



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓ. ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΚΑΙ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Χ. ΣΩΤΗΡΙΑΔΗΣ

M.Sc., Διπλ. Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓ. ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΚΑΙ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΘΕΠΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Χ. ΣΩΤΗΡΙΑΔΗΣ

M.Sc., Διπλ. Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2011

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Σ. Τσιβιλής, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Γ. Μπατής, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Γ. Κακάλη, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Α. Μουτσάτσου, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Γ. Μπατής, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Θ. Περράκη, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Μ. Μ.– Μ.

Κ. Τσακαλάκης, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Μ. Μ.– Μ.

Σ. Τσιβιλής, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Σ. Τσίμας, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Γ. Κακάλη, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν.5343/1932, Άρθρο 202)»

*Στους γονείς μου,
Χαράλαμπο και Σταματίνα*

Π Ρ Ο Λ Ο Γ Ο Σ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με τη χορήγηση υποτροφίας από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών.

Αντικείμενο της εργασίας ήταν η διερεύνηση και η ερμηνεία της συμπεριφοράς των ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων και χαμηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε πως επιδρούν στη φθορά του σκυροδέματος και στη διάχυση των χλωριόντων σε αυτό διάφοροι παράγοντες, όπως η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο, η αντικατάσταση κατά την παρασκευή του σκυροδέματος μέρους του ασβεστολιθικού τσιμέντου από τέσσερα ποζολανικά υλικά (φυσική ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, μετακαολίνη), η περιεκτικότητα των διαλυμάτων συντήρησης σε θειικά ιόντα, καθώς και η επίδραση της ταυτόχρονης παρουσίας χλωριόντων και θεικών ιόντων. Επιπροσθέτως, μελετήθηκε η επίδραση των ανωτέρω παραγόντων στη διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού σε κονιάματα. Το θέμα της διατριβής ορίστηκε τον Απρίλιο του 2005 και η περάτωσή της πραγματοποιήθηκε το Μάρτιο του 2011.

Η διδακτορική διατριβή αποτελείται από 4 ενότητες:

Το *Θεωρητικό Μέρος* (κεφάλαια 1-3), όπου γίνεται αναφορά στα ασβεστολιθικά τσιμέντα, στο οπλισμένο σκυρόδεμα και στην προσβολή του, στη δράση των θεικών ιόντων και των χλωριόντων στα τσιμεντοειδή υλικά, καθώς και στον ταουμασίτη ως προϊόν φθοράς από τα θειικά ιόντα.

Το *Πειραματικό Μέρος* (κεφάλαια 4-8), όπου τοποθετείται το αντικείμενο της διατριβής, παρουσιάζεται η παρασκευή των υλικών και των δοκιμίων, όπως, επίσης, και οι πειραματικές μετρήσεις με τα αποτελέσματά τους και τη συζήτηση επί αυτών.

Η διατριβή ολοκληρώνεται με τα *Συμπεράσματα* (κεφάλαιο 9), όπου γίνεται η σύνοψη των αποτελεσμάτων και της συζήτησης, και τη *Βιβλιογραφία*.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Τον κ. Σωτήριο Τσιβιλή, Καθηγητή του Ε.Μ.Π., ο οποίος μετά τη διπλωματική και τη μεταπτυχιακή εργασία, μου ανέθεσε και μου εμπιστεύτηκε για άλλη μια φορά την εκπόνηση μιας εργασίας, αυτή τη φορά τη διδακτορική διατριβή. Θα ήθελα, ιδιαίτερα, να τον ευχαριστήσω για την άριστη, ευχάριστη, εποικοδομητική και, προπάντων, φιλική συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.
- Την κ. Γλυκερία Κακάλη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., για την άψογη συνεργασία που είχαμε και τις πολύτιμες συμβουλές της, που διευκόλυναν την ολοκλήρωση του παρόντος πονήματος.
- Τον κ. Γεώργιο Μπατή, Καθηγητή του Ε.Μ.Π., για την ιδιαίτερη συμβολή του στην οργάνωση και στην εκπόνηση του πειραματικού τμήματος, του σχετικού με τη διάβρωση του οπλισμού, και τις εν γένει χρήσιμες συμβουλές του.
- Την κ. Ελένη Ρακαντά, Διδάκτορα Ε.Μ.Π. – Ι.Δ.Α.Χ., η πολύτιμη εμπειρία, οι χρήσιμες υποδείξεις και η βοήθεια της οποίας διευκόλυναν σημαντικά την εκτέλεση των πειραματικών μετρήσεων, που αφορούσαν στη διάβρωση του οπλισμού.
- Τον κ. Εμμανουήλ Χανιωτάκη, MSc Χημικό και την κ. Αικατερίνη Παύλου, Δρ Πολιτικό Μηχανικό από την Α.Ε. Τσιμέντων ΠΙΤΑΝ, για τη συμβολή τους στα πρώτα σημαντικά

στάδια παρασκευής των δοκιμίων, καθώς και όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Σκυροδέματος του εργοστασίου Καμαρίου Βοιωτίας, η βοήθεια των οποίων υπήρξε καθοριστική για την πρόοδο των πειραμάτων.

- Το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών, το οποίο ενίσχυσε ουσιαστικά την προσπάθειά μου.
- Την κ. Αγγελική Μουτσάτσου, Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., την κ. Θεοδώρα Περράκη, Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., τον κ. Κωνσταντίνο Τσακαλάκη, Καθηγητή του Ε.Μ.Π. και τον κ. Σταμάτιο Τσίμα, Καθηγητή του Ε.Μ.Π. για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Χημικό Μηχανικό Μαρία-Ελένη Μιτζήθρα, την επίσης Χημικό Μηχανικό Ελίζα Νικολοπούλου και την Πολιτικό Μηχανικό Αντιγόνη Καραβαριώτη, για τη συνεργασία που είχαμε κατά την εκπόνηση των διπλωματικών τους εργασιών, η οποία διευκόλυνε τη διεξαγωγή σημαντικού τμήματος της πειραματικής διαδικασίας. Θα ήθελα επίσης να αναφέρω, ευχαριστώντας τους, τους συναδέλφους του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Ε.Μ.Π. για την αγαστή μακρόχρονη συνεργασία μας.

Χρήσιμες γλωσσικές παρατηρήσεις και διορθώσεις στο κείμενο έγιναν από τον αδελφικό φίλο Γεώργιο Μπρούσαλη, Υ.Δ. Μ.Α. Γλωσσολόγο, τον οποίο ευχαριστώ ιδιαίτερα.

Θα ήθελα να μνημονεύσω, επίσης, την ηθική συμπαράσταση και το ενδιαφέρον που επέδειξαν οι φίλοι μου, χωρίς τα οποία η πολυετής εκπόνηση της παρούσας εργασίας θα ήταν σημαντικά δυσκολότερη. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω και εκείνους που με ενέπνευσαν, ώστε να ολοκληρωθεί ταχύτερα η συγγραφή της διατριβής.

Κλείνοντας, επιθυμώ να αναφερθώ στην οικογένεια μου, η οποία στάθηκε με συνέπεια, υπομονή, κατανόηση και με κάθε δυνατό τρόπο στήριξης δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Τους ευχαριστώ και πιστεύω ότι η ολοκλήρωση αυτών, με την παρούσα διδακτορική διατριβή, θα τους κάνει χαρούμενους. ☺

Αθήνα, Μάρτης 2011

Κώστας Σωτηριάδης

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Η

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή διερευνήθηκε η συμπεριφορά ασβεστολιθικών τσιμέντων σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων. Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 (2000) προδιαγράφει 4 τύπους ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland, που περιέχουν τον ασβεστόλιθο ως κύριο συστατικό σε ποσοστά 6-20% (τύποι Π/Α-L και Π/Α-LL) και 21-35% (τύποι Π/Β-L και Π/Β-LL), αντίστοιχα. Στην Ελλάδα, αλλά και διεθνώς, παρατηρείται αυξανόμενη παραγωγή και χρήση των συγκεκριμένων τσιμέντων, τα οποία παρουσιάζουν σημαντικά τεχνικά και οικονομικά πλεονεκτήματα. Επιπροσθέτως, ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται ως χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο αδρανές τόσο στην Ελλάδα, όσο και σε πολλές άλλες χώρες. Το πρόβλημα, που σχετίζεται με τη χρήση των τσιμέντων αυτών, είναι η ενδεχόμενη σημαντική απώλεια ανθεκτικότητας του σκυροδέματος, λόγω της επίδρασης των θεικών ιόντων και του σχηματισμού του ταουμασίτη (thaumasite form of sulfate attack – TSA) ως προϊόντος φθοράς σε χαμηλές θερμοκρασίες. Δεδομένου ότι μεγάλο μέρος των δομικών έργων στη χώρα μας βρίσκονται σε περιοχές κοντά στη θάλασσα, όπου υπάρχουν υπόγεια ύδατα, τα οποία περιέχουν σημαντικά ποσοστά χλωριόντων και θεικών ιόντων (υφαλμύρωση υπογείων υδάτων), παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη και η αντιμετώπιση τόσο του «προβλήματος του ταουμασίτη» όσο και της διάχυσης των χλωριόντων, καθώς και της διάβρωσης του οπλισμού που προκαλούν, σε συνδυασμένο περιβάλλον των ανωτέρω ιόντων. Σκοπός της διατριβής είναι η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων στη φθορά του σκυροδέματος και στη διάχυση των χλωριόντων. Οι παράγοντες που εξετάζονται είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο, η ενίσχυση ασβεστολιθικού τσιμέντου με διάφορα ποζολανικά υλικά, η περιεκτικότητα των διαλυμάτων συντήρησης σε θειικά ιόντα και η ταυτόχρονη παρουσία χλωριόντων και θεικών ιόντων. Επιπροσθέτως, οι παραπάνω παράγοντες μελετήθηκαν ως προς την επίδρασή τους στη διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού σε κονιάματα.

Για τη διενέργεια των πειραμάτων παρασκευάστηκαν δοκίμια σκυροδέματος και κονιάματος αμιγούς τσιμέντου Portland και δύο ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland με διαφορετική περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο. Παράλληλα παρασκευάστηκαν αντίστοιχα δοκίμια, στα οποία έγινε αντικατάσταση μέρους του ασβεστολιθικού τσιμέντου από φυσική ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων και μετακαολίνη. Τα δοκίμια σκυροδέματος, τα οποία μελετήθηκαν ως προς την εμφάνιση του ταουμασίτη και την εν γένει φθορά τους, εμβαπτίστηκαν σε νερό, σε τρία σύνθετα διαλύματα χλωριόντων/θεικών ιόντων (διαφορετικών επιπέδων συγκέντρωσης σε θειικά) και σε διάλυμα που περιείχε μόνο θειικά ιόντα. Τα δοκίμια σκυροδέματος, τα οποία μελετήθηκαν ως προς τη διάχυση των χλωριόντων σε αυτά, τοποθετήθηκαν στα τρία παραπάνω σύνθετα διαλύματα, καθώς και σε διάλυμα που περιείχε μόνο χλωριόντα. Τέλος, τα δοκίμια κονιάματος, στα οποία είχε πακτωθεί χαλύβδινος οπλισμός, εισήχθησαν σε δύο διαλύματα. Το ένα ήταν σύνθετο διάλυμα χλωριόντων και θεικών ιόντων, ενώ το άλλο περιείχε μόνο χλωριόντα. Όλα τα δοκίμια, αφού τοποθετήθηκαν στα ανωτέρω διαλύματα, αποθηκεύτηκαν σε βιομηχανικό ψυγείο στους 5°C. Η φθορά του σκυροδέματος λόγω προσβολής από τα θειικά ιόντα εκτιμήθηκε με οπτική επιθεώρηση και μετρήσεις μάζας και αντοχής σε θλίψη των δοκιμίων. Ο σχηματισμός του ταουμασίτη πιστοποιήθηκε με την αναλυτική τεχνική XRD. Η διάχυση των χλωριόντων μελετήθηκε βάσει των προφίλ χλωριόντων που προέκυψαν πειραματικά. Τέλος, για τη διερεύνηση της διάβρωσης του οπλισμού στα κονιάματα, έλαβαν χώρα μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης, ρυθμού και πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης (μέθοδος γραμμικής πόλωσης), ενώ έγινε

υπολογισμός της απώλειας μάζας των οπλισμών, καθώς και προσδιορισμός του βάθους ενανθράκωσης των δοκιμίων.

