίνων από παραγωγή σιδηρονικελίου, ως συστατικό του τσιμέντου. Η σκωρία ηλεκτροκαμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου παράγεται ως παραπροϊόν από την μεταλλουργική βιομηχανία. Η ανάγκη αξιοποίησης της προκύπτει από τα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι μεταλλουργικές βιομηχανίες στην απόθεση και διάθεση της. Λόγω του τρόπου παραγωγής της, είναι άμορφο υλικό και πλούσιο σε ενεργό SiO_2 (40,7%), το οποίο αντιδρώντας με το Ca(OH)_2 , το καθιστά ένα ποζολανικό υλικό, ικανό να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό στο τσιμέντο.

Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται, με δύο τρόπους, η δυνατότητα αντικατάστασης φυσικής ποζολάνης από τη συγκεκριμένη σκωρία. Ο πρώτος τρόπος περιλαμβάνει την εξέταση της συμπεριφοράς των δύο υλικών όταν συνυπάρχουν σε μία σύνθεση τσιμέντου. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε μία σύνθεση με 100% CEM I 42,5 και συνθέσεις με υποκατάσταση 5%, 10%, 15% του τσιμέντου CEM I 42,5, από σκωρία και φυσική ποζολάνη (ισομερώς). Ο δεύτερος τρόπος εξετάζει την ικανότητα της σκωρίας H/K σε σύγκριση με μία φυσική ποζολάνη. Για αυτή τη διερεύνηση, παρασκευάστηκαν συνθέσεις με ίδια ποσοστά υποκατάστασης 5, 10, 15% του τσιμέντου CEM I 42,5 για το κάθε υλικό ξεχωριστά.

Για να στηριχθεί αυτή η κατεύθυνση εξετάστηκαν οι φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των συνθέσεων που περιέχουν υποκατάσταση και από τα δύο υλικά, τόσο με κριτήριο αναφοράς το καθαρό τσιμέντο, όσο και με άμεση σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσοστά υποκατάστασης των συνθέσεων με το κάθε υλικό ξεχωριστά. Σε κάθε σύνθεση έγιναν μετρήσεις των αντοχών θλίψης σε 28, 56 και 90 ημέρες. Ειδικότερα στις συνθέσεις με 5% και 10% υποκατάσταση, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε κονιάματα που αφορούν στη διείδυση χλωριόντων στην ηλικία 28 ημερών. Για την μελέτη της ενυδάτωσης και της μικροδομής στις 28 μέρες έγιναν μετρήσεις περίθλασης ακτινών X (XRD), θερμικής ανάλυσης, ποροσιμετρίας υδραργύρου και υπέρυθρης φασματομετρίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR).

Βάσει των αποτελεσμάτων, η σκωρία H/K μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό του τσιμέντου όπως χρησιμοποιείται η φυσική ποζολάνη, καθώς παρουσίασε την ίδια ικανότητα με τη φυσική ποζολάνη, στα αντίστοιχα ποσοστά υποκατάστασης. Η σκωρία H/K με τη παρουσία φυσικής ποζολάνης στη σύνθεση, δεν απέδωσε τα αντίστοιχα αποτελέσματα που απέδωσε το κάθε υλικό ξεχωριστά.

Abstract

This diploma thesis examines the utilization of electric arc furnace slag (E.A.F.S.) from the ferro-nickel industrial production, as a constituent of cement. This slag comes as a byproduct made during the manufacturing process in metallurgical industry. The need of slag utilization arises from storage and distribution problems that metallurgical industries are faced with this particular byproduct. Because of its production method, the material is amorphous and enriched by active SiO_2 (40,7%) which whenever reacts with Ca(OH)_2 is transformed into a pozzolanic material, being able to be used as a cement's constituent.

Specifically, what is thoroughly examined, in two different ways, is the ability to replace a natural pozzolan with this particular slag. The first part is to examine the performance of the two materials together at cements compositions. For this purpose, one composition has been produced, made of 100% CEM I 42,5 and others with substitution of 5%, 10%, 15% of cement CEM I 42,5 by slag and natural pozzolan (in equal shares). The second path was to examine the abilities of this slag compared with a natural pozzolan. So for the study of this characteristics, compositions have been produced with each material to substitute CEM I 42,5 in percentage 5,10,15%.

In order to support the above methodology, physiochemical & mechanical properties have been examined for the compositions which contain substitute from both materials, referring on one hand to "pure" cement and on the other hand each element's direct comparison with relevant substitution percentages of compositions. In every composition, measurements have been implemented on mechanical compressive strength at the age of 28, 56 and 90 days. Furthermore, for the compositions having 5 and 10% substitution, measurements took place for chloride penetration at the age of 28 days. For the examination of the cement hydration and microstructure at the same age, X-ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, thermal analysis and mercury intrusion porosimetry measurements have been used.

According to the results, the E.A.F. Slag can be used as a constituent of cement like natural pozzolan is used, because this slag has the same potential like the natural pozzolan, at the same substitution percentages. In the other hand, the mixture of the E.A.F. Slag and natural pozzolan, does not give the same potential as each of them separately.

Περιεχόμενα

I. Θεωρητικό μέρος	1
1. Τσιμέντο	2
1.1. Ορισμός και γενικά χαρακτηριστικά	2
1.2 Κύριες χρήσεις του τσιμέντου	2
1.3. Σύσταση του τσιμέντου	3
1.3.1. Κύρια Συστατικά	3
1.3.1.1. Κλίνκερ Τσιμέντου Πόρτλαντ (K)	3
1.3.1.2. Σκωρία υψικαμίνων (S)	4
1.3.1.3. Ποζολανικά υλικά (P,Q)	5
1.3.1.3.1. Ποζολανική αντίδραση	5
1.3.1.3.2. Ανάγκη χρήσης ποζολανικών υλικών στο τσιμέντο	6
1.3.1.3.3. Φυσικές ποζολάνες (P)	7
1.3.1.3.4. Φυσικές ψημένες ποζολάνες (Q)	8
1.3.1.3.5. Τεχνητές ποζολάνες	9
1.3.1.3.6. Πρότυπα για ποζολανικά υλικά	9
1.3.1.4. Ιπτάμενες τέφρες (V,W)	9
1.3.1.5. Ψημένη σχιστόλιθος (T)	10
1.3.1.6. Ασβεστόλιθος (L,LL)	11
1.3.1.7 Πυριτική παιπάλη (D)	11
1.3.2. Δευτερεύοντα συστατικά	11
1.3.3. Θεικό ασβέστιο	11
1.3.4. Πρόσθετα	12
1.4. Τύποι τσιμέντων	13
1.4.1. Κοινά τσιμέντα βάση το EN 197-1	13
1.4.2. Ειδικά τσιμέντα	16
1.5. Ενυδάτωση του τσιμέντου	18
1.5.1. Ενυδάτωση των φάσεων του κλίνκερ	18
1.5.1.1. Πυριτικό τριασβέστιο (C ₃ S)	20
1.5.1.2. Πυριτικό διασβέστιο (C ₂ S)	21
1.5.1.3. Αργιλικό τριασβέστιο (C ₃ A)	22
1.5.1.4. Αργιλοσιδηρούχο τετρασβέστιο (C ₄ AF)	23
1.5.2. Ενυδάτωση τσιμέντου Πόρτλαντ	23
1.6. Ιδιότητες του τσιμέντου	24
1.6.1. Λεπτότητα	24
1.6.2. Υγεία	25
1.6.3. Συνεκτικότητα- συνάφεια	26
1.6.4. Πήξη-σκλήρυνση	27
1.6.4.1. Πήξη	27
1.6.4.2. Σκλήρυνση	28
1.6.5. Θερμότητα ενυδάτωσης	28
1.6.6. Πορώδης δομή	29
1.6.6.1. Πόροι του πήγματος	29
1.6.6.1.1. Τριχοειδείς πόροι	30
1.6.6.1.2. Κοίλοι πόροι-κελύφη	30

1.6.6.1.3. Κενά αέρα	31
1.6.6.2. Μέθοδοι χαρακτηρισμού της πορώδους δομής	31
1.6.6.3. Πορώδες	32
1.6.7. Ανθεκτικότητα	33
1.6.7.1. Προσβολή από χλωριόντα στο σκυρόδεμα	34
1.6.7.1.1. Πηγές χλωριόντων	34
1.6.7.1.2. Μηχανισμοί διείσδυσης χλωριόντων στο σκυρόδεμα	34
1.6.7.1.3. Μηχανισμός διάβρωσης των χλωριόντων στο σκυρόδεμα	35
1.6.8. Μηχανικές αντοχές	37
2. Σκωρίες Μεταλλουργικών Βιομηχανιών	38
2.1. Σκωρίες Βιομηχανίας Χάλυβα	39
2.1.1. Διαδικασία παραγωγής	39
2.1.2. Διάθεση και αξιοποίηση σκωριών βιομηχανίας χάλυβα	40
2.2. Σκωρίες Βιομηχανίας Σιδηρονικελίου	40
2.2.1. Διαδικασία παραγωγής σιδηρονικελίου	41
2.2.2. Είδη σκωριών	42
2.2.2.1. Σκωρία H/K	42
2.2.2.1.1. Χαρακτηριστικά-Ιδιότητες	43
2.2.2.1.2. Διάθεση και αξιοποίηση	44
2.2.2.2. Σκωρία M/T	45
II. Τοποθέτηση του προβλήματος	46
III. Πειραματική διαδικασία	48
1. Επιλογή των πρώτων υλών	49
2. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας κατά Blaine	50
3. Παραγωγή συνθέσεων	51
4. Μέτρηση μηχανικών αντοχών σε θλίψη	53
4.1. Παρασκευή δοκιμίων κονιάματος	53
4.2. Αποτελέσματα μηχανικών αντοχών σε θλίψη	53
5. Μέτρηση διείσδυσης-διαπερατότητας χλωριόντων	61
5.1. Παρασκευή δοκιμίων	63
5.2. Αποτελέσματα	64
6. Μέτρηση περίθλασης ακτινών X (XRD)	66
6.1. Παρασκευή δειγμάτων	66
6.2. Αποτελέσματα	67
7. Μέτρηση ποροσιμετρίας υδραργύρου	70

8. Μέτρηση υπέρυθρης φασματομετρίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	71
9. Μέτρηση θερμικής ανάλυσης	73

IV. Συμπεράσματα

V. Βιβλιογραφία

VI. Παράρτημα

Φωτογραφικό υλικό	84
--------------------------	-----------

I. Θεωρητικό μέρος

1. Τσιμέντο

1.1. Ορισμός και γενικά χαρακτηριστικά

Ο όρος τσιμέντο διεθνώς έχει κατοχυρωθεί ως μία τεχνητή λεπτόκοκκη υδραυλική κονία. Κονίες γενικά, είναι τα υλικά που αποτελούν την συνδετική ύλη των διάφορων αδρανών. Το τσιμέντο παράγεται από αλεσμένο κλίνκερ, το οποίο δημιουργείται από την όπτηση μίγματος ασβεστολιθικών και αργιλοπυριτικών πετρωμάτων, και από την προσθήκη διάφορων πρόσθετων υλών, οι οποίες είναι φυσικές πρώτες ύλες ή βιομηχανικά παραπροϊόντα. Όταν αναμιχθεί με νερό (τσιμεντόπαστα), λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις της ενυδάτωσης, οι οποίες σχηματίζουν σταθερές ένυδρες ενώσεις που οδηγούν στην πήξη και στην σκλήρυνση, και παρουσιάζει σημαντικές υδραυλικές ικανότητες και υψηλές αντοχές. Μετά την σκλήρυνση η τσιμεντόπαστα έχει την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και τη σταθερότητα της ακόμα και κάτω από το νερό.

Ως τσιμέντο Πόρτλαντ ορίζεται το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης ενός πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος που αποτελείται από περίπου 75% ασβεστολιθικά υλικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος, που καλείται κλίνκερ, με την κατάλληλη ποσότητα γύψου[1].

Η πυκνότητα και το χρώμα του τσιμέντου δεν είναι σταθερά και εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες, το είδος του κλπ. Η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 3 και 3,22 kg/dm³, ενώ το χρώμα στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ένα χαρακτηριστικό πρασινότεφο [2]. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του τσιμέντου είναι ίδιος με αυτού του χάλυβα, και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται ράβδοι χάλυβα για τον οπλισμό του σκυροδέματος, ώστε να έχουν τις ίδιες μεταβολές ως προς τον όγκο σε εναλλαγές της θερμοκρασίας.

Λόγω των πολύπλοκων ενώσεων που απαρτίζουν τα διάφορα συστατικά του τσιμέντου, και για τη καλύτερη αναγραφή των αντιδράσεων κλινκεροποίησης και ενυδάτωσης έχει διεθνώς επικρατήσει η χρήση συντμήσεων, όπως αναφέρονται στον πίνακα I.1. Έτσι για παράδειγμα το 3CaOSiO_2 γράφεται ως C_3S [1].

Πίνακας I.1. Συντμήσεις

C = CaO	A = Al ₂ O ₃	S = SiO ₂	F = Fe ₂ O ₃
M = MgO	H = H ₂ O	N = Na ₂ O	K = K ₂ O
P = P ₂ O ₅	T = TiO ₂	\bar{S} = SO ₃	\bar{C} = CO ₂

1.2 Κύριες χρήσεις του τσιμέντου

Το τσιμέντο λόγω των υψηλών υδραυλικών του ιδιοτήτων και των υψηλών αντοχών που παρουσιάζει μετά, αλλά και κατά, την ενυδάτωση του, χρησιμοποιείται στην παρασκευή κονιάματος (τσιμεντοκονιάματος) και σκυροδέματος. Αυτά αποτελούν τους δύο μεγαλύτερους τομείς, ή μάλλον μορφές χρήσης του τσιμέντου, καθώς είναι τα δύο από τα συνηθέστερα δομικά υλικά παγκοσμίως, αλλά χρησιμοποιούνται και σε διάφορες άλλες τεχνικές εφαρμογές. Οι ιδιότητές τους ελέγχονται σημαντικά από τις ιδιότητες της πάστας του τσιμέντου.

Ο όρος κονίαμα (στην περίπτωση μας, τσιμεντοκονίαμα) αναφέρεται στο μίγμα τσιμέντου με αδρανή υλικά μικρής κοκκομετρικής διαβάθμισης και με υγρό επεξεργασίας, το οποίο είναι συνήθως το νερό. Ο βασικός φορέας της αντοχής του κονιάματος είναι τα αδρανή, ενώ οι κόνιες (στην περίπτωση μας το τσιμέντο) αποτελούν το συνδετικό υλικό. Τα χρησιμοποιούμενα αδρανή είναι συνήθως άμμος με μέγιστη διάμετρο κόκκου 4 mm.

Με τον όρο σκυρόδεμα αναφερόμαστε στο υλικό που σχηματίζεται από την ανάμειξη τσιμέντου, χονδρόκοκκων (σκύρα, γαρμπίλι και χαλίκι) και λεπτόκοκκων (άμμος) αδρανών και νερού, το οποίο αναπτύσσει τις ιδιότητες του με τη σκλήρυνση της τσιμεντόπαστας [1,2].

1.3. Σύσταση του τσιμέντου

Τα συστατικά βάση του προτύπου EN 197-1, χωρίζονται κυρίως ανάλογα με το ποσοστό που κατέχουν στο μείγμα του τσιμέντου (χαρμάνι) σε κύρια, δευτερεύοντα και πρόσθετα.

1.3.1. Κύρια Συστατικά

Τα κύρια συστατικά μπορούν να απαντηθούν σε ποσοστά μεγαλύτερα του 5% στο τσιμέντο.

1.3.1.1. Κλίνκερ Τσιμέντου Πόρτλαντ (Κ)

Αποτελεί μία υδραυλική κονία με εξαιρετικά υψηλές αντοχές. Παρασκευάζεται από έψηση, σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1380-1420°C), ενός σωστά επιλεγμένου, πλήρως ομογενοποιημένου και σε κατάλληλη λεπτότητα αλεσμένου μίγματος πρώτων υλών που περιέχει CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ και άλλα στοιχεία σε μικρότερες ποσότητες. Το μεγαλύτερο

ποσοστό του κλίνκερ πρέπει να αποτελείται από ασβεστοπυριτικές ενώσεις, έτσι οι πρώτες ύλες πρέπει να εμπεριέχουν κυρίως CaO και SiO₂. Αυτό γιατί αυτές οι ενώσεις είναι αυτές που παίρνουν μέρος (στις διάφορες φάσεις τους) στις χημικές αντιδράσεις κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Είναι όμως εξαιρετικά δύσκολο να απαντηθούν οι απαιτούμενες αναλογίες και συστάσεις σε μία μόνο πρώτη ύλη. Έτσι συνήθως χρησιμοποιείται μια πρώτη ύλη πλούσια σε CaO, όπως η ασβεστόλιθος, η κιμωλία και μια δεύτερη με υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂, όπως είναι διάφοροι άργιλοι [1]. Οι φάσεις των ενώσεων στο κλίνκερ είναι οι εξής:

Πίνακας I.2. Φάσεις του κλίνκερ

C ₃ S	3CaOSiO ₂	Πυριτικό τριασβέστιο (Tricalcium silicate)
C ₂ S	2CaOSiO ₂	Πυριτικό δυασβέστιο (Dicalcium Silicate)
C ₃ A	3CaOAl ₂ O ₃	Αργλικό τριασβέστιο (Tricalcium Aluminate)
C ₄ AF	4CaOAl ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Αργιλοσιδηρούχο τετρασβέστιο (Tetracalcium Aluminoferrite)

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1 η περιεκτικότητα του C₃S και του C₂S στο κλίνκερ πρέπει να είναι μεγαλύτερη ή ίση του 67% w/w ενώ ο λόγος μαζών CaO/SiO₂ πρέπει να είναι μην είναι μικρότερος του 2. Επίσης, απαιτείται το περιεχόμενο MgO να μην ξεπερνά το 5% κατά βάρος [3]. Στα κοινά τσιμέντα (ενότητα 1.4.1) , οι ενώσεις (φάσεις) του κλίνκερ είναι, κατά προσέγγιση, C₃S 50%, C₂S 25%, C₃A 10%, C₄AF 10% και CaSO₄ (γύψος) 5% κ.β. [4].

1.3.1.2. Σκωρία υψικαμίνων (S)

Η σκωρία υψικαμίνων αποτελεί παραπροϊόν της βιομηχανίας χάλυβα και είναι ένα υλικό με λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες ενώ παράλληλα παρουσιάζει ποζολανικές ιδιότητες όταν ενεργοποιείται κατάλληλα. Η κοκκοποιημένη σκωρία λαμβάνεται μετά από απότομη ψύξη ενός τήγματος σκωρίας που προκύπτει από την παραγωγή σιδήρου στις υψικαμίνους. Τα χημικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχει για να αποτελέσει κύριο συστατικό του τσιμέντου είναι το άθροισμα του CaO, MgO και SiO₂ να είναι τα 2/3 κατά βάρος της μάζας της και ο λόγος (CaO+MgO)/SiO₂ να είναι μεγαλύτερος από ένα. Επιπρόσθετα, απαιτείται το μη σιδηρούχο περιεχόμενο της σκωρίας να φτάνει έως το 15% κατά βάρος και σε αυτή τη περίπτωση να ελέγχεται για την ύπαρξη τοξικών μετάλλων [1].

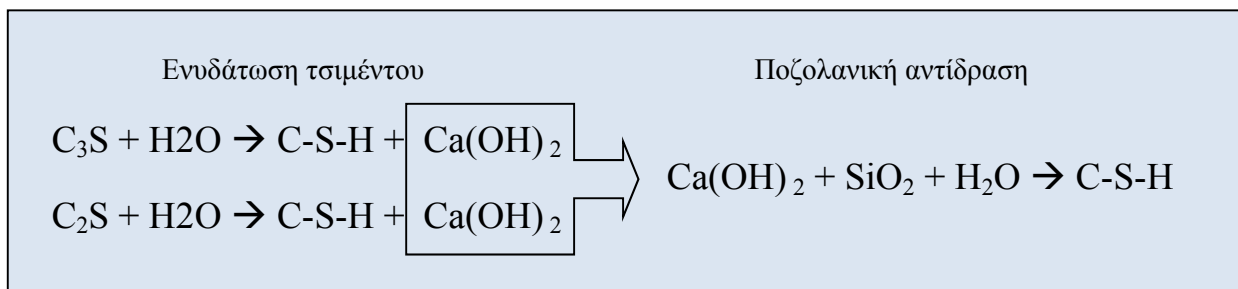
1.3.1.3. Ποζολανικά υλικά (P,Q)

Τα ποζολανικά υλικά ορίζονται ως υδραυλικές κονίες και είναι υλικά πυριτικής και αργιλοπυριτικής σύστασης. Είναι υλικά τα οποία αν και από μόνα τους είτε δεν έχουν είτε έχουν ασθενείς υδραυλικές ιδιότητες, κατά την ενυδάτωση τους και με παρουσία υγρασίας αντιδρούν με το Ca(OH)_2 [2], το οποίο προέρχεται από την αντίδραση ενυδάτωσης του κλίνκερ, και σχηματίζουν ασβεστοπυριτικές, που αναπτύσσουν αντοχές, και ασβεστοαργηλικές ενώσεις. Αναγκαία προϋπόθεση για την ποζολανική αντίδραση είναι η μορφή και τη λεπτότητα των ποζολανικών υλικών. Μόνο όταν βρίσκονται με τη μη κρυσταλλική τους μορφή (άμορφη ή υαλώδη) και σε λεπτόκοκκο διαμερισμό, μπορούν να αντιδράσουν με αργό ρυθμό σε αλκαλικά διαλύματα με το Ca(OH)_2 , συμβάλλοντας στην ενυδάτωση του τσιμέντου [1].

Τα κύρια συστατικά τους είναι το δραστικό SiO_2 (απαιτείται να είναι μεγαλύτερο από 25% κ.β.) και το Al_2O_3 , και σε μικρότερα ποσοστά απαντώνται Fe_2O_3 και άλλα οξείδια με μικρή συμμετοχή δραστικού CaO . Ο λόγος CaO/SiO_2 στα ποζολανικά υλικά κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 0,3. Ανάλογα με τη προέλευση τους τα ποζολανικά υλικά είναι είτε φυσικές(P) είτε φυσικές ψημένες ποζολάνες (Q).

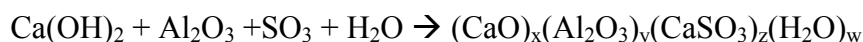
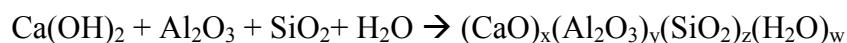
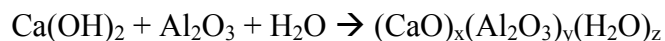
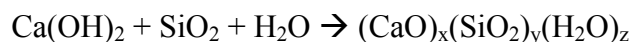
1.3.1.3.1. Ποζολανική αντίδραση

Κατά τα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης του τσιμέντου, αντιδρούν οι ενώσεις του κλίνκερ (ενότητα 1.5), οι οποίες παράγουν μία άμορφη φάση ενυδατωμένου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H) και υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2). Στη συνέχεια αρχίζει με αργό ρυθμό η αντίδραση του Ca(OH)_2 με τα δραστικά συστατικά της ποζολάνης. Επί της ουσίας δεσμεύεται μέρος του πορτλαντίτη που παράγεται κατά την ενυδάτωση από τα ελεύθερα οξείδια S, A και F της ποζολάνης. Βέβαια ένα μέρος του Ca(OH)_2 που συμμετέχει στην ποζολανική αντίδραση προέρχεται από το CaO της ίδιας της ποζολάνης, ανάλογα με το ίδιο το ποσοστό του υλικού σε CaO , αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό από το υδροξείδιο του ασβεστίου που παράγεται κατά την ενυδάτωση, και έτσι μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο. Κύριο προϊόν της ποζολανικής αντίδρασης είναι το C-S-H. Η παραπάνω διαδικασία απεικονίζεται στο σχήμα I.1.



Σχήμα I.1. Η πορεία της ποζολανικής αντίδρασης

Άλλα προϊόντα γενικά της ποζολανικής αντίδρασης είναι ένυδρες ασβεστοαργυλοπυριτικές δομές, ένυδρα προϊόντα ασβεστίου και αργιλίου και τέλος ένυδρα ασβεστοαργιλικά και ασβεστοθειικά προϊόντα. Συνοπτικά όλες οι ποζολανικές αντιδράσεις είναι οι εξής:



Η ποζολανική αντίδραση γενικά χαρακτηρίζεται από αργούς ρυθμούς. Η βασική αιτία αποδίδεται στους μηχανισμούς που αφορούν την ενυδάτωση, σύμφωνα με τους οποίους τα σωματίδια ενυδατώνονται επιτόπου με αντιδράσεις ελεγχόμενες από τους νόμους της διάχυσης. Για αυτό το λόγο καθοριστικός παράγοντας για τον ρυθμό αλλά και την ικανότητα ύπαρξης ποζολανικής αντίδρασης, είναι το μέγεθος των σωματιδίων της ποζολάνης και κατ' επέκταση η σχετική επιφάνεια της. Η λεπτότητα και το ποσοστό της σε άμορφη φάση μπορούν να προσδιορίσουν καλύτερα συνήθως, το αν μπορεί και πόσο γρήγορα η ποζολάνη θα αντιδράσει με το Ca(OH)_2 , παρά η χημική σύσταση της.

1.3.1.3.2. Ανάγκη χρήσης ποζολανικών υλικών στο τσιμέντο

Τα ποζολανικά υλικά χρησιμοποιούνται εδώ και δεκαετίες ως κύρια συστατικά του τσιμέντου. Στα δομικά υλικά ένα ποζολανικό υλικό, φυσική ποζολάνη σε αυτή τη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους Ρωμαίους καθώς αποτελούσε συστατικό του ρωμαϊκού σκυροδέματος [5].

Η ανάγκη για χρησιμοποίηση τέτοιων υλικών έγκειται είτε για οικονομικούς λόγους και για εξοικονόμηση ενέργειας είτε για τη βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων του τσιμέντου. Το κλίνκερ κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό, στους περισσότερους τύπους τσιμέντου και απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας για τη παραγωγή του, κυρίως στο στάδιο της έψησης του. Κατά τη διαδικασία της έψησης παράγονται διάφορα απόβλητα. Η παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου Πόρτλαντ έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενός τόνου αερίου CO_2 , συνεπώς αύξηση της παραγωγής του τσιμέντου Πόρτλαντ έχει ως αποτέλεσμα την αντίστοιχη αύξηση των εκπομπών CO_2 [6]. Παράλληλα, τα παραγόμενα απόβλητα αυξάνουν το κόστος σε μια τσιμεντοβιομηχανία, όσον αφορά στις διατάξεις συλλογής και επεξεργασίας τους. Εκτιμάται ότι το 20% του πάγιου κόστους μίας νέας τσιμεντοβιομηχανίας απαιτείται για τις διατάξεις προστασίας του περιβάλλοντος, ενώ η λειτουργία αυτών συμμετέχει σε ποσοστό 7-10% στο λειτουργικό κόστος της παραγωγής [1]. Για αυτό το λόγο είναι επιθυμητή η αντικατάσταση του κλίνκερ στο τσιμέντο, με προϋπόθεση όμως τη διατήρηση των επιθυμητών ιδιοτήτων του

τσιμέντου, από υλικά τα οποία είναι λιγότερα ενεργοβόρα στην προετοιμασία τους και φιλικά προς το περιβάλλον. Αυτή η λογική δεν αποτελεί χαρακτηριστικό μόνο για τα ποζολανικά υλικά, αλλά και για το σύνολο των συστατικών του τσιμέντου που αποτελούν βιομηχανικά παραπροϊόντα είτε είναι φυσικές πρώτες ύλες.

Σε αυτό το σημείο έγκειται η χρησιμοποίηση ποζολανικών υλικών, τα οποία στο μεγαλύτερο φάσμα των παραγόντων που ρυθμίζουν τις ιδιότητες του τσιμέντου, δρουν θετικά προς τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει το τσίμεντο. Οι ποζολάνες κυρίως επηρεάζουν τις μηχανικές αντοχές που αναπτύσσονται και τη ανθεκτικότητα του σκυροδέματος.

Λόγω της αντικατάστασης κλίνκερ από ποζολάνη μειώνεται το ποσοστό του C_3S στο τσίμεντο, το οποίο είναι κυρίως υπεύθυνο για τις αντοχές των πρώιμων ηλικιών. Οπότε υπάρχει μία μικρή μείωση των αντοχών σε αυτή την ηλικία, αλλά σε μεγαλύτερες ηλικίες, αρχίζοντας και η ποζολανική αντίδραση αυτή η αρχική μείωση αφομοιώνεται. Σε κάποια ποσοστά υποκατάστασης οι αντοχές σε μεγάλες ηλικίες είναι υψηλότερες από τσιμέντα τύπου CEM I (δηλαδή με τουλάχιστον 95% κλίνκερ).

Τα σημεία που δρα θετικά η ποζολάνη ως προς την ανθεκτικότητα του τσιμέντου είναι η μείωση της θερμότητας ενυδάτωσης, του ποσοστού του $Ca(OH)_2$ και του πορώδους. Η ποζολανική αντίδραση είναι αργή και ως εκ τούτου η εκλυόμενη θερμότητα μειώνεται με αντίστοιχη μείωση του κίνδυνου ρηγμάτωσης του υλικού. Η μείωση αυτή δεν είναι ανάλογη του ποσοστού υποκατάστασης της ποζολάνης στο κλίνκερ εξαιτίας της θερμότητας που ελευθερώνεται και κατά τη ποζολανική αντίδραση. Επίσης, καταναλώνεται $Ca(OH)_2$ που έχει ιδιαίτερη σημασία όσον αφορά την ανθεκτικότητα των κατασκευών, αφού το $Ca(OH)_2$ είναι υδατοδιαλυτό και πολύ δραστικό χημικά ειδικότερα σε όξινο περιβάλλον. Το πορώδες και η διαπερατότητα του σκυροδέματος σε κατασκευές μειώνονται σημαντικά και αυτό αποδεικνύεται από τη μελέτη της κατανομής των πόρων των προϊόντων ενυδάτωσης των σύνθετων τσιμέντων. Αυτό οφείλεται αφενός στην αντικατάσταση των πυκνών κρυστάλλων του $Ca(OH)_2$ με το επιπρόσθετο C-S-H που έχει μικρότερη πυκνότητα και αφετέρου ότι το ποζολανικό υλικό που χρησιμοποιείται έχει μεγαλύτερη λεπτότητα και μικρότερη πυκνότητα από το κλίνκερ. Η αντίδραση του υδροξειδίου του ασβεστίου, δηλαδή, με τα SiO_2 , Al_2O_3 αλλά και το Fe_2O_3 γίνεται μέσα στους πόρους της μάζας του τσιμέντου και τα προϊόντα περιορίζουν το πορώδες [1,7].

Η χρήση των ποζολανών σαν πρόσθετα μπορεί να γίνει είτε κατά την παραγωγή του τσιμέντου με ξηρή συνάλεση στο κλίνκερ, στα σύνθετα τσιμέντα, είτε με ανάμιξη εκ των υστέρων κατά την παραγωγή του σκυροδέματος. Στην δεύτερη περίπτωση η ποζολάνη πρέπει να έχει αλεσθεί κατάλληλα [7].

1.3.1.3.3. Φυσικές ποζολάνες (P)

Η φυσική ποζολάνη είναι ένα βιομηχανικό ορυκτό, ηφαιστειακής προέλευσης, το οποίο περιέχει υψηλό ποσοστό ενεργού διοξειδίου του πυριτίου αλλά και οξείδιο του αργιλίου. Η δραστική ύαλος που περιέχουν δημιουργήθηκε από ηφαιστειογενή έκρηξη. Τα αέρια που ελευθερώθηκαν κατά την έκρηξη στο υπό μορφή τήγματος μίγμα και η απότομη ψύξη, που ακολούθησε, προκάλεσε την κρυστάλλωση με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια λόγω

ακριβώς της απελευθέρωσης και διαφυγής των αερίων. Αυτές οι φυσικές ποζολάνες είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά [7]. Τέτοια πετρώματα είναι: η κίσηρις, οι ηφαιστειακοί τόφφοι, οι σποδίτες αν είναι συμπαγείς ή η ηφαιστειακή σποδός και η τέφρα αν πρόκειται για ασύνδετο υλικό. Στην Ελλάδα οι φυσικές ποζολάνες είναι γνωστές με το όνομα "Θηραϊκή γη", λόγω του ότι βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο νησί Θήρα, καθώς και στα γύρω ξερονήσια.

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα ποζολανών βρίσκονται στις ακόλουθες περιοχές: στις Η.Π.Α., στην πρώην ΕΣΣΔ, στο Β. Καύκασο και την Αρμενία. Άλλες περιοχές όπου υπάρχουν κοιτάσματα ποζολανών είναι η Χιλή, η Αργεντινή, η Κόστα Ρίκα, η Γουατεμάλα, η Ισπανία, η Αίγυπτος, η Νέα Ζηλανδία κλπ. Η Ελλάδα είναι από τις μεγαλύτερες παραγωγούς χώρες ποζολάνης στον κόσμο. Οι παραγόμενες ποζολάνες καλύπτουν την εγχώρια αγορά και επιτρέπουν και την εξαγωγή μεγάλων ποσοτήτων σε άλλες χώρες. Στην Ελλάδα ηφαιστειακά υλικά βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στις Κυκλάδες, τα Δωδεκάνησα και τη Μακεδονία [5].

Πίνακας 1.3. Αντιπροσωπευτικές χημικές συστάσεις φυσικών ποζολανών (%) [1]

Προέλευση:	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Ka ₂ O	SO ₃	LOI
Βαυαρία	62,7	15,2	-	4,3	5,6	1,85	1,95	2	-	7,4
Αυστρία	57,13	17,51	0,8	3,28	0,22	0,08	0,44	2,74	1,96	15,29
Ιταλία	48,13	16,25	0,73	7,3	9,96	5,7	0,88	4,41	-	4,32
Θήρα	60,75	15,92	0,5-1	5,05	5,97	2,29	3,87	2,73	-	4,14
Νίσυρος	71,79	12,57	0,5-1	1	1,65	0,74	1,85	4,25	-	5,23
Πέλλα	59,57	18,52	0,5-1	4,85	3,82	1,85	2,3	1,93	-	5,75

Τα τελευταία χρόνια, παρουσιάζεται μια πτωτική τάση στην κατανάλωση φυσικών ποζολανών, καθώς κυκλοφορούν στην αγορά νέα συνθετικά υλικά που μπορούν να τις υποκαταστήσουν στις περισσότερες χρήσεις. Παρόλα αυτά, οι φυσικές ποζολάνες εξακολουθούν να παραμένουν ανταγωνιστικές, καθώς παρουσιάζουν παγκόσμια εξάπλωση, ευκολία στην εξόρυξη και την επεξεργασία και επομένως χαμηλό κόστος παραγωγής και μεταφοράς [5].

1.3.1.3.4. Φυσικές ψημένες ποζολάνες (Q)

Φυσικές ψημένες ποζολάνες ορίζονται τα υλικά που αποκτούν ποζολανικές ιδιότητες μετά από επεξεργασία. Είναι υλικά ηφαιστιογενούς προέλευσης όπως ο διογκωμένος περλίτης, οι άργιλοι, οι σχιστόλιθοι και ιζηματογενή πετρώματα που έχουν ενεργοποιηθεί μετά από θερμική κατεργασία, δηλαδή πύρωση σε θερμοκρασίες μεταξύ 770 και 900°C [2,5,7].

1.3.1.3.5. Τεχνητές ποζολάνες

Στη σύγχρονη βιβλιογραφία ο όρος τεχνητές ποζολάνες διαπερνάται από διάφορες αντιφάσεις. Ένα κομμάτι της βιβλιογραφίας, τις αναφέρει με το εννοιολογικό βάθος των φυσικών ψημένων ποζολανών και ένα άλλο κομμάτι ως υλικά που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, ως παραπροϊόντα αυτών, τα οποία έχουν ποζολανικές ικανότητες (υπάρχει και ένα τρίτο κομμάτι βιβλιογραφίας που συνδυάζει και τις δύο κατηγορίες σε μία). Στη παρούσα εργασία ακολουθείται ο δεύτερος ορισμός. Οπότε, τεχνητές ποζολάνες είναι διάφορα αργιλοπυριτικά υλικά που λαμβάνονται ως βιομηχανικά παραπροϊόντα τα οποία έχουν ποζολανικές ιδιότητες. Ο κύριος λόγος χρησιμοποίησής τους ως κύρια συστατικά του τσιμέντου στοχεύει στην αξιοποίηση τους και σε επόμενο στάδιο προσμετράται το ποσοστό και της ποζολανικής τους ικανότητας. Τέτοια υλικά είναι κάποιες κατηγορίες ιπτάμενων τεφρών, σκωριών υψικαμίνων και η πυριτική παιπάλη.

1.3.1.3.6. Πρότυπα για ποζολανικά υλικά

Ένα υλικό για να αξιολογηθεί αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ποζολάνη (φυσική, φυσική ψημένη ή τεχνητή) για τη παραγωγή τσιμέντου τύπου CEM II P ή Q ή M είτε CEM IV (ενότητα 1.4.1) απαιτείται να τηρεί κάποια πρότυπα. Η δοκιμή που χρησιμοποιείται αναφέρεται ως δοκιμή δραστηριότητας της ποζολάνης και είναι βάση του Π.Δ. 244/80. Η δοκιμή αυτή περιγράφει τον έλεγχο ποζολανικής δραστηριότητας ενός υλικού, μέσω της κατασκευής δοκιμίων κονιάματος υδρασβέστου και του εξεταζόμενου υλικού. Ύστερα υπολογίζονται οι μηχανικές αντοχές των δοκιμίων σε θλίψη. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή των δοκιμίων είναι πόσιμο νερό, πρότυπη άμμος, χημικά καθαρή υδράσβεστος συγκεκριμένης λεπτότητας και το εξεταζόμενο υλικό επίσης ορισμένης λεπτότητας. Οι αναλογίες κατά βάρος του μίγματος καθορίζονται βάση της υδρασβέστου. Ο λόγος άμμου προς υδράσβεστο είναι 9, του εξεταζόμενου υλικού προς υδράσβεστο είναι 2 πολλαπλασιασμένος με το λόγο του ειδικού βάρους του εξεταζόμενου υλικού προς το ειδικό βάρος της υδρασβέστου και του νερού συγκεκριμένος βάση του προτύπου. Οι μηχανικές αντοχές σε θλίψη των δοκιμίων στις 28 ημέρες πρέπει να ξεπερνούν τα 5N/mm^2 [8]. Επίσης, βάση του προτύπου EN 197-1, θεσμοθετείται κατώτατο όριο 25% στην περιεκτικότητα του εξεταζόμενου υλικού σε δραστικό SiO_2 κατά βάρος [9].

1.3.1.4. Ιπτάμενες τέφρες (V,W)

Οι ιπτάμενες τέφρες αποτελούν παραπροϊόν της καύσης κονιοποιημένων στερεών καυσίμων, όπως λιθάνθρακες, λιγνίτες, τύρφη, στους λέβητες θερμοηλεκτρικών σταθμών. Είναι στερεό, κονιώδες υλικό και συλλέγεται μετά την καύση των στερεών καυσίμων, και αφού έχει παρασυρθεί από το ρεύμα των καυσαερίων, σε εγκαταστάσεις αποκονίωσης, με ηλεκτροστατικά φίλτρα. Ο τρόπος καύσης (καύση τηκόμενης τέφρας, ξηρή καύση κ.α.) και το είδος του στερεού καυσίμου επηρεάζουν αρκετά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας.

Τα κυριότερα είναι το σχήμα και το πορώδες των σωματιδίων, το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης των σωματιδίων και το ποσοστό της σε σχέση με τη τηγμένη τέφρα, η οποία είναι η τέφρα που καταλήγει λόγω βαρύτητας στον πυθμένα του λέβητα (bottom slag) [4]. Μεγάλο πλεονέκτημα του συγκεκριμένου υλικού, όσον αφορά στην τσιμεντοβιομηχανία είναι ότι κάποιες ιπτάμενες τέφρες αποτελούνται από λεπτόκοκκα και σφαιρικά σωματίδια.

Εκτιμάται ότι σε παγκόσμια κλίμακα αξιοποιείται μόνο το 20% περίπου της παραγόμενης τέφρας. Οι κυριότεροι τομείς αξιοποίησης της είναι στον κατασκευαστικό τομέα, ως κύριο υλικό του τσιμέντου στην τσιμεντοβιομηχανία, στην προσθήκη στο μπετόν ως αδρανές, στην οδοποιία σαν υλικό επίστρωσης κ.α [4].

Βάση του προτύπου 197-1, υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ιπτάμενων τεφρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστατικό στο τσιμέντο. Ο πρώτος είναι οι αργιλοπυριτικές που προέρχονται από την καύση ανθρακίτων ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος και οι οποίες έχουν ποζολανικές ιδιότητες. Ορίζονται ως πυριτικές ιπτάμενες τέφρες (Siliceous fly ash, V) και περιέχουν κυρίως δραστικό SiO_2 και Al_2O_3 , και σε μικρότερα ποσοστά από Fe_2O_3 και άλλα οξείδια. Ο δεύτερος τύπος αποτελεί τις ασβεστοπυριτικές, ή αλλιώς ασβεστούχες ιπτ. τέφρες (calcareous fly ash, W), τις οποίες λαμβάνουμε ύστερα από την καύση κατώτερης γεωλογικής περιόδου ανθράκων και λιγνιτών. Οι συγκεκριμένες τέφρες έχουν αξιοσημείωτες υδραυλικές ιδιότητες, που αποδίδονται στη παρουσία ελεύθερου CaO στη σύστασή τους, καθώς και ποζολανικές ιδιότητες. Αποτελούνται κυρίως από δραστικό CaO , SiO_2 , Al_2O_3 και σε μικρότερα ποσοστά από Fe_2O_3 και άλλα οξείδια [1].

Όσον αφορά τη χημική σύσταση των δύο αυτών κατηγοριών, ο χαρακτηρισμός μιας ιπτ. τέφρας προκύπτει κυρίως από την τιμή του λόγου CaO/SiO_2 . Τέφρες με τιμή μικρότερη του 0,3 ανήκουν στην πρώτη κατηγορία (πυριτικές ιπτ. τέφρες), ενώ με τιμή μεγαλύτερη ή ίση του ένα κατατάσσονται στη δεύτερη κατηγορία (ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες [4].

1.3.1.5. Ψημένη σχιστόλιθος (T)

Η ψημένη σχιστόλιθος (Burnt shale) παράγεται με πύρωση του oil shale σε θερμοκρασία 800°C σε ειδικές κάμινους. Παρουσιάζει συναφείς ιδιότητες με τη σκωρία υψικαμίνων. Έχει ήπιες υδραυλικές ιδιότητες λόγω της δημιουργίας φάσεων CA , C_2S παρόμοιες με αυτές του κλίνκερ. Περιέχει κυρίως SiO_2 και σε μικρότερα ποσοστά ελεύθερο CaO και CaSO_4 . Χαρακτηριστικό είναι το υψηλό ποσοστό του σε θειικό ασβέστιο, όπου όταν ξεπεράσει κάποια επιτρεπτά όρια πρέπει να γίνεται αντίστοιχη μείωση στα υπόλοιπα υλικά του τσιμέντου που περιέχουν SO_3 , κυρίως δηλαδή στο γύψο [1].

1.3.1.6. Ασβεστόλιθος (L,LL)

Ο ασβεστόλιθος είναι ιζηματογενές πέτρωμα και κύριο συστατικό του είναι ο ασβεστίτης, CaCO_3 . Χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό αλλά και ως fillers (ενότητα 1.3.2.) Για την πρώτη περίπτωση, πέρα από τις απαιτήσεις που υπάρχουν για την χρήση ως fillers, πρέπει το ποσοστό του ασβεστίτη να είναι μεγαλύτερο του 75% κ.β. και να μην περιέχει άργιλο πάνω από 0,12% κ.β. όταν ο ασβεστόλιθος είναι αλεσμένος στα $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Επιπρόσθετα, το ποσοστό του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0,5% για τους ασβεστόλιθους με κωδικοποίηση L και το 0,2% για τους ασβεστόλιθους LL [1].

1.3.1.7 Πυριτική παιπάλη (D)

Η πυριτική παιπάλη (silica fume) παράγεται ως υποπροϊόν κατά την αναγωγή υψηλής καθαρότητας χαλαζία με άνθρακα σε κάμινους ηλεκτρικού τόξου για την παραγωγή κραμάτων πυριτίου και σιδηροπυριτίου. Έχει χαρακτηριστική υψηλή ποζολανική ικανότητα. Περιέχει υψηλό ποσοστό άμορφου πυριτίου και αποτελείται από πολύ λεπτά σφαιρικά σωματίδια. Η άμορφη φάση στην πυριτική παιπάλη δεν είναι υαλώδης σε αντίθεση με την άμορφη φάση, που υπάρχει στις σκωρίες και στις τέφρες [10]. Για να χρησιμοποιηθεί ως κύριο συστατικό του τσιμέντου απαιτείται το άμορφο SiO_2 να είναι τουλάχιστον 85% κ.β. Βάσει του EN 197-1 είναι το μόνο συστατικό που το ποσοστό προσθήκης του περιορίζεται στο 10% [1].

1.3.2. Δευτερεύοντα συστατικά

Τα υλικά που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα 1.3.1 (εκτός του κλίνκερ) και τα υλικά που είναι γνωστά ως πληρωτικά (φίλλερς-fillers) αποτελούν τα δευτερεύοντα συστατικά του τσιμέντου (minor additional constituents-mac). Η διαφορά τους έγκειται στο επιτρεπτό μέγιστο όριο που μπορούν να ενσωματωθούν, το οποίο είναι το 5% κ.β. Τα υλικά αυτά προστίθενται κατά τη διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ, συνήθως κατά την τελική άλεση [10]. Ως δευτερεύον συστατικό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ίδιο/α υλικό/ά που θα προσδιορίζει/ουν τον τύπο του τσιμέντου (κατηγορία CEM II/III/IV/V, ενότητα 1.4.1).

Με τον όρο φίλλερς εννοούμε τα ειδικά επιλεγμένα φυσικά ή τεχνητά ανόργανα υλικά. Μετά από μία κατάλληλη επεξεργασία, κυρίως όσον αφορά στη διαμόρφωση της κοκκομετρικής τους κατανομής, βελτιώνουν τις φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου, όπως το εργάσιμο ή τη συγκράτηση νερού κατά την ενυδάτωση. Η βασική ιδέα της προσθήκης του filler στηρίζεται στη σκέψη ότι οι λεπτοαλεσμένοι κόκκοι του θα συμπληρώσουν με ανάμιξη και ομογενοποίηση τα κενά μεταξύ των γειτονικών κόκκων του κλίνκερ [4], κάτι που βελτιστοποιεί την ανθεκτικότητα των κονιαμάτων ή του σκυροδέματος. Χαρακτηρίζονται

γενικά, ως αδρανή ή έχουν ασθενείς υδραυλικές ή λανθάνουσες υδραυλικές ή ποζολανικές ιδιότητες χωρίς όμως να πληρούν κάποιες συγκεκριμένες απαιτήσεις [1], καθώς δεν είναι αυτοί οι λόγοι που χρησιμοποιούνται.

1.3.3. Θεικό ασβέστιο

Προστίθεται στα άλλα συστατικά του τσιμέντου, κατά τη τελική άλεση του κλίνκερ με σκοπό τη ρύθμιση της πήξης του τσιμέντου. Το ποσοστό προσθήκης του συνήθως κυμαίνεται από 4 έως 5% του βάρους του κλίνκερ, αλλά θα πρέπει να υπολογίζεται σε κάθε περίπτωση ανάλογα με την περιεκτικότητα των κύριων συστατικών σε SO₃ καθώς και από τα θεικά του καυσίμου, που χρησιμοποιείται για την έψηση του κλίνκερ [1]. Το θεικό ασβέστιο μπορεί να είναι φυσική γύψος (η συνηθέστερη περίπτωση), διυδρίτης (CaSO₄·2H₂O), ημιυδρίτης (CaSO₄·½H₂O) ή ανυδρίτης (άνυδρο θεικό ασβέστιο, CaSO₄) ή οποιοδήποτε μείγμα αυτών. Η γύψος και ο ανυδρίτης υπάρχουν στη φύση. Το θεικό ασβέστιο διατίθεται επίσης ως παραπροϊόν ορισμένων βιομηχανικών διεργασιών [10].

1.3.4. Πρόσθετα

Ως πρόσθετα αναφέρονται υλικά που δεν έχουν αναφερθεί στις προηγούμενες ενότητες (1.3.1-1.3.3) και έχουν ως σκοπό την βελτίωση της παραγωγικής διαδικασίας είτε των ιδιοτήτων του τσιμέντου. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο (σε ξηρή βάση) είναι το 1% κ.β. για τα ανόργανα (εκτός των πηγμένων) και το 0,5% κ.β. για τα οργανικά πρόσθετα. Απαιτείται η μη πρόκληση διάβρωσης του οπλισμού και η μη επιβάρυνση των ιδιοτήτων του τσιμέντου, καθώς και του σκυροδέματος ή του κονιάματος που προκύπτει από αυτό, εξαιτίας των πρόσθετων [1]. Κάποια από αυτά συναλέθονται ή αναμειγνύονται με το τσιμέντο κατά το τελικό στάδιο της παραγωγής του, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις αναμειγνύονται κατά τη μίξη του σκυροδέματος [11].

1.4. Τύποι τσιμεντών

Βάσει του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 197-1, το τσιμέντο ορίζεται ως μία υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτοαλεσμένο ανόργανο υλικό το οποίο, όταν αναμιχθεί με νερό, σχηματίζει μια πάστα που λόγω των αντιδράσεων ενυδάτωσης πήζει και σκληρύνεται έχοντας έκτοτε την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και την σταθερότητά της ακόμα και κάτω από το νερό. Οποιοδήποτε τσιμέντο ικανοποιεί τις προδιαγραφές του προτύπου EN 197-1, λαμβάνει την ονομασία CEM και θα πρέπει, όταν αναμιχθεί στις κατάλληλες αναλογίες με αδρανή υλικά και νερό, να είναι ικανό να παράγει σκυρόδεμα ή κονίαμα, το οποίο διατηρεί την εργασιμότητα του για επαρκές χρονικό διάστημα, επιτυγχάνει συγκεκριμένα επίπεδα αντοχών μετά από καθορισμένες περιόδους ενώ παράλληλα εμφανίζει σταθερότητα όγκου σε βάθος χρόνου [9].

1.4.1. Κοινά τσιμέντα βάση το EN 197-1

Το πρότυπο EN 197-1 θεσμοθετήθηκε με σκοπό να ενοποιήσει τα διάφορα είδη τσιμεντών που παρήγαγε κάθε χώρα της Ε.Ε. Κάθε χώρα έχει συμπεριλάβει εκτός από το κλίνκερ, τα δικά της κύρια συστατικά, τα οποία είναι παραπροϊόντα βασικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων της ή αποτελούν μέρος του ορυκτού της πλούτου και τα οποία συμβάλλουν, κατά περίπτωση, στη βελτίωση ορισμένων από τις ιδιότητες του τσιμεντού. Οι κύριες κατηγορίες που προβλέπει είναι οι εξής [9]:

CEM I, Τσιμέντα Portland: Τσιμέντα που περιέχουν κλίνκερ σε ποσοστό 95-100%.

CEM II, Σύνθετα Τσιμέντα Portland: Περιλαμβάνει τσιμέντα, τα οποία περιέχουν σε ποσοστό 65-94% κλίνκερ και άλλο ένα κύριο συστατικό, όπως η σκωρία υψικ., ιπτάμενη τέφρα, ποζολάνη, silica fume, ψημένη σχιστόλιθος, ασβεστόλιθο σε ποσοστό 6-35%.

CEM III, Σκωριοτσιμέντα: Τσιμέντα που περιέχουν σκωρία υψικαμίνου σε ποσοστό 36-95% και κλίνκερ 5-64%.

CEM IV, Ποζολανικά Τσιμέντα: Περιλαμβάνουν τσιμέντα με κλίνκερ σε ποσοστό 45-89% και άλλα δύο κύρια συστατικά τουλάχιστον σε ποσοστό 11-55%, εκ της silica fume, φυσική και ψημένη φυσική ποζολάνη, και την αργυλοπυριτική τέφρα.

CEM V, Σύνθετα Τσιμέντα: Περιέχουν τα τσιμέντα αυτά κλίνκερ σε ποσοστό 20-64% , σκωρία 18-50% και άλλα κύρια συστατικά σε ποσοστό 16-50%, όπως η φυσική και η φυσική ψημένη ποζολάνη και η αργυλοπυριτική τέφρα.

Πίνακας I.4. Τύποι κοινών τσιμέντων κατά EN 197-1 [9]

Τύπος	Ονομασία	Κύρια συστατικά*									Δευτερεύοντα συστατικά	
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L		
Τσιμέντα Portland**												
CEM I	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
Σύνθετα Τσιμέντα Portland												
CEM II	II/A-S II/B-S	80-94 65-79	6-20 21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5	
	II/A-P II/B-P II/A-Q II/B-Q	80-90 65-79 80-94 65-79	-	-	6-20 21-35	-	-	-	-	-	0-5	
	II/A-V II/B-V II/A-W II/B-W	80-94 65-79 80-94 65-79	-	-	-	-	6-20 21-35	-	6-20 21-35	-	0-5	
	II/A-T II/B-T	80-94 65-79	-	-	-	-	-	-	6-20 21-35	-	0-5	
	II/A-L II/B-L II/A-LL II/B-LL	80-94 65-79 80-94 65-79	-	-	-	-	-	-	-	6-20 21-35 6-20 21-35	0-5	
	II/A-M II/B-M	80-94 65-79	6-20 21-35									0-5
	Σκωριοτσιμέντα											
	CEM III	III/A III/B III/C	35-64 20-34 05-19	36-65 66-80 81-95	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ποζολονικά Τσιμέντα											
CEM IV	IV/A IV/B	65-89 45-64	-	11-35 36-55				-	-	-	0-5	
Σύνθετα Τσιμέντα												
CEM V	V/A V/B	40-64 20-39	18-30 31-50	-	16-30 31-50				-	-	0-5	

Οι συνθέσεις είναι % κ.β. χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η γύψος. Από τις πέντε αυτές κατηγορίες, μόνο οι δύο πρώτες (CEM I,II) ορίζονται ως τσιμέντο Πόρτλαντ. Αυτές περιέχουν κλίνκερ, το οποίο είναι το κύριο συστατικό αυτών των δύο κατηγοριών, σε ποσοστό τουλάχιστον 65% κ.β. Όσον αφορά τη δεύτερη κατηγορία (CEM II), συμβολίζεται στον πίνακα I.4 κάθε υποκατηγορία με ένα γράμμα (S,D,P,Q,V,W,T,L,LL) ανάλογα με το δεύτερο κύριο συστατικό μετά το κλίνκερ. Σε αυτή τη παρατήρηση δεν συμπεριλαμβάνεται η πυριτική παιπάλη, καθώς το ανώτατο όριο προσθήκης της είναι 10% κ.β. Ο συμβολισμός A και B, δίπλα από τη κατηγορία, υποδηλώνει το ποσοστό της προσθήκης του μετά το κλίνκερ

κύριου συστατικού. Για τα τσιμέντα τύπου CEM II, με το σύμβολο A έχουμε τουλάχιστον 80% κ.β. κλίνκερ, ενώ με το B τουλάχιστον 65% κ.β. Στις υπόλοιπες τρεις κατηγορίες (CEM III,IV,V) το ποσοστό του κλίνκερ κυμαίνεται από 5 έως 89% κ.β. και σε κάποιες από αυτές δεν είναι καν το κύριο συστατικό (με την έννοια του μεγαλύτερου ποσοστού). Πέρα από τα κύρια συστατικά σε κάθε κατηγορία, υπάρχει η δυνατότητα τα τσιμέντα να περιέχουν δευτερεύοντα συστατικά, φορέα θειικού ασβεστίου και πρόσθετα [1].

Εκτός από την κατηγοριοποίηση των τσιμέντων, το EN 197-1 ορίζει και τις μηχανικές, φυσικές και χημικές απαιτήσεις που θα πρέπει να πληρούν τα κοινά τσιμέντα.

Οι κανονικές αντοχές του τσιμέντου (standard strength) είναι οι θλιπτικές που προσδιορίζονται σε συμφωνία με το EN 196-1 [25] στις 28 ημέρες και θα πρέπει να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις που δίνονται στον Πίνακα I.5. Έχουν θεσπισθεί τρεις κατηγορίες αντοχών 32.5 N/mm², 42.5 N/mm² και 52.5N/mm².

Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις 2 ημέρες, εκτός από την κατηγορία 32.5 όπου μετρώνται στις 7 ημέρες. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δύο τάξεις πρώιμων αντοχών, η πρώτη αναφέρεται στις κανονικές πρώιμες αντοχές, N, και η άλλη που συμβολίζεται με το γράμμα R στις μεγάλες πρώιμες αντοχές ή διαφορετικά αντιστοιχεί σε τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών. Όλα τα όρια φαίνονται στον Πίνακα I.5.

Όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες προβλέπεται ο έλεγχος μόνο της αρχής χρόνου πήξης και της σταθερότητας του όγκου. Και τα δύο αυτά μεγέθη πρέπει να καλύπτουν τις απαιτήσεις του πίνακα I.5. Ο χρόνος αρχής της πήξης υπολογίζεται μέσω της συσκευή Vicat (ενότητα 1.6.4.1), ενώ η σταθερότητα του όγκου διαπιστώνεται μέσω της δοκιμής Le Chatellier (ενότητα 1.6.2).

Πίνακας I.5. Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων σύμφωνα με το EN 197-1 [9]

Κατηγορία αντοχής	Αντοχή σε θλίψη (N/mm ²)			Χρόνος αρχής πήξης (min)	Σταθερότητα όγκου (mm)
	Πρώιμη αντοχή		Τυπική αντοχή		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		
32,5N	-	≥16,0	32,5-52,5	≥75	≤10
32,5R	≥10,0	-	32,5-52,5		
42,5N	≥10,0	-	42,5-62,5	≥60	
42,5R	≥20,0	-	42,5-62,5		
52,5N	≥20,0	-	≥52,5	≥45	
52,5R	≥30,0	-	≥52,5		

Όσον αφορά στις χημικές απαιτήσεις ελέγχονται η απώλεια πύρωσης, το αδιάλυτο υπόλειμμα, τα SO₃, τα χλωριόντα και η ποζολανικότητα. Οι έλεγχοι αυτοί γίνονται στους τύπους και στις κατηγορίες τσιμέντου που αναφέρονται στον Πίνακα I.6, όπου δίνονται και τα όρια που πρέπει να καλύπτονται [1].

Πίνακας I.6. Προβλεπόμενες χημικές απαιτήσεις προτύπου EN 197-1 [9]

Ιδιότητα	Πρότυπο	Τύπος τσιμέντου	Κατηγορία αντοχών	Απαιτήση ¹
Απώλεια πύρωσης	EN 196-2	CEM I CEM III	Όλες	≤ 5,0%
Αδιάλυτο υπόλειμμα	EN 196-2	CEM I CEM III	Όλες	≤ 5,0%
Θειικά (SO ₃)	EN 196-2	CEM I	32.5N 32.5R 42.5N	≤ 3,5%
		CEM II ² CEM IV CEM V	42.5R 52.5N 52.5R	≤ 4,0%
		CEM III ³	Όλες	
Χλωριόντα	EN 196-21	Όλοι οι τύποι ⁴	Όλες	≤ 0,10%
Ποζολανικότητα	EN 196-5	CEM IV	Όλες	Ικανοποίηση της δοκιμής

¹Οι απαιτήσεις δίνονται σε %κ.β.
²Το CEM II/B-T μπορεί να περιέχει έως 4,5% SO₃ για όλες τις κατηγορίες αντοχών
³Το CEM III/C μπορεί να περιέχει έως 4,5% SO₃
⁴Το CEM III μπορεί να περιέχει χλωριόντα πάνω από 0,10%

1.4.2. Ειδικά τσιμέντα

Εκτός από τα κοινά τσιμέντα, υπάρχουν διάφορα τσιμέντα με εξειδικευμένες ιδιότητες, ανάλογα με τις απαιτήσεις στη χρήση τους και αναφέρονται ως ειδικά τσιμέντα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, απαιτείται διαφοροποιημένη σύνθεση του τσιμέντου σε σχέση με τα κοινά τσιμέντα, αλλά κάποιοι από τους τύπους ειδικών τσιμέντων μπορούν να απαντώνται από κάποιους τύπους που ανήκουν στο EN 197-1.

Τσιμέντα ανθεκτικά στην επίδραση θεικών αλάτων: Οι απαιτήσεις για αυτό το τύπο τσιμέντου απορρέουν από τη προστασία που θα πρέπει να έχει το σκυρόδεμα όταν εκτίθεται σε διαβρωτικό περιβάλλον όπως είναι αυτό των θεικών. Περιέχουν C₃A σε ποσοστό μικρότερο από 5%, καθώς η κύρια αιτία δημιουργίας προβλημάτων από τα θειικά είναι η αντίδραση τους με τις αργλικές φάσεις (κυρίως C₃A) και με το Ca(OH)₂. Για αυτό το λόγο η χρήση υλικών που έχουν ποζολανικές ικανότητες είναι σε θετική κατεύθυνση για αυτό το τομέα.

Τσιμέντα χαμηλής θερμότητας ενυδάτωσης: Χρησιμοποιούνται κυρίως σε ογκώδεις κατασκευές, όπου η εκλυόμενη θερμότητα ενυδάτωσης μπορεί να προκαλέσει σημαντική

άνοδο της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της κατασκευής. Η μείωση της θερμότητας ενυδάτωσης επιτυγχάνεται είτε λόγω της μείωσης του ποσοστού του αλίτη, της ασβεστασργιλικής φάσης και της ελεύθερης ασβέστου στο κλίνκερ είτε με τη προσθήκη άλλων κύριων συστατικών στο τσιμέντο, όπως η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία υψικαμίνων και οι ποζολάνες. Σύμφωνα με το prEN 197-3 κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες, στην ενδιάμεση θερμότητα (MH), στην χαμηλή θερμότητα (LH) και στη πολύ χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης (VLH).

Τσιμέντα υψηλών αρχικών αντοχών: Παρουσιάζουν αυξημένους ρυθμούς ενυδάτωσης και αναπτύσσουν υψηλές πρώιμες αντοχές, σε σχέση με τα κοινά τσιμέντα Πόρτλαντ. Αυτό οφείλεται στο αυξημένο ποσοστό στο κλίνκερ του αλίτη, 75-95%, και το μειωμένο ποσοστό του βελίτη, περίπου 5-12%. Τα συγκεκριμένα ποσοστά είναι εφικτά μετά από έψηση των πρώτων υλών του κλίνκερ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με τη βοήθεια ευτηκτικών ουσιών όπως CaF_2 , CaSO_4 ή CaO .

Τσιμέντα τοιχοποιίας: Είναι λεπτόκοκκοες υδραυλικές κονίες και περιέχουν κλίνκερ τσιμέντου πόρτλαντ το λιγότερο 25 ή 40%, ανάλογα την κατηγορία τους. Χρησιμοποιούνται ως μείγμα τσιμέντου, νερού και άμμου δημιουργώντας έτσι ένα εργάσιμο κονίαμα κατάλληλο για τοιχοδομές και επιχρίσματα [1].

Τσιμέντα χαμηλής διαπερατότητας από νερό: Παρασκευάζονται μέσω συνάλεσης του κλίνκερ με ένα μικρό ποσοστό υλικού, το οποίο είναι υδατοαπωθητικό, όπως το στεατικό ασβέστιο. Ο σκοπός είναι η μείωση της υδατοπερατότητας του σκυροδέματος ή του κονιάματος που παρασκευάζεται από τα συγκεκριμένα τσιμέντα [12].

Τσιμέντα Oilwell: Χρησιμοποιούνται σε εγκαταστάσεις εξόρυξης πετρελαίου και παραγωγής φυσικού αερίου. Τα κύρια χαρακτηριστικά τους είναι ότι η παραγόμενη τσιμεντόπαστα από αυτά, παραμένει ρευστή και εργάσιμη για μερικές ώρες και μετά την προώθηση της στο επιλεγμένο σημείο να σκληραίνεται αρκετά γρήγορα. Η συνθήκες που επικρατούν στο επιλεγμένο σημείο είναι θερμοκρασία μεγαλύτερη από 175°C και πίεση μεγαλύτερη από 18000 lb persq in. Επίσης, θα πρέπει να αντιστέκεται σε διαβρώσεις από θειικά αέρια ή από νερό που περιέχει διαλυμένα άλατα. Παρασκευάζονται από τσιμέντο Πόρτλαντ με χρήση πρόσθετων (special retarders) είτε από ποζολανικά Πόρτλαντ τσιμέντα είτε γενικότερα από τσιμέντα με λόγο του Al_2O_3 προς Fe_2O_3 όχι μικρότερο του 0,64 [13].

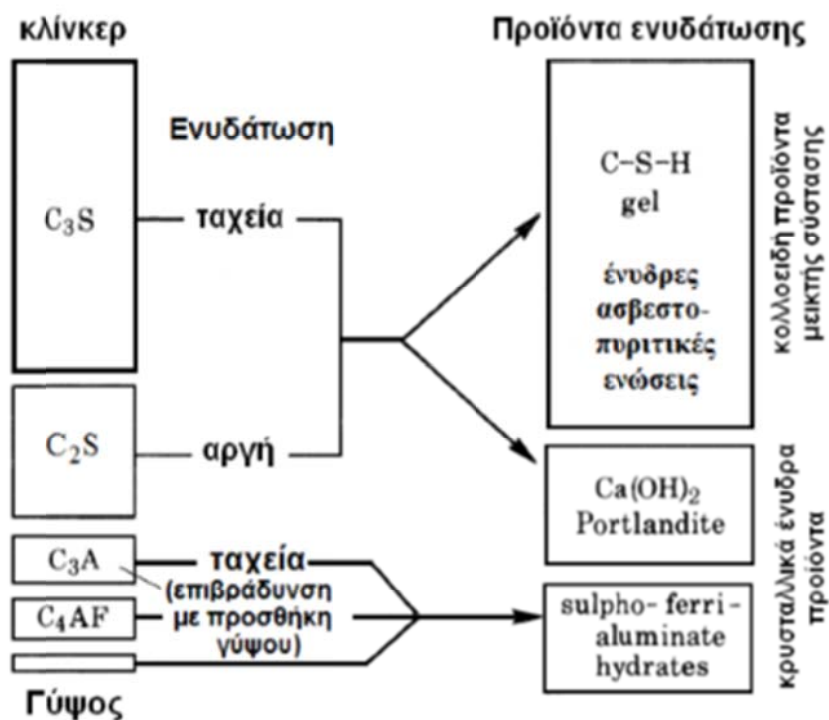
1.5. Ενυδάτωση του τσιμέντου

Γενικά, η ενυδάτωση του τσιμέντου αποτελεί τη πιο σημαντική ίσως διαδικασία για τις διάφορες χρήσεις του τσιμέντου και είναι η χημική ένωση του τσιμέντου με νερό. Κατά την επίδραση του νερού στο τσιμέντο δημιουργείται ένα σύνολο χημικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν έναν εύπλαστο πολτό, τον τσιμεντοπολτό (ή αλλιώς τσιμεντόπαστα). Με την πάροδο του χρόνου ο πολτός αρχίζει προοδευτικά να αποκτά στερεότητα και συνεκτικότητα και τελικά μετατρέπεται σε τσιμεντολίθωμα [2]. Η ενυδάτωση του τσιμέντου ξεκινάει από τη χρονική στιγμή της ανάμειξης του με το νερό και καταλήγει όταν το τσιμέντο αποκτήσει την τελική του αντοχή, περιλαμβάνοντας το χρονικό διάστημα της πήξης και της σκλήρυνσης. Η διαδικασία αυτή χωρίζεται σε κάποια χρονικά στάδια, ανάλογα με χημικές διεργασίες που συντελούνται σε κάθε στάδιο της ενυδάτωσης, και σε κάποια από αυτά τα στάδια έχουμε υψηλή έκλυση θερμότητας. Αυτό πραγματοποιείται λόγω της δημιουργίας και της καταστροφής χημικών δεσμών από τις αντιδράσεις της ενυδάτωσης.

Για την πλήρη ενυδάτωση του τσιμέντου απαιτείται η ανάμειξη του με ικανή ποσότητα νερού. Για αυτό το λόγο, πολύ σημαντικό ρόλο παίζει ο λόγος νερό προς τσιμέντο κ.β. (water/cement, w/c ή water/solid, w/s). Καθορίζει τη ρεολογία του μίγματος, τη πορεία της ενυδάτωσης και τις ιδιότητες του ενυδατωμένου υλικού. Κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,3 και 0,6 [1].

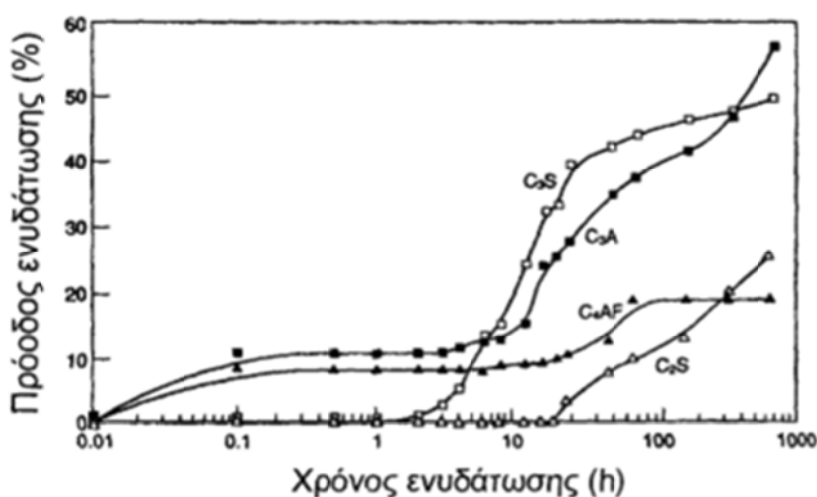
1.5.1. Ενυδάτωση των φάσεων του κλίνκερ

Το τσιμέντο δεν είναι ομοιογενές υλικό, καθώς περιέχει διάφορα συστατικά και σε διάφορες φάσεις, οπότε η περιγραφή της ενυδάτωσης του είναι μία πολύπλοκη διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει διάφορες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είτε διαδοχικά είτε παράλληλα. Ο βέλτιστος τρόπος περιγραφής της είναι η μελέτη της διαδικασίας ενυδάτωσης των κύριων συστατικών του κλίνκερ (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) και του θειικού ασβεστίου. Τα προϊόντα ενυδάτωσης των φάσεων του κλίνκερ περιγράφονται συνοπτικά στο σχήμα I.2.