Πρόεκυψε ότι, η χρήση των ασβεστολιθικών τσιμέντων οδηγεί σε πιο ευάλωτο σκυρόδεμα κατά την προσβολή από τα θειικά ιόντα, σε μεγαλύτερη διάχυση χλωριόντων σε αυτό και σε εντονότερη διάβρωση του οπλισμού κονιαμάτων, σε σχέση με τη χρήση αμιγούς τσιμέντου. Τα ποζολανικά υλικά βελτιώνουν, γενικά, τη συμπεριφορά του ασβεστολιθικού τσιμέντου και ως προς τις τρεις παραπάνω δοκιμές. Τα χλωριόντα παρεμποδίζουν την προκαλούμενη φθορά από τα θειικά ιόντα στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιούνται ποζολανικά υλικά στη σύνθεση του σκυροδέματος. Το αντίθετο συμβαίνει όταν έχει γίνει αντικατάσταση του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα συγκεκριμένα υλικά. Τα θειικά ιόντα οδηγούν σε μεγαλύτερη διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα, καθώς και σε εντονότερη διάβρωση του οπλισμού στα κονιάματα. Η ιπτάμενη τέφρα αποδείχτηκε ως το υλικό με τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα ακολουθούμενο από το μετακαολίνη και τη σκωρία υψικαμίνων. Η φυσική ποζολάνη παρουσίασε την πιο περιορισμένη ενισχυτική δράση.

S U M M A R Y

In the present PhD thesis the behaviour of Portland limestone cements in the combined chloride and sulfate ions environment was studied. Limestone has been widely used as filler or as a main cement constituent for many years due to its technical and economical advantages. According to the new European standard EN 197-1 (2000), Portland limestone cements may contain limestone as a main constituent in percentages ranging between 6% and 35%. In addition, calcareous aggregates are extensively used in many countries. A serious problem associated with the use of limestone in cement and concrete is that it may exhibit a lack of durability due to the formation of thaumasite as a result of sulfate attack at low temperatures. Building constructions can be found in areas near the sea, where groundwater, contaminated with sea water, contains significant amounts of chloride and sulfate ions. Thus, it is of great interest to study the formation of thaumasite, the chloride diffusion as well as the reinforcement corrosion in the combined chloride and sulfate environment. This work deals with the factors affecting thaumasite formation and chloride diffusion in concrete such as the limestone content of the cement used and the chloride and sulfate ions content of the corrosive solutions. In addition, the effect of natural pozzolana, fly ash, ground granulated blastfurnace slag and metakaolin, considering the durability improvement of the limestone cement, is examined. The above factors are also examined in order to investigate their effect on the steel reinforcement corrosion, which has been embedded in mortars.

Concrete and mortar specimens were prepared using ordinary Portland cement and two Portland limestone cements. Additionally, concrete and mortar specimens made from Portland limestone cement were prepared, substituting part of the limestone cement with natural pozzolana, fly ash, ground granulated blastfurnace slag or metakaolin. Concrete specimens, at which thaumasite formation and deterioration were studied, were immersed in water, in three chloride/sulfate solutions (with different sulfate content) and in a solution containing only sulfate ions. Concrete specimens, at which chloride diffusion was studied, were stored in the above three chloride/sulfate solutions as well as in a solution containing only chloride ions. Mortar specimens, in which steel reinforcement was embedded, were immersed in two different solutions. The one was a combined chloride/sulfate solution, while the other was a solution containing only chlorides. All specimens, after their immersion in the above solutions, were stored in an industrial refrigerator at 5°C. Concrete deterioration due to sulfate attack was evaluated using visual examination and mass and compressive strength measurements. Thaumasite formation was identified using the XRD analytical technique. The chloride diffusion in concrete was studied according to the chloride profiles that were experimentally obtained. Mortar reinforcement corrosion was investigated measuring corrosion potential, corrosion rate and corrosion current density (linear polarization method), while mass loss of the steel rebars and specimens' carbonation depth were also determined.

It was found that concrete produced by limestone cements is more susceptible to thaumasite formation compared to that produced by ordinary cement. Chloride concentration and chloride diffusion in concretes, as well as reinforcement corrosion in mortars are also more intensive when limestone cements are used. The use of mineral admixtures in limestone cement concrete improved its durability against sulfate attack. Furthermore, lower chloride concentrations and diffusion coefficients were determined. Chlorides intercept and delay the harmful effect of sulfates on concrete specimens made without the use of mineral admixtures.

On the contrary, chlorides amplify the deterioration caused by sulfates, when specimens contain mineral admixtures. Sulfates favour chloride diffusion into concrete and chloride corrosive effect on the mortars reinforcement. Fly ash was proved as the most efficient mineral admixture, followed by metakaolin and blastfurnace slag. Natural pozzolana presented the most limited beneficial effect.

РЕЗЮМЕ

В данной кандидатской диссертации было изучено поведение известнякового цемента Портленд в окружающей среде, содержащей хлорид-ионы и сульфат-ионы. На протяжении многих лет известняк, благодаря его техническим и экономическим преимуществам, используется как филер или же, как составная часть цемента. В соответствии с новым Европейским стандартом EN 197-1 (2000) содержание известняка, как составной части цемента, в известняковых цементах Портленд может составлять от 6 до 35 процентов. Кроме того, известковые заполнители широко используются во многих странах. Использование известняка в цементе, может привести к серьёзной проблеме, связанной с отсутствием прочности бетона и с образованием таумасита. Таумасит возникает вследствие сульфатной коррозии при низких температурах. Строительные конструкции могут быть также возведены на морских прибрежных территориях, где грунтовые воды смешиваются с морской водой, содержащей значительное количество хлорид-ионов и сульфат-ионов. Исходя из этого изучение образования таумасита, диффузии хлорид-ионов и коррозии стальной арматуры в комбинированной окружающей среде, содержащей хлорид-ионы и сульфат-ионы, является интересной и нужной темой. Целью данной работы является исследование факторов, влияющих на образование таумасита и диффузию хлорид-ионов в бетоне, при содержании известняка в цементе и содержание хлорид-ионов и сульфат-ионов в коррозионных растворах. Кроме того, было изучено влияние природного пуццолана, золы-уноса, гранулированного доменного шлака и метаксаолина для улучшения прочности бетона. Эти факторы были, также изучены, чтобы исследовать их влияние на коррозию стальной арматуры, которая была вложена в строительных растворах.

При создании образцов бетона и строительных растворов были использованы обычный цемент Портленд и два типа известнякового цемента Портленд. Также были созданы образцы бетона и строительных растворов из известнякового цемента Портленд, часть которого была заменена природной пуццоланой, золой-уносом, гранулированным доменным шлаком и метаксаолином. Образцы бетона, использованные при исследовании образования таумасита и изнашивания бетона, были погружены в воду, в три раствора хлорид-ионов/сульфат-ионов (с разными уровнями концентраций сульфатов), и в раствор содержащий только сульфат-ионы. Образцы бетона, использованные при исследовании диффузии хлоридов, были погружены в вышеупомянутые три раствора хлоридов/сульфатов, а также в раствор содержащий только хлорид-ионы. Образцы строительных растворов, входящих в состав стальных арматур, были погружены в два разных раствора. Один из них был комбинированным раствором хлоридов/сульфатов, а другой содержал только хлорид-ионы. После погружения, все образцы были поставлены в промышленный холодильник при температуре 5°C. Изнашивание бетона вследствие образования таумасита было оценено визуально, а также измерением массы и прочности при сжатии образцов. Образование таумасита было определено при помощи использования аналитической техники рентгеновского дифрактометра. Диффузия хлорид-ионов в бетоне была изучена в соответствии с их профилями, которые были определены опытным путем. Коррозия стальной арматуры, образующейся в строительных растворах, была исследована при помощи измерения потенциала коррозии, скорости коррозии и плотности тока

коррозии (метод линейной поляризации), потери массы арматуры и глубины карбонизации образцов.

Было установлено, что бетон созданный известняковыми цементами является более восприимчивым к образованию таумасита по сравнению с бетоном обычного цемента. Концентрация и диффузия хлорид-ионов в бетонах, а также коррозия арматуры в строительных растворах, являются более интенсивными, когда используются известняковые цемента. Использование минеральных добавок в бетоне известнякового цемента улучшило прочность бетона против сульфатной коррозии. Кроме того, были определены уменьшение концентраций и коэффициентов диффузии хлоридов. Хлориды преграждают и задерживают вредное воздействие сульфат-ионов на бетон, созданный без минеральных добавок. Наоборот, хлорид-ионы усиливают изнашивание вызванным сульфатами, когда образцы содержат минеральные добавки. Сульфаты способствуют диффузии хлоридов в бетон и их коррозионному воздействию на арматуру строительных растворов. Зола-унос обеспечивает высшую эффективность. Метакаолин и гранулированный доменный шлак показали подобную, но ниже эффективность по сравнению с золой-уносом. Природный пуццолан показал наиболее ограниченное положительное влияние.

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α	
1. ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ	1
1.1. Ορισμός του τσιμέντου	1
1.2. Σύσταση του τσιμέντου	1
1.2.1. Κύρια συστατικά	2
1.2.2. Δευτερεύοντα συστατικά	2
1.2.3. Θεϊκό ασβέστιο	2
1.2.4. Πρόσθετα	2
1.3. Κωδικοποίηση του τσιμέντου	3
1.4. Ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland	5
1.4.1. Προτυποποίηση	5
1.4.2. Πλεονεκτήματα παραγωγής	6
1.4.3. Ενυδάτωση	6
1.4.4. Μηχανικές ιδιότητες	7
1.4.5. Φυσικές ιδιότητες	8
1.4.6. Ιδιότητες σκυροδέματος	9
2. ΤΟ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΚΑΙ Η ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΤΟΥ	10
2.1. Ορισμός του σκυροδέματος	10
2.2. Πρώτες ύλες του σκυροδέματος	10
2.2.1. Αδρανή υλικά	10
2.2.2. Νερό ανάμιξης	11
2.2.3. Βελτιωτικά ή χημικά πρόσμικτα (<i>admixtures</i>)	11
2.2.4. Πρόσθετα συστατικά (<i>additions</i>)	12
2.2.4.1. Κατηγοριοποίηση προσθέτων συστατικών	12
2.2.4.2. Ποζολανικά υλικά	15
2.2.4.3. Ιπτάμενες τέφρες	15
2.2.4.4. Σκωρία υψικαμίνων	18
2.2.4.5. Μετακαολίνης	20
2.2.4.6. Πυριτική παιπάλη	24
2.3. Βασικές ιδιότητες του σκυροδέματος	25
2.3.1. Εργασιμότητα	25
2.3.2. Αντοχή	26
2.3.3. Πορώδες	26
2.3.4. Διαπερατότητα	27
2.4. Ιδιότητες σκυροδέματος με σύνθετα τσιμέντα	29
2.5. Ανθεκτικότητα του σκυροδέματος	30
2.6. Προσβολή από τα θειικά ιόντα – Δημιουργία του ταουμασίτη	32
2.6.1. Γενικά για την προσβολή από τα θειικά ιόντα	32
2.6.2. Μηχανισμός προσβολής του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα	33
2.7. Διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού στο σκυρόδεμα	35
2.7.1. Γενικά για τη διάβρωση του οπλισμού	35
2.7.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση του οπλισμού στο σκυρόδεμα	38
2.7.2.1. Το είδος και η δομή του σκυροδέματος	38
2.7.2.2. Το πάχος επικάλυψης του οπλισμού από το σκυρόδεμα	38
2.7.2.3. Η παρουσία νερού στο σκυρόδεμα	39
2.7.2.4. Η ύπαρξη ρωγμών στο σκυρόδεμα	40
2.7.3. Διάβρωση του οπλισμού σε σκυρόδεμα με χλωριόντα	41