Σχήμα Ι.2. Προϊόντα των φάσεων ενυδάτωσης του κλίνκερ [3]

Μόνο οι δύο πρώτες (C_3S , C_2S), παίζουν ρόλο στην αύξηση των αντοχών της τσιμεντόπαστας, τόσο σε βραχυπρόθεσμο όσο και σε μακροπρόθεσμο επίπεδο. Οι άλλες δύο φάσεις του κλίνκερ να μεν ενυδατώνονται, αλλά δεν συντελούν σημαντικά στην ανάπτυξη αντοχών. Οι ταχύτητες ενυδάτωσης των φάσεων του κλίνκερ είναι με φθίνουσα σειρά: C_3A , C_3S , C_4AF , C_2S [3].



Σχήμα Ι.3. Ποσοστιαία πρόδος της ενυδάτωσης των φάσεων του κλίνκερ [1]

1.5.1.1. Πυριτικό τριασβέστιο (C₃S)

Το πυριτικό τριασβέστιο είναι το κύριο συστατικό του κλίνκερ και είναι αυτό που καθορίζει, σε μεγάλο βαθμό, την πορεία της πήξης και της σκλήρυνσης. Το C₃S, κατά το σχηματισμό του, ενσωματώνει στο πλέγμα του και άλλα ιόντα (αλίτης). Το στερεό διάλυμα που προκύπτει ονομάζεται αλίτης και δεν έχει σταθερή σύσταση και δραστηριότητα σε όλα τα τσιμέντα Πόρτλαντ. Τα προϊόντα ενυδάτωσης του αλίτη, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι μία άμορφη φάση ενυδατωμένου πυριτικού ασβεστίου, C-S-H (CaOSiO₂H₂O) και υδροξείδιο του ασβεστίου, Ca(OH)₂ [1]. Η αντίδραση είναι ως εξής:



Ο ρυθμός ενυδάτωσης του αλίτη επηρεάζεται κυρίως από τη σύσταση του, και ειδικότερα από τις προσμίξεις του, και από τις συνθήκες έψησης του κλίνκερ. Με την αύξηση του ποσοστού SO₃ αυξάνεται ο ρυθμός, ενώ στη περίπτωση αύξησης του λόγου C₂S/C₃S στο κλίνκερ ελαττώνεται.

Οι τελικές ιδιότητες της ενυδάτωσης, δηλαδή η σκλήρυνση και οι αντοχές, προκαλούνται κυρίως από το σχηματισμό του C-S-H. Ο συμβολισμός C-S-H για τα ασβεστοπυριτικά προϊόντα ενυδάτωσης είναι προσεγγιστικός, αφού οι σχηματιζόμενη ένωση στην πραγματικότητα είναι μη στοιχειομετρική. Στην πράξη περισσότερα από ένα C-S-H μορφοποιούνται κατά την ενυδάτωση, δηλαδή το C-S-H βρίσκεται σε μια ποικιλία από μορφές όπως ινώδη σωματίδια, κυψελίδες, επίπεδα σωματίδια και ακανόνιστους κόκκους. [4,14].

Η ενυδάτωση του C₃S πραγματοποιείται με μια φυσικοχημική διαδικασία στην οποία έχουν παρατηρηθεί πέντε βασικά στάδια:

1. Άμεση αρχική αντίδραση των ιόντων Ca⁺², διάλυσή τους στο νερό ανάμιξης και συνήθως παρατηρείται έκλυση θερμότητας, στα πρώτα 30'', η οποία συνοδεύεται από απότομη μείωση της συγκέντρωσής τους στα επόμενα 10'.
2. Λανθάνουσα περίοδος σχετικά μικρής δραστηριότητας, με σημαντική ελάττωση του ρυθμού ενυδάτωσης και της εκλυόμενης θερμότητας, που επιφέρει μια μικρή περαιτέρω αύξηση και σταθεροποίηση στην συγκέντρωση των Ca⁺² στο υδατικό διάλυμα. Το στάδιο αυτό διαρκεί μερικές ώρες.
3. Περίοδος επιτάχυνσης των δράσεων στην οποία αφενός μεν το στερεό Ca(OH)₂ κρυσταλλώνεται και η συγκέντρωσή του φτάνει τη μέγιστη τιμή της, αφετέρου δε σχηματίζεται C-S-H, το οποίο επικάθεται στην επιφάνεια των κόκκων και αναπτύσσεται στον ελεύθερο χώρο που καταλαμβάνει το υδατικό διάλυμα.
4. Περίοδος επιβράδυνσης που είναι συνέπεια της μείωσης του πορώδους και του όγκου της υδατικής φάσης του συστήματος από τα προϊόντα ενυδάτωσης. Στην περίοδο αυτή οι περαιτέρω αντιδράσεις ενυδάτωσης ελέγχονται κυρίως από φαινόμενα μεταφοράς των

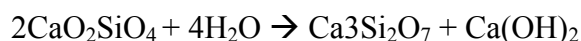
ιόντων των αντιδρώντων στην διεπιφάνεια υγρού – στερεού. Το στάδιο αυτό διαρκεί μερικούς μήνες.

5. Περίοδος ακόμη μεγαλύτερης επιβράδυνσης της ενυδάτωσης όπου οι αντιδράσεις ελέγχονται εξ ολοκλήρου από φαινόμενα διάχυσης των ιόντων των αντιδρώντων στην στερεή φάση (σαν συνέπεια του σταδίου 4) και συνεχίζεται μέχρι την κατανάλωση του άνυδρου C_3S .

Τα δύο τελευταία στάδια χαρακτηρίζονται από πολύ αργούς ρυθμούς της αντίδρασης ενυδάτωσης, λόγω της μειωμένης κινητικότητας των ενυδατωμένων ιόντων μέσα στο στερεό πλέγμα των προϊόντων της ενυδάτωσης. Αυτά τα στάδια δεν συμβάλουν στην ανάπτυξη αντοχών τις πρώτες 28 μέρες της ενυδάτωσης και έχουν ισχνή συμβολή σε πολύ μεγάλους χρόνους. Εξάλλου, το 70% του αλίτη έχει ενυδατωθεί έως τις 28 μέρες και όλη η άνυδρη φάση μετά από ένα χρόνο[1,4].

1.5.1.2. Πυριτικό διασβεστίο C_2S

Γενικά, μπορεί να θεωρηθεί ότι η ενυδάτωση του C_2S έχει παρόμοια φύση και κοινά χαρακτηριστικά με την ενυδάτωση του C_3S . Η πιο σημαντική, από τις υπάρχουσες, μορφή του πυριτικού διασβεστίου είναι το β - C_2S , καθώς αποτελεί κύριο συστατικό του κλίνκερ. Η μορφή αυτή, αν και είναι μετασταθής σε όλες τις θερμοκρασιακές περιοχές, με την είσοδο ξένων ιόντων στο πλέγμα (βελίτης) επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η δραστηριότητα μπορεί να χαρακτηριστεί ως μικρή και η ενυδάτωση προχωράει με πολύ μικρότερο βαθμό σε σχέση με το πυριτικό τριασβεστίο. Τα προϊόντα ενυδάτωσης αυτής της φάσης είναι παρόμοια με αυτά του πυριτικού τριασβεστίου με μόνη σημαντική διαφορά τα μικρότερα ποσοστά $Ca(OH)_2$ που παράγονται, σε σχέση με C_3S που έχει υποστεί τον ίδιο βαθμό ενυδάτωσης. Το φαινόμενο αυτό είναι επιθυμητό καθώς όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του C-S-H σε σχέση με το $Ca(OH)_2$ τόσο αυξάνεται η θλιπτική αντοχή. Ο ρυθμός ενυδάτωσης του πυριτικού διασβεστίου εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση των σταθεροποιητών, τη θερμοκρασία και το χρόνο έψησης των πρώτων υλών του κλίνκερ, τη λεπτότητα, τη θερμοκρασία κατά την ενυδάτωση και το λόγο νερό/τσιμέντο. Η αντίδραση ενυδάτωσης του C_2S έχει ως εξής:



Το β - C_2S συμμετέχει κυρίως στην ενδυνάμωση των μακροχρόνιων αντοχών. Μέχρι τις 28 μέρες έχει ενυδατωθεί μόλις το 30% ενώ μετά από ένα χρόνο έχει αντιδράσει το 90%. Το μεγαλύτερο ποσό αυτής της ενυδάτωσης πραγματοποιείται μετά από 28 μέρες και συνεχίζεται για περισσότερο από ένα χρόνο [1,4].

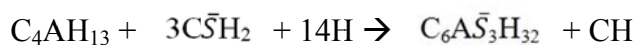
1.5.1.3. Αργλικό τριασβέστιο (C₃A)

Η αντίδραση ενυδάτωσης του C₃A πρέπει πάντα να εξετάζεται και με τη παρουσία φορέα θεικού ασβεστίου (γύψος), ο οποίος είναι ο κύριος ρυθμιστικός παράγοντας της πορείας της ενυδάτωσης του. Πέρα από το γύψο, ρόλο στον ρυθμό ενυδάτωσης παίζει κυρίως η θερμοκρασία και ο λόγος w/s. Η δραστηριότητα του C₃A εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα του σε αλκάλια. Τα ιόντα K⁺ αυξάνουν τη δραστηριότητα ενώ τα ιόντα Na⁺ τη μειώνουν [1].

Χωρίς την παρουσία γύψου, το C₃A ενυδατώνεται πολύ γρήγορα και αποβάλλει μεγάλα ποσά θερμότητας. Αρχικά σχηματίζονται τα επίπεδα εξαγωνικά υδρίδια C₂AH₈ και C₄AH₁₃, τα οποία σε ένα επόμενο στάδιο μετατρέπονται στην πιο ευσταθή, σε συνθήκες περιβάλλοντος, κυβική μορφή C₃AH₆.

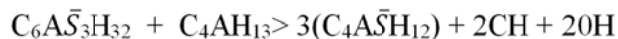
Όμως κατά τη παραγωγή του C₄AH₁₃ από την αντίδραση C₃A + CH + 12H → C₄AH₁₃, το C₄AH₁₃ σταθεροποιείται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος από το υψηλής περιεκτικότητας σε Ca(OH)₂ περιβάλλον. Αυτή είναι η αντίδραση που ευθύνεται για την ταχεία πήξη του τσιμέντου Πόρτλαντ. Με αυτόν τον τρόπο, η ενυδάτωση του C₃A δίνει σταθερά προϊόντα, ενώ το C₃S ενυδατώνεται με αργούς ρυθμούς. Αυτό είναι προβληματικό καθώς έχουμε σημαντική άνοδο της θερμοκρασίας και υφίσταται μία μη αντιστρεπτή σκλήρυνση με προϊόντα που δεν συνεισφέρουν υψηλές αντοχές, όπως το C₄AH₁₃. Επιπρόσθετα, η μετατροπή του C₄AH₁₃ σε C₃AH₆ προκαλεί μεταβολές του όγκου, φαινόμενο μη επιθυμητό φυσικά.

Η προσθήκη του γύψου στο κλίνκερ έχει στόχο την παρεμπόδιση αυτής της ταχύπυξης έτσι ώστε να μπορούμε να διατηρήσουμε τις υδραυλικές ιδιότητες του τσιμέντου, δηλαδή την απρόσκοπτη ενυδάτωση C₃S, C₂S. Στην περίπτωση που η παρουσία του γύψου είναι επαρκής, τότε παρουσία Ca(OH)₂, το νερό διαλύοντας θεικό ασβέστιο σχηματίζεται ένα υδατικό αλκαλικό διάλυμα θεικού ασβεστίου. Το C₃A αρχίζει τη ταχεία αντίδραση με την άσβεστο και το νερό και σχηματίζει το C₄AH₁₃, με την ίδια αντίδραση όπως προαναφέρθηκε. Σε αντίθεση όμως με την προηγούμενη περίπτωση, στη συνέχεια το CaSO₄ αντιδρά με το C₄AH₁₃ και σχηματίζεται ο ετρινγκίτης, C₆A $\bar{5}$ ₃H₃₂ σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο ετρινγκίτης, επειδή είναι αδιάλυτος στο αλκαλικό διάλυμα του θεικού ασβεστίου παρεμποδίζει την πρόσβαση του νερού στις αργλικές φάσεις (εναποτίθεται στην επιφάνεια του ενυδατωμένου C₃A), παρέχοντας ένα αποτελεσματικό εμπόδιο για την περαιτέρω γρήγορη ενυδάτωση του C₃A. Έτσι, οι αντιδράσεις ενυδάτωσης του C₃A επιβραδύνονται και η έκλυση θερμότητας μειώνεται. Με αυτό το τρόπο, επιτυγχάνουμε την ελεύθερη μετακίνηση των κόκκων και η μάζα του τσιμέντου παραμένει σχετικά εύπλαστη [1,4].

Όταν ο γύψος έχει καταναλωθεί και δεν υπάρχει αρκετός για να σχηματίσει εντριγγίτη, περίπου μετά από 8-16 ώρες από την έναρξη της ενυδάτωσης, λόγω της περίσσειας ελεύθερης ασβέστου από την ενυδάτωση των συστατικών του τσιμέντου, παράγεται εκ νέου C₄AH₁₃ από την ενυδάτωση του C₃A. Άμεσα όμως, το σχηματιζόμενο C₄AH₁₃ αντιδρά με τον ετρινγκίτη που έχει ήδη παραχθεί για να σχηματίσει μονοθεικές ενώσεις βάση της αντίδρασης:



Το C_4AH_{13} συνεχίζει να παράγεται από το εναπομείναν C_3A και το τελικό προϊόν είναι ένα στερεό διάλυμα μονοθευικής ένωσης και C_4AH_{13} [1,3,4].

1.5.1.4. Αργιλοσιδηρούχο τετρασβεστίο (C_4AF)

Η σύσταση του αργιλοσιδηρούχου τετρασβεστίου στο κλίνκερ δεν είναι σταθερή και κυμαίνεται μεταξύ $C_2(A_{0,7}F_{0,3})$ και $C_2(A_{0,3}F_{0,7})$. Κάτω από παρόμοιες συνθήκες, τα προϊόντα ενυδάτωσης του C_4AF είναι σχεδόν ίδια με εκείνα της αργλικής φάσης (C_3A) παρόλο που οι ρυθμοί των αντιδράσεων διαφοροποιούνται. Η δραστηριότητα του είναι ανάλογη του λόγου Al/Fe . Το καθαρό $C_2(AF)$ παρουσιάζει μεγάλο αρχικό ρυθμό ενυδάτωσης, η οποία στη συνέχεια επιβραδύνεται αλλά συνεχίζεται σταθερά μέχρι την πλήρη κατανάλωση του άνυδρου συστατικού. Η ενυδάτωσή του είναι συνήθως ταχύτερη από την ενυδάτωση του C_3A , αλλά επιβραδύνεται σημαντικά παρουσία γύψου [1].

1.5.2. Ενυδάτωση τσιμέντου Πόρτλαντ

Κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Πόρτλαντ, λαμβάνουν χώρα μια σειρά από αντιδράσεις μεταξύ των επιμέρους φάσεων του κλίνκερ, του γύψου και του νερού. Αυτές προχωρούν, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, είτε διαδοχικά είτε παράλληλα με διαφορετικούς ρυθμούς και αλληλεπιδράσεις.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό της ενυδάτωσης διαφέρουν ανάλογα με το κάθε στάδιο της διαδικασίας. Στην αρχή, η διαδικασία ελέγχεται από το ρυθμό διαλυτοποίησης των άνυδρων συστατικών του κλίνκερ και της γύψου. Στο επόμενο στάδιο, καθορίζεται από το ρυθμό σχηματισμού των ενυδατωμένων ενώσεων και στο τέλος από το ρυθμό διάχυσης του νερού και των ιόντων.

Γενικά, ο συνολικός ρυθμός ενυδάτωσης του τσιμέντου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Βασική παράμετρος είναι η λεπτότητα του τσιμέντου, ειδικά στα πρώτα στάδια ενυδάτωσης. Η δραστηριότητα του τσιμέντου, η οποία συνδέεται με την ειδική επιφάνεια και την κοκκομετρική κατανομή, επηρεάζεται και από το τρόπο άλεσης της (σε σφαιρόμυλο ή σε κυλινδρόπρεσες). Η θερμοκρασία και ο λόγος νερό/τσιμέντο είναι επίσης παράμετροι του ρυθμού ενυδάτωσης. Όσον αφορά τη θερμοκρασία συνδέεται με το ρυθμό, με την έννοια ότι η άνοδος της συνεπάγεται και αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων, έχοντας όμως σαν

ρυθμού ενυδάτωσης. Όσον αφορά τη θερμοκρασία συνδέεται με το ρυθμό, με την έννοια ότι η άνοδος της συνεπάγεται και αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων, έχοντας όμως σαν συνέπεια τη μεταβολή της δομής των προϊόντων. Αντίστοιχη σχέση υπάρχει μεταξύ του λόγου w/c και του ρυθμού ενυδάτωσης [1].

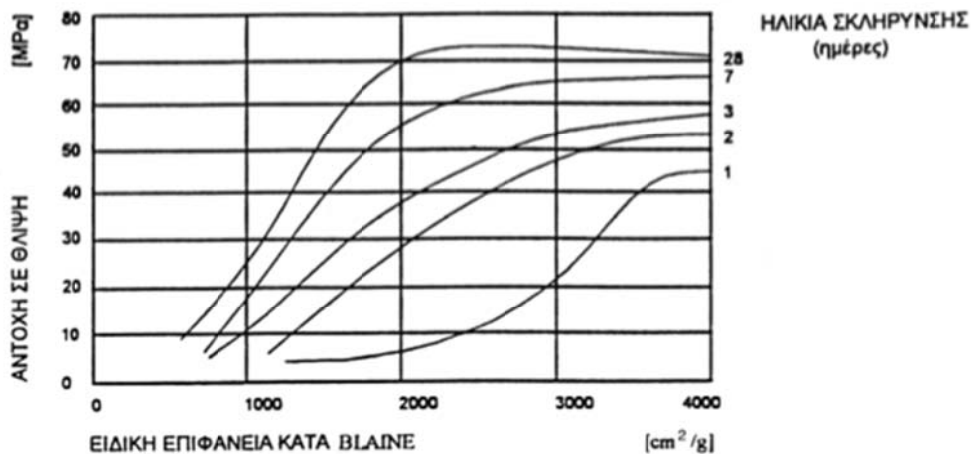
1.6. Ιδιότητες του τσιμέντου

1.6.1. Λεπτότητα

Η άλεση πραγματοποιείται στο τελικό στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας, με την άλεση του κλίνκερ με το γύψο (και γενικότερα με τα δευτερεύοντα συστατικά), ενώ στις περιπτώσεις των CEM II,III,IV,V συναλέθονται μαζί και τα άλλα κύρια συστατικά.

Ο όρος λεπτότητα αναφέρεται στο μέσο μέγεθος των σωματιδίων του τσιμέντου. Άρα με την αύξηση της λεπτότητας υπονοείται η λεπτομερέστερη άλεση ή διαφορετικά, μικρότερα σωματίδια. Η λεπτότητα της άλεσης του τσιμέντου εκφράζεται από την ανάλυση της κοκκομετρικής του κατανομής και από τον αριθμό Blaine (ειδική επιφάνεια) σε μονάδες m^2/kg ή cm^2/g . Με τον αριθμό Blaine υπολογίζεται η συνολική εξωτερική επιφάνεια των τεμαχιδίων που περιέχονται σε μάζα 1 kg ή 1 g τσιμέντου. Η μέτρηση βέβαια της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο Blaine, δεν συνυπολογίζει την επιφάνεια των μικρορογμών ή των πόρων των κόκκων. Οπότε η πραγματική επιφάνεια, μετρούμενη με ένα ποροσίμετρο θα έδειχνε σημαντικά μεγαλύτερη τιμή για το ίδιο δείγμα σε σχέση με την επιφάνεια Blaine [1].

Η τιμή της λεπτότητας του τσιμέντου παίζει πολύ μεγάλο ρόλο στην διαδικασία ενυδάτωσης του και γενικά των χαρακτηριστικών που έχει μετά από αυτήν. Όσο μεγαλύτερη είναι η λεπτότητα, τόσο μεγαλύτερη είναι η διαθέσιμη επιφάνεια του κάθε κόκκου να έρθει σε επαφή με το νερό και με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ταχύτητα των αντιδράσεων της ενυδάτωσης. Αυτό συνεπάγεται και στην βελτίωση των πρώιμων αντοχών, όπως φαίνεται στο σχήμα I.4. Γενικά, η υψηλή ή η χαμηλή ταχύτητα της ενυδάτωσης του τσιμέντου έχει ως αποτέλεσμα ανάλογη αντοχή του τσιμέντου σε μικρό χρονικό διάστημα. Μακροπρόθεσμα όμως, όταν το τσιμέντο ενυδατωθεί πλήρως, η τελική αντοχή του είναι η ίδια και στις δύο περιπτώσεις [2]. Εκτός από τις αντοχές, η μεγαλύτερη λεπτότητα ενός τσιμέντου συνεπάγεται σε καλύτερη εργασιμότητα, όμως παράλληλα οδηγεί και σε μεγαλύτερη εκλυόμενη θερμότητα κατά την ενυδάτωση και αυξάνει την απαίτηση σε νερό, εμφανίζει μεγαλύτερη τάση συρρίκνωσης κ.α. [1]



Σχήμα I.4. Ανάπτυξη αντοχών σε θλίψη βάσει της λεπτότητας άλεσης [2]

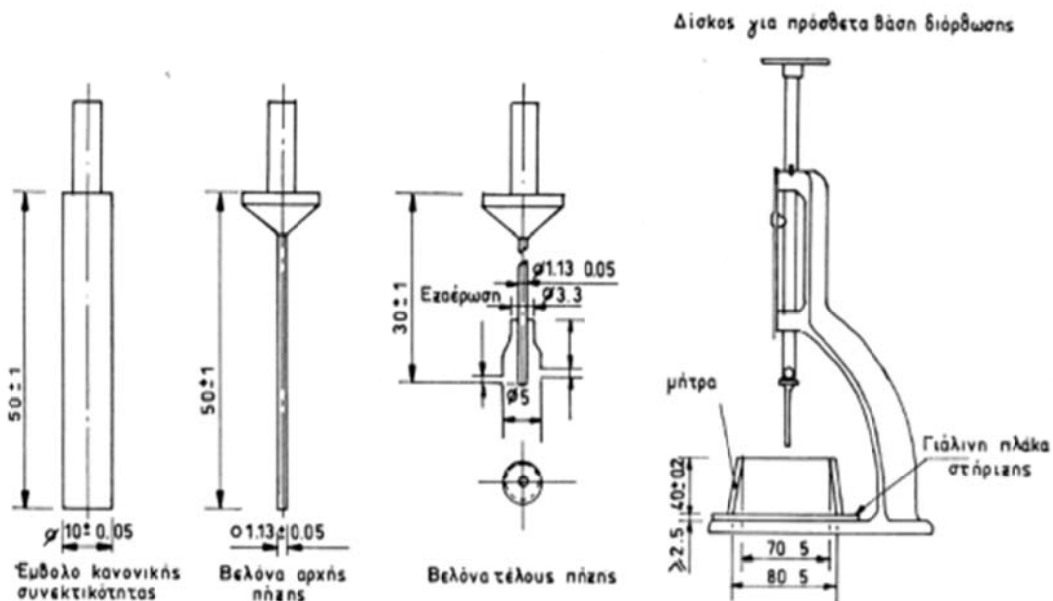
Η διερεύνηση και ο υπολογισμός της απαιτούμενης λεπτότητας, είναι πολύ σημαντική διαδικασία. Αυτό όχι μόνο από το προφανές, ότι η αύξηση της λεπτότητας συντελεί και σε αύξηση του κόστους, επειδή απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια άλεσης, αλλά ανάλογα με την κάθε περίπτωση χρήσης και τύπο του τσιμέντου που παράγεται, επιλέγεται η κατάλληλη λεπτότητα ώστε το τσιμέντο να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες και να πληροί τις αντίστοιχες προδιαγραφές.

1.6.2. Υγεία

Ο όρος υγεία αναφέρεται στην ικανότητα της τσιμεντόπαστας να διατηρεί τον όγκο της μετά τη πάροδο της πήξης. Μη υγιές είναι ένα τσιμέντο, το οποίο μετά από τη πάροδο του χρόνου από τη χρήση του εμφανίζει μεγάλη διόγκωση, και προκαλεί διάρρηξη της κατασκευής όταν αφορά το σκυρόδεμα[3]. Η αύξηση αυτή του όγκου οφείλεται στην καθυστερημένη ενυδάτωση οξειδίων του ασβεστίου και μαγνησίου (ελεύθερη άσβεστος, CaO και μαγνησία, MgO), τα οποία δημιουργούν υδροξείδια με παράλληλη αύξηση του όγκου της τσιμεντοκονίας. Αυτή η δυσμενής επίπτωση είναι δυνατόν να εκδηλωθεί μετά από αρκετούς μήνες έως και λίγα χρόνια και να έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ρηγματώσεων στο εσωτερικό του υλικού (σκυρόδεμα ή κονίαμα) που οδηγούν σε σημαντική μείωση της ανθεκτικότητας του. Για αυτό το λόγο προβλέπεται με μία επιταχυνόμενη δοκιμή, όπως είναι η δοκιμή Le Chatellier . Επίσης χρησιμοποιείται και η μέθοδος του αυτόκλειστου που προβλέπεται από το αμερικάνικο πρότυπο ASTM C 151 [1,3].

1.6.3. Συνεκτικότητα- συνάφεια

Η συνεκτικότητα ή συνάφεια αναφέρεται στις φυσικές ιδιότητες της πάστας τσιμέντου, περιγράφοντας την ιδιότητα της τσιμεντόπαστας να ρέει. Εξαρτάται άμεσα από το περιεχόμενο νερό της τσιμεντόπαστας. Η συνεκτικότητα προσδιορίζεται κατά EN 196-3 με τη συσκευή Vicat (σχήμα I.5) και προσδιορίζει επίσης το ποσοστό του προστιθέμενου νερού κατά τη παρασκευή της τσιμεντόπαστας, το οποίο θα οδηγήσει σε μία επιθυμητή ή όπως συνήθως αναφέρεται κανονική συνεκτικότητα. Η δοκιμή πραγματοποιείται αρχικά με μία τυχαία αναλογία w/c της τσιμεντόπαστας και μετριέται το βάθος διείσδυσης μέσα στη τσιμεντόπαστα, ενός εμβόλου διαμέτρου 10mm κάτω από τη πίεση βάρους 300g. Θεωρείται ότι η πάστα του τσιμέντου έχει κανονική συνεκτικότητα όταν το έμβολο διεισδύει σε χρόνο 30s έως ύψος 10 ± 1 mm από την κάτω επιφάνεια της συσκευής. Το ποσό του νερού που απαιτείται εκφράζεται ως ποσοστό επί του ξηρού τσιμέντου και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 24 και 36%. Αν η διαδικασία αποτύχει, η δοκιμή επαναλαμβάνεται με νέα ποσότητα νερού, δηλαδή νέο λόγο w/c. Η δοκιμή είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη και εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το τρόπο με τον οποίο το μείγμα συμπυκνώνεται μέσα στο καλούπι [1,3]. Τέλος, η δοκιμή αυτή είναι εξαιρετικά σημαντική καθώς καθορίζει την ποσότητα νερού που χρειάζεται ένα τσιμέντο και η μείωση του απαιτούμενου νερού είναι ένας πολύ σημαντικός στόχος γενικότερα στην τσιμεντοβιομηχανία, καθώς έτσι εξοικονομούνται μεγάλες ποσότητες νερού ακόμα και για πολύ μικρές μειώσεις του λόγου w/c.



Σχήμα I.5. Συσκευή Vicat [2]

1.6.4. Πήξη-σκλήρυνση

Η πήξη και η σκλήρυνση της τσιμεντόπαστας αποτελούν διαφορετικά διαδοχικά στάδια της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Αν και επηρεάζονται από σχετικά διαφορετικούς παράγοντες μπορεί να θεωρηθεί ότι ο κινητήριος μοχλός και των δύο διαδικασιών είναι η αύξηση της συνεκτικότητας και η ανάπτυξη αντοχών της τσιμεντόπαστας λόγω των αντιδράσεων της ενυδάτωσης, όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 1.5.

1.6.4.1. Πήξη

Πήξη ονομάζεται η διεργασία κατά την οποία μία πρόσφατα παρασκευασμένη πάστα τσιμέντου χάνει τη πλαστικότητα της και μετατρέπεται σε σκληρό υλικό, το οποίο θρυμματίζεται όταν εξασκείται ανάλογη εξωτερική δύναμη [1]. Οφείλεται στη δημιουργία αλληλοεμπλεκόμενων δομών των προϊόντων ενυδάτωσης και στη μείωση του όγκου της υγρής φάσης, καθώς προχωράει η διαδικασία της ενυδάτωσης. Κύριο ρόλο στη διαδικασία κατέχει η ενυδάτωση του C_3S και του C_3A , τα οποία σχηματίζουν C-S-H και εντριγγίτη αντίστοιχα.

Η πήξη χαρακτηρίζεται από δύο χρονικά διαστήματα, την αρχή και το τέλος της. Ο χρόνος αρχής της πήξης ορίζεται ως το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την ανάμιξη των συστατικών και μέχρις ότου ο τσιμεντοπολτός αποκτήσει κάποια σταθερότητα, συνήθως όταν η τσιμεντόπαστα έχει γίνει τόσο συνεκτική που δεν μπορεί να διαμορφωθεί σε καλούπι. Το τέλος της πήξης, θεωρείται ο χρόνος που επέρχεται η στερεοποίηση της πάστας και έχει σκληρυνθεί σε σημείο ώστε να αντέχει κάποιο μικρό φορτίο. Συνήθως η αρχή της πήξης είναι μεταξύ 2 και 4 ωρών και το τέλος μεταξύ 5 και 8 ωρών [1,2]. Η μέτρηση των χρόνων πήξης γίνεται με τη συσκευή Vicat (ενότητα 1.6.3). Βάση του EN 197-1, ο αρχικός χρόνος πήξης σημειώνεται όταν διεισδύει βελόνα, διαμέτρου 1 mm, σε ύψος 25mm μέσα στη πάστα, ενώ ο τελικός χρόνος αντιστοιχεί στο χρόνο κατά τον οποίο μία άλλη βελόνα με ειδικό εξάρτημα δεν αφήνει κανένα ορατό ίχνος [1].

Τα χρονικά αυτά διαστήματα έχουν εξαιρετική σημασία ως ιδιότητα του τσιμέντου καθώς καθορίζει σε κάποιο βαθμό το πεδίο χρήσης και τον τύπο του τσιμέντου. Κάποια ειδικά τσιμέντα επιδιώκουν μία γρήγορη πήξη, ενώ γενικά για την παραγωγή σκυροδέματος είναι ανεπιθύμητη η ταχεία πήξη διότι το σκυρόδεμα πρέπει να διατηρεί την πλαστικότητα του για μια ορισμένη περίοδο [2].

Σημαντικότερη παράμετρος για τους χρόνους αλλά και για την κανονική πήξη του τσιμέντου είναι το ποσοστό και η μορφή του φορέα θειικού ασβεστίου που υπάρχει στο τσιμέντο. Το ποσοστό και εν γένει η παρουσία του, γιατί μειώνει τον ρυθμό ενυδάτωσης των C_3A και C_4AF (βλέπε ενότητες 1.5.1.3 και 1.5.1.4) και διατηρεί τη ρευστότητα της πάστας μέχρις ότου σχηματισθεί ικανή ποσότητα C-S-H από την πιο αργή ενυδάτωση του C_3S , ώστε τελικά να προκληθεί μία κανονική πήξη. Η μορφή του θειικού ασβεστίου έχει μεγάλη σημασία καθώς υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην διαλυτότητα του στην υγρή φάση [1]. Άλλοι παράγοντες, είναι ο λόγος w/c, ο οποίος είναι ανάλογος του χρόνου αρχής και τέλους της πήξης, και η λεπτότητα άλεσης, η οποία μειώνει τους χρόνους [3].

1.6.4.2. Σκλήρυνση

Ο όρος σκλήρυνση αναφέρεται στη περαιτέρω προοδευτική αύξηση της στερεότητας και των αντοχών του ενυδατωμένου τσιμέντου. Η σκλήρυνση ξεκινάει μετά την πήξη του τσιμέντου, μέχρις ότου αποκτήσει την τελική αντοχή του. Η σκλήρυνση οφείλεται στην πρόοδο των χημικών αντιδράσεων της ενυδάτωσης, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό σταθερών χημικών ενώσεων στο τσιμέντο. Ο ρυθμός σκλήρυνσης είναι υψηλός μετά τις πρώτες μέρες, αλλά τους επόμενους μήνες συνεχώς επιβραδύνεται [2]. Οι παράγοντες που καθορίζουν την σκλήρυνση είναι συναφείς με αυτούς της πήξης και με τη προσθήκη σε αυτή τη περίπτωση του C_2S , στο οποίο “ξεκινάει” πιο αργά η ενυδάτωση σε σχέση με τις υπόλοιπες φάσεις του κλίνκερ και το θειικό ασβέστιο.

1.6.5. Θερμότητα ενυδάτωσης

Η πλειοψηφία των αντιδράσεων ενυδάτωσης είναι εξώθερμες αντιδράσεις, δηλαδή εκλύουν θερμότητα κατά την πραγματοποίησή τους. Η θερμότητα αυτή ορίζεται ως θερμότητα ενυδάτωσης, δηλαδή το ποσό θερμότητας που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της πήξης και της σκλήρυνσης του τσιμέντου σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία και εκφράζεται σε kJ/kg του μη ενυδατωμένου τσιμέντου. Ο ρυθμός έκλυσης της θερμότητας ακολουθεί προσεγγιστικά το ρυθμό ενυδάτωσης, καθώς επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες. Ως φαινόμενο, οφείλεται σε μεγαλύτερο βαθμό στη σύσταση του τσιμέντου και κυρίως από τα συστατικά C_3S και C_3A , καθώς οι αντιδράσεις των δύο αυτών φάσεων εκλύουν μεγαλύτερα ποσά θερμότητας σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά. Επιπρόσθετα, ο λόγος w/c, η λεπτότητα του τσιμέντου και η θερμοκρασία συντήρησης, δηλαδή το θερμοκρασιακό περιβάλλον, επηρεάζουν τη θερμότητα ενυδάτωσης. Οι τρεις αυτοί παράγοντες συνδέονται με ανάλογες σχέσεις, δηλαδή όταν αυξάνεται ένας παράγοντας αυξάνεται και θερμότητα ενυδάτωσης [1,3].

Στις περισσότερες τεχνικές εφαρμογές, η θερμότητα ενυδάτωσης είναι ήσσονος σημασίας άλλα σε κάποιες περιπτώσεις είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την επιλογή του κατάλληλου τύπου τσιμέντου. Τέτοιες περιπτώσεις είναι τα ογκώδη έργα (μεγάλος όγκος σκυροδέματος), στα οποία ο ρυθμός και η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται είναι καθοριστικής σημασίας επειδή, αν η εκλυόμενη θερμότητα δεν απάγεται γρήγορα, προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας της μάζας του σκυροδέματος, δηλαδή στο εσωτερικό της κατασκευής, ακόμη και κατά $50^{\circ}C$. Επίσης, ο μη ελεγχόμενος ρυθμός μείωσης της θερμοκρασίας του σκληρυμένου σκυροδέματος στη θερμοκρασία περιβάλλοντος δημιουργεί ανεπιθύμητες εσωτερικές τάσεις στη μάζα του σκυροδέματος και τελικώς ρηγματώσεις, λόγω θερμικής συστολής [3]. Μία μέθοδος μείωσης της θερμότητας ενυδάτωσης επιτυγχάνεται με μείωση των φάσεων C_3S και C_3A και της ελεύθερης άσβεστου στο κλίνκερ. Επίσης, η χρησιμοποίηση κύριων συστατικών όπως η τέφρα, η σκωρία και η ποζολάνη για τη δημιουργία σύνθετων τσιμέντων έχει αποδείξει καλά αποτελέσματα σε αυτό τον τομέα [1].

1.6.6. Πορώδης δομή

Όπως έχει αναφερθεί, όταν η πάστα τσιμέντου συνδυαστεί με λεπτόκοκκα αδρανή, μέγιστου κόκκου 4,75 mm, δημιουργείται ένα κονίαμα, και όταν συνδυαστεί με λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα αδρανή δημιουργείται σκυρόδεμα. Το κονίαμα και το σκυρόδεμα δεν είναι υλικά απόλυτα συμπαγείς και πλήρη, αλλά περιέχουν πλήθος από μικροσκοπικές και μακροσκοπικές κοιλότητες. Οι κοιλότητες αυτές είναι κενές από στέρεο υλικό, για αυτό ονομάζονται και πόροι ή κενά [15]. Οι πόροι αυτοί, διαφέρουν ως προς το μέγεθος, το σχήμα και τη καταγωγή και μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- Πόροι στην πάστα τσιμέντου που περιλαμβάνουν του πόρους του πήγματος C-S-H (gel pores), τους τριχοειδείς πόρους (capillary pores), τους κοίλους πόρους (hollow-shell pores), και τα κενά αέρος (air voids)
- Πόροι των αδρανών υλικών, δηλαδή πόροι των κόκκων της άμμου και των σκυρών
- Πόροι που σχετίζονται με την διεπιφάνεια ανάμεσα στα αδρανή και την πάστα τσιμέντου (interfacial transition zone, ITZ)
- Κενά με νερό, π.χ. κενά κάτω από αδρανή ή κάτω από τον οπλισμό που δημιουργήθηκαν από την απομάκρυνση του νερού έξω από το σκυρόδεμα, και κενά λόγω κακοτεχνιών π.χ. κυψελίδες λόγω κακής συμπύκνωσης.
- Εσωτερικές ασυνέπειες στην πάστα τσιμέντου που σχετίζονται με διαστατικές αστάθειες που συμβαίνουν λόγω αλλαγών στην υγρασία και στη θερμοκρασία.

Το σύνολο αυτών των πόρων ορίζονται ως πορώδες του σκυροδέματος ή του κονιάματος ανάλογα [14]. Στη παρούσα εργασία, θα εξετασθεί μόνο η πρώτη κατηγορία, δηλαδή οι πόροι που σχετίζονται με την τσιμεντόπαστα.

1.6.6.1. Πόροι του πήγματος

Για τη τσιμεντόπαστα, το C-S-H είναι ο βασικός παράγοντας για την αντοχή και τη μικροδομή της. Το C-S-H είναι ένα άμορφο κολλοειδές πήγμα, που περιέχει πόρους μεγέθους περίπου μερικών νανομέτρων που καλούνται πόροι του πήγματος. Το πήγμα C-S-H μπορεί να παραχθεί μόνο μέσα στα αρχικά πληρωμένα με νερό τριχοειδή κενά της φρεσκοαναμεμειγμένης τσιμεντόπαστας. Μόνο το τριχοειδές πορώδες είναι διαθέσιμο για την ενυδάτωση του τσιμέντου. Ο κύριος όγκος του πήγματος C-S-H, αφού ένας κόκκος τσιμέντου έχει πλήρως ενυδατωθεί, απαιτεί 60% περισσότερο όγκο από τον αρχικό όγκο των άνυδρων κόκκων τσιμέντου και του νερού, και αυτή η διόγκωση μετακινείται μόνο μέσα στους τριχοειδείς πόρους (βλέπε ενότητα 1.6.6.2). Στη συνέχεια, το ποσοστό και η κατανομή των τριχοειδών πόρων και πόρων του πήγματος αλλάζει καθώς προχωράει η ενυδάτωση. Λόγω της πλήρωσης των τριχοειδών πόρων από τα προϊόντα ενυδάτωσης, ο όγκος τους μειώνεται και αντίστοιχα ο όγκος των πόρων του πήγματος αυξάνεται αφού περισσότερο

πήγμα C-S-H δημιουργείται. Με αυτό το τρόπο, σημειώνεται μείωση του συνολικού πορώδους.

Το πορώδες του πήγματος έχει μεγάλη επίδραση στον ρυθμό της ενυδάτωσης, γιατί οι πόροι του πήγματος υπάρχουν μέσα στα προϊόντα ενυδάτωσης που συσσωρεύονται ανάμεσα στην υγρή φάση και στους άνδρους κόκκους τσιμέντου. Οι πόροι του πήγματος έχουν μέγεθος περίπου 0,5 nm. Λόγω του μικρού μεγέθους των πόρων του πήγματος, που είναι μόνο μια τάξη μεγέθους μεγαλύτεροι από το μέγεθος των μορίων του νερού και λόγω της μεγάλης συγγένειας των μορίων του νερού με το επιφανειακό πήγμα, η κίνηση του νερού μέσα στους πόρους του πήγματος συνεισφέρει αρνητικά στην διαπερατότητα της πάστας τσιμέντου [14].

1.6.6.1.1. Τριχοειδείς πόροι

Με τον όρο τριχοειδείς πόροι εννοούνται στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης, οι χώροι πληρωμένοι με νερό που έχουν την μορφή διασυνδεδεμένων καναλιών, ενώ όταν η τσιμεντόπαστα είναι αρκετά πυκνή, αποτελούν κοιλότητες διασυνδεδεμένες μόνο με πόρους του πήγματος. Το πορώδες που οφείλεται στους τριχοειδείς πόρους, εξαρτάται από τον αρχικό λόγο νερό προς τσιμέντο και στο ποσοστό του τσιμέντου που έχει ενυδατωθεί. Οι τριχοειδείς πόροι έχουν εξαιρετικά ασύμμετρο σχήμα και το μέγεθός τους, θεωρητικά, ποικίλει αρκετά από πολύ μικρές μέχρι πολύ μεγάλες τιμές, π.χ. από 2 nm έως 10 μm. Η διαδικασία παραγωγής πήγματος C-S-H στο εσωτερικό των τριχοειδών πόρων, όπως περιγράφηκε στη προηγούμενη ενότητα, οδηγεί σε μια ιδιαίτερα αποπροσανατολισμένη φυσική δομή της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας, η επιφάνεια της οποίας είναι τα όρια των πόρων του πήγματος και των τριχοειδών πόρων. Οι τριχοειδείς πόροι έχουν σημαντική επίδραση στα φαινόμενα μεταφοράς, αλλά μόνο μικρή επίδραση στον ρυθμό ενυδάτωσης, αντίθετα με τους πόρους του πήγματος [14].

1.6.6.1.2. Κοίλοι πόροι-κελύφη

Οι κοίλοι πόροι-κελύφη είναι κλειστοί, πολύ διακεκριμένοι πόροι και γενικά έχουν το σχήμα των υπολειμμάτων των σωματιδίων του τσιμέντου. Αφού ένα πλαίσιο προϊόντων ενυδάτωσης έχει δημιουργηθεί πάνω στους κόκκους του τσιμέντου αρχικά στην διαδικασία της ενυδάτωσης, το πήγμα του τσιμέντου κυρίως αναπτύσσεται προς τα έξω, μέσα στα κενά των τριχοειδών πόρων. Οι ενυδατωμένες ενώσεις που δημιουργούνται μέσα στις περιφέρειες των αρχικών κόκκων τσιμέντου ονομάζονται εσωτερικά προϊόντα, ενώ αυτές που σχηματίζονται εξωτερικά, στα κενά των τριχοειδών πόρων ονομάζονται εξωτερικά προϊόντα. Παρά ταύτα δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός ανάμεσα στα εσωτερικά και τα εξωτερικά προϊόντα με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Όταν σταθερές ενυδατωμένες ενώσεις δεν αναπτύσσονται εντός των ορίων των κόκκων τσιμέντου, ένας κενός χώρος, συνήθως κοίλος, μπορεί να δημιουργηθεί μέσα στα όρια του αρχικού κόκκου τσιμέντου καθώς ο κόκκος υποχωρεί στην συνεχιζόμενη ενυδάτωση. Αυτοί οι πόροι συχνά καλούνται κοίλοι πόροι-κελύφη. Οι κοίλοι πόροι-κελύφη έχουν μέγεθος στο εύρος από 1-15μm [14].

1.6.6.1.3. Κενά αέρα

Τα κενά αέρα στη σκληρυμένη τσιμεντόπαστα χωρίζονται σε εισαγόμενα και σε παγιδευμένα. Τα πρώτα εισάγονται επίτηδες κατά την προετοιμασία του σκυροδέματος με τη χρήση αερακτικού. Τα εισαγόμενα κενά αέρος είναι ιδιαίτερες, ανεξάρτητες φυσαλίδες σφαιρικού σχήματος συνήθως σε ποσοστό περίπου 2-6% κατ' όγκο του σκυροδέματος. Είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι μέσα σε όλη την πάστα τσιμέντου, δεν είναι διασυνδεδεμένοι μεταξύ τους και συνεπώς δεν επηρεάζουν την διαπερατότητα του σκυροδέματος. Τα δεύτερα δημιουργούνται ακούσια κατά την ανάμειξη και τοποθέτηση του σκυροδέματος. Το μέγεθος των παγιδευμένων κενών αέρος έχει εύρος μέχρι μερικά χιλιοστά. Τα παγιδευμένα κενά αέρος είναι συνήθως απομονωμένα από άλλα παγιδευμένα κενά αέρος, και έχουν μικρή επίδραση στη διαπερατότητα του σκυροδέματος. Ενώ τα μικρά παγιδευμένα κενά αέρος στο σκυροδέμα παρατηρείται ότι είναι γενικά σφαιρικά ως προς το σχήμα, τα μεγάλα παγιδευμένα κενά αέρος φαίνεται ότι συχνά είναι μη σφαιρικά και έχουν ακανόνιστη μορφή.

Κύρια επίδραση των κενών αέρα είναι η θετική δράση τους για την προστασία του σκυροδέματος έναντι συνθηκών ψύξης και απόψυξης. Αν και η συγκεκριμένη ικανότητα παρέχεται από τα σφαιρικά εισαγόμενα κενά αέρος, τα μεγάλα παγιδευμένα κενά επίσης είναι επωφελή έναντι στην ψύξη. Τα κενά αέρος προστατεύουν την πάστα τσιμέντου από τη αρνητική επίδραση λόγω παγετού με δύο τρόπους. Πρώτον, περιορίζουν την υδραυλική πίεση στους πόρους της πάστας τσιμέντου κατά τα αρχικά στάδια της ψύξης και δεύτερον περιορίζουν ή προλαμβάνουν την ανάπτυξη μικροσκοπικών σωμάτων πάγου στην πάστα τσιμέντου όταν η θερμοκρασία είναι κάτω από το κανονικό σημείο πήξης. Κάθε κενό αέρος μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι περικυκλωμένο με ένα λεπτό κέλυφος πάστας και υπό αυτές τις συνθήκες η παραγόμενη διόγκωση δεν μπορεί να εξελιχθεί [14].

1.6.6.2. Μέθοδοι χαρακτηρισμού της πορώδους δομής

Μια μεγάλη ποικιλία από μεθόδους έχουν χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής της πάστας τσιμέντου. Μερικές μέθοδοι έχουν πρόσβαση μόνο στους ανοιχτούς πόρους (π.χ. μέθοδοι διείσδυσης και απορρόφησης), ενώ άλλες έχουν πρόσβαση τόσο στους ανοιχτούς όσο και στους κλειστούς πόρους (π.χ. μέθοδοι που χρησιμοποιούν ακτινοβολία). Οι μέθοδοι ρόφησης χρησιμοποιούνται ευρέως για το χαρακτηρισμό των πόρων μέχρι 30 nm. Πόροι με μέγεθος από 2.5 nm έως 100 μm μπορούν να μετρηθούν με ποροσιμετρία διείσδυσης υδραργύρου. Η μέθοδος αυτή θεωρεί ότι οι πόροι είναι κυλινδρικοί, μια συνθήκη που ποτέ δεν εκπληρώνεται για την πάστα τσιμέντου, και ως συνέπεια αυτού, μια χαρακτηριστική κατανομή μεγέθους πόρων μετρίεται πάρα η πραγματική κατανομή μεγέθους πόρων. Τα αποτελέσματα από την ποροσιμετρία υδραργύρου, όμως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σύγκριση παρόμοιων συστημάτων και να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών παραγόντων στην πορώδη δομή της πάστας τσιμέντου. Παρόλο που η ποροσιμετρία υδραργύρου έχει αρκετούς περιορισμούς οι παράμετροι της πορώδους δομής της πάστας τσιμέντου που προσδιορίζονται από αυτή την τεχνική έχουν συσχετιστεί με τους παράγοντες που ελέγχουν τη διαπερατότητα των υγρών και την διάχυση των ιόντων. Η

διασπορά μικρής γωνίας και ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός χρησιμοποιούνται σε δείγματα που δεν έχουν ξηραθεί. Οι μεγάλοι πόροι, π.χ. σφαιρικά εισαγόμενα κενά αέρος, μπορούν να αναλυθούν με οπτικές μεθόδους [14].

1.6.6.3. Πορώδες

Γενικά, το πορώδες είναι ιδιότητα η οποία αντιπροσωπεύει την περιεκτικότητα του σκυροδέματος ή του κονιάματος σε πόρους, ανεξάρτητα από το αν αυτοί συνδέονται ή όχι μεταξύ τους, ή και από το αν επιτρέπουν (ή δυσχεραίνουν) την διείσδυση διαβρωτικών μέσων [16]. Δύο κατηγορίες πορώδους μπορούν να προσδιοριστούν: το ολικό (ή απόλυτο) πορώδες και το αποτελεσματικό πορώδες.

Το ολικό πορώδες είναι το κλάσμα του όγκου των πόρων ως προς τον συνολικό όγκο του υλικού όπως εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση. Το ολικό πορώδες είναι αδιάστατο μέγεθος, συνήθως εκφράζεται ως ποσοστό, και λαμβάνεται ανεξάρτητα από τη σύνδεση των πόρων. Κάποιες μέθοδοι μπορούν να εξακριβώσουν μόνο τους ανοιχτούς πόρους άρα η μέθοδος με την οποία μετρήθηκε το ολικό πορώδες (ουσιαστικά ο όγκος των πόρων) πρέπει να αναφέρεται ρητά.

$$p = V_k / V = (\rho - \rho_\phi) / \rho$$

p : ολικό πορώδες του υλικού

V_k : ο όγκος των πόρων

V : ο φαινόμενος όγκος του υλικού

ρ_ϕ : το φαινόμενο ειδικό βάρος του υλικού

ρ : το ειδικό βάρος του υλικού

Το αποτελεσματικό πορώδες είναι το κλάσμα των πόρων, το οποίο συνίσταται μόνο από τους ανοιχτούς και διασυνδεδεμένους πόρους, ως προς τον συνολικό όγκο του υλικού. Το αποτελεσματικό πορώδες είναι πάντοτε μικρότερο ή ίσο με το ολικό πορώδες.

Οι κλειστοί πόροι επηρεάζουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες όπως η συνολική πυκνότητα, η μηχανική αντοχή και η θερμική αγωγιμότητα αλλά είναι ανενεργοί όσον αφορά την ροή υγρών ή την απορρόφηση αερίων. Οι διασυνδεδεμένοι πόροι παρέχουν ένα συνεχές κανάλι επικοινωνίας με την εξωτερική επιφάνεια του υλικού και συνεπώς, το αποτελεσματικό πορώδες μπορεί να είναι ένδειξη της διαπερατότητας.

Ο συνολικός όγκος των πόρων της σκληρυμένης πάστας τσιμέντου εξαρτάται από τον αρχικό λόγο νερού προς τσιμέντο, το βαθμό συμπύκνωσης, το βαθμό ενυδάτωσης του

τσιμέντου και την παρουσία άλλων κύριων συστατικών στο τσιμέντο εκτός από το κλίνκερ [1].

1.6.7. Ανθεκτικότητα

Ο όρος ανθεκτικότητα, αν και στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται στην ανθεκτικότητα του σκυροδέματος, συνδέεται με αρκετές πτυχές των χαρακτηριστικών του τσιμέντου και αυτές θα εξεταστούν σε μεγαλύτερο βαθμό παρακάτω. Η ανθεκτικότητα αποτελεί μία γενική έννοια η οποία εκφράζει τη δυνατότητα του υλικού, στο οποίο έχει χρησιμοποιηθεί το τσιμέντο, να διατηρεί την αντοχή και τη λειτουργικότητα του στην κατασκευή, στη μέγιστη δυνατή διάρκεια του. Πιο συγκεκριμένα είναι η ικανότητα του υλικού να μην φθείρεται από το περιβάλλον (φυσικό ή μη) στο οποίο εκτίθεται. Η φθορά γενικά προέρχεται από φυσικές και χημικές δράσεις που συμβαίνουν μεταξύ των συστατικών του σκυροδέματος ή του κονιάματος και των συστατικών, διαβρωτικά μέσα, που συνιστούν το περιβάλλον που εκτίθεται. Συνήθεις φθορές παρουσιάζονται με ρωγμές και διογκώσεις στην επιφάνεια του τσιμεντένιου σώματος αλλά και με μείωση της μηχανικής αντοχής του και με απώλεια μάζας [1].

Ως φυσικές προσβολές μπορούν να θεωρηθούν οι φθορές από τριβή και κρούση και η αποσάθρωση του σκυροδέματος λόγω παγετού είτε έντονων θερμοκρασιακών μεταβολών. Οι πρώτες προσβολές οφείλονται σε δράσεις του περιβάλλοντος όπως ο αέρας, το νερό, η κίνηση οχημάτων, το θαλάσσιο κύμα κλπ. Οι φθορές είναι ανάλογες της έντασης των εξωτερικών δράσεων και αντιστρόφως ανάλογες της ανθεκτικότητας των αδρανών του σκυροδέματος και της αντοχής του σκυροδέματος κυρίως στην επιφάνεια που υφίσταται τις δράσεις. Η αποσάθρωση λόγω παγετού από την άλλη πλευρά, οφείλεται στην εναλλαγή κύκλων ψύξης-απόψυξης του σκυροδέματος (μεταβολές δηλαδή κοντά στο σημείο πήξεως του νερού) με παρουσία υγρασίας ή νερού, το οποίο κατά τη φάση της ψύξης, λόγω της μετατροπής του σε πάγο, διογκώνεται και αποσαθρώνει το σκυρόδεμα που περικλείει πόρους ή ρωγμές γεμάτες με νερό. Έντονες θερμοκρασιακές μεταβολές από την άλλη πλευρά εμφανίζονται σε ορισμένες περιοχές με ηπειρωτικό κλίμα, μπορεί όμως να εμφανισθούν και σε περιπτώσεις βιομηχανικών κτιρίων με τεχνητές μεταβολές θερμοκρασίας [15].

Η σκληρυμένη πάστα του τσιμέντου αποτελείται από ένα σύνολο πόρων όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 1.6.6. Για αυτό το λόγο, οι χημικές προσβολές λαμβάνουν χώρα όχι μόνο στην τσιμεντένια επιφάνεια αλλά προχωράνε και στο εσωτερικό του υλικού, όσο το διαβρωτικό μέσο κινείται μέσα από το σύστημα των πόρων. Τα διαβρωτικά μέσα μπορεί να είναι το νερό, διάφορα οξέα είτε διάφορα διαλύματα θεικών και χλωριούχων αλάτων. Για να μειωθεί η έκταση της διείδυσης μέσω των τριχοειδών πόρων και έτσι να μειωθεί και η ένταση της χημικής προσβολής είναι σημαντικό το (ανοικτό κυρίως) πορώδες της τσιμεντόπαστας να κρατιέται όσο το δυνατόν χαμηλότερο. Εκτός από τη χρήση τσιμέντου με κατάλληλη σύσταση, αυτό επιτυγχάνεται όταν ο λόγος w/c είναι χαμηλός και όταν

προστατεύεται το υλικό, αν είναι αυτό εφικτό, από έκθεση σε διαβρωτικά μέσα στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης [11].

1.6.7.1. Προσβολή από χλωρίοντα στο σκυρόδεμα

Το σκληρυμένο σκυρόδεμα περιέχει ή μπορεί να εκτεθεί σε περιβάλλον που περιέχει χλωρίοντα κάτω από διάφορες συνθήκες. Τα χλωρίοντα δεν έχουν αξιόλογη δυνατότητα διάβρωσης του σκυροδέματος, αλλά έχουν μεγάλη διαβρωτική ικανότητα στον σιδηροπλισμό του σκυροδέματος [10] και αποτελούν τον κυριότερο παράγοντα διάβρωσης του. Για αυτό το λόγο η σύγχρονη βιβλιογραφία αντιμετωπίζει το ζήτημα προσβολής από ιόντα χλωρίου στην πλειοψηφία της αναφερόμενη στο σκυρόδεμα καθώς αυτό μόνο μπορεί να απαντηθεί ως οπλισμένο στις διάφορες κατασκευές. Η διάβρωση του σιδηροπλισμού είναι μια από τις κύριες αιτίες αστοχίας των κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα.

1.6.7.1.1. Πηγές χλωριόντων

Τα ιόντα χλωρίου, όσον αφορά τη δράση τους στο σκυρόδεμα προέρχονται είτε από το εσωτερικό του σκυροδέματος είτε από το εξωτερικό περιβάλλον. Χλωρίοντα υφίστανται στο εσωτερικό του σκυροδέματος όταν χρησιμοποιούνται αδρανή από παράλιες (όχι ασυνήθιστη πρακτική στη νησιωτική Ελλάδα) ή με τη χρήση πρόσθετων βελτιωτικών του σκυροδέματος που περιέχουν χλωριούχα άλατα. Χλωρίοντα προερχόμενα από το εξωτερικό περιβάλλον είναι συνήθη σε παραθαλάσσιες περιοχές, όπου ακόμα και σε μεγάλες αποστάσεις από την ακτή ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει χλωριούχα άλατα, ιδίως αν οι επικρατούντες άνεμοι κατευθύνονται από τη θάλασσα προς τη ξηρά. Στις περιοχές όπου υπάρχει μεγάλη χιονόπτωση, βασική πηγή χλωριόντων είναι τα χλωριούχα άλατα που εναποτίθενται στο οδικό δίκτυο για την τήξη του πάγου [17].

1.6.7.1.2. Μηχανισμοί διείσδυσης χλωριόντων στο σκυρόδεμα

Η διείσδυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα περιγράφεται από τρεις διαφορετικές διαδικασίες, από την υδροστατική πίεση, την τριχοειδή απορρόφηση, και τη διάχυση. Ο πρώτος μηχανισμός εισόδου χλωριόντων στο σκυρόδεμα είναι η διείσδυση, η οποία οφείλεται στην βαθμίδα πίεσης. Εάν εφαρμοσθεί υδραυλική πίεση στο σκυρόδεμα και υπάρχουν χλωρίοντα μπορεί αυτά να διεισδύσουν σε αυτό. Βέβαια οι περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται σταθερή υδραυλική πίεση σε μια πραγματική κατασκευή είναι σπάνιες.

Μια επίσης κοινή μέθοδος μεταφοράς χλωριόντων είναι η απορρόφηση η οποία οφείλεται σε βαθμίδα υγρασίας. Όταν η επιφάνεια ενός σκυροδέματος εκτίθεται σε κάποιο περιβάλλον θα υποστεί κάποιους κύκλους διαβροχής και ξήρανσης. Όταν το νερό (που

πιθανώς περιέχει χλωριόντα) συναντήσει μια στεγνή επιφάνεια, θα τραβηχτεί μέσα στην πορώδη δομή μέσω τριχοειδούς αναρρόφησης. Τυπικά το βάθος στο οποίο υπάρχει ξήρανση είναι μικρό, όμως και αυτό ο μηχανισμός μεταφοράς δεν μπορεί, από μόνος του να εισάγει χλωριόντα στο επίπεδο του οπλισμού εκτός και αν το σκυρόδεμα είναι εξαιρετικά κακής ποιότητας και ο οπλισμός δεν καλύπτεται επαρκώς. Αυτό στο οποίο συνεισφέρει ο μηχανισμός αυτός είναι να μεταφέρει γρήγορα χλωριόντα σε κάποιο βάθος στο σκυρόδεμα και να μειώσει την απόσταση στην οποία πρέπει να διαχυθούν για να φτάσουν τον οπλισμό.

Γενικά όμως, ο πιο συνηθισμένος τρόπος θεωρείται η διάχυση, δηλαδή η κίνηση των χλωριόντων κάτω από την επίδραση βαθμίδας συγκέντρωσης. Για να συμβεί αυτό, το σκυρόδεμα πρέπει να έχει μια συνεχή υγρή φάση και να υπάρχει και βαθμίδα συγκέντρωσης χλωριόντων. Όμως υπάρχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά του σκυροδέματος, που διαφοροποιούν τη διάχυση σε σχέση με την απλή ερμηνεία της. Καταρχήν, τα ιόντα χλωρίου δεν διαχέονται μέσω ενός ομοιογενούς υλικού. Το σκυρόδεμα έχει μια πορώδη δομή στην οποία περιέχονται τόσο στερεά (στερεά προϊόντα της ενυδάτωσης και αδρανή) όσο και υγρά συστατικά (διάλυμα των πόρων). Η διάχυση μέσω των στερεών τμημάτων της δομής του σκυροδέματος είναι αμελητέα συγκρινόμενη με τον ρυθμό διάχυσης μέσω των πόρων. Ο ρυθμός διάχυσης συνεπώς ελέγχεται όχι μόνο από τον συντελεστή διάχυσης μέσω του διαλύματος των πόρων αλλά και από τα φυσικά χαρακτηριστικά της τριχοειδούς πορώδους δομής. Αυτή η επίδραση συνήθως θεωρείται αυτονόητη και συνήθως λαμβάνεται υπόψη ο δραστικός συντελεστής διάχυσης των χλωριόντων μέσα στο σκυρόδεμα[14].

1.6.7.1.3. Μηχανισμός διάβρωσης των χλωριόντων στο σκυρόδεμα

Ο ρυθμός της διείσδυσης χλωριόντων στο σκυρόδεμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πορώδη δομή του σκυροδέματος, η οποία επηρεάζεται από παράγοντες που περιλαμβάνουν το υλικό, την κατασκευαστική πρακτική και την ηλικία. Η χρήση άλλων κύριων συστατικών του τσιμέντου εκτός του κλίνκερ ή γενικότερα η σύσταση του τσιμέντου επηρεάζει τα χαρακτηριστικά που ευθύνονται για τη προστασία του σκυροδέματος από προσβολή χλωριόντων. Αυτό γίνεται εμφανές από διάφορες μελέτες που αναφέρουν ότι κάτω από τις ίδιες καταστάσεις, οι συντελεστές διάχυσης των χλωριόντων διαφέρουν αρκετά ανάλογα με το τσιμέντο που χρησιμοποιείται. Γενικά, τα σύνθετα τσιμέντα που περιέχουν σκωρία υψικαμίνων, ιπτάμενη τέφρα ή πυριτική παιπάλη παρουσιάζουν μικρότερη διαπερατότητα σε Cl^- και είναι πιο κατάλληλα για τη προστασία του οπλισμού από τη διάβρωση. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τη λεπτότητα της πορώδους δομής της τσιμεντόπαστας, οδηγώντας έτσι σε μία περιορισμένη κινητικότητα των Cl^- .

Επίσης σημαντικός παράγοντας είναι η δεσμευτική ικανότητα του σκυροδέματος απέναντι στα χλωριόντα, με χημικό ή φυσικό τρόπο. Αναφορικά με τη πρώτη κατηγορία δέσμευσης, το σκυρόδεμα δεν είναι αδρανές όσον αφορά τα χλωριόντα στο διάλυμα των πόρων του. Αρχικά, με τη παρουσία Cl^- μπορεί να σχηματιστεί, στο ενυδατωμένο τσιμέντο Πόρτλαντ ή γενικά σε άλλα ενυδατωμένα τσιμέντα που αρχικά περιέχουν C_3A , ένα ενυδατωμένο χλωριοαργιλικό άλας του ασβεστίου, γνωστό ως Friedel's salt ($C_3ACaCl_2 \cdot 10H_2O$). Οι αντοχές και η διαπερατότητα του σκληρυμένου τσιμέντου δεν

επηρεάζονται δυσμενώς από την ύπαρξη των χημικών δεσμευμένων χλωριόντων. Σε συνθέσεις τσιμέντου που περιέχεται C_3A στο κλίνκερ, ένα υψηλό ποσό Cl^- είναι δεσμευμένο στη μορφή του Friedel's salt και με αυτό το τρόπο απομακρύνεται από το διάλυμα των πόρων και δεν μπορεί να συμμετέχει στη διαδικασία διάβρωσης. Εκτός από το C_3A , ένα μέρος του Al^{+3} που βρίσκεται σε ιπτάμενες τέφρες ή σκωρίες επίσης συμμετέχει στο σχηματισμό του Friedel's salt. Όσον αφορά τους φυσικούς τρόπους δέσμευσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί δέσμευση των Cl^- από τις υπάρχουσες ενυδατωμένες φάσεις της τσιμεντόπαστας. Ένα μέρος των Cl^- μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια της C-S-H φάσης, όμως αυτή η ποσότητα μπορεί να εμπλέκεται και πάλι στη διάβρωση, αν και σε ένα πολύ μικρότερο ποσοστό. Για παράδειγμα το τσιμέντο Πόρτλαντ έχει τη δυνατότητα να συγκρατήσει δεσμευμένα (χημικώς και φυσικώς) 0.4 g Cl^- ανά 100 g τσιμέντου.

Όμως, εκτός από τα φυσικώς και χημικώς δεσμευμένα χλωριόντα, ένα σημαντικό τμήμα μπορεί να παραμένει στο διάλυμα των πόρων σε μορφή ελεύθερων ιόντων Cl^- . Γενικά, στην πράξη έχει επικρατήσει το κριτήριο Ritzard, σύμφωνα με το οποίο ποσότητες χλωριόντων μεγαλύτερες από 0.4 g Cl^- ανά 100 g τσιμέντου μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση στον σιδηροπλισμό του σκυροδέματος.

Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται με την ικανή ποσοτικά παρουσία χλωριόντων (αναφέρονται με τον όρο ελεύθερα χλωριόντα) στην τσιμεντόπαστα, στο επίπεδο του οπλισμού, προκαλώντας ένα "σπάσιμο" του προστατευτικού φιλμ που αναπτύσσεται γύρω από την επιφάνεια του μετάλλου, σε υψηλό pH. Σε αυτές τις συνθήκες δημιουργούνται οξειδία του σιδήρου (σκουριά), στην επιφάνεια του μετάλλου με το σκυρόδεμα και η διόγκωση που σχετίζεται με αυτή τη διαδικασία, προκαλεί ρωγμές και θρυμματισμούς στο σκυρόδεμα στα σημεία γύρω από τον οπλισμό. Ένα παράδειγμα του αποτελέσματος αυτής της διεργασίας φαίνεται στο σχήμα I.6.



Σχήμα I.6. Επιφανειακή ρηγμάτωση του σκυροδέματος λόγω προσβολής χλωριόντων [7]

Η διάβρωση του σιδηροπλισμού προκαλεί αύξηση του όγκου του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία εσωτερικών τάσεων και ρηγματώσεων. Η ζημιά που προκαλείται είναι διπλή. Αφενός με την οξείδωση του σιδήρου μειώνεται η ενεργός διατομή του (σιδηροπλισμού), επομένως μειώνεται και η στατική επάρκεια της κατασκευής, αφετέρου οι δημιουργούμενες ρηγματώσεις αυξάνουν την διαπερατότητα του σκυροδέματος, επιτρέποντας εύκολα στο διαβρωτικό περιβάλλον να διεισδύει και να δημιουργηθούν προϋποθέσεις για νέες ρηγματώσεις και πιο γρήγορη διάβρωση του οπλισμού [18].

Για να προληφθεί αυτή η διαβρωτική διαδικασία στο οπλισμένο σκυρόδεμα, πρέπει να λαμβάνονται συγκεκριμένα μέτρα για να μειωθεί η διείσδυση των χλωριόντων από την επιφάνεια προς τον οπλισμό. Τέτοια μέτρα είναι η χρήση τσιμέντου με κατάλληλη σύσταση, η επαρκής περιεκτικότητα του τσιμέντου στο σκυρόδεμα, ο χαμηλός λόγος w/c και η επαρκής σκλήρυνση του σκυροδέματος. Ουσιαστικά απαιτείται η αντιμετώπιση των παραγόντων που επιτρέπουν την διείσδυση των χλωριόντων στο επίπεδο του σιδηροπλισμού, όπως το υψηλό αποτελεσματικό πορώδες ή μη δεσμευτική ικανότητα των φάσεων του κ.α.

Ορισμένα από τα τσιμέντα τα οποία είναι ανθεκτικά ενάντια στην προσβολή από θειικά, δηλαδή αυτά που περιέχουν καθόλου ή ελάχιστη ποσότητα C_3A , σε αντίθεση με τα κοινά τσιμέντα, παράγουν καθόλου ή ελάχιστο Friedel's salt, ακόμα και με τη παρουσία υψηλής ποσότητας Cl^- . Άρα αυτά τα τσιμέντα είναι πρακτικά ακατάλληλα για τη χρήση σε συνθήκες που απαιτείται η προστασία του σκυροδέματος από προσβολή Cl^- καθώς δεν μπορούν να δεσμεύσουν ένα ποσοστό των Cl^- .