3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	46
3.1. Συμπεριφορά των ασβεστολιθικών τσιμέντων έναντι των θειικών ιόντων	46
3.2. Μορφές προσβολής των τσιμεντοειδών υλικών από τα θειικά ιόντα	48
3.3. Προσβολή από τα θειικά ιόντα με σχηματισμό ταουμασίτη	48
3.3.1. Ιστορική αναδρομή και περιπτώσεις εμφάνισης ταουμασίτη	48
3.3.2. Ταουμασίτης – Ετρινγκίτης (Δομή, διαφορές, μέθοδοι διάκρισης)	49
3.3.3. Μηχανισμοί σχηματισμού του ταουμασίτη	52
3.3.4. Συνθήκες σχηματισμού του ταουμασίτη	55
3.3.5. Αντιμετώπιση της προσβολής του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα	56
3.3.6. Έρευνες σχετικά με την εμφάνιση του ταουμασίτη	59
3.3.6.1. Εργαστηριακές έρευνες	59
3.3.6.2. Έρευνες σε κατασκευές	62
3.4. Επίδραση των χλωριόντων στην καταστροφική δράση των θειικών ιόντων	64
3.5. Η διαβρωτική δράση των χλωριόντων	66
3.5.1. Επίδραση του C_3A στη δέσμευση και στη δράση των χλωριόντων	67
3.5.2. Δέσμευση των χλωριόντων από τα σύνθετα τσιμέντα	68
3.5.3. Διάχυση των χλωριόντων και παράγοντες που την επηρεάζουν	71
3.5.4. Επίδραση των θειικών ιόντων στη δράση και στη δέσμευση των χλωριόντων	75
4. ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	77
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	79
5.1. Γενική περιγραφή των πειραμάτων	79
5.2. Υλικά	80
5.3. Παρασκευή και συντήρηση των δοκιμίων	87
5.3.1. Δοκίμια σκυροδέματος	87
5.3.2. Δοκίμια κονιάματος	90
5.3.3. Γενική κωδικοποίηση	91
5.4. Πειραματικές μετρήσεις	91
5.4.1. Αποτίμηση της φθοράς των δοκιμίων σκυροδέματος	92
5.4.2. Διάχυση χλωριόντων στα δοκίμια σκυροδέματος	93
5.4.3. Διάβρωση οπλισμού στα δοκίμια κονιάματος	97
6. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΦΘΟΡΑΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ	104
6.1. Συμπεριφορά των δοκιμίων σκυροδέματος στο διάλυμα W	106
6.2. Συμπεριφορά των δοκιμίων σκυροδέματος στο διάλυμα SW	108
6.3. Συμπεριφορά των δοκιμίων σκυροδέματος στο διάλυμα SC10	114
6.4. Συμπεριφορά των δοκιμίων σκυροδέματος στο διάλυμα SC20	119
6.5. Συμπεριφορά των δοκιμίων σκυροδέματος στο διάλυμα S	125
6.6. Συμπεριφορά της σύνθεσης PC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S	131
6.7. Συμπεριφορά της σύνθεσης LC1 στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S	133
6.8. Συμπεριφορά της σύνθεσης LC2 στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S	136
6.9. Συμπεριφορά της σύνθεσης LPC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S	139
6.10. Συμπεριφορά της σύνθεσης LFC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S	142
6.11. Συμπεριφορά της σύνθεσης LSC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S	144

6.12. Συμπεριφορά της σύνθεσης LMC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S	146
6.13. Ανάλυση υλικού από τα φθαρμένα τμήματα των δοκιμίων με XRD	149
6.14. Σύνοψη	152
6.14.1. Επίδραση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο και της σύνθεσης των διαβρωτικών διαλυμάτων συντήρησης στη συμπεριφορά του σκυροδέματος	152
6.14.2. Επίδραση της ενίσχυσης με ποζολανικά υλικά και της σύνθεσης των διαβρωτικών διαλυμάτων συντήρησης στη συμπεριφορά του σκυροδέματος	155
6.15. Συμπεράσματα	158
7. ΔΙΑΧΥΣΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ	159
7.1. Πειραματικές μετρήσεις και αποτελέσματα	160
7.2. Συσχετισμός ελεύθερων και συνολικών χλωριόντων	163
7.3. Συντελεστές διάχυσης χλωριόντων	165
7.4. Διάχυση χλωριόντων σε περιβάλλον SW	167
7.5. Διάχυση χλωριόντων σε περιβάλλον SC10	168
7.6. Διάχυση χλωριόντων σε περιβάλλον SC20	170
7.7. Διάχυση χλωριόντων σε περιβάλλον C	171
7.8. Διάχυση χλωριόντων στο σκυρόδεμα των διαφόρων συνθέσεων	172
7.9. Μέσοι συντελεστές διάχυσης	177
7.10. Οπτική επιθεώρηση των κυλινδρικών δοκιμίων σκυροδέματος	179
7.11. Σύνοψη	180
7.12. Συμπεράσματα	181
8. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΟΠΛΙΣΜΟΥ	183
8.1. Διάβρωση οπλισμού των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στα διαλύματα SC20 και C	184
8.2. Διάβρωση οπλισμού των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στα διαλύματα SC20 και C	196
8.3. Οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων κονιάματος	211
8.4. Σύνοψη	212
8.5. Συμπεράσματα	214
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	215
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	217
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	228

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1: Συνδεδεμένο νερό σε σχέση με τη συμμετοχή του ασβεστόλιθου και το χρόνο ενυδάτωσης.	7
Σχήμα 1-2: Αντοχή σε θλίψη ασβεστολιθικών τσιμέντων συναρτήσει του περιεχόμενου ασβεστόλιθου.	8
Σχήμα 2-1: Σχετικές θέσεις τσιμέντου Portland και βιομηχανικών παραπροϊόντων σε τριμερές διάγραμμα CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .	13
Σχήμα 2-2: Αντοχές θλίψης σύνθετων τσιμέντων με μετακαολίνη σε ποσοστά 10% (MK-10) και 20% (MK-20).	22
Σχήμα 2-3: Αντοχή θλίψης 2, 7, 28 και 90 ημερών σκυροδέματος με αντικατάσταση τσιμέντου από μετακαολίνη (MK) σε ποσοστά 10 και 20%.	23
Σχήμα 2-4: Συσχέτιση αντοχών θλίψης και διαπερατότητας με το πορώδες.	26
Σχήμα 2-5: Επίδραση της ποιότητας του τσιμέντου και του χρόνου συντήρησης στη διαπερατότητα του σκυροδέματος.	27
Σχήμα 2-6: Επίδραση της διάρκειας συντήρησης και του λόγου W/C στη διαπερατότητα.	28
Σχήμα 2-7: Συνολική παρουσίαση της φθοράς του σκυροδέματος.	30
Σχήμα 2-8: Σχηματισμός γαλβανικού στοιχείου στο σιδηροπλισμό σκυροδέματος, με αποτέλεσμα τη διάβρωση του οπλισμού.	37
Σχήμα 2-9: Η διάβρωση του οπλισμού σε ρωγμές του σκυροδέματος (ιδιοδιάβρωση).	40
Σχήμα 2-10: Η δημιουργία μακροστοιχείου διάβρωσης του οπλισμού σε μακροστοιχείο με ρωγμές.	41
Σχήμα 2-11: Διάβρωση του οπλισμού σε σκυρόδεμα με χλωριόντα.	44
Σχήμα 2-12: Σχηματισμός μακροστοιχείου σε σκυρόδεμα με χλωριόντα. (α) Διείσδυση των χλωριόντων μέχρι τους πρώτους οπλισμούς, (β) Η δημιουργία του γαλβανικού μακροστοιχείου, (γ) Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις του γαλβανικού μακροστοιχείου, (δ) Η μεταφορά των ιόντων.	45
Σχήμα 3-1: Κρυσταλλική δομή του ταουμασίτη – προβολή στο επίπεδο a-b.	50
Σχήμα 3-2: Κρυσταλλική δομή του ετρινγκίτη (αριστερά) και του ταουμασίτη (δεξιά) – (1120) προβολή ως προς τον κάθετο άξονα c.	50
Σχήμα 3-3: Βελονοειδής σχηματισμός ταουμασίτη.	51
Σχήμα 3-4: Σχηματική αναπαράσταση της άνω επιφάνειας ενανθρακωμένου κονιάματος, όπου φαίνεται η κίνηση των χημικών ειδών προς τη ζώνη αντίδρασης.	54
Σχήμα 5-1: Σκιαγράφιση της πειραματικής διαδικασίας.	80
Σχήμα 5-2: Διάγραμμα XRD της φυσικής ποζολάνης (μυλαϊκή γη) (1: χριστοβαλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι, 4: K-αλουνίτης).	82
Σχήμα 5-3: Διάγραμμα XRD της ιπτάμενης τέφρας (1: χαλαζίας, 2: άστριοι, 3: ανυδρίτης, 4: μαγγεμίτης, 5: γκελενίτης, 6: χριστοβαλίτης).	83

Σχήμα 5-4: Διάγραμμα XRD της σκωρίας υψικαμίνων (1: ασβεστίτης).	83
Σχήμα 5-5: Διάγραμμα XRD του μετακαολίνης (1: άστριοι, 2: χαλαζίας, 3: ιλλίτης).	84
Σχήμα 5-6: Διάγραμμα της συνολικής κοκκομετρικής διαβάθμισης του μίγματος αδρανών επί της διαβάθμισης των κανονισμών.	89
Σχήμα 5-7: Τομή δοκιμίου οπλισμένου τσιμεντοκονιάματος και όψεις αυτού.	90
Σχήμα 5-8: Μονωμένο κυλινδρικό δοκίμιο και όψεις της επιφάνειάς του πριν και μετά την παραλαβή του προς μέτρηση υλικού.	94
Σχήμα 5-9: Διάταξη μέτρησης του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων.	98
Σχήμα 5-10: Οπλισμός που παρέμεινε εγκλεισμένος σε δοκίμιο της συνθέσεως PC, το οποίο συντηρήθηκε στο διάλυμα SC20 για 5 μήνες.	101
Σχήμα 5-11: «Μέτωπο» ενανθράκωσης σε δοκίμιο της σύνθεσης LC1, που παρέμεινε στο διάλυμα SC20 για 10 μήνες.	103
Σχήμα 6-1: Φωτογραφίες των δοκιμίων όλων των συνθέσεων, που συντηρήθηκαν στο νερό (διάλυμα W) (αριστερά→δεξιά: PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC).	106
Σχήμα 6-2: Μάζα των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο W συναρτήσει του χρόνου.	106
Σχήμα 6-3: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο W.	107
Σχήμα 6-4: Μάζα των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο W συναρτήσει του χρόνου.	107
Σχήμα 6-5: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο W.	108
Σχήμα 6-6: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SW.	109
Σχήμα 6-7: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SW.	110
Σχήμα 6-8: Μάζα των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο SW συναρτήσει του χρόνου.	112
Σχήμα 6-9: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SW.	112
Σχήμα 6-10: Μάζα των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο SW συναρτήσει του χρόνου.	113
Σχήμα 6-11: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SW.	113
Σχήμα 6-12: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC10.	114
Σχήμα 6-13: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC10.	115
Σχήμα 6-14: Μάζα των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο SC10 συναρτήσει του χρόνου.	117
Σχήμα 6-15: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SC10.	117

Σχήμα 6-16: Μάζα των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο SC10 συναρτήσει του χρόνου.	118
Σχήμα 6-17: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SC10.	119
Σχήμα 6-18: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC20.	120
Σχήμα 6-19: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC20.	121
Σχήμα 6-20: Μάζα των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο SC20 συναρτήσει του χρόνου.	123
Σχήμα 6-21: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SC20.	124
Σχήμα 6-22: Μάζα των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο SC20 συναρτήσει του χρόνου.	124
Σχήμα 6-23: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SC20.	125
Σχήμα 6-24: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα S.	126
Σχήμα 6-25: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα S.	127
Σχήμα 6-26: Μάζα των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο S συναρτήσει του χρόνου.	129
Σχήμα 6-27: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο S.	129
Σχήμα 6-28: Μάζα των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο S συναρτήσει του χρόνου.	130
Σχήμα 6-29: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο S.	131
Σχήμα 6-30: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης PC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.	131
Σχήμα 6-31: Μάζα των δοκιμίων PC στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.	132
Σχήμα 6-32: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.	133
Σχήμα 6-33: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.	134
Σχήμα 6-34: Μάζα των δοκιμίων LC1 στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.	135
Σχήμα 6-35: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.	136
Σχήμα 6-36: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης LC2 ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.	136