Τέλος, σε συνδυασμένη προσβολή από διάλυμα που περιέχει θειικά και Cl^- , η χειροτέρευση της επιφάνειας και η μείωση των αντοχών είναι μεγαλύτερες σε σύνθετα τσιμέντα που περιέχουν σκωρία υψικαμίνου ή πυριτική παιπάλη από τσιμέντα Πόρτλαντ ή τσιμέντο Πόρτλαντ με ιπτάμενη τέφρα. Όμως, η διάβρωση του οπλισμού είναι μικρότερη στη πρώτη κατηγορία τσιμέντων που προαναφέρθηκε σε σχέση με τη δεύτερη [10,11,14].

1.6.8. Μηχανικές αντοχές

Είναι ίσως η πιο σημαντική κατηγορία ιδιοτήτων του τσιμέντου και σε όλα τα διεθνή πρότυπα περιλαμβάνονται δοκιμές μέτρησης μηχανικών αντοχών. Σε όλες τις περιπτώσεις, πραγματοποιούνται αντοχές σε θλίψη και σπάνια αντοχές σε εφελκυσμό ή σε κάμψη. Οι κύριοι παράγοντες για την ανάπτυξη μηχανικών αντοχών είναι η ορυκτολογική και χημική σύσταση του τσιμέντου και η λεπτότητα του. Η ορυκτολογική του σύσταση και ειδικότερα η περιεκτικότητα του στα τέσσερα βασικά συστατικά C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF είναι θεμελιώδους

σημασίας για την ανάπτυξη αντοχών του τσιμέντου. Για τις πρώτες 28 μέρες, η ταχύτερη ενυδάτωση των φάσεων C_3S και C_3A συμβάλλουν στις αντοχές και για μεγαλύτερες ηλικίες τις αντοχές διαμορφώνουν η ενυδάτωση των C_2S και C_4AF [1].

Η λεπτότητα από την άλλη πλευρά, επικαθορίζει σε μεγαλύτερο βαθμό τις μηχανικές αντοχές των πρώιμων ηλικιών και υποβαθμίζεται ο ρόλος της στις μεγαλύτερες ηλικίες, έχοντας σχέση ανάλογη με την αύξηση των αντοχών. Οι απαιτήσεις των διάφορων τύπων κοινού τσιμέντου σε αντοχή σε θλίψη, βάση του προτύπου EN 197-1, αναφέρονται στην ενότητα 1.4.1. [1].

2. Σκωρίες Μεταλλουργικών Βιομηχανιών

Οι μεταλλουργικές βιομηχανίες είναι ένας πολύ διαδεδομένος κλάδος τόσο στην Ελλάδα όσο και σε διεθνή κλίμακα. Στην Ελλάδα οι παραγωγικές δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το κλάδο είναι η παραγωγή βασικού σιδήρου ή χάλυβα με ηλεκτρικό τόξο, η παραγωγή χυτοσίδηρου με ορθοκάμινο (CUPOLA), η παραγωγή χαλύβδινων προϊόντων με θερμή άλεση και η παραγωγή σιδηρονικελίου.

Γενικά, οι σκωρίες αποτελούν παραπροϊόντα των μεταλλουργικών βιομηχανιών. Προκύπτουν από την στερεοποίηση της ρευστής τους φάσης, με διάφορους τρόπους, όταν αυτή διαχωρίζεται από το μέταλλο στις κάμινους. Η μορφή και η χημική σύστασή τους διαφέρει αρκετά ανάλογα τη διεργασία παραγωγή τους, από τη σύσταση των πρώτων υλών της παραγωγής και από το τρόπο επεξεργασίας τους. Ένα μικρό μέρος των σκωριών επεξεργάζεται με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους ώστε να ανακτηθούν κάποια μέταλλα που περιέχουν, ενώ ένα άλλο μικρό μέρος επεξεργάζεται και διατίθεται σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας. Το μεγαλύτερο ποσοστό όμως απορρίπτεται σε περιοχές εντός ή εκτός της βιομηχανίας δημιουργώντας προβλήματα στην απόθεση του όσον αφορά οικονομικά και περιβαλλοντικά ζητήματα. Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετασθούν τα διάφορα είδη σκωριών που προέρχονται από βιομηχανίες παραγωγής χάλυβα και σιδηρονικελίου.

2.1. Σκωρίες Βιομηχανίας Χάλυβα

2.1.1. Διαδικασία παραγωγής

Τα δύο κυριότερα παραπροϊόντα κατά τη παραγωγική διαδικασία του χάλυβα είναι η σκωρία υψικαμίνων (blast furnace slag) και η σκωρία χαλυβουργίας (steel slag).

Ο πρώτος τύπος σκωρίας παράγεται ως παραπροϊόν όταν μίγμα μεταλλεύματος σιδήρου, συλλιπασμάτων (ασβεστόλιθος ή δολομίτης) και κοκ, τήκεται σε έναν φούρνο με αέρα υπό πίεση. Το κοκ χρησιμοποιείται ως καύσιμο ώστε να παραχθεί CO για την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου. Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία της τήξης, το ασβέστιο αντιδράει με τα αργιλικά και πυριτικά άλατα του μεταλλεύματος και της τέφρας του κοκ. Με αυτό το τρόπο παράγεται η συγκεκριμένη σκωρία, σε υψικάμινο θερμοκρασίας περίπου 1500°C. Η σκωρία υψικαμίνου είναι ένα μη μεταλλικό προϊόν και περιέχει κυρίως πυριτικά και αργιλο-πυριτικά άλατα του ασβεστίου. Μπορεί να παρομοιαστεί με λιωμένη λάβα και στερεοποιείται με διάφορους τρόπους. Οι πιο συνηθισμένες μορφές της σκωρίας υψικαμίνου μετά την στερεοποίηση της είναι η αερόψυκτη, η σκωρία σε μορφή pellets και η κοκκοποιημένη σκωρία.

Η πρώτη μορφή, αερόψυκτη, λαμβάνεται μετά από ψύξη σε ατμοσφαιρικό αέρα με αργό ρυθμό. Ύστερα και υποβάλλεται σε επεξεργασία σε εγκαταστάσεις διαλογής, μέσω κόσκινων, και θραύσης ώστε να διαμορφωθούν διάφορα μεγέθη, με στόχο την περαιτέρω χρήση της ως δομικό υλικό. Η σκωρία σε μορφή pellets, ή αλλιώς σφαιροποιημένη/διασταλμένη σκωρία, προέρχεται από γρήγορη ψύξη με τη βοήθεια νερού ή ατμού προκειμένου να παραχθεί ένα ελαφρύ υλικό. Τέλος, η κοκκοποιημένη σκωρία λαμβάνεται με συναφή τρόπο με τη μορφή pellets, ψύχεται επίσης με γρήγορο ρυθμό χρησιμοποιώντας μεγάλες ποσότητες νερού όμως αυτή τη φορά, ώστε να κοκκοποιηθεί, δηλαδή να γίνει ένα υλικό που να αποτελείται από αμμοειδείς κόκκους, και στη συνέχεια λειοτριβείται. Η σκωρία αυτή είναι γνωστή ως GGBS (Ground Granulated Blast Slag).

Μετά τη παραλαβή του παραγόμενου σιδήρου από την υψικάμινο, το ρεύμα αυτό τροφοδοτείται σε κάμινο υψηλής θερμοκρασίας. Εκεί σχηματίζεται η σκωρία χαλυβουργίας, όταν το ασβέστιο εγχέεται για να δράσει ως ρευστό μέσο και συνδυάζεται με τα πυριτικά άλατα, τα οξείδια αργιλίου, τα οξείδια μαγνησίου, τα οξείδια μαγγανίου και τον φερρίτη. Η σκωρία παραλαμβάνεται ως τήγμα και μετά την ψύξη της υποβάλλεται σε επεξεργασία ώστε να αφαιρεθούν τα ελεύθερα μέταλλα που περιέχει. Η σύσταση της σκωρίας χαλυβουργίας έχει αρκετές διακυμάνσεις από χώρα σε χώρα ή ακόμα και στην ίδια βιομηχανία και στην ίδια κάμινο, ενώ η διαφοροποίηση της χημικής σύστασής της είναι συγκριτικά μικρότερη.

Μία τυπική χημική σύσταση σκωρίας υψικαμίνων περιλαμβάνει 43% CaO, 31% SiO₂, 10% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ και 10% MgO, ενώ για τη σκωρία χαλυβουργίας περιλαμβάνει 40-52% CaO, 10-19% SiO₂, 20-30% Fe₂O₃, 5-8% MnO, 5-10% MgO και 1-3% Al₂O₃ [6].

2.1.2. Διάθεση και αξιοποίηση σκωριών βιομηχανίας χάλυβα

Η σκωρία υψικαμίνων χρησιμοποιείται ευρέως στον κατασκευαστικό τομέα. Όπως έχει αναφερθεί και στην ενότητα 1.3.1.2 αποτελεί κύριο συστατικό του τσιμέντου, σε μορφή κοκκοποιημένης σκωρίας. Η χρήση της σε ποικίλες εφαρμογές της τσιμεντοβιομηχανίας οφείλεται στο γεγονός ότι προσδίδει στο τελικό προϊόν ιδιότητες όπως κατάλληλη διαπερατότητα, αντοχή σε θλίψη, σκληρότητα, υψηλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, καλή μόνωση και μικρό βάρος κατασκευής [14].

2.2. Σκωρίες Βιομηχανίας Σιδηρονικελίου

Η μεγάλη σημασία του νικελίου έγκειται στην ικανότητά του, κατά την κραμάτωση, να αυξάνει την αντοχή του μετάλλου, τη σκληρότητα καθώς και την αντίσταση στη διάβρωση σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Έτσι, τα κράματα που περιέχουν νικέλιο έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη υλικών για βιομηχανίες αεροδιαστημικής, αυτοκινήτων, ναυπηγικής, ηλεκτρονικών αλλά και στον κατασκευαστικό τομέα.

Η Ελλάδα αποτελεί τη μόνη χώρα παραγωγό σιδηρονικελίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση από ίδια κοιτάσματα. Η εξόρυξη και εκμετάλλευση των Ελληνικών σιδηρονικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων προς παραγωγή σιδηρονικελίου πραγματοποιείται από τη Γενική Μεταλλευτική και Μεταλλουργική Α. Ε. ΛΑΡΚΟ. Η Γ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ παράγει ετησίως περίπου 100.000tn κοκκοποιημένου σιδηρονικελίου, FeNi, μέσης περιεκτικότητας 20% σε Ni. Τα κοιτάσματα μεταλλεύματος λατεριτή βρίσκονται σε διάφορα σημεία της Ελλάδας, όπως στον νομό Ευβοίας, στον Άγιο Ιωάννη Λάρυμνας και στην Καστοριά [19].

2.2.1. Διαδικασία παραγωγής σιδηρονικελίου

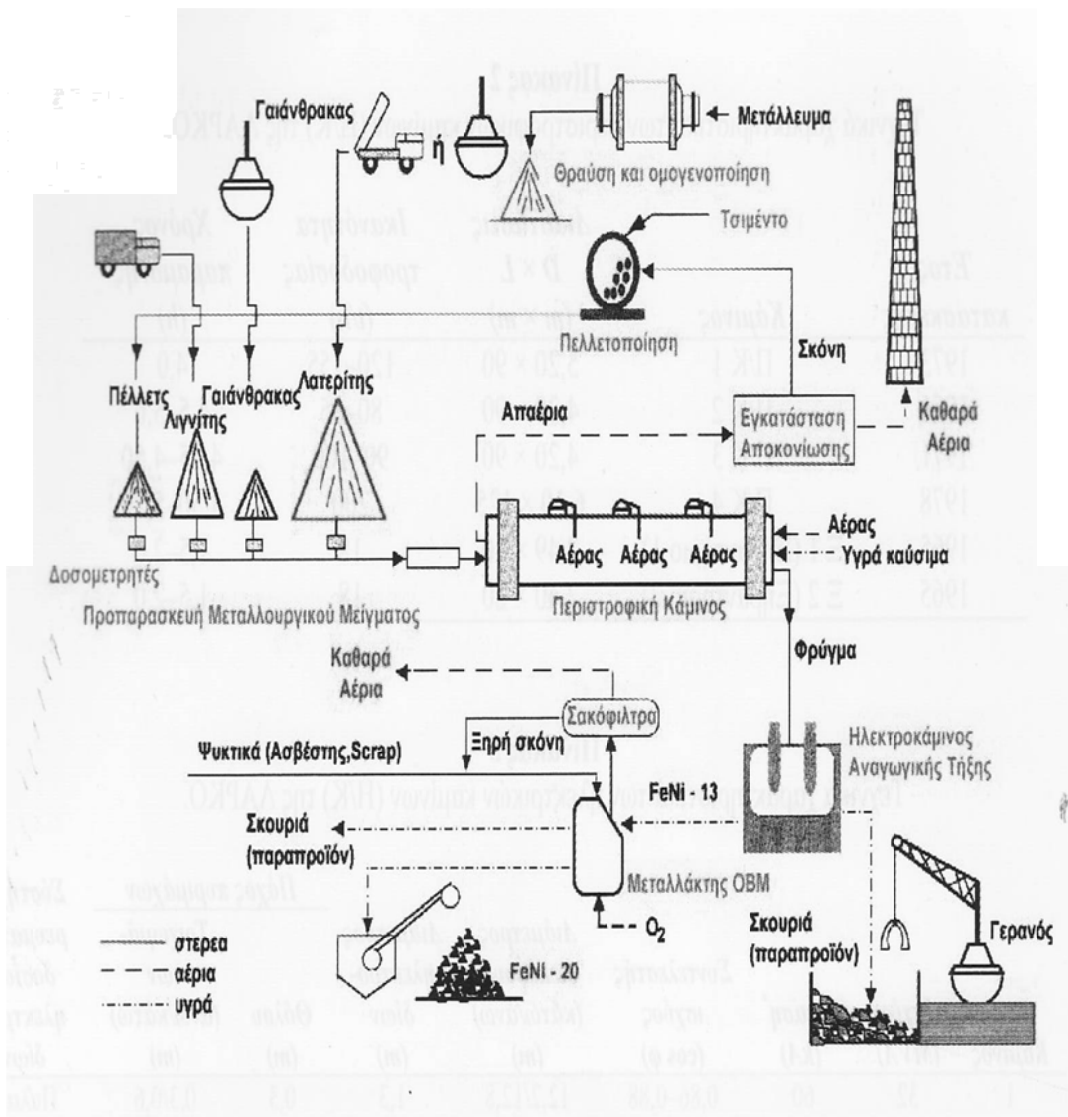
Το διάγραμμα ροής της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας των λατεριτικών μεταλλευμάτων, όπως πραγματοποιείται σήμερα στο μεταλλουργικό εργοστάσιο της Γ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ στο ΝΑ σκέλος του όρμου της Λάρυμνας στο Βόρειο Ευβοϊκό, φαίνεται στο σχήμα Ι.7. Τα κύρια στάδια της παραγωγικής διαδικασίας, συνοπτικά είναι τα εξής:

1. Αρχικά λειοτριβονται τα μεταλλεύματα σε διαστάσεις 12mm, ενώ αποθηκεύονται σε υπαίθριο χώρο, όπου γίνεται επιλογή των φορτίων. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η ανάμειξη του μεταλλεύματος με στερεά καύσιμα, γαιάνθρακες και λιγνίτη, ώστε να προκύψει το κατάλληλο μεταλλουργικό μείγμα.

2. Το μεταλλουργικό μείγμα τροφοδοτείται σε περιστροφικές κάμινους (Π/Κ), όπου γίνεται η προθέρμανση και η προαναγωγή του μεταλλεύματος. Σε αυτή τη διαδικασία ολοκληρώνεται η αναγωγή του οξειδίου του νικελίου, προχωρά η αναγωγή του Fe_2O_3 προς FeO , από το μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ δημιουργείται και μεταλλικός σίδηρος. Η διέλευση του μίγματος μεταλλεύματος και καυσίμων είναι σε αντιρροή με τον αέρα-αέρια καύσης. Τα στερεά καύσιμα δρουν ταυτόχρονα και ως αναγωγικοί παράγοντες των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου του μεταλλεύματος και ως ενεργειακές πηγές. Επιπλέον πρόσθετη θερμική ενέργεια παρέχεται από καυστήρα στο στόμιο εξαγωγής προκειμένου να επιτευχθούν οι απαιτούμενες θερμοκρασίες εντός των καμίνων και κυρίως η τελική θερμοκρασία του παραγόμενου φρύγματος ($800-900^{\circ}C$).

3. Τα προϊόντα των (Π/Κ) τροφοδοτούνται απευθείας σε Ηλεκτρικούς Κάμινους (Η/Κ) ανοιχτού λουτρού, βυθιζόμενου τόξου. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται με την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας για την τήξη είναι $1550-1600^{\circ}C$. Στη φάση αυτή ολοκληρώνονται οι αναγωγές και επιτυγχάνεται διαχωρισμός του κράματος σιδηρονικελίου με νικέλιο 12-13% από την σκωρία που αποτελείται κυρίως από οξείδια του σιδήρου, πυριτίου, ασβεστίου, αλουμινίου και μαγνησίου.

4. Ακολουθεί ο καθαρισμός και εμπλουτισμός του σιδηρονικελίου. Η εγκατάσταση που χρησιμοποιείται αποτελείται από μεταλλάκτες (M/T) OBM (Oxygen Blown Matte Converter), σε θερμοκρασία $1600-1700^{\circ}C$. Επιτυγχάνεται με εμφύσηση οξυγόνου και προπανίου από τον πυθμένα, καθώς οξειδώνεται μια ποσότητα σιδήρου και πραγματοποιείται έτσι ο εμπλουτισμός του $FeNi$ στην επιθυμητή τελική περιεκτικότητα σε νικέλιο, περίπου στο 20%. Για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμείξεων από το ρευστό μέταλλο, όπως το θείο (S) και ο φώσφορος (P), γίνεται προσθήκη συλλιπασμάτων (ασβέστη). Τέλος, η σχηματιζόμενη σκωρία στους (M/T) αποχύνεται σε εξωτερικό χώρο και το τελικό τήγμα σιδηρονικελίου κοκκοποιείται σε διαστάσεις από 3 έως 40mm, με χρήση νερού, το οποίο και αποτελεί το εμπορεύσιμο προϊόν. Ακολουθεί συγκέντρωση σε σωρούς και προώθηση στην αγορά ως πρώτη ύλη βιομηχανιών παραγωγής ανοξειδωτων χαλύβων [6,19].



Σχήμα Ι.7. Διάγραμμα ροής μεταλλουργικού εργοστασίου Λάρυμνας [20]

2.2.2. Είδη σκωριών

2.2.2.1. Σκωρία Ηλεκτροκαμίνου

Η σκωρία Ηλεκτροκαμίνου (Η/Κ) παράγεται κατά το τρίτο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας σιδηρονικελίου όπως αναφέρονται αυτά στην ενότητα 2.2.1. Μετά τη παραγωγή της, παραλαμβάνεται σε κάδους και στη συνέχεια ψύχεται με θαλασινό νερό ώστε να κοκκοποιηθεί. Η διεργασία πρέπει να πραγματοποιείται με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφεύγονται πιθανές εκρήξεις. Βραδύτερη ψύξη χωρίς υδροβολή είναι δυνατόν να δημιουργήσει συμπαγείς όγκους σκωρίας μερικώς ή ολικώς κρυσταλλωμένους με πολύ

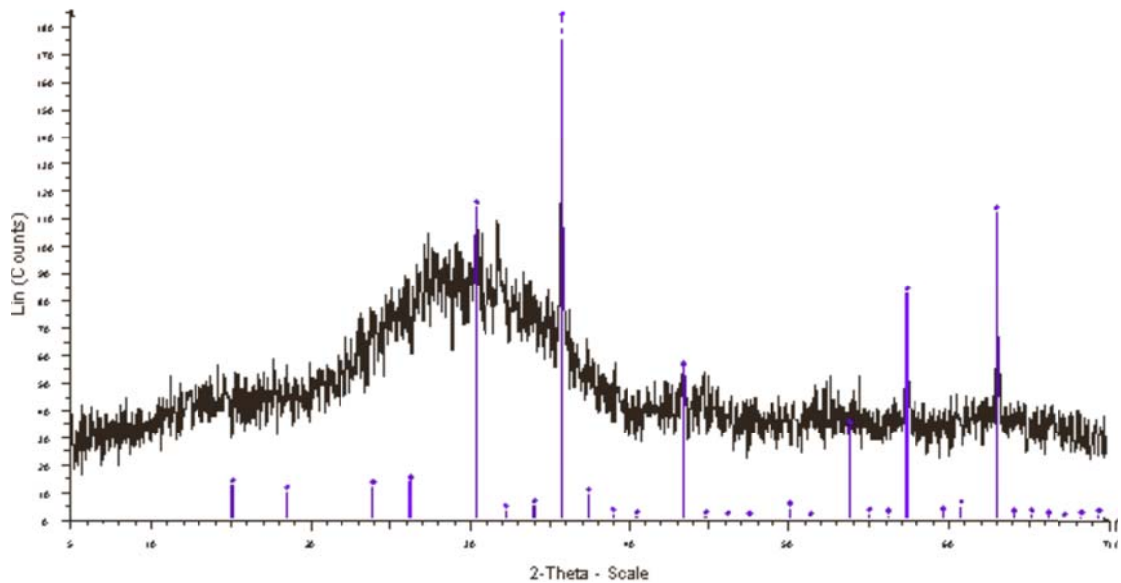
μειωμένο πορώδες. Στη συνέχεια, λειοτριβείται και ακολουθεί μαγνητικός διαχωρισμός. Το μαγνητικό μέρος της το οποίο μπορεί να περιέχει 1-2 % νικέλιο, επανατροφοδοτείται στους Μ/Τ.

2.2.2.1.1. Χαρακτηριστικά-Ιδιότητες

Η σκωρία Η/Κ συνίσταται κυρίως από τα οξείδια του Si και Fe, ενώ σε μικρότερα ποσοστά απαντώνται τα οξείδια του Al, Mg, Cr, Ca και Mn. Η πυκνότητα της σκωρίας Η/Κ ισούται με 3,32 g/cm³ ενώ η χημική της σύσταση παρατίθεται στον πίνακα Ι.3. Κατά τη διαδικασία κοκκοποίησης της λόγω της απότομης ψύξης της με θαλασσινό νερό, αποτελεί άμορφο υαλώδες υλικό. Αυτό έχει διαπιστωθεί και από μελέτες που έχουν γίνει πάνω στο συγκεκριμένο υλικό. Μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και με την εφαρμογή της μεθόδου Reitveld για την ημιποσοτική ανάλυση (σχήμα Ι.8), έχει υπολογιστεί ότι η σκωρία Η/Κ είναι κατά 98% σε άμορφη φάση και 2% σε γ-Fe₂O₃ (μαγκεμίτης) [21].

Πίνακας Ι.3. Χημική ανάλυση σκωρίας Η/Κ [21]

Στοιχείο	Συγκέντρωση(%)
SiO ₂	41.18
Al ₂ O ₃	6.00
Fe ₂ O ₃	40.02
CaO	4.12
MgO	7.79
K ₂ O	0.37
Na ₂ O	0.09
TiO ₂	0.12
P ₂ O ₅	0.04
Mn ₂ O ₃	0.77
Cr ₂ O ₃	2.75
BaO	0.01
Cl	0.01
NiO	0.31
LOI	-3.44
TOTAL:	100.29



Σχήμα I.8. Ορυκτολογική ανάλυση της σκωρίας H/K [21]

Το ενεργό πυρίτιο που περιέχει ξεπερνάει σε ποσοστό του συνολικού υλικού το 40% (40,7%), ενώ η ποζολανικότητα της σκωρίας κατά τον παλιό κανονισμό (Π.Δ. 244/80) είναι $5,9 \text{ N/mm}^2$, έναντι 5 N/mm^2 ως ελάχιστη απαίτηση [22].

2.2.2.1.2. Διάθεση και αξιοποίηση

Η ετήσια παραγωγή σκωρίας ηλεκτροκαμίνων στη μονάδα της ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Α.Ε. στη Λάρυμνα ανέρχεται σε 1.700.000 τόνους. Σήμερα, ένα μικρό ποσοστό, περίπου 150.000t/y, πωλείται σε βιοτεχνίες παραγωγής υλικού αμμοβολής, ενώ ένα ακόμα πιο μικρό ποσοστό πωλείται σε παραγωγούς οικοδομικών προϊόντων (κεραμίδια, τούβλα κ.α.). Οι υπόλοιπες τεράστιες ποσότητες, σχεδόν δηλαδή το σύνολο της παραγωγής, εναποτίθεται είτε σε επιφανειακούς χώρους διάθεσης είτε στον πυθμένα των παρακείμενων θαλασσών, με αποτέλεσμα τόσο τη ρύπανση του περιβάλλοντος όσο και την αύξηση του κόστους διάθεσης [6].

Η σκωρία H/K έχει πληθώρα πλεονεκτημάτων για την χρησιμοποίησή σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Τα χαρακτηριστικά της, όπως αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.2.2.1.1, την κατατάσσουν ως ένα ελκυστικό υλικό για την τσιμεντοβιομηχανία παρά τη μη χρησιμοποίησή της από το 2000. Η σκωρία H/K έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν από την ελληνική τσιμεντοβιομηχανία ως συστατικό για την παραγωγή τσιμέντου, όπου τα έτη 1987 έως 2000 χρησιμοποιήθηκαν παραπάνω από 4.500.000 τόνοι της εν λόγω σκωρίας. Η χρήση της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων ήταν σύμφωνη με τον ισχύοντα Ελληνικό Κανονισμό Τσιμέντου Π.Δ. 244/80 [22]. Το μεγαλύτερο ποσοστό της σκωρίας χρησιμοποιείτο ως

πρόσθετο στη φαρίνα, δηλαδή ως πρώτη ύλη για τη παραγωγή του κλίνκερ. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την ενδεχόμενη μετατροπή του περιεχόμενου σε αυτή τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές στις οξειδωτικές συνθήκες του περιστροφικού κλιβάνου παραγωγής κλίνκερ [19]. Για να αποφευχθεί αυτό, είναι δυνατή η εισαγωγή ποσότητας δισθενούς σιδήρου ο οποίος συντελεί στην οξειδοαναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Ένας άλλος τρόπος που θα παρέκαμπε αυτή την ενδεχόμενη ύπαρξη εξασθενούς χρωμίου είναι η χρησιμοποίηση της σκωρίας H/K ως πρώτη ύλη του τσιμέντου και όχι του κλίνκερ, δηλαδή ως κύριο συστατικό του τσιμέντου, αναμειγνυόμενη με το κλίνκερ μετά την έψηση του και πριν το τελικό στάδιο της άλεσης του. Αυτή η κατεύθυνση περιέχεται στη παρούσα εργασία. Τέλος, όσον αφορά την αξιοποίηση της στον τομέα της τσιμεντοβιομηχανίας, μελέτες αναφέρουν ότι η σκωρία H/K όταν περιέχεται ως κύριο συστατικό του τσιμέντου, δεν επιβαρύνει την εκχυλισσιμότητα των βαρέων μετάλλων του σκυροδέματος προς το περιβάλλον [23], παρατήρηση που βελτιώνει τη θέση της ως προς την αξιοποίηση της σε αυτόν τον τομέα.

Διάφορες σχετικές εργασίες υποδεικνύουν ότι υπάρχουν και άλλοι τομείς που θα μπορούσε να είναι αποδοτική, οικονομικά και περιβαλλοντικά, η χρήση της σκωρίας H/K, χωρίς να υποτιμά τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του προϊόντος. Τέτοιοι τομείς είναι η χρήση της ως υλικό υποστρώματος και κάλυψης, η χρήση της στην κατασκευή πυριμάχων για θερμοσυσσωρευτές καθώς και η χρήση της σε αντιολισθητικούς ασφαλοτάπητες [6].

2.2.2.2. Σκωρία M/T

Αυτός ο τύπος σκωρίας παράγεται στο τέταρτο στάδιο, κατά τον καθαρισμό και εξευγενισμό του αργού σιδηρονικελίου στους μεταλλάκτες τύπου OBM, ενώ η ετήσια παραγωγή του ανέρχεται στους 120.000 τόνους. Κατόπιν της λειοτριβήσής του, πωλείται στο σύνολο, ως βαρύ αδρανές για την παραγωγή ειδικού τύπου μπετόν για επικάλυψη αγωγών πετρελαίου ή άλλων παρόμοιων έργων στην Ευρώπη, τη Βόρειο Αφρική και τη Μέση Ανατολή [19].

II. Τοποθέτηση του προβλήματος

Τις τελευταίες δεκαετίες, η αξιοποίηση της σκωρίας Η/Κ, από παραγωγή σιδηρονικελίου, είναι ένα ανοιχτό ζήτημα για αρκετούς ερευνητές. Αυτό προκύπτει κυρίως από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που έχει η σημερινή κατάσταση καθώς και για οικονομικούς λόγους εφόσον η σκωρία Η/Κ αποτελεί ένα εθνικό παραπροϊόν, που θα μπορούσε να επιφέρει οικονομικά οφέλη με τη πώληση της σε διάφορες βιομηχανίες. Μεγάλη πρόοδος στο κομμάτι της έρευνας έχει δημοσιευθεί, πάνω στις αιτίες μη εισαγωγής της στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1, για τη χρήση της ως συστατικό του τσιμέντου. Ο τομέας αυτός παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον, εφόσον όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η σκωρία Η/Κ παραγωγής σιδηρονικελίου χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν στη βιομηχανία τσιμέντου, η οποία απορροφούσε υψηλό ποσοστό της παραγωγής της. Τα αποτελέσματα των ερευνών εξάγουν θετικά συμπεράσματα για την ικανότητα ύπαρξης της ως κύριο και δευτερεύον συστατικό του τσιμέντου. Σαν συνέχεια αυτών των ερευνών, στην παρούσα εργασία εξετάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες αυτού του υλικού σε κονιάματα. Λόγω της ποζολανικής ικανότητας του υλικού, εξετάζεται η δράση του ως τεχνητή ποζολάνη (σύνθετο τσιμέντο CEM II) και η συμπεριφορά του με την κοινή χρήση του με φυσική ποζολάνη δημιουργώντας έτσι ποζολανικό τσιμέντο (CEM IV) ή σύνθετο τσιμέντο Πόρτλαντ (CEM II/A-M). Οι συνθέσεις που παρήχθησαν εξετάστηκαν με διάφορες δοκιμές τόσο για τις φυσικές τους ιδιότητες, μηχανικές αντοχές κα, όσο και για την επιρροή που έχει το κάθε υλικό (φυσ. ποζολάνη και σκωρία Η/Κ) στην πορεία ενυδάτωσης, στη δομή και στη συνεκτικότητα του κονιάματος και γενικότερα στην ανθεκτικότητά του.

III. Πειραματική διαδικασία

1. Επιλογή των πρώτων υλών

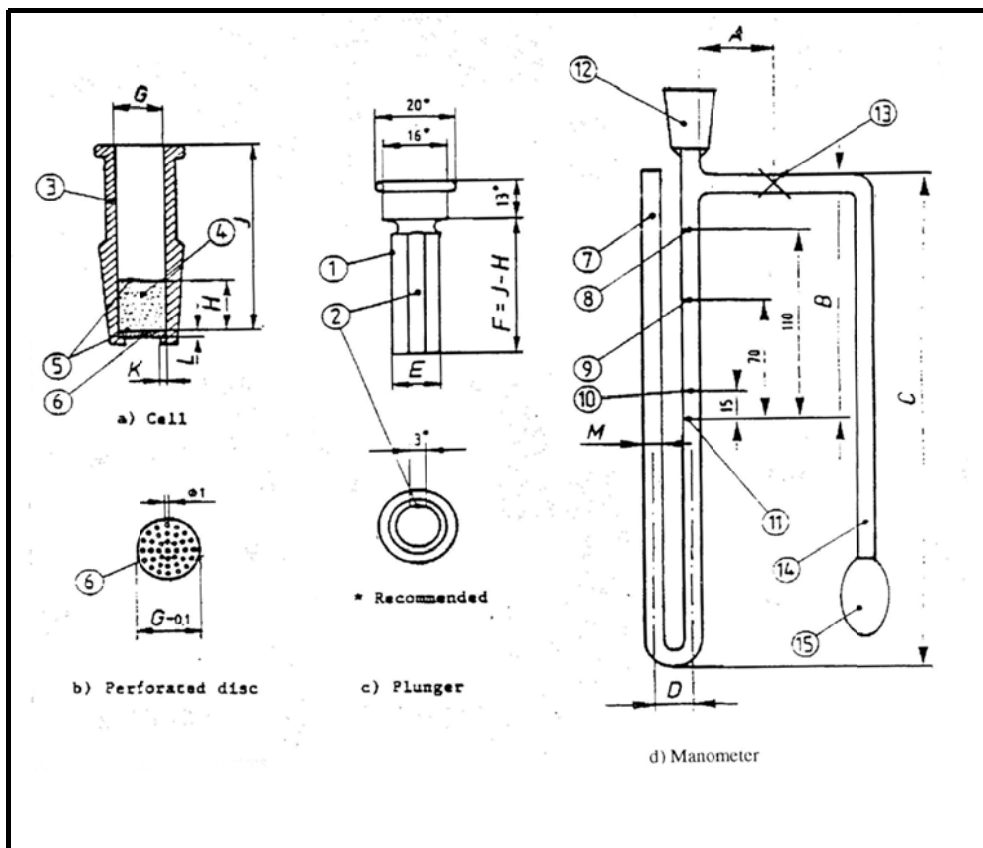
Για τη παρασκευή των τριών τύπων συνθέσεων επιλέχθηκε τσιμέντο τύπου CEM I 42,5. Πέρα από τη χρήση της σκωρίας Η/Κ, το οποίο είναι το εξεταζόμενο υλικό ουσιαστικά, χρησιμοποιήθηκε φυσική ποζολάνη, ο τόφος περλίτης. Η σκωρία Η/Κ προέρχεται από την Γ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ. Οι χημικές συστάσεις του κάθε υλικού δίδονται στον πίνακα ΙΙΙ.1:

Πίνακας ΙΙΙ.1. Χημική σύσταση πρώτων υλών

	CEM I 42,5	Σκωρία Η/Κ	Φυσική ποζολάνη
SiO ₂	20,04	41,18	74,46
Fe ₂ O ₃	3,67	40,02	1,05
Al ₂ O ₃	4,64	6	12,05
CaO	62,41	4,12	1,61
MgO	3,19	7,79	0,22
K ₂ O	0,58	0,37	3,12
Na ₂ O	0,19	0,09	2,19
Mn ₂ O ₃	-	0,77	-
TiO ₂	-	0,12	-
Cr ₂ O ₃	-	2,75	-
NiO	-	0,31	-
P ₂ O ₅	-	0,04	-
BaO	-	0,01	-
Cl	0,01	0,01	-
SO ₃	2,79	-	0,06
LOI	2,51	-3,44	5,04
SUM	100,03	100,14	99,8

2. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας κατά Blaine των πρώτων υλών

Οι πρώτες ύλες αλέστηκαν (ξεχωριστά η κάθε μία) σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο, εκτός του CEM I 42,5, το οποίο ήταν ήδη στην επιθυμητή λεπτότητα. Η λεπτότητα άλεσης των πρώτων υλών προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης της ειδικής επιφάνειας τους. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή Blaine, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-6 περί προσδιορισμού λεπτότητας. Η συσκευή Blaine που χρησιμοποιείται φαίνεται στο σχήμα Π.1.



Σχήμα Π.1. Συσκευή Blaine [24]

- 1: έμβολο, 2: χώρος για το ρεύμα αέρα, 3: κελί, 4: πλακούντας τσιμέντου,
 5: χάρτινο φίλτρο, 6: διάτρητος δίσκος, 7: μανόμετρο, 8, 9, 10, 11: χαραγές,
 12: κωνικός αρμός για το κελί, 13: βάνο ελέγχου ροής, 14: ελαστικός
 σωλήνας, 15: βολβός αέρα

Για να προκύψει πλακούντας τσιμέντου με πορώδες $e=0,500$ ζυγίζεται ποσότητα m_1 τέτοια ώστε $m_1=0,500\rho V$

Όπου ρ : ειδικό βάρος μίγματος σε gr/cm^3

V : όγκος του πλακούντα σε cm^3 .

Αφού τοποθετηθεί ο διάτρητος δίσκος και καθαρό χάρτινο φίλτρο στη βάση του κελιού, βάζουμε τη ζυγισμένη ποσότητα στο κελί και στο επίπεδο του τσιμέντου τοποθετούμε δεύτερο φίλτρο. Εισάγουμε το έμβολο, έτσι ώστε να έρθει αυτό σε καλή επαφή με το φίλτρο και το πιέζουμε ελαφρά ώστε το επάνω μέρος του να φτάσει στο κελί. Το ανασηκώνουμε για περίπου 5mm και το στρέφουμε κατά 90° και ξαναπιέζουμε. Αφαιρούμε το έμβολο και τοποθετούμε το κελί στην υποδοχή του μανομέτρου. Κλείνουμε την κορυφή του κυλίνδρου, ανοίγουμε την βάνα και με τη βοήθεια του μπαλονιού ανασηκώνουμε το επίπεδο του υγρού μέχρι την υψηλότερη χαραγή. Κλείνουμε την βάνα και απελευθερώνουμε την κορυφή του κυλίνδρου. Καθώς το υγρό αρχίζει να ρέει, ξεκινάμε τη χρονομέτρηση όταν η στάθμη του διέρχεται από την δεύτερη χαραγή και σταματάμε να χρονομετρούμε όταν αυτή διέρχεται από την τρίτη χαραγή. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλη μια φορά

Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας γίνεται με βάση των τύπο :

$$S = \frac{K \cdot e}{\rho \cdot (1 - e)} \cdot \sqrt{t \cdot e} \quad (\text{cm}^2/\text{g})$$

όπου: K : σταθερά συσκευής

e : πορώδες,

t : ο μετρούμενος χρόνος (s)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα III.2.

Πίνακας III.2. Αποτελέσματα μέτρησης Blaine

	CEM I 42,5	Σκωρία Η/Κ	Φυσική ποζολάνη
cm^2/g	4000	3950	3800

3. Παραγωγή συνθέσεων

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα το υλικό που εξετάζεται τόσο για την ποζολανική του ικανότητα αλλά και για την συμπεριφορά του με άλλα κύρια συστατικά του τσιμέντου εκτός του κλίνκερ, είναι η σκωρία Η/Κ. Για αυτό το λόγο παρασκευάστηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι συνθέσεων, ενώ ο κάθε τύπος περιλαμβάνει συνθέσεις με αντικατάσταση του τσιμέντου CEM I 42,5 σε ποσοστό 5, 10, 15% κ.β. Ο πρώτος τύπος

περιλαμβάνει τη σκωρία Η/Κ ως υλικό αντικατάστασης του CEM I 42,5, ο δεύτερος τη φυσική ποζολάνη (τόφος περλίτης) και ο τρίτος αντίστοιχα τη σκωρία Η/Κ και τη φυσική ποζολάνη. Στον τελευταίο τύπο το ποσοστό αντικατάστασης είναι ίσο και για τα δύο υλικά. Για παράδειγμα η τριμερής σύνθεση με CEM I 42,5, σκωρία και φυσική ποζολάνη και ποσοστό αντικατάστασης 10% αντιστοιχεί σε σύσταση: 90% CEM I 42,5, 5% σκωρία Η/Κ και 5% φυσική ποζολάνη. Τέλος, παρασκευάστηκε και μία σύνθεση (σύνθεση αναφοράς) με 100% CEM I 42,5 (blank). Η αναλογία των συνθέσεων δίνεται και στον πίνακα Π.3.

Για λόγους συντομίας, στις επόμενες ενότητες η κάθε σύνθεση θα αναφέρεται με συντομογραφία του ποσοστού αντικατάστασης του CEM I 42,5 (5,10,15%) και του υλικού ή των υλικών που το υποκαθιστούν (S:σκωρία, P: φυσική ποζολάνη, S+P: σκωρία και ποζολάνη). Άρα, η σύνθεση του προηγούμενου παραδείγματος θα αναφέρεται ως S+P 10%.

Πίνακας Π.3. Συστάσεις συνθέσεων τσιμέντου % κατά βάρος

Συνθέσεις:	CEM I 42,5	Σκωρία Η/Κ (S)	Φυσική ποζολάνη (P)
Blank	100	-	-
S 5%	95	5	-
S 10%	90	10	-
S 15%	85	15	-
P 5%	95	-	5
P 10%	90	-	10
P 15%	85	-	15
S+P 5%	95	2,5	2,5
S+P 10%	90	5	5
S+P 15%	85	7,5	7,5

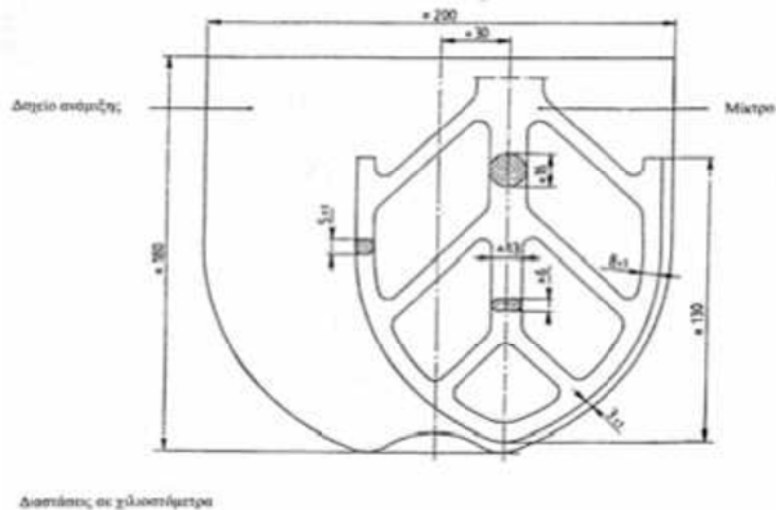
4. Μέτρηση μηχανικών αντοχών σε θλίψη

Οι μετρήσεις μηχανικών αντοχών σε θλίψη πραγματοποιήθηκαν βάσει του προτύπου ΕΛΟΤ EN 196-1 [25]. Η δοκιμή γίνεται σε πρισματικά δοκίμια κονιάματος διαστάσεων 4×4×16 cm. Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο αναμκτήρας, καλούπια συγκεκριμένων διαστάσεων, μία ορθογώνια τράπεζα για τη συμπίκνωση μέσω κρούσης των δοκιμίων, ένας θάλαμος συγκεκριμένης θερμοκρασίας και υγρασίας, μία δεξαμενή με συνεχή ροή νερού και η πρέσα θλίψης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Κονιάματος της Α.Ε. Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ.

4.1 Παρασκευή δοκιμίων κονιάματος

Αρχικά γίνεται η ανάμιξη της σύνθεσης του τσιμέντου με το νερό και τα λεπτόκοκκα αδρανή, στον αναμκτήρα. Στην περίπτωση μας, χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό και ως αδρανή, πρότυπη πυριτική άμμος CEN με κοκκομετρία (μέγεθος κόκκων από 80 μm έως 1,6mm) και υγρασία σύμφωνα με το πρότυπο. Η αναλογία στο μείγμα αναφέρεται βάσει του τσιμέντου. Ο λόγος νερό (225 g) προς τσιμέντο (450 g) είναι 0,5 , ενώ ο λόγος της άμμου (1350±5 g) προς το τσιμέντο υπολογίζεται ίσο με 3. Οι ζυγίσεις του τσιμέντου και του νερού έλαβαν χώρα με τη βοήθεια ζυγού με ακρίβεια στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο, ενώ η άμμος παραδόθηκε σε πλαστικούς σάκους ζυγισμένη στη τιμή και με τα χαρακτηριστικά που προαναφέρθηκαν.

Το πρόγραμμα της ανάμιξης εμπεριέχει συγκεκριμένα στάδια βάσει του προτύπου και πραγματοποιείται με τη βοήθεια αναμκτήρα. Ο αναμκτήρας αποτελείται από δοχείο ανάμιξης (μήτρα) και μοίκτρο όπως φαίνεται στο σχήμα III.2.



Σχήμα III.2. Το δοχείο ανάμειξης και το μοίκτρο [25]

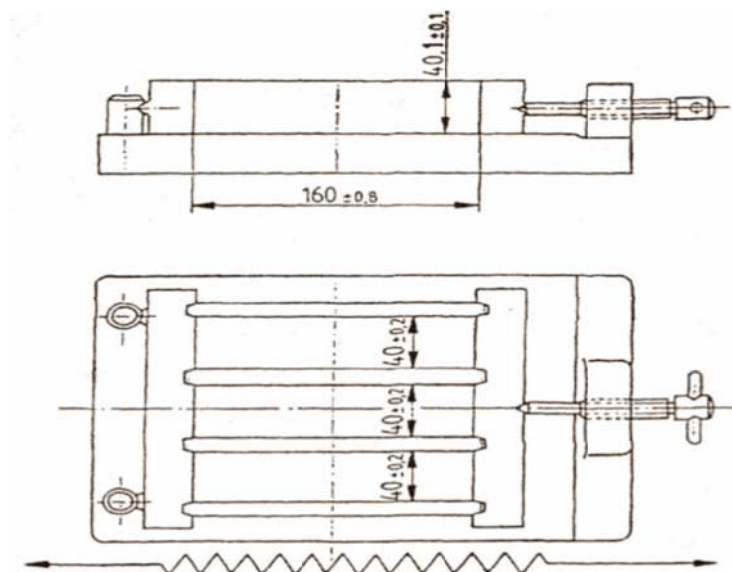
Ο αναμικτήρας κατά την ανάμιξη λειτουργεί σε συγκεκριμένες ταχύτητες, οι οποίες είναι οι εξής:

	Περιστροφή (min^{-1})	Πλανητική Κίνηση (mm^{-1})
Χαμηλή ταχύτητα	140 ± 5	62 ± 5
Υψηλή ταχύτητα	285 ± 5	125 ± 10

Στο πρώτο στάδιο υφίσταται η τοποθέτηση, από τον χειριστή, του τσιμέντου και του νερού στη μήτρα. Στη συνέχεια τοποθετείται η μήτρα στον αναμικτήρα όπου για 30'' πραγματοποιείται ανάμιξη με αργό ρυθμό περιστροφής του μοικτρού (χαμηλή ταχύτητα). Ακολουθούν 30'' με τον ίδιο ρυθμό ανάδευσης, κατά τα οποία εισέρχεται η άμμος στη μήτρα μέσω συσκευής. Η ροή και ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη ενσωμάτωση όλης της άμμου στο μείγμα είναι συγκεκριμένα και ελέγχονται από τη συσκευή αυτή. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει 30'' γρήγορης ανάμειξης (υψηλή ταχύτητα). Στη συνέχεια, γίνεται παύση 90'', κατά τη διάρκεια της οποίας ο χειριστής επαναπροωθεί με ειδική σπάτουλα από τα τοιχώματα της μήτρας καθώς και το μοίκτρο ποσοστό μείγματος προς το κούλο τμήμα της μήτρας που υπάρχει το κύριο μέρος του μείγματος. Αυτή η διαδικασία αποσκοπεί στην όσο το δυνατόν βέλτιστη ανάδευση και ανάμιξη του μείγματος. Τέλος, πραγματοποιούνται 60'' γρήγορης ανάδευσης (υψηλή ταχύτητα).

Μετά ακριβώς από την ανάμιξη, το μείγμα εισέρχεται σε συγκεκριμένα καλούπια. Τα καλούπια αυτά αποτελούνται από τρία οριζόντια διαμερίσματα με διαστάσεις, όπως φαίνονται στο σχήμα III.3. Σε πρώτο στάδιο τοποθετείται η μισή ποσότητα που μπορεί να περιέχει η μήτρα, υπολογιζόμενη αυτή η ποσότητα με τη βοήθεια ενός ειδικά προσαρμοζόμενου μεταλλικού ελάσματος. Το καλούπι τοποθετείται σε ορθογώνια τράπεζα, η οποία με τη βοήθεια ενός έκκεντρου ανυψώνεται και αφήνεται να πέσει ελεύθερα από ύψος $15,0 \pm 0,3$ mm. Η διαδικασία περιέχει 60 κρούσεις και έτσι συμπυκνώνεται η τσιμεντόπαστα. Ακολουθεί η τοποθέτηση του υπόλοιπου υλικού στη μήτρα και επαναλαμβάνεται η

διαδικασία των κρούσεων με ίδιο αριθμό. Τέλος, η πάνω επιφάνεια του καλουπιού λειαίνεται με ειδικό έλασμα.

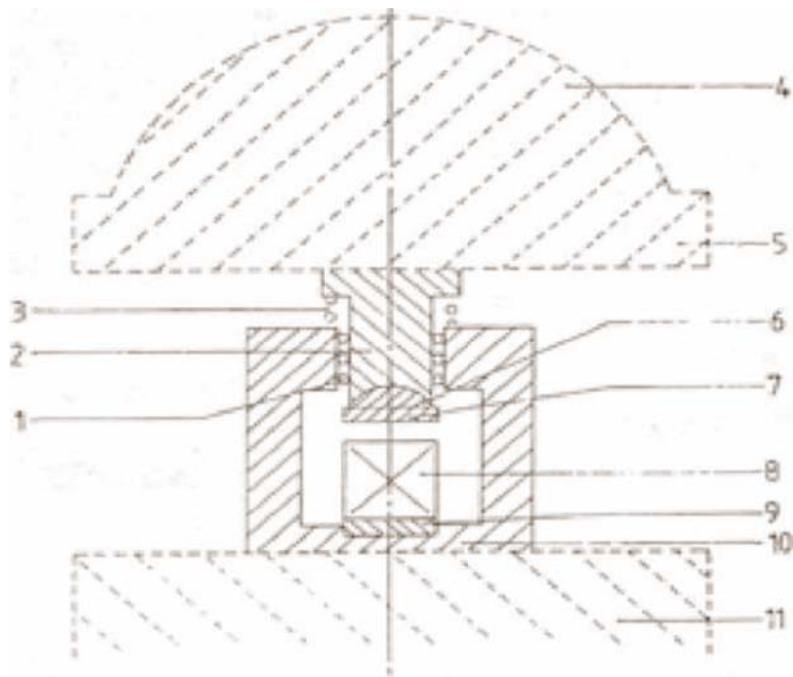


Σχήμα III.3. Καλούπι χύτευσης [25]

Η συντήρηση των δοκιμών χωρίζεται σε δύο στάδια. Το πρώτο περιλαμβάνει το χρονικό διάστημα του καλουπώματος. Αμέσως μετά την τοποθέτηση του μείγματος στο καλούπι και της διαδικασίας που αναφέρθηκε, το καλούπι τοποθετείται σε υγρό θάλαμο σταθερής θερμοκρασίας (20°C) και σχετικής υγρασίας (95%) για 24 ώρες.

Με την πάροδο 24 ωρών, τα δοκίμια ξεκαλουπώνονται και τοποθετούνται στη δεξαμενή νερού σταθερής θερμοκρασίας $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, όπου συντηρούνται έως ότου πραγματοποιηθεί η δοκιμή θλίψης.

Η δοκιμή θλίψης πραγματοποιείται με την πρέσα θλίψης. Η πρέσα θλίψης, αποτελείται από ένα υδραυλικό έμβολο, ένα κατακόρυφο άξονα, στο τέλος του οποίου υπάρχει μία πλάκα, το κάτω μέρος της οποίας είναι σφαιρικό. Με τη βοήθεια της παραπάνω διάταξης εφαρμόζεται φόρτιση στο κέντρο του δοκιμίου με ρυθμό $(2400 \pm 200) \text{ N/s}$, μέχρι τη θραύση του δοκιμίου, κατά την οποία καταγράφεται το συγκεκριμένο φορτίο. Πολλές φορές χρησιμοποιείται και μια ιδιοσυσκευή μηχανής δοκιμής θλίψης σαν αυτή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα III.4. Για κάθε δοκίμιο μπορούν να πραγματοποιηθούν δύο δοκιμές θλίψης, καθώς το δοκίμιο διαχωρίζεται στα δύο με μία διάταξη κάμψης, χωρίς όμως να επηρεάζονται οι αντοχές του σε θλίψη με αυτό το τρόπο.



Σχήμα III.4. Πρέσα θλίψης [25]

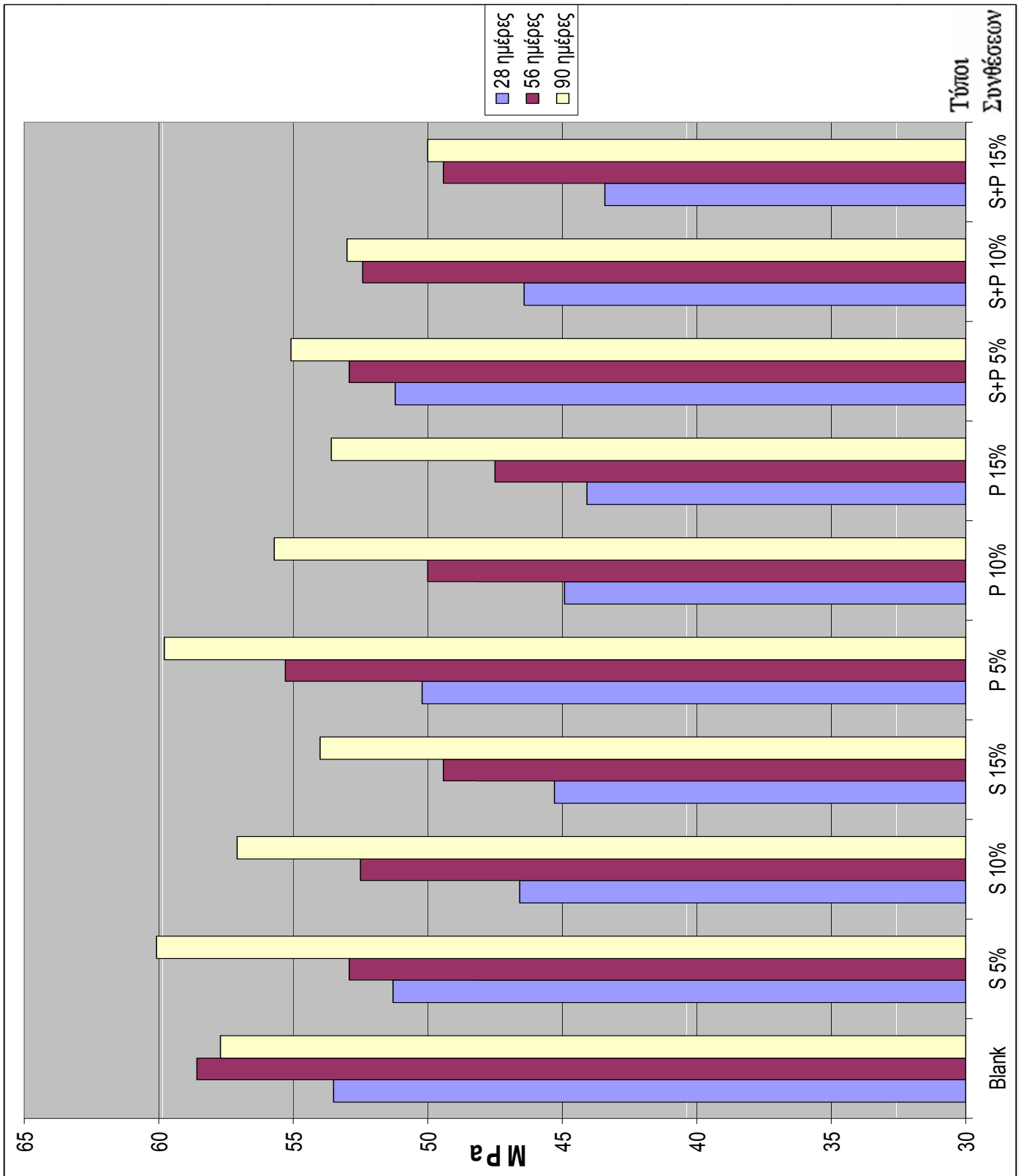
1: Ένσφαιροι τριβείς, 2: Διάταξη ολίσθησης, 3: Ελατήριο επιστροφής, 4: Σφαιρική άρθρωση της μηχανής, 5: Πάνω πλάκα της μηχανής, 6: Σφαιρική άρθρωση της ιδιοσυσκευής, 7: Πάνω πλάκα της ιδιοσυσκευής, 8: Δοκίμιο, 9: Κάτω πλάκα, 10: Κάτω πλάκα της ιδιοσυσκευής, 11: Κάτω πλάκα της μηχανής

4.2. Αποτελέσματα μηχανικών αντοχών σε θλίψη

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μηχανικών αντοχών σε θλίψη δίδονται στον πίνακα III.4 και απεικονίζονται στο σχήμα II.5.

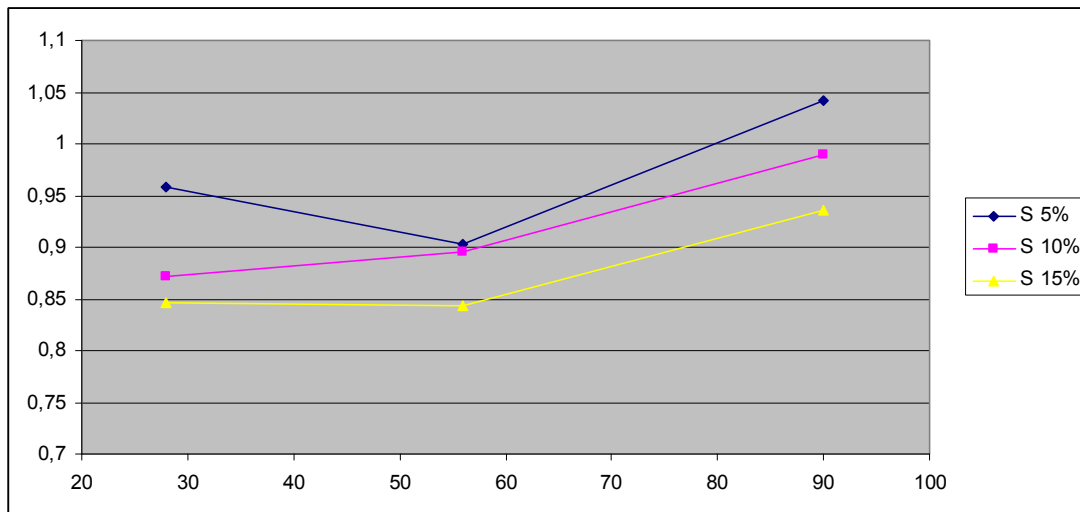
Πίνακας III.4. Αποτελέσματα μηχανικών αντοχών σε θλίψη (MPa)

	<i>28 ημέρες</i>			<i>56 ημέρες</i>			<i>90 ημέρες</i>		
	M.O.	A'	B'	M.O.	A'	B'	M.O.	A'	B'
Blank	53,5	53,5	53,4	58,6	57,6	59,5	57,7	58,7	56,7
S 5%	51,3	51,2	51,4	52,9	51,9	53,9	60,1	59,9	60,3
S 10%	46,6	46,4	46,7	52,5	51,4	53,6	57,1	50,3	57,1
S 15%	45,3	45,3	45,3	49,4	49,5	49,3	54	52	56
P 5%	50,2	49,3	51,1	55,3	54,9	55,7	59,8	59,8	59,7
P 10%	44,9	44,4	45,4	50	50,1	49,8	55,7	55,7	55,7
P 15%	44,1	43,9	44,2	47,5	48	46,9	53,6	54	53,2
S+P 5%	51,2	51	51,4	52,9	52,2	53,5	55,1	54,9	55,3
S+P 10%	46,4	45,7	47	52,4	52,2	52,6	53	53	52,9
S+P 15%	43,4	42,6	44,1	49,4	48,9	49,9	50	50,6	49,4

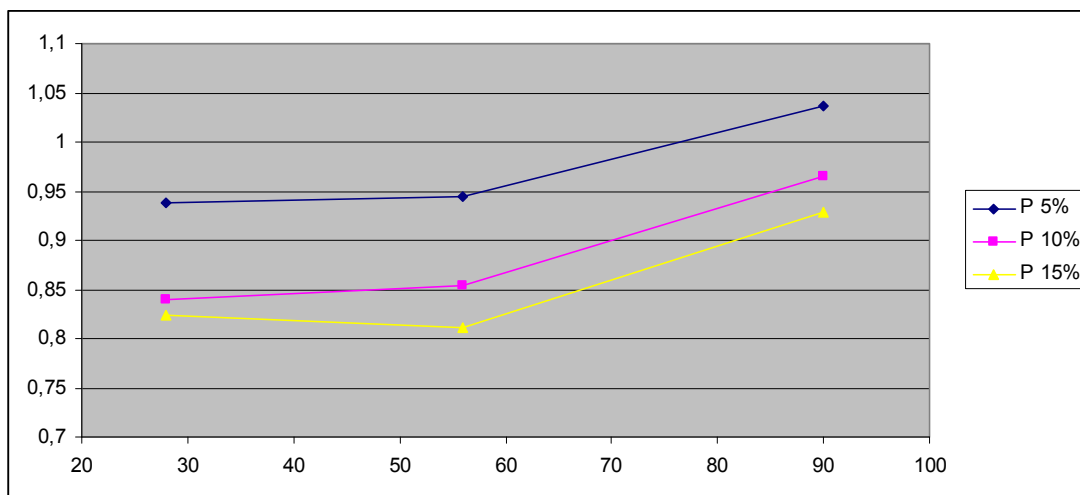


Σχήμα III.5. Σχηματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων μηχανικών αντοχών σε θλίψη

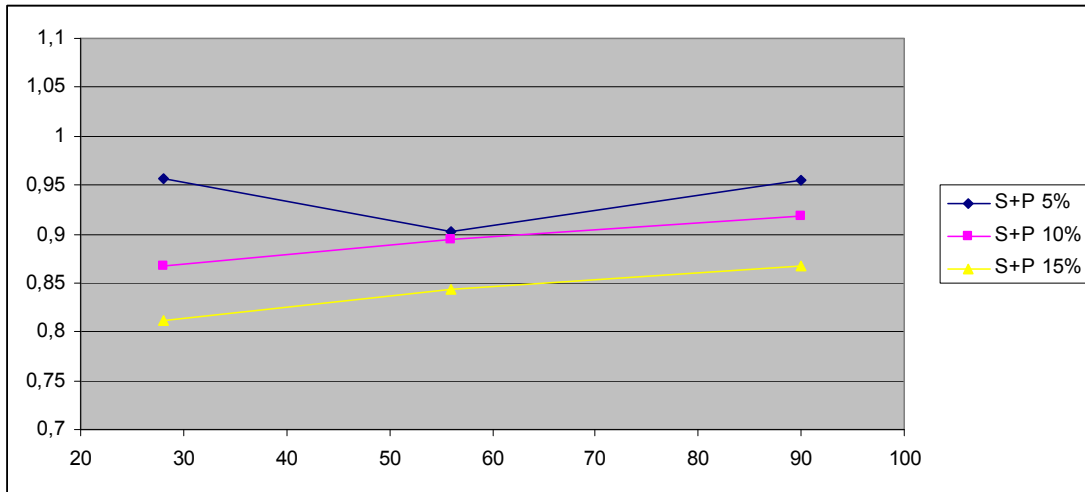
Για την εξέταση των παραπάνω αποτελεσμάτων των συνθέσεων με υποκατάσταση, σε σχέση με τη σύνθεση αναφοράς (blank) χρησιμοποιείται ο συντελεστής ενεργότητας (k-value). Η έννοια του συντελεστή ενεργότητας και η χρήση του, συντελεί στην εκτίμηση και πρόβλεψη της επενέργειας των υλικών που υποκαθιστούν το κλίνκερ τόσο για τις θλιπτικές αντοχές αλλά και για άλλες μετρήσεις. Προφανώς για τη σύνθεση αναφοράς (blank) η τιμή ισούται με 1. Τα αποτελέσματα του συντελεστή ενεργότητας δίδονται στα παρακάτω σχήματα III.6-8 (κάθε σχήμα αναφέρεται στο υλικό/ά που χρησιμοποιήθηκε/αν) και στα σχήματα III. 9-11 (κάθε σχήμα αναφέρεται στο ποσοστό υποκατάστασης)



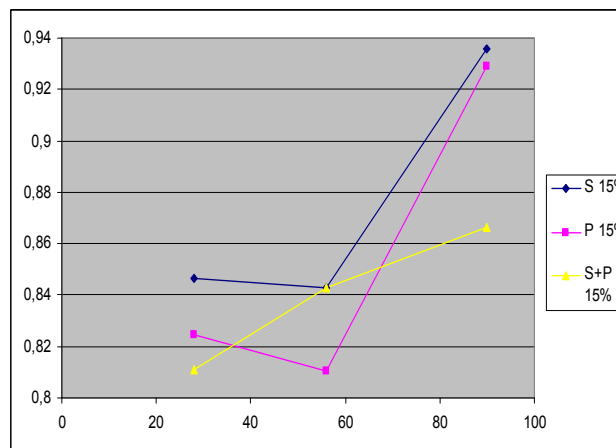
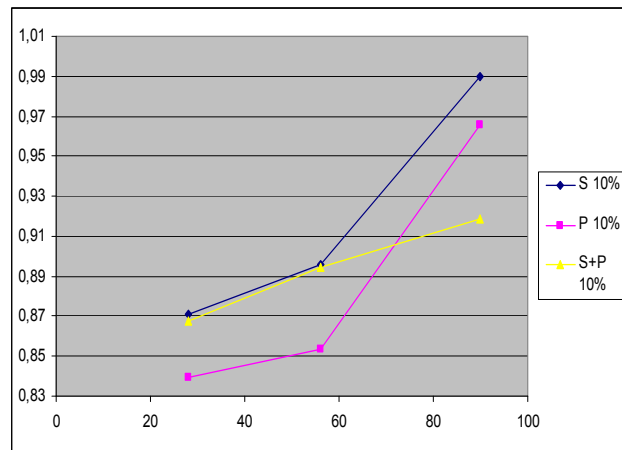
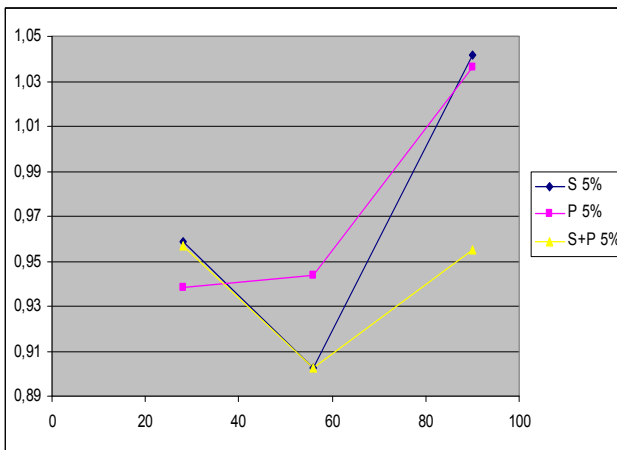
Σχήμα III.6. Συντελεστής ενεργότητας για την αντοχή σε θλίψη για τις συνθέσεις S 5, 10, 15%



Σχήμα III.7. Συντελεστής ενεργότητας για την αντοχή σε θλίψη για τις συνθέσεις P 5, 10, 15%



Σχήμα III.8. Συντελεστής ενεργότητας για την αντοχή σε θλίψη για τις συνθέσεις S+P 5, 10, 15%



Σχήματα III.9-11 . . Συντελεστής ενεργότητας για την αντοχή σε θλίψη για τις συνθέσεις i) S, P, S+P 5%, ii) S, P, S+P 10%, iii) S, P, S+P 15%

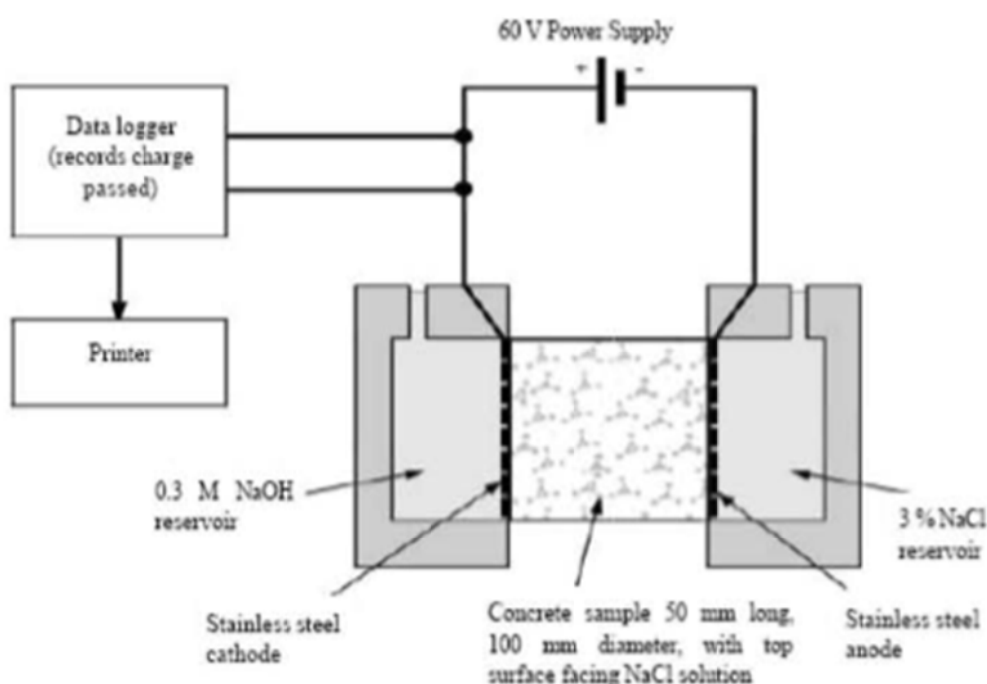
Κάποια πρώτα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από τα παραπάνω δεδομένα είναι:

- Όλες οι συνθέσεις με υποκατάσταση (και για όλες τις ηλικίες) σημείωσαν χαμηλότερες τιμές από τη σύνθεση αναφοράς (πάντα στην αντίστοιχη ηλικία) εκτός από τις συνθέσεις με υποκατάσταση 5% από σκωρία και με υποκατάσταση 5% από φυσική ποζολάνη, οι οποίες μόνο στην ηλικία των 90 ημερών σημείωσαν υψηλότερη τιμή από τη σύνθεση αναφοράς. Αυτό το αποτέλεσμα λαμβάνεται ως αναμενόμενο καθώς όταν υποκαθίσταται κλίνκερ από ένα ποζολανικό υλικό οι μηχανικές αντοχές του σύνθετου τσιμέντου παρουσιάζουν μικρή μείωση σε μικρές ηλικίες (έως 28 μέρες περίπου) και στη συνέχεια αυτή η μείωση αφομοιώνεται λόγω της ποζολανικής αντίδρασης που συντελεί στην βελτίωση των μακροπρόθεσμων αντοχών.
- Η σκωρία Η/Κ και η φυσική ποζολάνη, στις κατηγορίες συνθέσεων με το κάθε υλικό ξεχωριστά, παρουσιάζουν εφάμιλλα αποτελέσματα, με λίγο υψηλότερες τις τιμές των συνθέσεων της σκωρίας (στη πλειοψηφία των περιπτώσεων), στα αντίστοιχα ποσοστά υποκατάστασης και στην αντίστοιχη ηλικία.
- Οι συνθέσεις που περιέχουν και τα δύο υλικά (S+P) αν εξετασθούν βάσει του συντελεστή ενεργότητας τους με τον συντελεστή των αντίστοιχων συνθέσεων με το κάθε υλικό ξεχωριστά (σχήματα III.9-11) προκύπτει ότι παρουσιάζουν εφάμιλλες τιμές με τις συνθέσεις με σκωρία Η/Κ για την ηλικία των 28 ημερών (εκτός από τη σύνθεση με υποκατάσταση 15%). Στη συνέχεια όμως (ηλικία 56 ημερών) παρουσιάζουν διακυμάνσεις ανάλογα με το ποσοστό αντικατάστασης, έχοντας θετικά αποτελέσματα για τις συνθέσεις με υποκατάσταση 10 και 15%. Τέλος, στην ηλικία των 90 ημερών, όπου μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει πραγματοποιηθεί ένα συντριπτικό ποσοστό από τις αντιδράσεις ενυδάτωσης που οδηγούν στη σκλήρυνση των κονιαμάτων, οι συνθέσεις που περιέχουν και τα δύο υλικά παρουσιάζουν μικρότερα ποσοστά και για τα τρία ποσοστά υποκατάστασης (5, 10, 15%).