Σχήμα 6-37: Μάζα των δοκιμίων LC2 στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.	138
Σχήμα 6-38: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.	138
Σχήμα 6-39: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης LPC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.	139
Σχήμα 6-40: Μάζα των δοκιμίων LPC στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.	140
Σχήμα 6-41: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LPC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.	141
Σχήμα 6-42: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης LFC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.	142
Σχήμα 6-43: Μάζα των δοκιμίων LFC στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.	143
Σχήμα 6-44: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LFC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.	144
Σχήμα 6-45: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης LSC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.	144
Σχήμα 6-46: Μάζα των δοκιμίων LSC στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.	145
Σχήμα 6-47: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LSC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.	146
Σχήμα 6-48: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης LMC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.	147
Σχήμα 6-49: Μάζα των δοκιμίων LMC στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.	148
Σχήμα 6-50: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.	148
Σχήμα 6-51: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αποσθρωμένου τμήματος των δοκιμίων της σύνθεσης PC στο διάλυμα W και των LC1 και LC2 στο διάλυμα S ύστερα από 9 μήνες παραμονής τους σε αυτά (T: ταουμασίτης, C: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, G: γύψος, P: πορτλαντίτης, B: μπρουσίτης).	150
Σχήμα 6-52: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αποσθρωμένου τμήματος των δοκιμίων της σύνθεσης PC ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC20 και S (T: ταουμασίτης, C: ασβεστίτης, G: γύψος, B: μπρουσίτης).	150
Σχήμα 6-53: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αποσθρωμένου τμήματος των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC10, SC20 και S (T: ταουμασίτης, C: ασβεστίτης, G: γύψος, B: μπρουσίτης).	151
Σχήμα 6-54: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αποσθρωμένου τμήματος των δοκιμίων της σύνθεσης LC2 ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC10, SC20 και S (T: ταουμασίτης, C: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, G: γύψος, B: μπρουσίτης).	152
Σχήμα 6-55: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10 και SC20.	154

Σχήμα 6-56: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC20 και S.	154
Σχήμα 6-57: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10 και SC20.	157
Σχήμα 6-58: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC20 και S.	157
Σχήμα 7-1: Προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων στο 2 ^ο νόμο του Fick (σύνθεση LSC, διάλυμα SC20, μέτρηση 9 μηνών).	162
Σχήμα 7-2: Ελεύθερα και δεσμευμένα χλωριόντα για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στα διάφορα διαβρωτικά διαλύματα για 9 και 18 μήνες.	164
Σχήμα 7-3: Ελεύθερα και δεσμευμένα χλωριόντα για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στα διάφορα διαβρωτικά διαλύματα για 9 και 18 μήνες.	165
Σχήμα 7-4: Συντελεστές διάχυσης χλωριόντων για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στα διάφορα διαβρωτικά διαλύματα για 9 και 18 μήνες.	166
Σχήμα 7-5: Συντελεστές διάχυσης χλωριόντων για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στα διάφορα διαβρωτικά διαλύματα για 9 και 18 μήνες.	167
Σχήμα 7-6: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SW.	167
Σχήμα 7-7: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SW.	168
Σχήμα 7-8: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SC10.	169
Σχήμα 7-9: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SC10.	169
Σχήμα 7-10: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SC20.	170
Σχήμα 7-11: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SC20.	171
Σχήμα 7-12: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες στο C.	171
Σχήμα 7-13: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες στο C.	172
Σχήμα 7-14: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.	173
Σχήμα 7-15: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1 ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.	173
Σχήμα 7-16: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.	174
Σχήμα 7-17: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LPC ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.	175

Σχήμα 7-18: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LFC ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.	175
Σχήμα 7-19: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LSC ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.	176
Σχήμα 7-20: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.	176
Σχήμα 7-21: Μέσος συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες για όλα τα διαλύματα.	177
Σχήμα 7-22: Μέσος συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες για όλα τα διαλύματα.	178
Σχήμα 7-23: Μέσος συντελεστής διάχυσης ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.	178
Σχήμα 7-24: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων LC1 και LC2 ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC10.	179
Σχήμα 7-25: Φωτογραφίες των δοκιμίων των διαφόρων συνθέσεων ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20.	179
Σχήμα 8-1: Δυναμικό διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20.	184
Σχήμα 8-2: Δυναμικό διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C.	185
Σχήμα 8-3: Πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20.	188
Σχήμα 8-4: Πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C.	188
Σχήμα 8-5: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20.	189
Σχήμα 8-6: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C.	189
Σχήμα 8-7: Απώλεια μάζας του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20.	193
Σχήμα 8-8: Απώλεια μάζας του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C.	193
Σχήμα 8-9: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού (μέθοδος απώλειας μάζας) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20.	194
Σχήμα 8-10: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού (μέθοδος απώλειας μάζας) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C.	194
Σχήμα 8-11: Βάθος ενανθράκωσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα SC20.	195
Σχήμα 8-12: Δυναμικό διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20.	197
Σχήμα 8-13: Δυναμικό διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C.	197

Σχήμα 8-14: Πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20.	202
Σχήμα 8-15: Πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C.	202
Σχήμα 8-16: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20.	203
Σχήμα 8-17: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C.	203
Σχήμα 8-18: Απώλεια μάζας του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20.	208
Σχήμα 8-19: Απώλεια μάζας του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C.	208
Σχήμα 8-20: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού (μέθοδος απώλειας μάζας) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20.	209
Σχήμα 8-21: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού (μέθοδος απώλειας μάζας) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C.	209
Σχήμα 8-22: Βάθος ενανθράκωσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα SC20.	211
Σχήμα 8-23: Βάθος ενανθράκωσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα C.	211
Σχήμα 8-24: Φωτογραφία δοκιμίου οπλισμένου κονιάματος της σύνθεσης LC2, που συντηρήθηκε στο διάλυμα SC20 για 5 μήνες.	212
Σχήμα 8-25: Φωτογραφίες δοκιμίων όλων των συνθέσεων ύστερα από 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20.	212

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1: Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1.	4
Πίνακας 1-2: Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων στο EN 197-1.	5
Πίνακας 1-3: Συντομογραφίες ενώσεων, που απαρτίζουν το κλίνκερ.	5
Πίνακας 2-1: Χαρακτηριστικά βιομηχανικών παραπροϊόντων, που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα.	13
Πίνακας 2-2: Συντελεστές ενεργότητας k διαφόρων ποζολανικών υλικών για διάφορες ιδιότητες του σκυροδέματος.	14
Πίνακας 2-3: Χαρακτηριστικά ανθεκτικότητας σκυροδεμάτων με και χωρίς μετακαολίνη.	23
Πίνακας 3-1: Σύγκριση της χημικής σύνθεσης του ετρινγκίτη και του ταουμασίτη.	52
Πίνακας 5-1: Χημική και ορυκτολογική σύνθεση του κλίνκερ.	81
Πίνακας 5-2: Χημική ανάλυση ασβεστόλιθου και ποζολανικών υλικών.	81
Πίνακας 5-3: Χαρακτηριστικά κοκκομετρικής κατανομής ποζολανικών υλικών.	82
Πίνακας 5-4: Χαρακτηριστικά εργαστηριακών τσιμέντων.	84
Πίνακας 5-5: Κωδικοί και σύνθεση των υλικών.	85
Πίνακας 5-6: Ειδικό βάρος – Υδατοαπορροφητικότητα χονδρόκοκκου αδρανούς υλικού (γαρμπίλι).	85
Πίνακας 5-7: Κοκκομετρική ανάλυση χονδρόκοκκου αδρανούς υλικού (γαρμπίλι).	86
Πίνακας 5-8: Προσδιορισμός ποσοστού παιπάλης λεπτόκοκκου αδρανούς υλικού (άμμος).	86
Πίνακας 5-9: Δοκιμή ισοδύναμου λεπτόκοκκου αδρανούς υλικού (άμμος).	86
Πίνακας 5-10: Κοκκομετρική ανάλυση λεπτόκοκκου αδρανούς υλικού (άμμος).	87
Πίνακας 5-11: Χημική ανάλυση αδρανών.	87
Πίνακας 5-12: Κωδικοί και σύνθεση των διαλυμάτων συντήρησης των κυβικών δοκιμίων.	88
Πίνακας 5-13: Κωδικοί και σύνθεση των διαλυμάτων συντήρησης των κυλινδρικών δοκιμίων.	88
Πίνακας 5-14: Υπολογισμοί υλικών για τις συνθέσεις σκυροδέματος.	89
Πίνακας 5-15: Ιδιότητες σκυροδέματος και αντοχές 28 ημερών των δοκιμίων διαφόρων συνθέσεων.	89
Πίνακας 5-16: Κωδικοί και σύνθεση των διαλυμάτων συντήρησης των δοκιμίων κονιάματος.	91
Πίνακας 5-17: Χημική ανάλυση χαλύβδινων ράβδων τύπου Tempcore S500s.	91
Πίνακας 5-18: Κατάσταση οπλισμού σκυροδέματος για συγκεκριμένες τιμές δυναμικού διάβρωσης με πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE (πρότυπο ASTM C876-09).	98

Πίνακας 5-19: Εκτίμηση διάβρωσης βάσει πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (μέθοδος Broomfield).	99
Πίνακας 5-20: Εκτίμηση διάβρωσης βάσει πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (μέθοδος Clear).	99
Πίνακας 6-1: Αντιστοίχιση ένδειξης του βαθμού φθοράς των δοκιμίων με τα είδη φθοράς.	105
Πίνακας 6-2: Βαθμός φθοράς δοκιμίων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC στο διάλυμα SW.	111
Πίνακας 6-3: Βαθμός φθοράς δοκιμίων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC στο διάλυμα SC10.	116
Πίνακας 6-4: Βαθμός φθοράς δοκιμίων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC στο διάλυμα SC20.	122
Πίνακας 6-5: Βαθμός φθοράς δοκιμίων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC στο διάλυμα S.	128
Πίνακας 6-6: Βαθμός φθοράς δοκιμίων PC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.	131
Πίνακας 6-7: Βαθμός φθοράς δοκιμίων LC1 στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.	134
Πίνακας 6-8: Βαθμός φθοράς δοκιμίων LC2 στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.	137
Πίνακας 6-9: Βαθμός φθοράς δοκιμίων LPC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.	139
Πίνακας 6-10: Βαθμός φθοράς δοκιμίων LFC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.	142
Πίνακας 6-11: Βαθμός φθοράς δοκιμίων LSC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.	145
Πίνακας 6-12: Βαθμός φθοράς δοκιμίων LMC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.	147
Πίνακας 7-1: Περιεκτικότητα σε συνολικά χλωριόντα μετά από 9 μήνες στο διαβρωτικό περιβάλλον. Εφαρμογή του 2 ^{ου} νόμου του Fick.	161
Πίνακας 7-2: Περιεκτικότητα σε συνολικά χλωριόντα μετά από 18 μήνες στο διαβρωτικό περιβάλλον. Εφαρμογή του 2 ^{ου} νόμου του Fick.	162
Πίνακας 7-3: Περιεκτικότητα σε συνολικά και ελεύθερα χλωριόντα για βάθος 0-9 mm, μετά από 9 και 18 μήνες στα διαβρωτικά διαλύματα.	163
Πίνακας 8-1: Πειραματικές μετρήσεις του ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης (γραμμική πόλωση) για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20 (δύο δοκίμια ανά σύνθεση).	186
Πίνακας 8-2: Πειραματικές μετρήσεις του ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης (γραμμική πόλωση) για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα C (δύο δοκίμια ανά σύνθεση).	187
Πίνακας 8-3: Απώλεια μάζας και ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20 (τρία δοκίμια ανά σύνθεση).	191
Πίνακας 8-4: Απώλεια μάζας και ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα C (τρία δοκίμια ανά σύνθεση).	192
Πίνακας 8-5: Βάθος ενανθράκωσης για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC20 και C.	195

Πίνακας 8-6: Πειραματικές μετρήσεις του ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης (γραμμική πόλωση) για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20 (δύο δοκίμια ανά σύνθεση).	199
Πίνακας 8-7: Πειραματικές μετρήσεις του ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης (γραμμική πόλωση) για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα C (δύο δοκίμια ανά σύνθεση).	200
Πίνακας 8-8: Απώλεια μάζας και ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20 (τρία δοκίμια ανά σύνθεση).	205
Πίνακας 8-9: Απώλειας μάζας και ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα C (τρία δοκίμια ανά σύνθεση).	206
Πίνακας 8-10: Βάθος ενανθράκωσης για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC20 και C.	210

1. ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ

1.1. Ορισμός του τσιμέντου

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1, το τσιμέντο είναι μία υδραυλική (κονία) συνδετική ύλη, δηλαδή ένα λεπτότατα αλεσμένο ανόργανο υλικό το οποίο, όταν αναμειχθεί με νερό, σχηματίζει έναν πολτό (πάστα) που πήζει και σκληρύνεται διαμέσου αντιδράσεων και μηχανισμών ενυδάτωσης και το οποίο, μετά τη σκλήρυνση, διατηρεί την αντοχή και τη σταθερότητά του ακόμη και μέσα στο νερό.

Ένα τσιμέντο συμμορφούμενο με το EN 197-1, ονομαζόμενο CEM τσιμέντο, πρέπει, όταν αναμειχθεί στις κατάλληλες αναλογίες με αδρανή υλικά και νερό, να είναι ικανό να παράγει σκυρόδεμα ή κονίαμα, το οποίο να διατηρεί το εργάσιμο του για ένα επαρκές χρονικό διάστημα και μετά από ορισμένες περιόδους να επιτυγχάνει καθορισμένα επίπεδα αντοχής και να έχει επίσης μακρόχρονη σταθερότητα όγκου.