5. Μέτρηση διείσδυσης/διαπερατότητας χλωριόντων

Η εξέταση της ανθεκτικότητας του κονιάματος ή του σκυροδέματος όταν αυτό βρίσκεται σε περιβάλλον που περιέχει ιόντα χλωρίου αναφέρεται στη διείσδυση των χλωριόντων (ουσιαστικά στην διαπερατότητα) στο κονίαμα ή στο σκυρόδεμα. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για να εξεταστεί το συγκεκριμένο φαινόμενο ήταν το επιταχυνόμενο τεστ διαπερατότητας χλωριόντων ASTM C1202. Το συγκεκριμένο τεστ μετράει το ηλεκτρικό

φορτίο που περνάει μέσα από ένα κυλινδρικό δοκίμιο (σκυροδέματος ή κονιάματος) διαστάσεων 50mm μήκος και 100 mm διάμετρος. Το δοκίμιο αυτό υπόκειται σε τάση 60V για έξι ώρες χρησιμοποιώντας μία διάταξη όπως φαίνεται στο σχήμα III.12. Στη μία δεξαμενή περιέχεται 3% διάλυμα NaCl και στην άλλη διάλυμα 0,3 M NaOH. Ουσιαστικά μετριέται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του δοκιμίου καθώς η τιμή που υπολογίζεται κατά τη μέθοδο είναι το συνολικό φορτίο που έχει ‘‘περάσει’’ από το δοκίμιο. Όμως επειδή το ηλεκτρικό φορτίο συνδέεται με τη κίνηση των χλωριόντων από τη μία δεξαμενή στην άλλη, η μέτρηση συσχετίζεται με τη διαπερατότητα του δοκιμίου από τα χλωριόντα. Με αυτό το τρόπο εξετάζονται και οι παράγοντες που καθορίζουν την ανθεκτικότητα του δοκιμίου, όπως η πορώδης δομή και το διάλυμα των πόρων. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Σκυροδέματος της Α.Ε. Τσιμέντων TITAN.



Σχήμα III.12. Διάταξη επιταχυνόμενου τεστ διαπερατότητας χλωριόντων ASTM C1202 [16]

Διάφορες έρευνες έχουν αποδείξει ότι, κατά αυτή τη μέθοδο, τα δοκίμια από σκυρόδεμα έχουν μικρότερη διαπερατότητα από τα αντίστοιχα δοκίμια από κονίαμα, με την ίδια σύνθεση τσιμέντου και λόγου w/c. Αυτό αποδίδεται στα διαφορετικά αδρανή που περιέχει το καθένα, δηλαδή στα χονδρόκοκκα αδρανή που απαντώνται μόνο στο σκυρόδεμα. Η διαφορά όσον αφορά την διαπερατότητα έγκειται στο γεγονός ότι τα χονδρόκοκκα αδρανή παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στο ηλεκτρικό φορτίο λόγω της ηλεκτρικής αδράνειας που παρουσιάζουν και της συμπαγούς δομής τους. Έτσι μειώνεται η διαθέσιμη επιφάνεια που διαθέτει το ηλεκτρικό φορτίο για να ‘‘κινηθεί’’. Με αυτόν το τρόπο μεταφέρεται μικρότερο φορτίο διαμέσου των δοκιμίων σκυροδέματος σε σχέση με τα αντίστοιχα κονιάματος [26]. Αυτό γενικότερα είναι ένα λογικό συμπέρασμα καθώς η διείσδυση χλωριόντων, και γενικότερα διαβρωτικών μέσων, στο εσωτερικό ενός κονιάματος ή σκυροδέματος

πραγματοποιείται μέσω των ανοιχτών (τριχοειδών) πόρων της τσιμεντόπαστας και όχι διαμέσου των αδρανών.

Η συγκεκριμένη μέθοδος μέτρησης της ανθεκτικότητας λόγω επίθεσης χλωριόντων, έχει δεχθεί διάφορες κριτικές. Καταρχήν το όνομα της μεθόδου είναι σχετικά ανακριβές όσον αφορά την άμεση υπολογιζόμενη τιμή, καθώς κατά την εκτέλεση της δοκιμής δεν είναι η διαπερατότητα του δοκιμίου που προσδιορίζεται, αλλά η κίνηση των ιόντων [16]. Στη συνέχεια, οι κριτικές επικεντρώνονται ότι το ηλεκτρικό φορτίο που μετριέται σχετίζεται με όλα τα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα των πόρων και όχι μόνο των χλωριόντων, οι μετρήσεις γίνονται πριν επιτευχθεί μόνιμη κατάσταση στην μετακίνηση των ιόντων και ότι η υψηλή τάση που εφαρμόζεται αυξάνει τη θερμοκρασία στη διάταξη, κυρίως για τα χαμηλής ποιότητας δοκίμια, αυξάνοντας έτσι περισσότερο το φορτίο που διέρχεται [27]. Από την άλλη πλευρά μπορεί να χαρακτηριστεί ότι αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται σε ένα μεγαλύτερο εν γένει ηλεκτρικό φορτίο που το διαπερνά, αλλά αποτελεί το κάτω όριο που μπορεί να υπολογισθεί σε αυτό το δοκίμιο. Δηλαδή για ένα δοκίμιο μπορεί με σχετική ασφάλεια να διατυπωθεί ότι δεν θα παρουσιάσει “χειρότερη” συμπεριφορά σε σχέση με το αποτέλεσμα της συγκεκριμένης μεθόδου.

5.1. Παρασκευή δοκιμίων

Στη παρούσα εργασία επιλέχθηκαν οι μετρήσεις να πραγματοποιηθούν σε δοκίμια κονιάματος με λόγο w/c ίσο με 0,5 και αναλογία τσιμέντου προς λεπτόκοκκα αδρανή (πρότυπη πυριτική άμμος) 1:3. Η μίξη πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και στην παραγωγή των δοκιμίων για τις μηχανικές αντοχές (ενότητα 4.1). Η διαφορά έγκειται στο κυλινδρικό καλούπι που χυτεύτηκαν μετά τη μίξη. Τα καλούπια εφαρμόστηκαν σε τράπεζα δόνησης, ώστε με τη βοήθεια δονήσεων να απελευθερωθεί ένα κομμάτι του περιεχόμενου αέρα από τη κύρια μάζα του μίγματος που έχει τοποθετηθεί στο καλούπι. Κατά τη χύτευση κυλινδρικών δοκιμίων σκυροδέματος, το οποίο είναι πιο συνηθισμένη διαδικασία, ο χρόνος δόνησης του καλουπιού υπολογίζεται με εμπειρικό τρόπο. Η δόνηση σταματάει όταν μεγάλες σε όγκο φυσαλίδες αέρα αναδύονται στην επιφάνεια του μίγματος. Αυτό γίνεται καθώς πρέπει να αποφευχθεί η μετακίνηση προς τον πυθμένα των πιο χονδρόκοκκων αδρανών του σκυροδέματος, οπότε πραγματοποιείται ετερογενοποίηση του σκυροδέματος, λόγω της μακράς δόνησης. Στη περίπτωση μας χυτεύτηκαν δοκίμια κονιάματος, οπότε δεν υπήρχε υψηλός κίνδυνος να ετερογενοποιηθεί το μίγμα (λόγω της απουσίας χονδρόκοκκων αδρανών) και επιλέχθηκε κοινός χρόνος για όλες τις συνθέσεις τσιμέντου που εξετάστηκαν, της τάξης των 15". Τα δοκίμια συντηρούνται για 24 ώρες μετά τη χύτευση τους σε θερμοκρασία δωματίου στο εσωτερικό του εργαστηρίου και μετά το ξεκαλούπωμα τους, επίσης στις 24 ώρες μετά τη χύτευση τους, συντηρούνται σε δεξαμενή νερού έως ότου πραγματοποιηθεί η μέτρηση τους. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις σε κάθε σύνθεση, καθώς ο κύλινδρος που χυτεύτηκε ήταν διαστάσεων 100mm διαμέτρου και περίπου 110mm μήκους. Κατά την έξοδο του δοκιμίου από τη δεξαμενή νερού και πριν την μέτρηση του, τεμαχίστηκε με εργαστηριακό ηλεκτρικό τροχό σε δύο δοκίμια μήκους 50mm και διαμέτρου 100mm.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις 28 μέρες μετά τη χύτευση των δοκιμίων. Οι συνθέσεις τσιμέντου που εξετάστηκαν ήταν οι S, P και S+P σε ποσοστό υποκατάστασης 5 και 10% για τον κάθε τύπο, καθώς και μία σύνθεση με 100% CEM I 42,5 (blank).

5.2. Αποτελέσματα

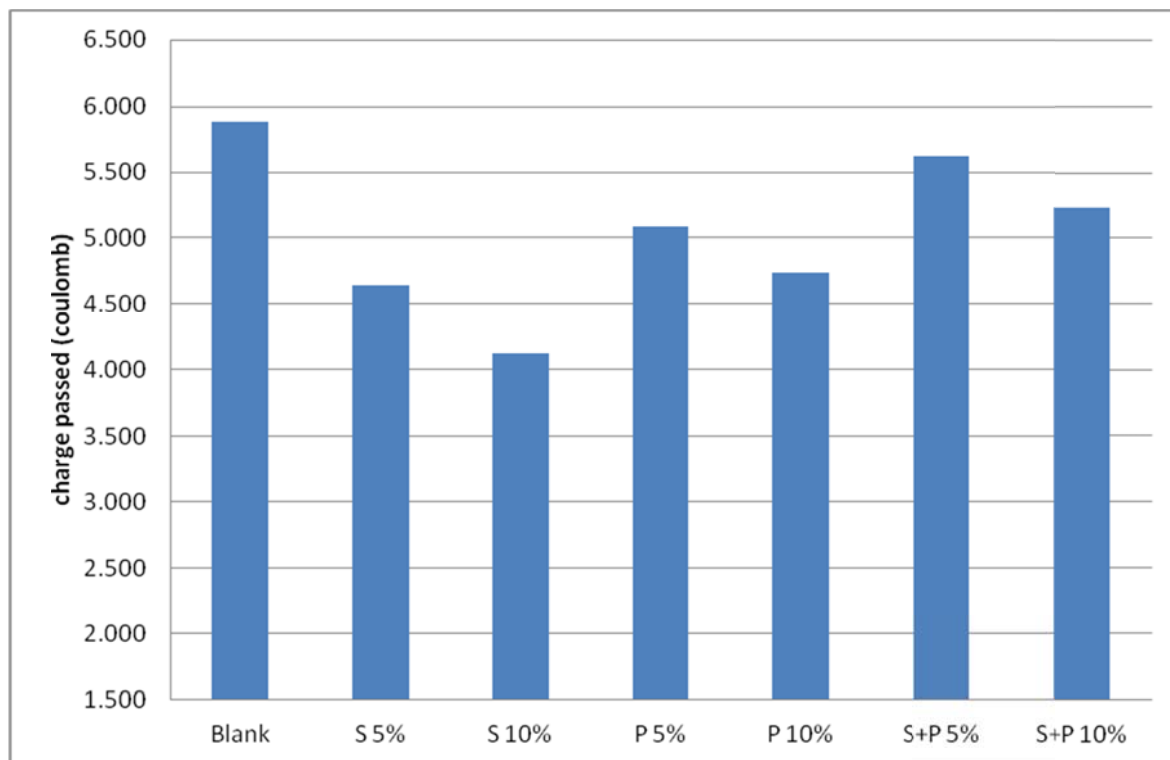
Τα αποτελέσματα της μέτρησης διείσδυσης χλωριόντων παρατίθενται τόσο ως τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού φορτίου των δύο δοκιμών της κάθε σύνθεσης που εξετάστηκε (πίνακας III.5) όσο και ως σχηματική απεικόνιση του μέσου όρου των δύο δοκιμών της κάθε σύνθεσης, ώστε να εξετασθούν οι συνθέσεις ως προς το ηλεκτρικό φορτίο, ουσιαστικά ως προς την ανθεκτικότητα της κάθε σύνθεσης με κάποια/ες άλλη/ες (σχήμα III.13)

Πίνακας III.5. Αποτελέσματα μέτρησης ASTM C1202 στις 28 ημέρες

<i>Συνθέσεις</i>	<i>M.O.</i>	<i>A' δοκιμή</i>	<i>B' δοκιμή</i>
Blank	5.889	5.889	3.998
S 5%	4.643	4.558	4.728
S 10%	4.123	4.573	3.672
P 5%	5.082	964	5.082
P 10%	4.743	5.161	4.325
S+P 5%	5.623	5.623	6.532
S+P 10%	5.232	5.207	5.257

Για τον υπολογισμό του μέσου όρου των δύο μετρήσεων ελήφθησαν κάποιες παραδοχές βάσει της πειραματικής διαδικασίας. Τα αποτελέσματα της β' δοκιμής των συνθέσεων blank και S+P 5% απορρίφθηκαν και δεν συνυπολογίστηκαν στον μέσο όρο καθώς για το πρώτο θεωρήθηκε άστοχη μέτρηση λόγω της μη λειτουργίας του ηλεκτροδίου στο συγκεκριμένο τεστ (για αυτό το λόγο έχει μία τόσο χαμηλή τιμή, η οποία είναι μη αντιπροσωπευτική). Η δεύτερη σύνθεση, επίσης απορρίφθηκε καθώς το δοκίμιο ήταν μικρότερων διαστάσεων σε μήκος (45mm αντί 50mm) και για αυτό το λόγω αναπτύχθηκε μεγάλη θερμοκρασία σε αυτό, που οδήγησε σε αυξημένο ηλεκτρικό φορτίο. Τέλος, η α'

δοκιμή για τη σύνθεση P 5% δεν συνοπολογίστηκε στο μέσο όρο καθώς υπήρξε αστοχία στην διάταξη της μέτρησης.



Σχήμα III.13. Σχηματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων στις 28 ημέρες

Κάποια πρώτα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από τα παραπάνω δεδομένα είναι:

- Όλες οι συνθέσεις με υποκατάσταση που εξετάστηκαν είχαν μειωμένα αποτελέσματα από τη σύνθεση αναφοράς. Αποτελεί αναμενόμενο φαινόμενο καθώς η χρήση ποζολανικών υλικών οδήγησε στην ποζολανική αντίδραση, έστω και στην ηλικία των 28 ημερών που αποτελεί το αρχικό χρονικά στάδιο αυτής της αντίδρασης. Τα οφέλη που αποκομίζονται από αυτή την αντίδραση αιτιολογούνται αφενός από την αντικατάσταση των πυκνών κρυστάλλων του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με το επιπρόσθετο C-S-H που έχει μικρότερη πυκνότητα και αφετέρου στην ικανότητα του υλικού που υποκαθιστά το κλίνκερ να δεσμεύει με φυσικό ή χημικό τρόπο μέρος των χλωριόντων. Με αυτό το τρόπο μειώνεται η ικανότητα των χλωριόντων να διεισδύσει στο εσωτερικό του δείγματος.

6. Μέτρηση περίθλασης ακτινών X (XRD)

Τα θραύσματα των δοκιμίων κονιάματος που προέκυψαν από τις μετρήσεις για αντοχές σε θλίψη χρησιμοποιήθηκαν για να διερευνηθούν οι διαφορές ενώσεις που υφίστανται στην τσιμεντόπαστα του κονιάματος καθώς και για τη συλλογή χρήσιμων πληροφοριών επί της δομής ορισμένων ενώσεων της μέσω της μέτρησης περίθλασης ακτινών X (XRD) και της εφαρμογής της μεθόδου Reitveld για την ημιποσοτική ανάλυση.

Τα θραύσματα όλων των συνθέσεων, μετά τη μέτρηση θλίψης εμποτίστηκαν σε ποτήρι ζέσεως με ακετόνη για μία ώρα ώστε να σταματήσει η διαδικασία της ενυδάτωσης του κονιάματος. Αυτή η διαδικασία ήταν εξαιρετικά σημαντική καθώς οι διαφορές μετρήσεις στο κονίαμα (XRD, FTIR, ποροσίμετροδραργύρου κ.α.) πραγματοποιήθηκαν με γνώμονα τη ηλικία του τσιμέντου και σε πιο στάδιο έχει φτάσει η ενυδάτωση του σε αυτή την ηλικία.

Για τη ποσοτικοποίηση των δεδομένων από το XRD, το θεμελιώδες πρόβλημα (εκτός φυσικά από το τετριμμένο πρόβλημα: να λαμβάνονται ακριβής μετρήσεις των εντάσεων από το ομογενές δείγμα, με τυχαίο προσανατολισμό των κρυστάλλων των φάσεων του) έγκειται στον υπολογισμό του μαζικού συντελεστή απορρόφησης του δείγματος. Αυτό προκαλείται καθώς ο συγκεκριμένος συντελεστής συνδέεται με την ποσότητα των περιεχόμενων φάσεων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να επιλύσουν αυτό το πρόβλημα και να παράξουν επιτυχή αποτελέσματα συνήθως εμπλέκουν την προσθήκη μίας ποσότητας ενός γνωστού υλικού-“πρότυπο” (με καθορισμένες χημικά και ποσοτικά φάσεις) στο δείγμα. Η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι η μέθοδος εσωτερικού προτύπου (Internal Standard Method). Με την απευθείας εφαρμογή της μπορεί να χαρακτηρίσει ποσοτικά τις φάσεις του εξεταζόμενου υλικού, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από τις υπόλοιπες φάσεις του δείγματος. Για τη χρήση αυτής της μεθόδου πρέπει να επιλέγονται υλικά-“πρότυπα” με απλά πρότυπα και πλήρως καθορισμένες κορυφές, οι οποίες επίσης δεν θα επικαλύπτουν τις κορυφές των φάσεων που εξετάζουμε. Είναι επίσης σημαντικό το κρυσταλλικό μέγεθος του εξεταζόμενου υλικού και του υλικού-“πρότυπο” να είναι περίπου το ίδιο [28]. Με αυτό το σκεπτικό επιλέχθηκε η αλούμινα (Al_2O_3) ως υλικό-“πρότυπο”.

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Α.Ε. Τσιμέντων TITAN, μέσω του οργάνου Siemens D500 και της εφαρμογής της μεθόδου Reitveld. Τα κονιάματα που επιλέχθηκαν να εξεταστούν για τη μέτρηση XRD ήταν αυτά που προέρχονταν από τις συνθέσεις τσιμέντου των τύπων S, P, S+P με υποκατάσταση 5% καθώς και η σύνθεση με 100% CEM I 42,5 (blank) σε ηλικία 28 ημερών μετά τη χύτευση τους.

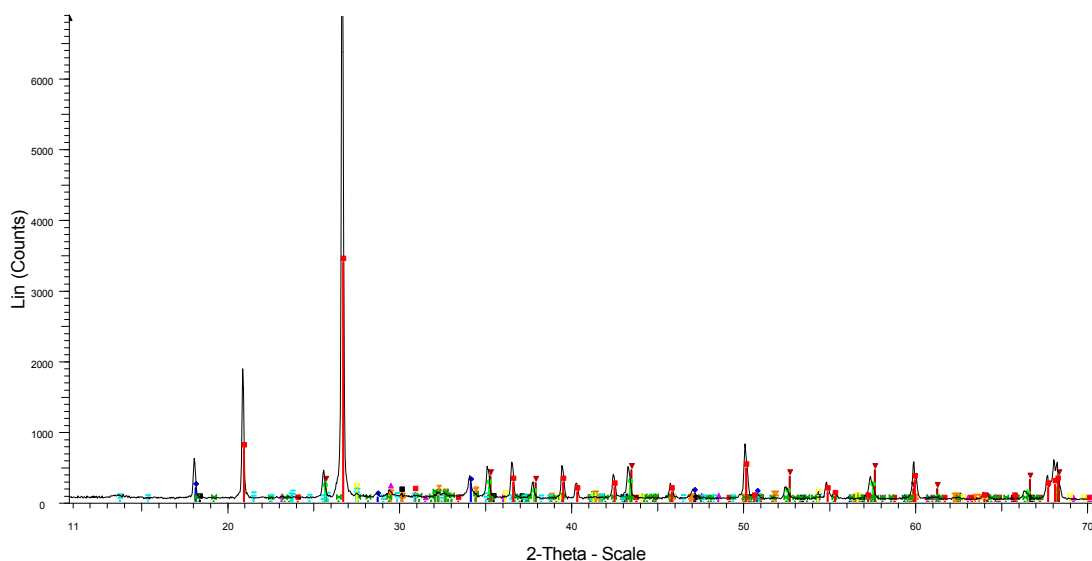
6.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας είναι η λειοτρίβηση σε αχάτη των θραυσμάτων του δοκιμίου κονιάματος μέχρι την επιθυμητή λεπτότητα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ζύγιση 3g της σκόνης του δοκιμίου, 0,75g αλουμίνας και ανάμειξη αυτών των δύο ποσοτήτων. Στη συνέχεια πραγματοποιείται άλεση αυτού του μείγματος. Ο εργαστηριακός δονητικός μύλος

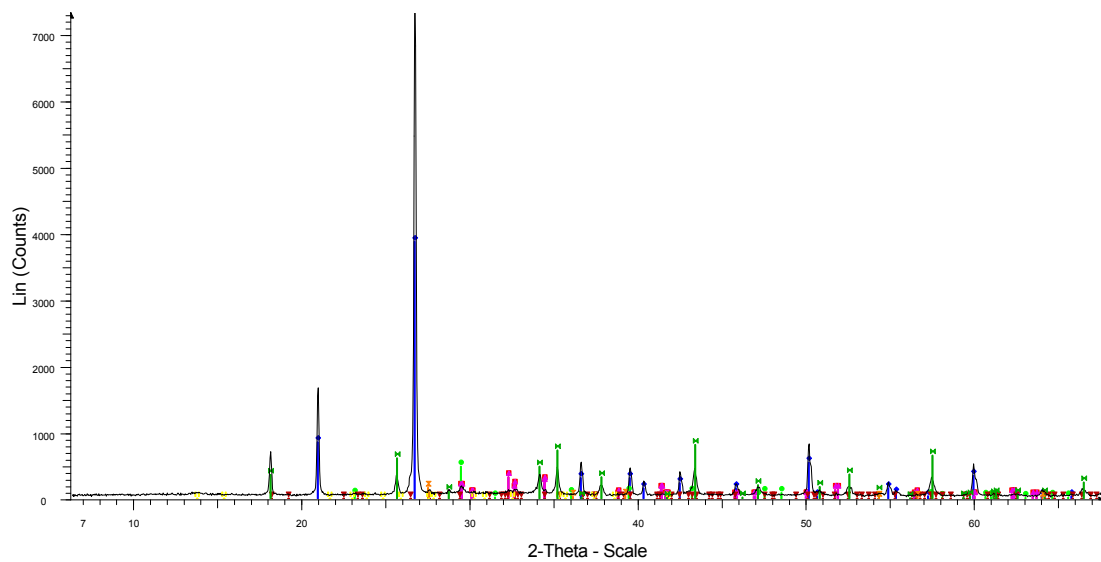
(vibrating) που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από κυλινδρική συσκευή που περιέχει συγκεκριμένο αριθμό κυλίνδρων αχάτι και από διάταξη η οποία εφαρμόζει κυκλική περιστροφή στην κυλινδρική συσκευή με συγκεκριμένη ταχύτητα. Η κυλινδρική συσκευή του μύλου, προετοιμάζεται μέσω καθαρισμού με κυκλοεξάνιο των κυλίνδρων και του εσωτερικού της. Στη συνέχεια τοποθετούνται με ειδικό φορέα οι κύλινδροι στο εσωτερικό της. Το δείγμα και περίπου 8ml κυκλοεξάνιου εισέρχονται στη κυλινδρική συσκευή. Σφραγίζεται με ειδικό πώμα και τοποθετείται στην κύρια διάταξη του μύλου. Η διαδικασία άλεσης διαρκεί 12'. Ακριβώς μετά το τέλος της, αφαιρείται το πώμα της κυλινδρικής συσκευής και τοποθετείται άλλο το οποίο περιέχει δύο οπές διαμέτρου περίπου 0,5cm. Η διαδικασία συλλογής του δείγματος γίνεται με τον εξής τρόπο. Τοποθετείται κυκλοεξάνιο στο εσωτερικό της κυλινδρικής συσκευής, περίπου μέχρι το πάνω άκρο της. Κλείνεται με το πώμα που περιέχει τις οπές, ανακινείται και συλλέγεται μέσα από τις δύο οπές το διάλυμα μείγματος-κυκλοεξάνιου σε ένα ποτήρι ζέσεως. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για περίπου τρεις με τέσσερις φορές ή αλλιώς μέχρις ότου δεν συλλέγεται δείγμα αλλά μόνο κυκλοεξάνιο από τη κυλινδρική συσκευή. Το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα κυκλοεξάνιο-δείγμα τοποθετείται σε επαγωγό περίπου για 24 ώρες ώστε να εξατμιστεί το περιεχόμενο κυκλοεξάνιο. Τέλος, το δείγμα συλλέγεται με ειδική σπάτουλα από το ποτήρι ζέσεως και τέλος τοποθετείται μέρος του σε ειδικό υποδοχέα για την μέτρηση.

6.2. Αποτελέσματα

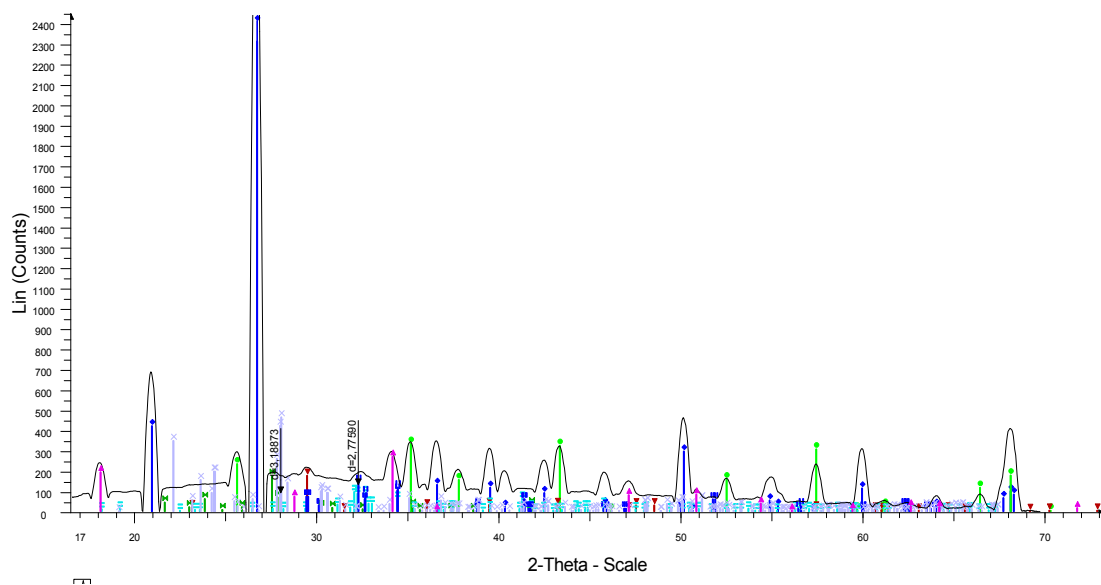
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD, αναγνώρισης των φάσεων του κάθε δείγματος αλλά και η ποσοτική ανάλυση της κάθε φάσης, δίνονται στα παρακάτω σχήματα III.14-17 και στον πίνακα III.6.



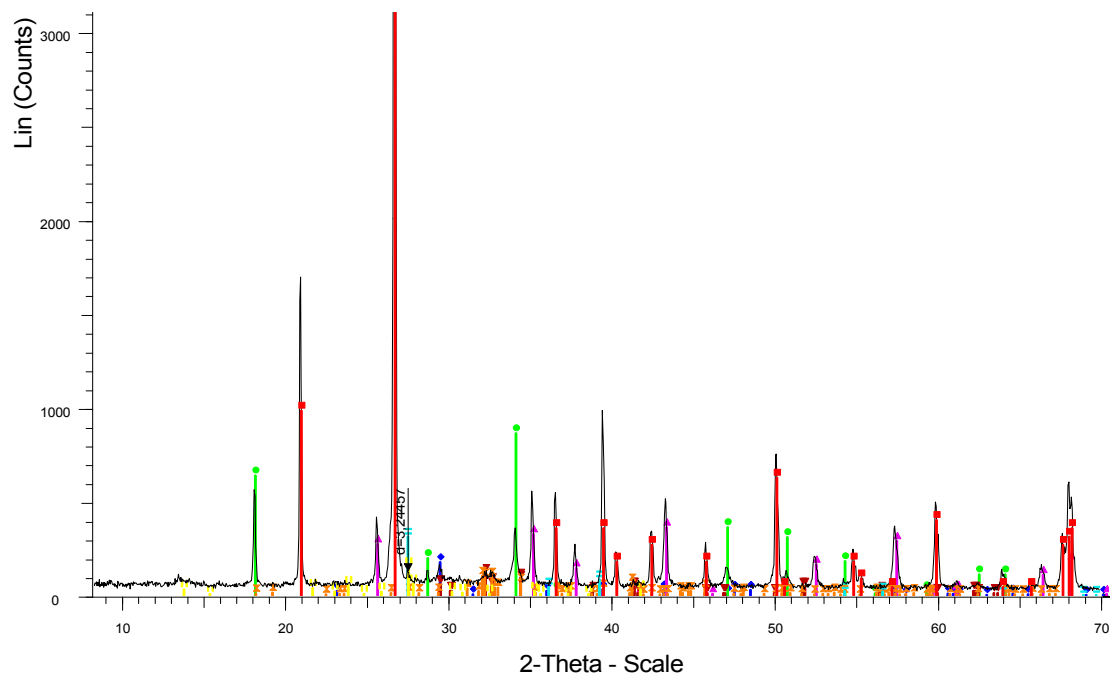
Σχήμα III.14. Αποτέλεσμα της ορυκτολογικής ανάλυσης του κονιάματος με σύνθεση τσιμέντου S+P 5%.



Σχήμα III.15. Αποτέλεσμα της ορυκτολογικής ανάλυσης του κονιάματος με σύνθεση τιμμέντου blank.



Σχήμα III.16. Αποτέλεσμα της ορυκτολογικής ανάλυσης του κονιάματος με σύνθεση τιμμέντου S 5%.



Σχήμα III.17. Αποτέλεσμα της ορυκτολογικής ανάλυσης του κονιάματος με σύνθεση τσιμέντου P 5%.