Ως τσιμέντο Portland ορίζεται το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1380-1420°C) ενός κατάλληλα αλεσμένου και πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος, που αποτελείται περίπου από 75% ασβεστολιθικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος, που καλείται κλίνκερ, με την κατάλληλη ποσότητα γύψου. Ας σημειωθεί ότι ως τσιμέντα Portland χαρακτηρίζονται αυτά των δύο πρώτων τύπων CEM I και II, όπου το κλίνκερ συμμετέχει σε ποσοστό μεγαλύτερο του 65%.

Η υδραυλική σκλήρυνση (ο υδραυλικός χαρακτήρας) του τσιμέντου CEM οφείλεται κυρίως στην ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών ενώσεων (C_2S και C_3S), οι οποίες είναι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ και αποτελούν τα 2/3 της μάζας του. Μπορούν, όμως, και άλλες χημικές ενώσεις να συμμετέχουν στο μηχανισμό σκλήρυνσης, όπως π.χ. αργλικές ενώσεις (C_3A και C_4AF). Το άθροισμα των συγκεντρώσεων του δραστικού οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και του δραστικού διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) στο CEM τσιμέντο πρέπει να είναι τουλάχιστον 50% κατά μάζα, όταν οι συγκεντρώσεις προσδιορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-2. Επιπροσθέτως, στο κλίνκερ του τσιμέντου Portland η αναλογία CaO/SiO_2 δεν πρέπει να είναι μικρότερη του 2, ενώ δεν πρέπει να ξεπερνιέται το 5% κ.β. για το περιεχόμενο MgO . Σημειώνεται, επίσης, ότι υπάρχουν τσιμέντα, των οποίων η σκλήρυνση οφείλεται κυρίως σε άλλες ενώσεις, π.χ. το αργλικό ασβέστιο στο ασβεσταργλικό τσιμέντο.

Τα τσιμέντα CEM αποτελούνται από διαφορετικά υλικά και είναι στατιστικά ομοιογενή στη σύνθεση ως επακόλουθο ποιοτικά διασφαλισμένης παραγωγής και διεργασιών χειρισμού του υλικού. Η σύνδεση μεταξύ αυτών των διεργασιών παραγωγής και χειρισμού των υλικών και η συμμόρφωση του τσιμέντου με το EN 197-1 καθορίζεται στο EN 197-2 [1-3].

1.2. Σύσταση του τσιμέντου

Το τσιμέντο συνίσταται από τα κύρια συστατικά του (main constituents), τα δευτερεύοντα συστατικά του (minor additional components - mac), το θεικό ασβέστιο και τα πρόσθετα (additives).

1.2.1. Κύρια συστατικά

Τα κύρια συστατικά (main constituents) είναι ειδικά επιλεγμένα ανόργανα υλικά που προστίθενται σε κάποια φάση της παραγωγικής του διαδικασίας στο τσιμέντο (συνήθως κατά την τελική άλεση) σε αναλογία που ξεπερνά το 5% κ.β. της συνολικής ποσότητας κυρίων και δευτερευόντων συστατικών. Στα κύρια συστατικά εκτός από το κλίνκερ του τσιμέντου Portland (K), το οποίο έχει και τον δεσπόζοντα ρόλο, περιλαμβάνεται η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνων (S), διάφορα ποζολανικά υλικά, φυσικά (P) ή τεχνητά (Q), διάφορες τέφρες, πυριτικές (V) ή ασβεστούχες (W), ψημένος σχιστόλιθος (burnt shale) (T), ασβεστόλιθος (L, LL) και πυριτική παιπάλη (silica fume) (D).

1.2.2. Δευτερεύοντα συστατικά

Τα δευτερεύοντα συστατικά είναι ειδικά επιλεγμένα ανόργανα φυσικά ορυκτά υλικά, που προκύπτουν κατά τη διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ, ή συστατικά, όπως ορίζονται στην 1.2.1., εκτός εάν χρησιμοποιούνται σαν κύρια συστατικά του τσιμέντου. Τα συστατικά αυτά προστίθενται σε κάποια φάση της παραγωγικής του διαδικασίας στο τσιμέντο (συνήθως κατά την τελική άλεση) σε αναλογία που δεν ξεπερνά το 5% κ.β. της συνολικής ποσότητας κυρίων και δευτερευόντων συστατικών. Στα δευτερεύοντα συστατικά (mac), τα οποία επιτρέπεται να προστεθούν σε μικρά ποσοστά - έως 5% κ.β - στο τσιμέντο, περιλαμβάνονται και τα υλικά που είναι γνωστά ως γεμιστικά (fillers). Αυτά είναι ειδικά επιλεγμένα λεπτόκοκκα ανόργανα υλικά, αδρανή ή μη, που στοχεύουν στη βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων του τσιμέντου.

Τα δευτερεύοντα συστατικά, ύστερα από κατάλληλη προετοιμασία και εξαιτίας της κοκκομετρικής τους κατανομής, βελτιώνουν τις φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου (όπως το εργάσιμο ή τη συγκράτηση νερού). Μπορεί να είναι αδρανή ή να έχουν ελαφρώς υδραυλικές, λανθάνουσες υδραυλικές ή ποζολανικές ιδιότητες. Δεν τίθενται, όμως, για αυτά τέτοιες απαιτήσεις. Τα δευτερεύοντα υλικά πρέπει να προετοιμάζονται σωστά, δηλαδή να επιλέγονται, να ομοιογενοποιούνται, να ξηραίνονται και να αλέθονται ανάλογα με τη μορφή κατά την παραγωγή ή την παράδοση τους. Δεν πρέπει να αυξάνουν αισθητά την απαίτηση σε νερό του τσιμέντου ή να προκαλούν την καταστροφή του σκυροδέματος ή του κονιάματος με οποιοδήποτε τρόπο ή να μειώνουν την προστασία του οπλισμού από τη διάβρωση.

1.2.3. Θεικό ασβέστιο

Το θεικό ασβέστιο προστίθεται στα άλλα συστατικά του τσιμέντου κατά την τελική άλεση του κλίνκερ, με σκοπό να ρυθμίσει την πήξη του τσιμέντου. Το θεικό ασβέστιο μπορεί να είναι φυσική γύψος (συνηθέστερη περίπτωση), διυδρίτης ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ημιυδρίτης ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) ή ανυδρίτης (άνυδρο θεικό ασβέστιο, CaSO_4) ή οποιοδήποτε μείγμα αυτών. Η γύψος και ο ανυδρίτης υπάρχουν στη φύση. Το θεικό ασβέστιο διατίθεται επίσης ως παραπροϊόν ορισμένων βιομηχανικών διεργασιών.

1.2.4. Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι υλικά που δεν ανήκουν ούτε στα κύρια ούτε στα δευτερεύοντα συστατικά του τσιμέντου και προστίθενται για να βελτιώσουν είτε την παραγωγική διαδικασία είτε τις ιδιότητες του τσιμέντου. Η ολική τους ποσότητα δεν πρέπει να υπερβαίνει, σε ξηρή βάση, το 1.0% της μάζας του τσιμέντου (εξαιρούνται οι χρωστικές). Η ποσότητα των οργανικών προσθέτων σε ξηρά βάση δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.5% της μάζας του τσιμέντου. Αυτά τα πρόσθετα δεν πρέπει να συμβάλλουν στη διάβρωση του οπλισμού ή να βλάπτουν τις ιδιότητες του τσιμέντου ή του σκυροδέματος ή του κονιάματος που παράγεται από το τσιμέντο [1,3].

1.3. Κωδικοποίηση του τσιμέντου

Τα τελευταία χρόνια και στο πλαίσιο της έκδοσης κοινών Ευρωπαϊκών κανονισμών για όλες τις χώρες της CEN (Comité Européen de Normalisation), στην οποία μετέχει και η Ελλάδα, έχουν διαμορφωθεί σειρές προτύπων, που αφορούν στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα. Στο σχετικό πρότυπο EN 197-1 προβλέπονται οι εξής πέντε τύποι κοινών τσιμέντων με πολλές υποδιαίρεσεις:

- CEM I - τσιμέντα Portland,
- CEM II - σύνθετα τσιμέντα Portland,
- CEM III - σκωριοτσιμέντα,
- CEM IV - ποζολανικά τσιμέντα,
- CEM V - σύνθετα τσιμέντα.

Στο πρότυπο αυτό, που αποτελεί και ευρωπαϊκό πρότυπο, κάθε χώρα έχει συμπεριλάβει εκτός από το κλίνκερ, τα δικά της κύρια συστατικά (main constituents), 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 τσιμέντου [1,2].

Στον Πίνακα 1-1 δίνονται τα 27 προϊόντα στην οικογένεια των κοινών τσιμέντων, όπως αυτά προδιαγράφονται από το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1, ενώ στον Πίνακα 1-2 παρουσιάζονται οι μηχανικές και οι φυσικές απαιτήσεις των τσιμέντων του ανωτέρω προτύπου.

Πίνακας 1-1: Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1.

Τύπος	Όνομασία	Κύρια συστατικά*									Δευτ συστ	
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L		
ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND**												
CEM I	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND												
CEM II	II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	
	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-P	80-90	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	
	II/A-Q	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	II/B-Q	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	II/A-V	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
	II/B-V	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	
	II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	
	II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	
	II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
	II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	
	II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
	II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	
	II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	
II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35		
II/A-M	80-94	6-20									0-5	
II/B-M	65-79	21-35										
ΣΚΩΡΙΟΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM III	III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	
	III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	
ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM IV	IV/A	65-89	-	11-35			-	-	-	-	0-5	
	IV/B	45-64	-	36-55			-	-	-	-		
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM V	V/A	40-64	18-30	-	18-30		-	-	-	-	0-5	
	V/B	20-39	31-50	-	31-50		-	-	-	-		

* Οι συμβολισμοί δίνονται στην παράγραφο 1.2.1.

** Η σύνθεση είναι % κ.β. χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η γύψος

Πίνακας 1-2: Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων στο EN 197-1.

Κατηγορία αντοχών (ονομαστική)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)			Αρχή πήξης (min)	Διόγκωση (mm)
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		
32.5 N	-	≥16	32.5-52.5	≥75	≤10
32.5 R	≥10	-	32.5-52.5		
42.5 N	≥10	-	42.5-62.5	≥60	
42.5 R	≥20	-	42.5-62.5		
52.5 N	≥20	-	≥52.5	≥45	
52.5 R	≥30	-	≥52.5		

Επειδή οι ενώσεις που απαρτίζουν το κλίνκερ είναι και πολλές και πολύπλοκες, για την καλύτερη αναγραφή των αντιδράσεων κλινκεροποίησης, αλλά και για την καλύτερη εξήγηση των φαινομένων ενυδάτωσης έχει διεθνώς επικρατήσει η χρήση των παρακάτω συντομογραφιών:

Πίνακας 1-3: Συντομογραφίες ενώσεων, που απαρτίζουν το κλίνκερ.

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

1.4. Ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland

1.4.1. Προτυποποίηση

Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 προδιαγράφει 4 τύπους ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland, που περιέχουν τον ασβεστόλιθο ως κύριο συστατικό σε ποσοστά 6-20% (τύποι Π/A-L και Π/A-LL) και 21-35% (τύποι Π/B-L και Π/B-LL). Σύμφωνα με το ίδιο πρότυπο, όταν ο ασβεστόλιθος (L, LL) χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό στο τσιμέντο, θα πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Η περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο υπολογιζόμενη από την περιεκτικότητα σε οξίδιο του ασβεστίου πρέπει να είναι τουλάχιστον 75% κατά μάζα.
- Η περιεκτικότητα αργίλου προσδιοριζόμενη με τη μέθοδο κυανού του μεθυλενίου σύμφωνα με το EN 933-9 δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 1.20 g/100 g. Για τη δοκιμή αυτή ο ασβεστόλιθος πρέπει να κονιοποιηθεί σε μία λεπτότητα περίπου 5000 cm²/g προσδιοριζόμενη ως ειδική επιφάνεια σύμφωνα με το EN 196-6.
- Η περιεκτικότητα ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), όταν προσδιορίζεται σύμφωνα με το prEN 13639:1999, πρέπει να συμμορφώνεται με τα παρακάτω κριτήρια:
 - LL: δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.20% κατά μάζα.
 - L: δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.50% κατά μάζα.

1.4.2. Πλεονεκτήματα παραγωγής

Τα πλεονεκτήματα της παραγωγής τσιμέντων Portland με ασβεστόλιθο (ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland), είναι η μείωση του κόστους παραγωγής, η εξοικονόμηση καυσίμου, η αύξηση της παραγωγικής ικανότητας των βιομηχανικών μονάδων, η αξιοποίηση των υψηλών αποθεμάτων ασβεστόλιθου στην Ελλάδα και η περιβαλλοντική ελάφρυνση (μείωση εκπομπών CO_2).

Ειδικότερα, όταν παράγεται ένα σύνθετο τσιμέντο με 20% ασβεστόλιθο, είναι προφανές ότι για 1 t προϊόντος χρειάζεται παραγωγή μόνο 750 kg κλίνκερ (5% γύψος) και, επομένως, σημαντικά μικρότερη κατανάλωση καυσίμου. Λαμβάνοντας υπόψη και τη μεγαλύτερη ενέργεια άλεσης που απαιτείται, όπως και το πρόσθετο κόστος μεταφοράς του ασβεστόλιθου στις διατάξεις άλεσης του τσιμέντου, τελικά προκύπτει ότι π.χ. προσθήκη 20% ασβεστόλιθου οδηγεί σε εξοικονόμηση ενέργειας της τάξης του 16-17%. Επίσης, η χρήση ασβεστόλιθου για την παραγωγή ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικής δυναμικότητας των τσιμεντοβιομηχανιών. Έτσι, σε ποσοστό προσθήκης του ασβεστόλιθου 1% αντιστοιχεί περίπου 1% αύξηση της παραγωγής. Ακόμη, η παραγωγή ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland οδηγεί στη μείωση των εκπομπών CO_2 , οι οποίες είναι περίπου 0.81-0.85 t/(t τσιμέντου). Η προσθήκη 15% ασβεστόλιθου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών CO_2 κατά περίπου 12%. Η μείωση αυτή είναι σημαντική, αν ληφθεί υπόψη η επικείμενη θεσμοθέτηση περιβαλλοντικού φόρου CO_2 . Τέλος, με την παραγωγή ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland επιτυγχάνεται μείωση των εκπομπών NO_x , που σήμερα είναι στο επίπεδο των 2 kg/(t κλίνκερ).

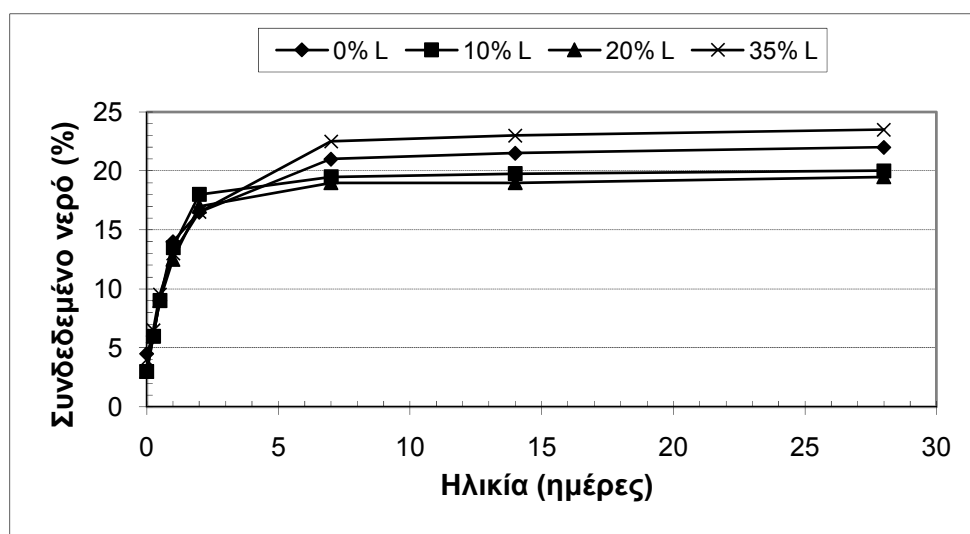
Ο απαιτούμενος πάγιος εξοπλισμός για την παραγωγή ασβεστολιθικών τσιμέντων συνίσταται στην εγκατάσταση συστήματος μεταφοράς του ασβεστόλιθου από το χώρο διαχείρισης των πρώτων υλών στους μύλους τελικής άλεσης του τσιμέντου. Στις περισσότερες βιομηχανικές μονάδες η διάταξη αυτή υπάρχει, αφού ο ασβεστόλιθος, με βάση τους παλαιότερους ελληνικούς κανονισμούς, μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως filler σε ποσοστό έως 3%. Κατά την παραγωγή των ασβεστολιθικών τσιμέντων μπορούν να επιτευχθούν επίπεδα ποιοτικού ελέγχου όμοια με της παραγωγής του αμιγούς τσιμέντου.

Τα ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland οδηγούν σε ανταγωνιστικές ιδιότητες σκυροδέματος και βελτιώνουν την ανθεκτικότητά του. Η ανταγωνιστική συμπεριφορά των ασβεστολιθικών τσιμέντων αποδίδεται στη δράση του ασβεστόλιθου ως filler, στη βελτίωση του ρυθμού ενυδάτωσης του τσιμέντου, στο σχηματισμό των carboaluminates και σε διαφοροποιήσεις της μικροδομής του τσιμέντου. Το γεγονός ότι ο ασβεστόλιθος είναι πιο ευάλεστος από το κλίνκερ επιτρέπει την ευρύτερη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του τσιμέντου σε κλειστό κύκλωμα μύλου με διαχωριστές υψηλής αποτελεσματικότητας. Αυτό οδηγεί σε βελτιωμένη εργασιμότητα και λιγότερη διαρροή στα σκυροδέματα με ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland, σε σύγκριση με το σκυρόδεμα αμιγούς τσιμέντου. Η πλατύτερη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων μειώνει, επίσης, την απαίτηση σε νερό, αυξάνοντας την πυκνότητα και την αντοχή [1,2,4,5].

1.4.3. Ενυδάτωση

Η επικρατούσα άποψη είναι ότι ο ασβεστόλιθος συμμετέχει στις αντιδράσεις ενυδάτωσης και δεν συμπεριφέρεται αποκλειστικά ως αδρανές υλικό. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αντιφατικά αποτελέσματα σχετικά με το ποσοστό του ασβεστόλιθου, που ενσωματώνεται στις ενυδατωμένες φάσεις του τσιμέντου (το ποσοστό αυτό προσδιορίζεται σε 3-8% από διάφορους ερευνητές) και αυξάνεται με την αύξηση του C_3A του τσιμέντου. Παρότι, λοιπόν, ο ασβεστόλιθος συμπεριφέρεται κατά μεγάλο βαθμό ως αδρανές υλικό, έχει ευνοϊκή φυσική

επίδραση στην ενυδάτωση του τσιμέντου, αφού οι πολύ λεπτοί κόκκοι του αποτελούν πυρήνες κρυστάλλωσης των προϊόντων ενυδάτωσης του κλίνκερ, με αποτέλεσμα την ταχύτερη καταβύθιση τους. Πάντως είναι αποδεκτό ότι ο ασβεστόλιθος ευνοεί το σχηματισμό των monocarboaluminates ($C_4A\bar{C}H_{11}$) σε βάρος του ετρινγκίτη κατά την πρώτη ημέρα ενυδάτωσης, αφού το $CaCO_3$ αντιδρά σε μικρή έκταση με το C_3A . Τα monocarboaluminates ανιχνεύονται μετά από 7-127 ημέρες σε ποσότητες που εξαρτώνται από την ποσότητα και τη δραστηριότητα του υπάρχοντος $CaCO_3$. Αυτή η παρατήρηση δείχνει ότι η συνάθροιση των φάσεων μονοθεϊκού άλατος (AFm) και ετρινγκίτη (Aft), που παράγονται, μπορεί να εξαρτάται από τους σχετικούς ρυθμούς, που γίνονται ωφέλιμα τα ιόντα SO_4^{2-} , $Al(OH)_4^-$, CO_3^{2-} . Έχει βρεθεί επίσης ότι παρεμποδίζεται η αντικατάσταση του ετρινγκίτη από τα μονοθεϊκά άλατα. Σε μεγαλύτερες ηλικίες παρατηρούνται παραπλήσιες ποσότητες ετρινγκίτη στα ασβεστολιθικά και τα αμιγή τσιμέντα. Στο Σχήμα 1-1 φαίνεται ότι η συμμετοχή του ασβεστόλιθου δεν επιδρά σημαντικά στο συνδεδεμένο νερό για ηλικίες παστών έως και δύο ημερών. Σε μεγαλύτερες ηλικίες, κατά κανόνα, το ποσοστό του συνδεδεμένου νερού των ασβεστολιθικών τσιμέντων είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του αμιγούς, ειδικότερα για ποσοστά συμμετοχής 20% και 35%. Πρέπει να σημειωθεί ότι το $CaCO_3$ δρα ως παράγοντας ελέγχου της πήξης και μπορεί να αντικαταστήσει σημαντικό ποσό της γύψου. Χαρακτηριστικό των ασβεστολιθικών τσιμέντων είναι ότι ο ρυθμός ενυδάτωσης του αλίτη και των αργλικών φάσεων είναι αυξημένος σε σχέση με τα αμιγή τσιμέντα. Σχετικά με τη θερμότητα ενυδάτωσης των ασβεστολιθικών τσιμέντων, υπάρχουν έρευνες που δείχνουν ότι η χρήση ασβεστόλιθου οδηγεί σε ελάττωσή της, ενώ άλλες δείχνουν αύξησή της [2,4,6-11].

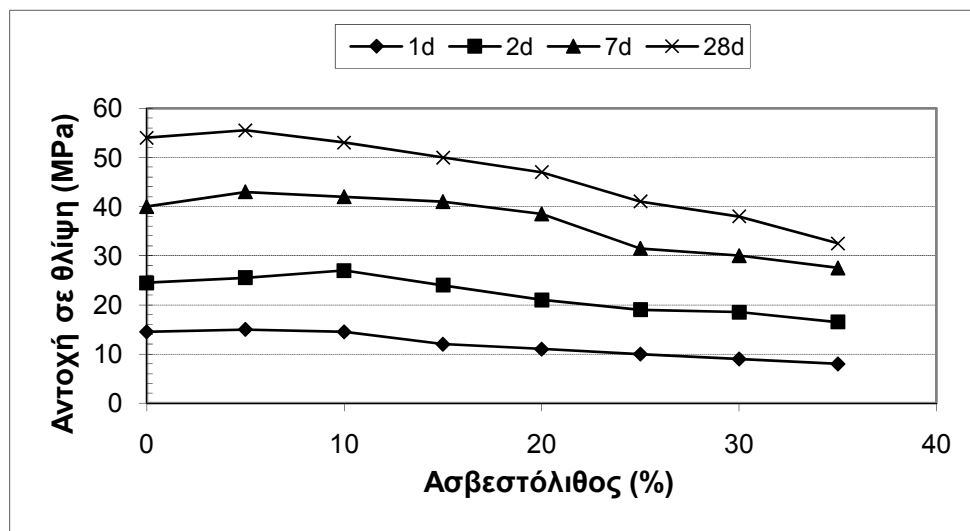


Σχήμα 1-1: Συνδεδεμένο νερό σε σχέση με τη συμμετοχή του ασβεστόλιθου και το χρόνο ενυδάτωσης.

1.4.4. Μηχανικές ιδιότητες

Η προσθήκη ασβεστόλιθου έχει γενικά θετική επίδραση στην ανάπτυξη των αντοχών των αντίστοιχων τσιμέντων. Οι αντοχές όλων των ηλικιών ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland με περιεχόμενο ασβεστόλιθο 5-10% παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες αντοχές των αμιγών τσιμέντων Portland. Ακόμα και για μεγαλύτερη συμμετοχή ασβεστόλιθου, η ποσοστιαία μείωση των αντοχών τους, σε σχέση με τα αμιγή, είναι σαφώς μικρότερη από την αντίστοιχη μείωση της περιεκτικότητας τους σε κλίνκερ, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1-2. Υπάρχουν αρκετές έρευνες σχετικά με τις αντοχές των ασβεστολιθικών τσιμέντων, οι οποίες υποδεικνύουν τη βέλτιστη ποσότητα του ασβεστόλιθου, που χρειάζεται

να καθοριστεί για τον κάθε συνδυασμό ασβεστόλιθου και κλίνκερ, ώστε οι προκύπτουσες αντοχές να είναι στα αποδεκτά επίπεδα. Τα ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland II/A-L (6-20% ασβεστόλιθος) μπορούν να ενταχθούν στις κατηγορίες αντοχών 52.5 N, 42.5 R, 42.5 N, 32.5 R και 32.5 N του EN 197-1, ενώ τα ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland II/B-L (21-35% ασβεστόλιθος) μπορούν να ενταχθούν στις κατηγορίες αντοχών 42.5 R, 42.5 N, 32.5 R και 32.5 N του EN 197-1 (Πίνακας 1-2).