Πίνακας III.6. Ποσοτική ανάλυση των φάσεων των δειγμάτων

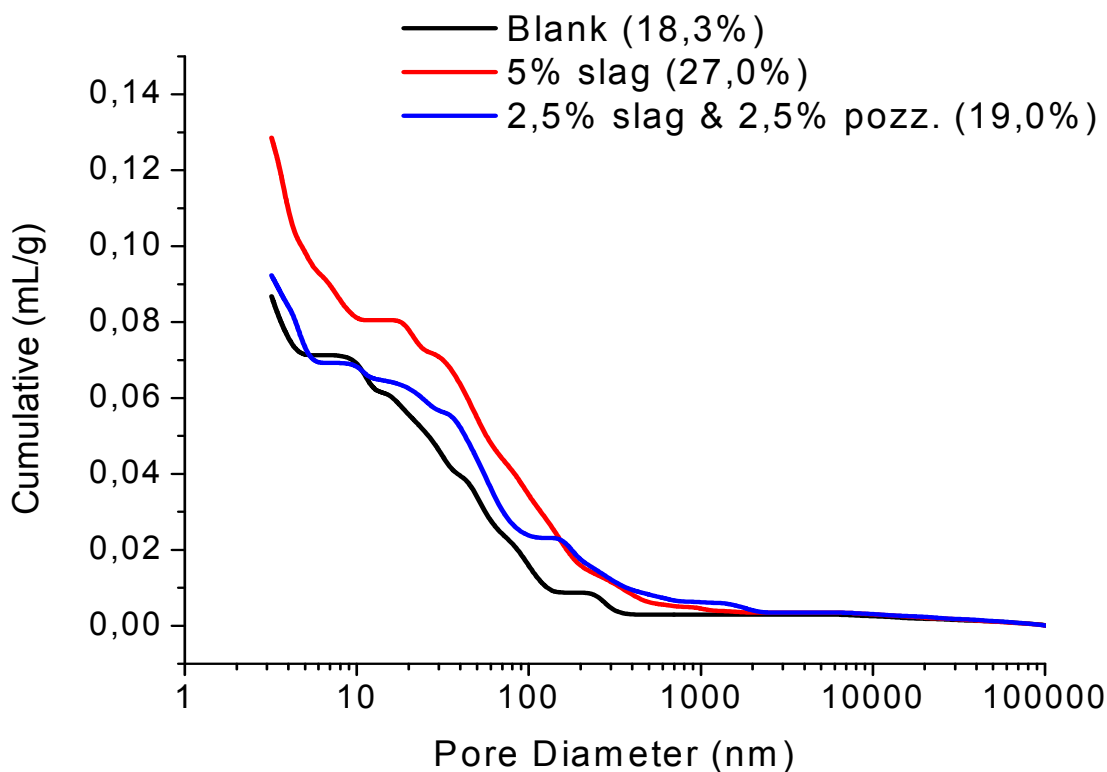
	Blank (%)	S 5% (%)	P 5% (%)	S+P 5% (%)
Amorphus	19,5	6,6	14,2	11,7
Quartz	68,1	76,9	70,7	72
Calcite	1,9	1,6	1,6	1,5
Portlandite	6,4	5,5	6,2	6
C₃S	2,3	1,8	1,9	1,9
Sandine	-	4,7	3,9	4,7
C₂S beta	1,8	3,0	1,6	2,2
SUM	100	100,1	100,1	100

7. Μέτρηση ποροσιμετρίας υδραργύρου

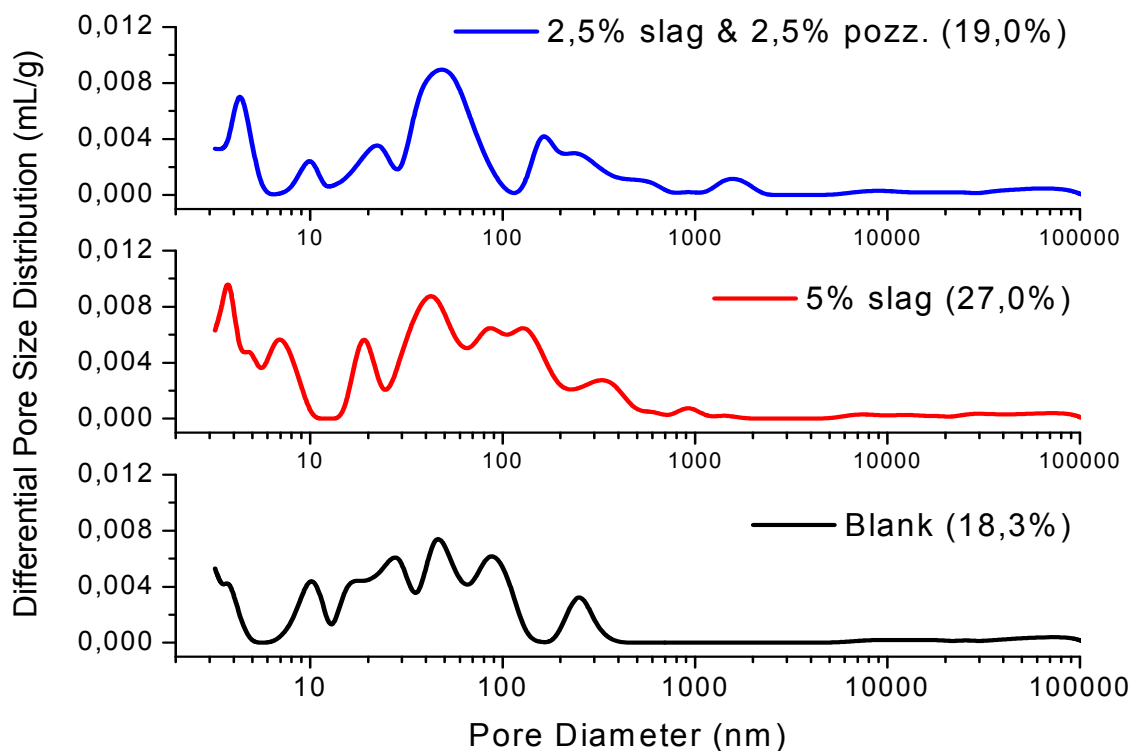
Με τη ποροσιμετρία υδραργύρου (mercury intrusion porosimetry, MIP) εξετάστηκε το ανοικτό πορώδες του κονιάματος. Αν προσμετρηθεί ότι τα αδρανή που περιέχει το κονίαμα (άμμος) είναι αδιαπέραστα από κάθε ρευστό τότε ο μόνος παράγοντας που εξετάζεται ουσιαστικά είναι η πορώδης δομή (μόνο όμως οι ανοικτοί πόροι) της σκληρυμένης τσιμεντόπαστας του κονιάματος. Επίσης, υπολογίζεται το αποτελεσματικό πορώδες του δείγματος.

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Α.Ε. Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ, μέσω του οργάνου Micromeritics Autopore III 9410 και το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε είναι το Win9400 Series V2.00. Τα δείγματα που εξετάστηκαν προέρχονταν από τα θραύσματα των δοκιμίων κονιαμάτων μετά τη δοκιμή θλίψης στις 28 ημέρες, των συνθέσεων blank, S 5% και S+P 5%. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλαμβάνει τη θραύση τους για την ύπαρξη όσο το δυνατόν μεγαλύτερης επιφάνειας, ώστε τα αποτελέσματα της εισχώρησης Hg να είναι πιο αντιπροσωπευτικά.

Για να εκτιμηθεί η πορώδης δομή της σκληρυμένης πάστας τσιμέντου χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα σε διαγράμματα i) αθροιστικής κατανομής του εισερχόμενου όγκου υδραργύρου ως προς την ακτίνα των πόρων και ii) σχετικής κατανομής του μεγέθους των πόρων (σχήματα III.18-19). Επίσης τα αποτελέσματα του ανοικτού πορώδους δίνονται στον πίνακα III.6 για το κάθε δείγμα.



Σχήμα III.18. Αθροιστική κατανομή μεγέθους πόρων για τα δείγματα blank, S 5% και S+P 5%



Σχήμα III.19. Σχετική κατανομή μεγέθους πόρων για τα δείγματα blank, S 5% και S+P 5%

Πίνακας III.7. Ανοικτό πορώδες των δειγμάτων(%)

Blank	18,98
S 5%	26,96
S+P 5%	18,25

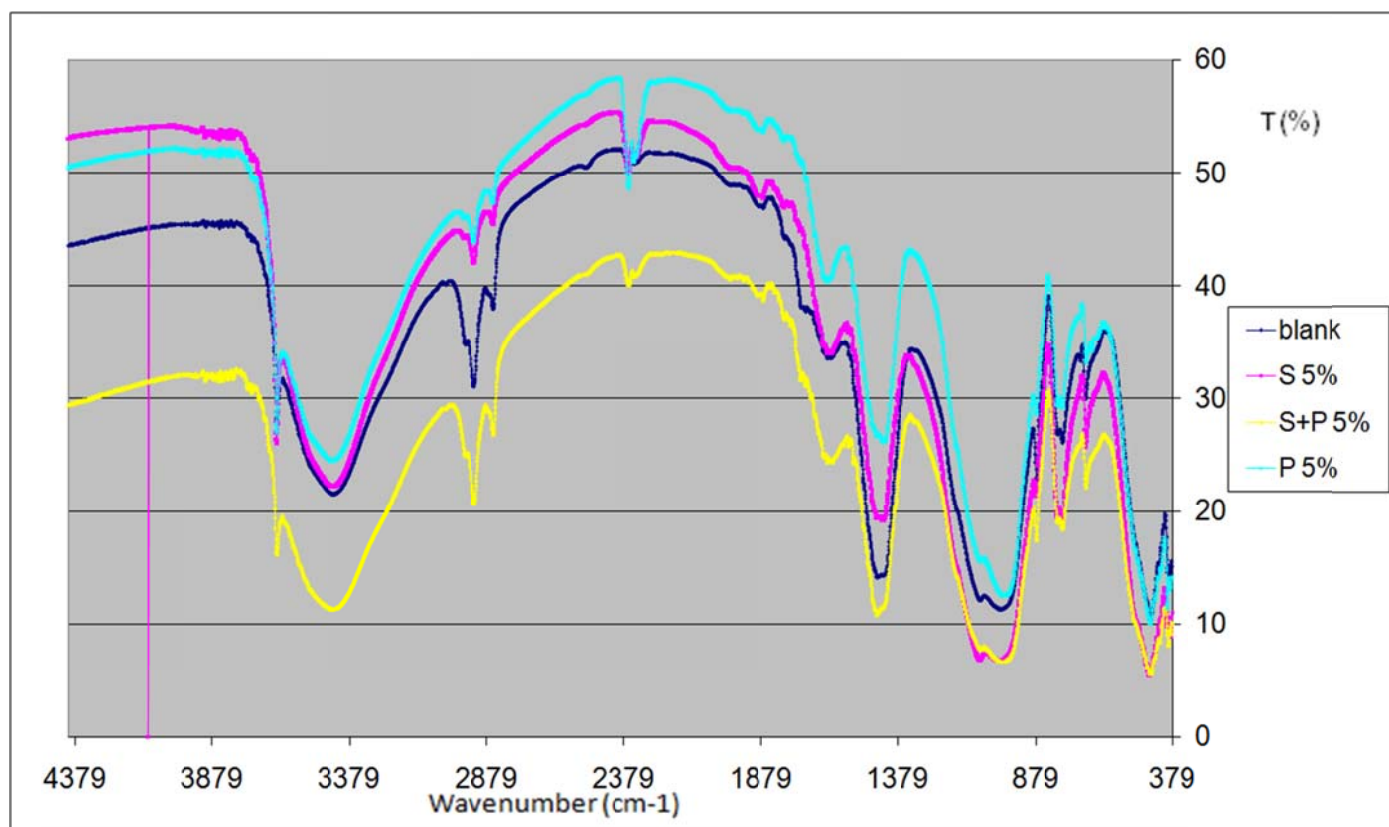
8. Μέτρηση υπέρυθρης φασματομετρίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Γενικά, η υπέρυθρη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται για τη ποιοτική ανάλυση οργανικών ενώσεων και τον προσδιορισμό της χημικής δομής ανόργανων ενώσεων μέσω καταγραφής της απορρόφησης της ακτινοβολίας από υπέρυθρα μήκη κύματος. Το φάσμα που προκύπτει από αυτή τη μέθοδο για τις καθαρές ενώσεις είναι μοναδικό για τη κάθε ένωση.

Από την άλλη πλευρά, για ένα δείγμα το οποίο αποτελείται από διάφορες ενώσεις, το φάσμα των διάφορων ενώσεων προκύπτει με βάση τις συχνότητες γνωστών ζωνών. Αν και οι ζώνες συχνότητας εμφανίζονται σε στενά όρια, διάφορες παρεμβολές μπορεί να προκαλέσουν μετατόπιση τους είτε λόγω ηλεκτροαρνητικότητας των γειτονικών ζωνών ή ατόμων, είτε λόγω της γεωμετρίας του μορίου. Τέλος, επειδή η ένταση της απορρόφησης συνδέεται ανάλογα με τη συγκέντρωση στο δείγμα, η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ποσοτικές αναλύσεις.

Για την παρασκευή των δειγμάτων, αρχικά λειοτριβήθηκαν σε αχάτι τα θραύσματα των κονιαμάτων στην επιθυμητή λεπτότητα και στη συνέχεια ακολούθησε μίξη του λειοτριβμένου κονιαμάτος με βρωμιούχο κάλιο (KBr), με αναλογία δείγματος 1% κ.β. προς το KBr ώστε να πραγματοποιηθεί μία ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα. Τέλος, αυτή συμπιέζεται σε λεπτούς σβώλους (pellets) με τη βοήθεια εργαστηριακής πρέσας και ειδικού καλουπιού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών, με τη βοήθεια του οργάνου Jasco 4200 FTIR Spectrometer.

Οι συνθέσεις που επιλέχθηκαν να εξεταστούν ήταν οι blank, S 5%, P 5%, S+P 5%, ενώ τα θραύσματα των κονιαμάτων προέρχονταν από τις δοκιμές σε αντοχή θλίψης σε ηλικία 28 ημερών. Στο σχήμα III.20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων όλων των δειγμάτων.



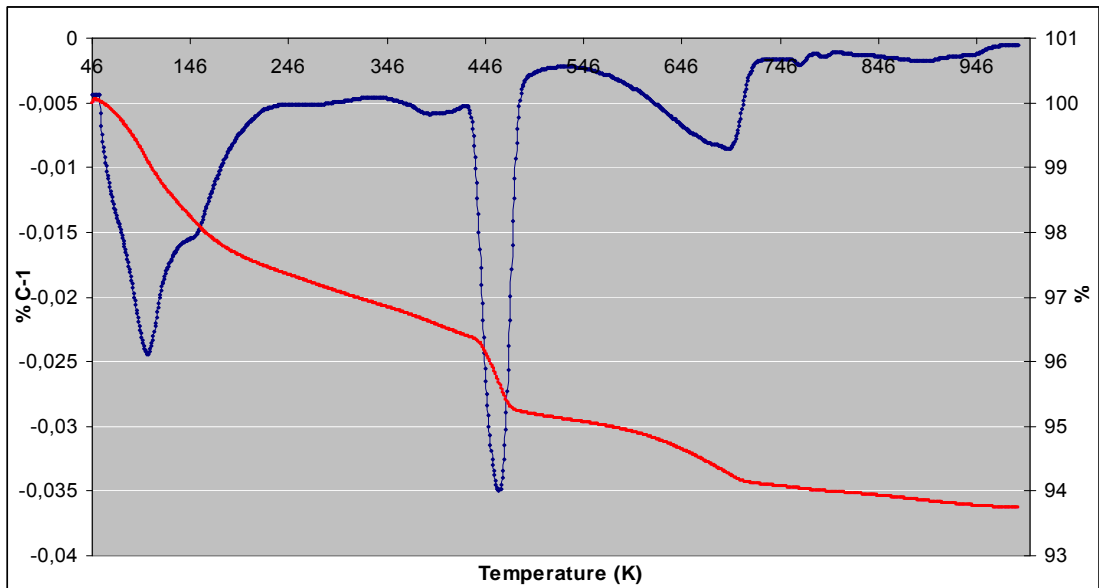
Σχήμα II.20. Αποτελέσματα μετρήσης FTIR για τα δείγματα blank και S, P, S+P 5%

9. Μέτρηση θερμικής ανάλυσης (TG-DTG)

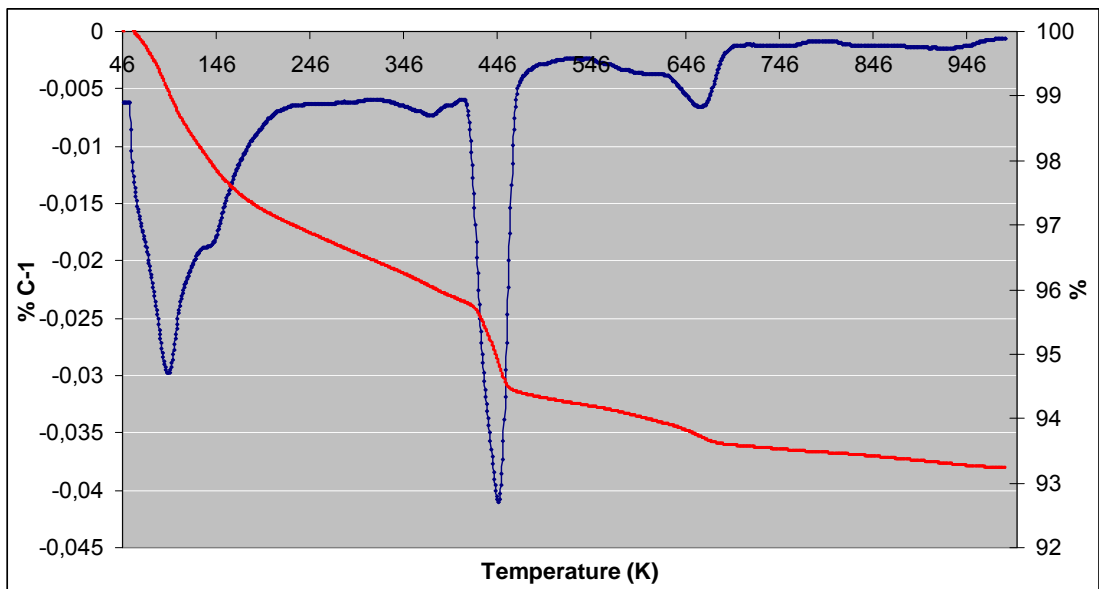
Μέσω της μεθόδου της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης καταγράφεται η μεταβολή της μάζας των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά την θέρμανση τους. Γενικά, η συγκεκριμένη ανάλυση δίνει πληροφορίες για χημικές αντιδράσεις, μετασχηματισμούς φάσεων και αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας. Αυτό συντελείται μέσω της μετρούμενης απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων. Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό εξαιτίας της μοναδικής σειράς φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε σύντομο και καθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος και με ρυθμό που σχετίζεται με τη μοριακή δομή του υλικού. Οι διαφορικές θερμοβαρυτικές καμπύλες (DTG) χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά, ώστε να καθοριστεί η ολοκλήρωση των σταδίων απώλειας βάρους ή να διαχωριστούν οι καμπύλες TG που τυχόν αλληλεπικαλύπτονται [6].

Τα κονιάματα που επιλέχθηκαν να εξεταστούν, όπως ακριβώς και για τη μέτρηση XRD και FTIR, ήταν αυτά που προέρχονταν από τις συνθέσεις τσιμέντου των τύπων S, P, S+P με υποκατάσταση 5% καθώς και η σύνθεση με 100% CEM I 42,5 (blank) σε ηλικία 28 ημερών μετά τη χύτευση τους, αφού πρώτα είχαν λειοτριβηθεί στο αχάτι στην επιθυμητή λεπτότητα. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το TGA/SDTA 851 της METTLER TOLEDO. Το δείγμα, βάρους 45-88mg, εισήχθη σε χωνευτήριο πλατίνας με χωρητικότητα 70ml, όπου και τοποθετήθηκε στο όργανο. Η θερμική κατεργασία κυμαινόταν από τους 25°C έως 1000°C με σταθερό βήμα ανόδου της θερμοκρασίας 10°C/min. Η παροχή του αέρα ήταν της τάξης των 50ml/min.

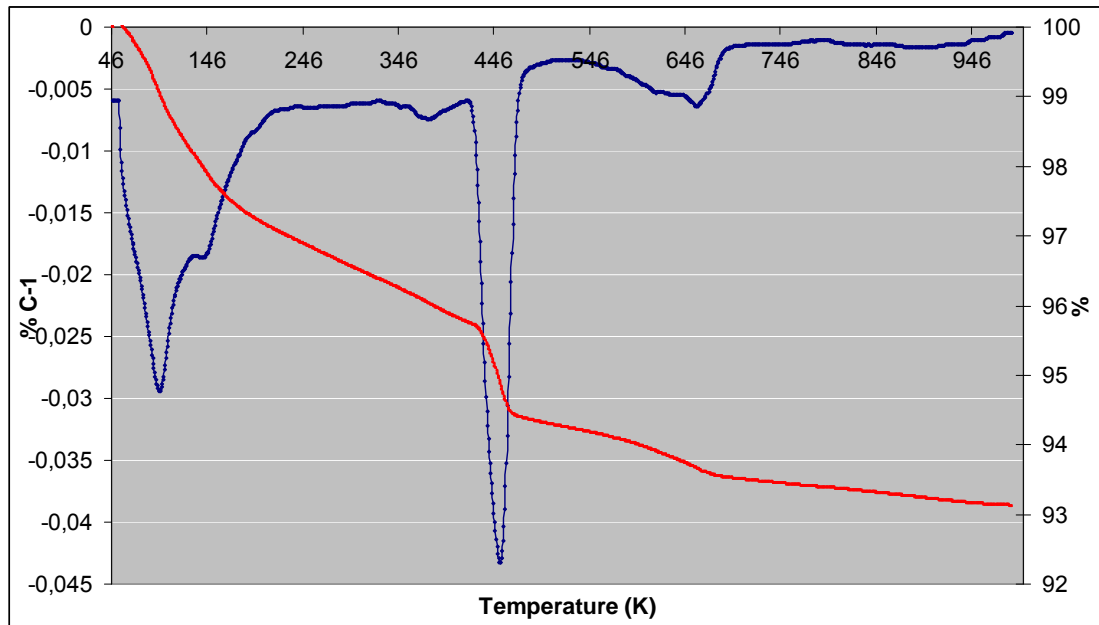
Στα σχήματα III.21-24 αποδίδονται διαγραμματικά οι καμπύλες της θερμικής βαρυτομετρικής (TG) και της διαφορικής θερμικής βαρυτομετρικής (DTG).



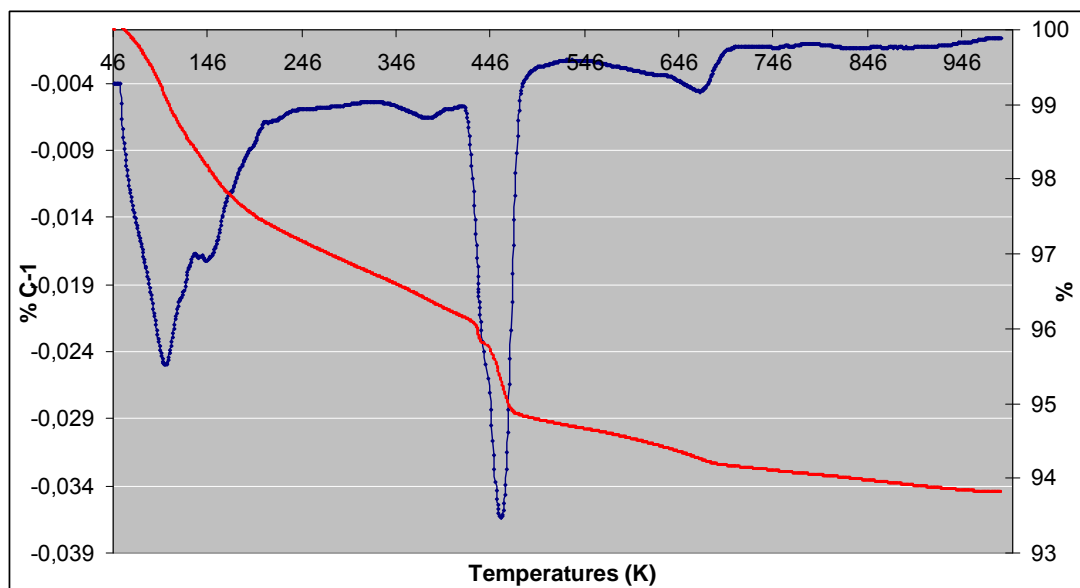
Σχήμα III.21. Καμπύλη TG και DTG για το δείγμα blank



Σχήμα III.22. Καμπύλη TG και DTG για το δείγμα P 5%



Σχήμα III.23. Καμπύλη TG και DTG για το δείγμα S 5%



Σχήμα III.24. Καμπύλη TG και DTG για το δείγμα S+P 5%

Από τις καμπύλες TG και DTG των τεσσάρων δειγμάτων που εξετάστηκαν προκύπτει ότι:

- Οι κορυφές των καμπυλών DTG που παρατηρούνται περίπου στην περιοχή των 450°C οφείλονται στην παρουσία του πορτλαντίτη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ενώ οι κορυφές στην

περιοχή περίπου των 660°C αποδίδονται στην παρουσία ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃).

- Δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές/διακυμάνσεις οι καμπύλες των διάφορων δειγμάτων μεταξύ τους, εκτός από την κορυφή των καμπυλών της DTG στην περιοχή των 450°C, καθώς όπως παρατηρείται τα δείγματα με S 5% και P 5% έχουν υψηλότερη (απόλυτη) τιμή σε σχέση με τα δείγματα Blank και S+P 5%. Αυτό συνεπάγεται πως υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό πορτλαντίτη στα δείγματα S 5% και P 5%, άρα υπάρχουν ευνοϊκότερες συνθήκες για την αύξηση της ποζολανική αντίδραση.

IV. Συμπεράσματα

Η εξέταση της σκωρίας H/K σιδηρονικελίου ως συστατικό του τσιμέντου πραγματοποιήθηκε σε δύο άξονες. Ο πρώτος αναφέρεται στην ικανότητα του υλικού να έχει τα ίδια αποτελέσματα με μία φυσική ποζολάνη και ο δεύτερος στην εξέταση της συμπεριφοράς του υλικού με μία φυσική ποζολάνη όταν υποκαθιστούν (σε ίσες ποσότητες) από κοινού μέρος του κλίνκερ με ποσοστά υποκατάστασης 5, 10, 15% κ.β. Οι διάφορες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις 28 ημέρες μετά τη χύτευση των κονιαμάτων, εκτός από τη μέτρηση αντοχών σε θλίψη που συνέχισε και για τις 56 και 90 ημέρες. Πιο συγκεκριμένα:

- Οι μετρήσεις μηχανικών αντοχών θλίψης στις 28 ημέρες έδειξαν ότι οι συνθέσεις με σκωρία (S) και οι συνθέσεις με φυσική ποζολάνη (P) είχαν εφάμιλλα αποτελέσματα, με λίγο υψηλότερα αυτά της σκωρίας, ενώ και τα αποτελέσματα των συνθέσεων και με τα δύο υλικά (S+P) είχαν αντίστοιχες τιμές. Όλοι όμως οι τύποι συνθέσεων (υλικό/ά που χρησιμοποιήθηκε/αν και ποσοστά υποκατάστασης 5,10,15%) είχαν χαμηλότερες τιμές από τη σύνθεση αναφοράς (blank), κάτι αναμενόμενο καθώς η ποζολανική αντίδραση σε αυτή την ηλικία είναι στο αρχικό στάδιο. Στην αμέσως επόμενη ηλικία, στις 56 ημέρες, παρατηρούνται αντίστοιχα αποτελέσματα, αν και υπάρχει μία μείωση στον συντελεστή ενεργότητας στις συνθέσεις με τα δύο υλικά μαζί ενώ υπάρχει μία αύξηση στον αντίστοιχο συντελεστή για τη σύνθεση με φυσ. ποζολάνη 5%. Τέλος, στην ηλικία των 90 ημερών οι συνθέσεις με σκωρία και φυσ. ποζολάνη (5% υποκατάστασης) παρουσιάζουν υψηλότερες αντοχές από τη σύνθεση αναφοράς ενώ οι συνθέσεις με τα δύο υλικά μαζί παρουσίασαν μια μικρή μείωση του συντελεστή ενεργότητας τους σε σχέση με το κάθε υλικό ξεχωριστά και το αντίστοιχο ποσοστό υποκατάστασης.
- Οι μετρήσεις θερμικής ανάλυσης έδειξαν ότι οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των δειγμάτων δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές/διακυμάνσεις μεταξύ τους εκτός από την κορυφές των καμπυλών των διαφορικών θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες (DTG) στην περιοχή των 450°C. Όπως παρατηρείται τα δείγματα με S 5% και P 5% έχουν υψηλότερη (απόλυτη) τιμή σε σχέση με τα δείγματα Blank και S+P 5%. Αυτό συνεπάγεται πως υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό πορτλαντίτη στα δείγματα S 5% και P 5%, άρα υπάρχουν ευνοϊκότερες συνθήκες για την ποζολανική αντίδραση.
- Όσο αφορά την ανθεκτικότητα που παρουσιάζει η κάθε σύνθεση απέναντι σε προσβολή από χλωριόντα, τα αποτελέσματα της αντίστοιχης μέτρησης έδειξαν ότι όλες οι συνθέσεις με υποκατάσταση έχουν μικρότερη διείσδυση χλωριόντων σε σχέση με τη σύνθεση αναφοράς. Τα χαμηλότερα ποσοστά διαπερατότητας κατείχαν οι συνθέσεις με σκωρία, ενώ οι συνθέσεις με φυσική ποζολάνη ανταποκρίνονταν καλύτερα από τις συνθέσεις και με τα δύο υλικά μαζί. Αυτό οφείλεται στην επιρροή της μικροδομής από το υλικό που υποκαθιστά το κλίνκερ, καθώς με την ύπαρξη ενός ποζολανικού υλικού, ακόμα και στις 28 ημέρες, αντικαθιστάται μέρος των πυκνών κρυστάλλων του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με το επιπρόσθετο C-S-H που έχει μικρότερη πυκνότητα και παράλληλα προσμετράτε η ικανότητα του υλικού που υποκαθιστά το κλίνκερ να δεσμεύει με φυσικό ή χημικό τρόπο μέρος των χλωριόντων. Με αυτό το τρόπο μειώνεται η ικανότητα των χλωριόντων να διεισδύσει στο εσωτερικό του δείγματος.

- Όσον αφορά την εξέταση του ανοικτού πορώδους, με τη μέτρηση της ποροσιμετρίας Hg, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν εφάμιλλα αποτελέσματα για το δείγμα αναφοράς (18,98%) και για το δείγμα με υποκατάσταση 5% και των δύο υλικών μαζί (18,25%), ενώ το δείγμα με υποκατάσταση 5% σκωρίας H/K είχε υψηλότερη τιμή (26,96%).

Βάσει των παραπάνω εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα για την εξέταση της σκωρίας H/K παραγωγής σιδηρονικελίου ως κύριο ή δευτερεύον συστατικό του τσιμέντου.

- Η σκωρία H/K παρουσίασε την ίδια ικανότητα με τη φυσική ποζολάνη, ως συστατικό του τσιμέντου, στα αντίστοιχα ποσοστά υποκατάστασης (5, 10, 15%).
- Η σκωρία H/K με τη παρουσία φυσικής ποζολάνης στη σύνθεση, δεν απέδωσε τα αντίστοιχα αποτελέσματα που απέδωσε το κάθε υλικό ξεχωριστά.

V. Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ., “Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2004
2. Κορωναίος Α., Πουλάκος Γ., “Τεχνικά υλικά, τόμος 1”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006
3. Τσακαλάκης Κ., "Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος", ΕΜΠ, Αθήνα, 2010
4. Στιβανάκης Β., “Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης”, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003
5. Πασσά Κ.Σ., “Βιομηχανικά ορυκτά για περιβαλλοντικές χρήσεις: Μελέτη φυσικών, χημικών και ορυκτολογικών ιδιοτήτων του περλίτη της νήσου μήλου”, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007
6. Ζαχαράκη Δ., “Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου”, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005
7. Ρούτουλας Α.Τ., “Έλεγχος ποιότητας και τεχνολογία δομήσιμων υλικών”, Σημειώσεις μαθήματος, Γενικό Τμήμα Φυσικής, Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών, ΤΕΙ Πειραιά, 2010
8. Προεδρικό Διάταγμα αριθμ. 244/80, άρθρο 2: “Δοκιμή δραστηριότητας ποζολάνης”, 1980
9. ΕΛΟΤ EN 197-1, “Τσιμέντο - Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα”, 2000
10. Σωτηριάδης Κ., “Διερεύνηση και ερμηνεία της συμπεριφοράς ασβεστολιθικών τσιμέντων σε συνδιασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων”, Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2011
11. Older I, “Special inorganic cements”, E&FN SPON, London, 2000
12. Malisch W., “Special cements for special concretes”, The Aberdeen Group, 1981
13. Lea F.M., “Chemistry of cement and concrete”, Third edition, Edward Arnold LTD, London, 1970
14. Πιπλικάκη Π., “Παραγωγή σύνθετων τσιμέντων Πόρτλαντ, μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων και ανθεκτικότητας των παραγόμενων κονιαμάτων και σκυροδεμάτων”, Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2009
15. Οικονόμου Χ., “Τεχνολογία σκυροδέματος”, ΣΕΛΚΑ-4Μ, 2003
16. Αντίοχος Σ., “Διερεύνηση της συμβολής του ενεργού διοξειδίου του πυριτίου στη ποζολανική δραστηριότητα των ελληνικών ιπτάμενων τερρών”, Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2007
17. Τσίκας Π., Παπασπυριδάκος Χ., “Ανθεκτικότητα οπλισμένου σκυροδέματος σε διάρκεια”, 12^ο Φοιτητικό Συνέδριο "Επισκευές Κατασκευών", Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα, 2006

18. Μπατής Γ., Σίοβα Ε., ‘‘Ανθεκτικότητα κονιαμάτων αποκατάστασης με λευκό τσιμέντο-Δυνατότητες προστασίας’’, 16^ο Συνέδριο Σκυροδέματος ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, 21-23/10/2009 Πάφος, Κύπρος, 2009
19. Τζεβελέκος Θ., ‘‘Ανάπτυξη μεθόδου ανακύκλωσης και παραγωγής νέων υλικών με αναγωγική τήξη κόνεων συστημάτων αντιρρύπανσης βιομηχανίας παραγωγής σιδηρονικελίου’’, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2004
20. Παναγιωτόπουλος Γ., ‘‘Εκμετάλλευση νικελιούχων κοιτασμάτων: Η μεταλλευτική δραστηριότητα της ΓΜΜΑΕ ΛΑΡΚΟ’’, Μεταλλειολογικά - Μεταλλουργικά Χρονικά, Τόμος 19, Ιανουάριος – Φεβρουάριος 2009
21. Μπεάζη-Κατσιώτη Μ., Βελισσαρίου Δ., Κατσιώτης Ν., Ρισκάκης Χ., ‘‘Προοπτικές αξιοποίησης της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων παραγωγής σιδηρονικελίου της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ στην παραγωγή τσιμέντων’’, Πρακτικά Συνεδρίου Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας ‘‘Περιβάλλον & Ανάπτυξη’’, Αθήνα, 12-14/12/2012
22. Μπεάζη-Κατσιώτη Μ., Κατσιώτης Ν., Ρισκάκης Χ., Κατσιώτης Μ.Σ., ‘‘Αξιοποίηση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων σιδηρονικελίου ως συστατικού στην παραγωγή τσιμέντου’’, 3ο Πανελλήνιο Συνέδριο ‘‘Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη δόμηση’’, Ε.ΒΙ.ΠΑΡ., Θεσσαλονίκη, 23-24/9/2012
23. Βελισσαρίου Δ., ‘‘Μελέτη περιβαλλοντικής συμπεριφοράς σκυροδέματος με υποκατάσταση τσιμέντου από σκωρία Ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου’’, Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2013
24. BS EN 196-6, ‘‘Methods of testing cement - Part 6: Determination of fineness’’, 1992
25. ΕΛΟΤ EN 196 -1, ‘‘Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου- Μέρος 1: Προσδιορισμός αντοχών’’, 2000
26. Nadeem A., Mok J., Azhar S., Leung B., Tse G., ‘‘Comparison of chloride permeability of metakaolin and fly ash concretes and mortars under elevated temperatures’’, 33rd
27. Stanish K.D., Hooton R.D and Thomas M.D.A., ‘‘Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete: A Literature Review’’, Federal Highway Administration, FHWA Contract DTFH61-97-R-00022, 33 p.p.
28. Connolly J., ‘‘Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods’’, Lecture notes ‘‘EPS400-002 - Introduction to X-Ray Powder Diffraction’’, Spring 2003

VI. Παράρτημα

Φωτογραφικό υλικό



Σχήμα VI.1. Δοκίμια κονιάματος με συνθέσεις S και P υποκατάστασης 5, 10, 15% σε ηλικία 90 ημερών, μετά την έξοδο τους από τη δεξαμενή νερού και πριν από την μέτρηση αντοχών θλίψης



Σχήμα VI.2. Πρέσσα θλίψης



Σχήμα VI.3. Διατάξεις επιταχυνόμενου τεστ διαπερατότητας χλωριόντων ASTM C1202