Σχήμα 1-2: Αντοχή σε θλίψη ασβεστολιθικών τσιμεντών συναρτήσει του περιεχόμενου ασβεστόλιθου.

Κατά την παραγωγή των ασβεστολιθικών τσιμεντών, ο ασβεστόλιθος συναλέθεται με το κλίνκερ και, λόγω της φύσης του και του γεγονότος ότι είναι πιο ευάλεστος από το κλίνκερ, το τελικό μείγμα γίνεται πιο λεπτόκοκκο. Για μια συγκεκριμένη επιφάνεια των $442 \text{ m}^2/\text{kg}$ και για τσιμέντο με 10% ασβεστόλιθο, το 50% του ασβεστόλιθου είναι κάτω από $7 \mu\text{m}$, ενώ το 50% του κλίνκερ κάτω από τα $15 \mu\text{m}$. Τα επίπεδα αντοχής των τσιμεντών με ασβεστόλιθο μπορούν να ρυθμιστούν χρησιμοποιώντας αυτές τις διαφορές στην αλεστικότητα των δύο υλικών. Η επίδραση στην αντοχή 28 ημερών της μερικής αντικατάστασης του κλίνκερ με ασβεστόλιθο μπορεί να βελτιωθεί με λεπτότερη άλεση και για ισοδύναμη αντοχή 28 ημερών, η 1^η ημέρα αντοχής του τσιμεντού, που περιέχει ασβεστόλιθο, μπορεί να υπερβεί αυτή του τσιμεντού, που δεν περιέχει ασβεστόλιθο. Αυτό οφείλεται στην λεπτότητα του κλίνκερ και στην επίδραση του ασβεστόλιθου [2,4,12,13].

1.4.5. Φυσικές ιδιότητες

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.4.2., τα ασβεστολιθικά τσιμέντα, παρά τη μεγαλύτερη λεπτότητά τους, απαιτούν λιγότερο νερό συγκρινόμενα με τα αμιγή τσιμέντα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε τσιμέντα με 10% ασβεστόλιθο η απαίτηση σε νερό μειώνεται σε 24-25% από 26% στα αμιγή τσιμέντα. Η επίδραση του ασβεστόλιθου στην απαίτηση σε νερό των τσιμεντών αποδίδεται στη διαφοροποιούμενη κοκκομετρική κατανομή των τσιμεντών. Τα ασβεστολιθικά τσιμέντα, παρά τη μεγαλύτερη λεπτότητα τους, έχουν ευρύτερες (λιγότερο ομοιόμορφες) κοκκομετρικές κατανομές (μικρότερες τιμές του συντελεστή ομοιομορφίας της κατανομής Rosin-Rammler) από τα αμιγή τσιμέντα Portland. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη συνάλεση ενός ευάλεστου υλικού, όπως είναι ο ασβεστόλιθος, με το κλίνκερ. Οι χρόνοι πήξης (αρχή, τέλος) των ασβεστολιθικών τσιμεντών είναι παραπλήσιοι με τους αντίστοιχους των αμιγών τσιμεντών. Ακόμη τα ασβεστολιθικά τσιμέντα

έχουν ικανοποιητική σταθερότητα όγκου. Ειδικότερα, η διόγκωσή τους, μετρούμενη με τη μεθοδολογία Le Châtelier, κυμαίνεται από 0.5-1.5 mm, ενώ η προδιαγραφή του EN 197-1 είναι 10 mm. Ακόμη, τόσο η γραμμική συστολή όσο και η γραμμική διαστολή κονιαμάτων με ασβεστολιθικά τσιμέντα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των αμιγών τσιμέντων. Όμως, οι εν λόγω διαφορές στη συστολή είναι περιορισμένης πρακτικής σημασίας [2,4,12].

1.4.6. Ιδιότητες σκυροδέματος

Όσον αφορά στις ιδιότητες του σκυροδέματος με ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland, αυτά παρουσιάζουν ικανοποιητικές αντοχές και πολύ καλή πλαστικότητα και εργασιμότητα για συμμετοχή ασβεστόλιθου έως και 20%. Επίσης, το εν λόγω σκυρόδεμα εμφανίζει μικρότερη διαρροή. Η παρουσία έως 25% του filler δεν επηρεάζει σημαντικά την εργασιμότητα, αλλά με πολύ δραστικό ή πολύ λεπτοαλεσμένο κλίνκερ μπορεί να βελτιωθεί. Ακόμη, τα σκυροδέματα με ασβεστολιθικά τσιμέντα δεν διαφοροποιούνται σημαντικά συγκρινόμενα με τα σκυροδέματα που περιέχουν αμιγή τσιμέντα, όσον αφορά στην υδατοαπορροφητικότητα, στο πορώδες, στην αντίσταση έναντι του φαινομένου παγώματος/τήξης και στη διαπερατότητα. Πιο συγκεκριμένα, σχετικά με τη διαπερατότητα, μπορεί να αναφερθεί ότι αυτή κατ'αίματι ελαττώνεται, όταν χρησιμοποιείται ο ασβεστόλιθος. Αυτό οφείλεται μάλλον σε μείωση της συνδεσιμότητας των πόρων του σκυροδέματος, παρά σε ελάττωση του όγκου τους. Συγκεκριμένες έρευνες έχουν δείξει ότι σκυροδέματα με ασβεστολιθικά τσιμέντα παρουσιάζουν βελτιωμένη αντίσταση έναντι των θεικών ιόντων. Αυτό φαίνεται ότι σχετίζεται με το ρυθμό της ενδεχόμενης φθοράς. Αν η περίοδος της δοκιμής επιμηκυνθεί, η απόδοση των ασβεστολιθικών τσιμέντων είναι ισοδύναμη με εκείνη των αμιγών τσιμέντων. Η αντίσταση έναντι των θεικών ιόντων είναι, πρωτίστως, συνάρτηση της περιεκτικότητας σε C_3A και του λόγου W/C . Έχει βρεθεί, επίσης, ότι η συμβολή των ποζολανικών υλικών στις ιδιότητες του σκυροδέματος δεν επηρεάζεται από τον ασβεστόλιθο του τσιμέντου. Τα κονιάματα με ασβεστολιθικά τσιμέντα παρουσιάζουν, τέλος, βελτιωμένη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης, μικρότερο πορώδες και ενανθράκωση για συμμετοχή ασβεστόλιθου έως και 20% [4,13]. Επιπλέον, αν η περιεκτικότητα του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο είναι 5%, τότε ο ασβεστόλιθος δεν αυξάνει την ευαισθησία των κονιαμάτων στην αντίδραση αλκαλίων – πυριτικών. Μερικοί ερευνητές ισχυρίζονται τη θετική επίδραση του ασβεστόλιθου στην αντοχή του σκυροδέματος έναντι της διάβρωσης για περιεκτικότητές του έως 10% [14].

Από όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι σαφές ότι τα ασβεστολιθικά τσιμέντα έχουν πολλά πλεονεκτήματα σχετικά με τις φυσικές και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Πιστεύεται ότι, ανάλογα με την ποιότητα του κλίνκερ και του ασβεστόλιθου και με την αριστοποίηση του ποσοστού συμμετοχής του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο, είναι δυνατόν να παραχθεί σκυρόδεμα βελτιωμένης ποιότητας σε σχέση με το σκυρόδεμα με αμιγή τσιμέντα. Θα πρέπει να τονισθεί ότι τα ασβεστολιθικά τσιμέντα είναι ανταγωνιστικά, όσον αφορά στις ιδιότητες τους, τόσο των τσιμέντων τύπου I, όσο και των τσιμέντων τύπου II που περιέχουν ποζολανικά συστατικά. Η προσθήκη ποζολανικών υλικών, είτε υπό τη μορφή φυσικών ποζολανών ή βιομηχανικών παραπροϊόντων βελτιώνει τις ιδιότητες του σκυροδέματος, αφενός μεν λόγω της ποζολανικής δράσης και αφετέρου λόγω της μείωσης του πορώδους και της διαπερατότητας των κατασκευών. Επιπλέον, η παρουσία του ασβεστόλιθου ευνοεί την ενυδάτωση του κλίνκερ λόγω φυσικής και χημικής δράσης, ενώ δεν επιδρά αρνητικά στο πορώδες και τη διαπερατότητα των κατασκευών παρά τη μειωμένη συμμετοχή της βασικής δομικής μονάδας του τσιμέντου, του κλίνκερ. Το θετικό σημείο της παραγωγής τους και τελικά της χρήσης τους είναι η δυνατότητα αξιοποίησης από τις τσιμεντοβιομηχανίες κοιτασμάτων ασβεστόλιθου ελεγχόμενης καθαρότητας και διαθεσιμότητας σε αντίθεση με τα βιομηχανικά παραπροϊόντα, των οποίων η ομοιογένεια και η διαθεσιμότητα δεν ελέγχεται από τις ίδιες τις βιομηχανικές μονάδες [2].

2. ΤΟ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΚΑΙ Η ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΤΟΥ

2.1. Ορισμός του σκυροδέματος

Το σκυρόδεμα είναι ένα τεχνητό δομικό υλικό, το οποίο παρασκευάζεται με την ανάμιξη τσιμέντου, χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων αδρανών και νερού και το οποίο στερεοποιείται με τη χημική ένωση του νερού με το τσιμέντο (ενυδάτωση), εγκλωβίζοντας μέσα στη μάζα του τα αδρανή υλικά.

Στον όρο αδρανή περιλαμβάνονται γενικά η άμμος, το γαρμπίλι και τα σκύρα (χαλίκια). Εκτός από αυτά τα υλικά, το νέο Ευρωπαϊκό πρότυπο (EN 206) προβλέπει την προσθήκη και άλλων συστατικών (βελτιωτικά πρόσθετα – admixtures και πρόσθετα συστατικά – additions), τα οποία τροποποιούν συγκεκριμένες ιδιότητες του σκυροδέματος.

Για την παρασκευή σκυροδέματος καλής ποιότητας απαιτείται η καλή διαλογή και σύνθεση των συστατικών του καθώς, επίσης, και η παρασκευή, διάστρωση και συντήρηση αυτού σύμφωνα με τις ισχύουσες προδιαγραφές. Στην Ελλάδα, σχετικές λεπτομερείς οδηγίες υπάρχουν στον Κανονισμό Τεχνολογίας Σκυροδέματος (ΚΤΣ-97), όπου επίσης δίνονται πολλές πληροφορίες για τον έλεγχο της ποιότητας του σκυροδέματος [2,3,15].

2.2. Πρώτες ύλες του σκυροδέματος

Εκτός από το τσιμέντο, στις πρώτες ύλες περιλαμβάνονται, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα αδρανή, το νερό ανάμιξης, τα βελτιωτικά (χημικά) πρόσθετα και τα πρόσθετα συστατικά. Τα πρόσθετα συστατικά του σκυροδέματος είναι συνήθως φυσικά ή τεχνητά ποζολανικά υλικά, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν, επίσης, ως κύρια συστατικά του τσιμέντου, βάσει του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 197-1.

2.2.1. Αδρανή υλικά

Τα αδρανή υλικά (aggregates) συνίστανται από άθραυστες ή θραυστές φυσικές ή τεχνητές ορυκτές ύλες κατάλληλες για χρήση στο σκυρόδεμα. Διακρίνονται, βάσει του προτύπου EN 1097-6, σε κανονικού βάρους με πυκνότητα σωματιδίων μεταξύ 2000 και 3000 kg/m³, σε ελαφροβαρή αδρανή, όταν η πυκνότητα είναι μικρότερη των 2000 kg/m³, και σε βαρέα αδρανή, όταν η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη των 3000 kg/m³.

Η ονομασία των αδρανών υλικών οφείλεται στο γεγονός ότι παραμένουν χημικά αδρανή, αντιθέτως με το τσιμέντο και το νερό, στη χημική δράση των οποίων οφείλεται η σκλήρυνση του σκυροδέματος. Τα αδρανή υλικά συνδέονται και συγκολλούνται μεταξύ τους και συμβάλλουν, μηχανικά μόνο, στην αντοχή του τελικού προϊόντος.

Ως αδρανή υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν, θεωρητικά, οποιαδήποτε υλικά συγκεντρώνουν τις τρεις βασικές απαιτήσεις: επαρκή αντοχή, επαρκή πρόσφυση και χημική ανεκτικότητα με την τσιμεντοκονία. Τα καταλληλότερα πετρώματα είναι τα ασβεστολιθικά ή τα πυριτικά.

Τα κύρια χαρακτηριστικά των αδρανών, που επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος, είναι: η *αντοχή* τους (αντοχή του μητρικού πετρώματος), η *καθαρότητα* (η ύπαρξη δηλαδή ή όχι πρόσμικτων ουσιών οι κυριότερες εκ των οποίων είναι η παιπάλη, οι οργανικές προσμίξεις και οι θειούχες ενώσεις), η *πρόσφυση* με την κονία, η *χημική συμπεριφορά* τους με άλλα συστατικά του σκυροδέματος (ιδιαίτερα με τα Na_2O και K_2O), η *κοκκομετρική διαβάθμισή* τους (σχήμα και μέγεθος των κόκκων) κ.α. [2,3,16].

2.2.2. Νερό ανάμιξης

Το νερό αποτελεί ένα από τα δύο ενεργά συστατικά του σκυροδέματος. Μαζί με το τσιμέντο παίρνει μέρος σε σειρά χημικών αντιδράσεων, που οδηγούν, με τη δημιουργία ένυδρων κρυστάλλων, στην πήξη και τη σκλήρυνση του μείγματος. Η βασική απαίτηση έναντι του νερού είναι να μην περιέχει συστατικά που μπορούν να βλάψουν ή να επηρεάσουν τις αντιδράσεις ενυδάτωσης.

Για το νερό, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του σκυροδέματος, υπάρχει μια ανοχή σχετικά με την ποιότητά του, σε αντίθεση με τα νερά που δρουν εξωτερικά και μόνιμα. Αυτό συμβαίνει, γιατί η ποσοστιαία αναλογία του νερού ανάμιξης, και συνεπώς και κάθε ξένης ουσίας μέσα σε αυτό, είναι μικρή και εξάλλου οι ουσίες αυτές δρουν μέχρι να εξαντληθούν. Στην περίπτωση, όμως, εξωτερικών υδάτων, όπως το θαλασσινό νερό ή τα νερά των αποχετεύσεων, η δράση τους είναι μόνιμη και η ποσότητα των επιβλαβών ουσιών ανεξάντλητη, αφού τα ύδατα αυτά ανανεώνονται συνεχώς.

Οι κυριότερες χημικές ουσίες με δυσμενή επίδραση στην εξέλιξη των χημικών αντιδράσεων, με αποτέλεσμα είτε τη μείωση της τελικής αντοχής ή την καθυστέρηση της πήξης είναι οι ακόλουθες:

- Η ζάχαρη
- Τα οξέα (π.χ. H_2CO_3 ή άλλα οργανικής προέλευσης)
- Τα λάδια και τα λίπη
- Οι οργανικές ουσίες

Το χρησιμοποιούμενο νερό πρέπει να ανταποκρίνεται στην προδιαγραφή EN 1008, ενώ αν γίνεται χρήση νερού από ανακύκλωση, αυτή πρέπει να υπακούει στο παράρτημα Α της ίδιας προδιαγραφής [2,16].

2.2.3. Βελτιωτικά ή χημικά πρόσμικτα (*admixtures*)

Τα υλικά αυτά προστίθενται, σε μικρές ποσότητες σε σχέση με τη μάζα του τσιμέντου, κατά τη διάρκεια της ανάμιξης του σκυροδέματος, με σκοπό την τροποποίηση των ιδιοτήτων κυρίως του νωπού, αλλά και του σκληρυμένου σκυροδέματος.

Βάσει της κυρίας δράσης τους, τα πρόσμικτα κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

- Ρευστοποιητικά (αυξάνουν τη ρευστότητα του σκυροδέματος μειώνοντας την επιφανειακή τάση του νερού και τις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των κόκκων του τσιμέντου)
- Αερακτικά (αυξάνουν τον περιεχόμενο αέρα του σκυροδέματος και τη ρευστότητά του)
- Επιβραδυντικά (απομονώνουν τις ταχύπηκτες αργλικές ενώσεις και κυρίως το C_3A)
- Επιταχυντικά (διευκολύνουν την ενυδάτωση του C_3A ή/και των πυριτικών ενώσεων)
- Στεγανωτικά

Εκτός από τα παραπάνω, υπάρχουν και άλλα πρόσμικτα, όπως αντιπαγετικά, διογκωτικά και αντιδιαβρωτικά [2,3,16].

2.2.4. Πρόσθετα συστατικά (additions)

2.2.4.1. Κατηγοριοποίηση προσθέτων συστατικών

Τα συγκεκριμένα υλικά είναι λεπτομερώς διαμερισμένα ανόργανα υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα στοχεύοντας είτε στη βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων του είτε στην επίτευξη συγκεκριμένων ιδιοτήτων.

Σύμφωνα με το EN 206 διακρίνονται δύο κατηγορίες προσθέτων:

- Τα σχεδόν αδρανή πρόσθετα (τύπου I, όπου υπάγονται τα φίλλερ αδρανών με προδιαγραφές σύμφωνες με το EN 12620 και τα χρώματα) και
- τα πρόσθετα που έχουν ποζολανικές ή λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες (τύπου II).

Στα τελευταία περιλαμβάνονται οι ιπτάμενες τέφρες, σύμφωνα με το EN 450, και η πυριτική παιπάλη, κατά EN 13263, και ταξινομούνται στις εξής πέντε κατηγορίες:

1. Υλικά με υδραυλικές ιδιότητες. Περιλαμβάνονται λεπτόκοκκα υλικά με υαλώδη πυριτική φάση, η οποία έχει σημαντικά τροποποιηθεί από την παρουσία σε αξιοσημείωτες ποσότητες ιόντων ασβεστίου, μαγνησίου και αργιλίου. Τα υλικά της κατηγορίας αυτής απαιτούν μικρές ποσότητες τσιμέντου Portland ή άλλων διεγερτών, για να επιταχύνουν την ενυδάτωσή τους. Η ταχέως ψυχθείσα σκωρία υψικαμίνων και μερικές υψηλού ασβεστίου ($\text{CaO} > 20\%$) ιπτάμενες τέφρες ανήκουν στην κατηγορία αυτή.

2. Υλικά με ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες. Περιλαμβάνονται υλικά με μίγμα αργιλοπυριτικής και πυριτικής υαλώδους φάσης, που περιέχουν μεγάλες ποσότητες ασβεστίου και μαγνησίου. Στην κατηγορία αυτή, όπου τα υλικά εμφανίζουν τόσο υδραυλική όσο και ποζολανική δράση, ανήκουν οι υψηλού ασβεστίου ιπτάμενες τέφρες με περιεκτικότητα 10-20% σε CaO .

3. Οι κανονικές ποζολάνες. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται υλικά, που συνίστανται από πυριτική υαλώδη φάση τροποποιημένη με αργίλιο ή σίδηρο. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι χαμηλού ασβεστίου ιπτάμενες τέφρες.

4. Υλικά με ισχυρές ποζολανικές ιδιότητες. Σε αυτή περιλαμβάνονται λεπτόκοκκα υλικά με πολύ μεγάλη λεπτότητα (και συνεπώς μεγάλη ειδική επιφάνεια), που συνίστανται από SiO_2 σε μη κρυσταλλική φάση. Τα υλικά αυτά, στα οποία ανήκει η πυριτική παιπάλη, έχουν μεγάλη ποζολανική δραστηριότητα.

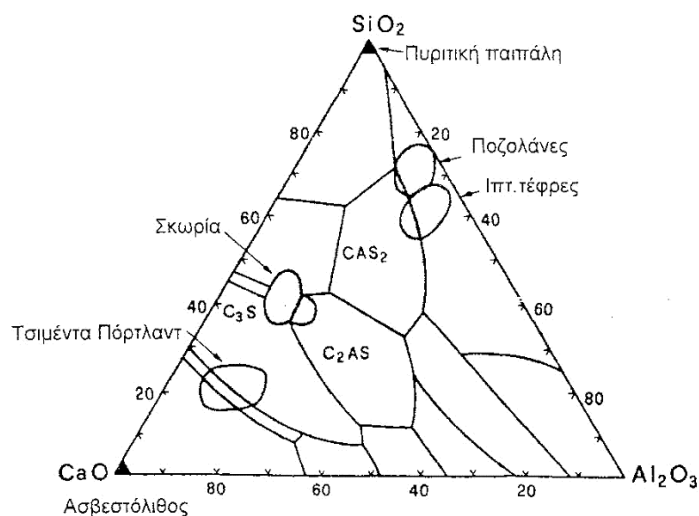
5. Υλικά μικρής δραστηριότητας. Τέτοια υλικά είναι η σκωρία υψικαμίνων που ψύχθηκε με αργό ρυθμό ή οι τέφρες βάσης (bottom ashes). Τα υλικά αυτά πρέπει να αλεσθούν σε πολύ μεγάλη λεπτότητα για να αποκτήσουν αποδεκτές ιδιότητες (κυρίως αντοχές), όταν συνεργάζονται με το τσιμέντο.

Γενικά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ιδιότητες και των τριών πρώτων κατηγοριών ενισχύονται σημαντικά, εάν τα υλικά αυτά αλεσθούν σε μεγάλες λεπτότητες.

Στον Πίνακα 2-1 συνοψίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά τεσσάρων από τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα υλικά στην παραγωγή σύνθετων τσιμέντων και τα οποία ανήκουν στις παραπάνω κατηγορίες. Επιπροσθέτως, στο Σχήμα 2-1 φαίνεται η σχετική θέση των υλικών και του τσιμέντου Portland στο τριμερές διάγραμμα CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Πίνακας 2-1: Χαρακτηριστικά βιομηχανικών παραπροϊόντων, που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα.

	Σκωρία υψικαμίνων	Κανονική ιπτάμενη Τέφρα	Ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου	Πυριτική παιπάλη
SiO ₂ (%)	27-40	34-60	25-40	>80
Al ₂ O ₃ (%)	5-33	17-31	8-17	0.1-0.5
Fe ₂ O ₃ (%)	1	2-25	5-10	0.1-5
CaO (%)	30-50	0.5-10	10-38	<1
C (%)	-	<10	<10	-
Βασικότητα	1.2-1.8	0.2-0.7	1.0-1.8	0.1
Κρυσταλλική φάση (%)	<30	10-50	10-50	<5
Άμορφη φάση	Si-Al-Ca-O	Si-Al-(Ca)-O	Si-Al-Ca-O	Si-O
Διαλυτό CaO (ppm)	150-300	30-70	30-70	ίχνη
Διαλυτό SO ₃ (ppm)	20-150	0.5-1400	0.5-1400	10-15
Σχήμα σωματιδίων	με αιχμές	σφαιρικό	σφαιρικό	σφαιρικό
Λεπτότητα (Blaine) (cm ² /g)	3000-6000	2500-4000	2500-4000	
Λεπτότητα (BET) (m ² /g)	0.5-2	0.5-2	0.5-2	20
Πυκνότητα (g/cm ³)	2.9	2.0-2.7	2.0-2.7	2.3

**Σχήμα 2-1:** Σχετικές θέσεις τσιμέντου Portland και βιομηχανικών παραπροϊόντων σε τριμερές διάγραμμα CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃.

Τα περισσότερα από τα παραπροϊόντα, των οποίων προβλέπεται η προσθήκη στο EN 197-1 και τα οποία αναφέρθηκαν προηγουμένως, προέρχονται από παραγωγική διαδικασία που περιλαμβάνει διεργασίες μετασχηματισμού σε υψηλές θερμοκρασίες από τις οποίες προκύπτουν τα υλικά αυτά ως παραπροϊόντα. Μόνο οι φυσικές ποζολάνες και ο ασβεστόλιθος δεν συγκαταλέγονται στα υλικά αυτά. Ειδικότερα, ο ασβεστόλιθος είναι το μόνο υλικό που δεν περιέχει πυρίτιο, η δράση του οποίου κατά την ενυδάτωση θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική για την εκδήλωση της συμπεριφοράς των επιμέρους τσιμέντων.

Ο συντελεστής ενεργότητας k (k-factor) ορίζεται ως το μέρος του ποζολανικού υλικού που μπορεί να θεωρηθεί ως ισοδύναμο του τσιμέντου Portland, παρέχοντας ίσες τιμές ιδιοτήτων με το σκυρόδεμα χωρίς το συγκεκριμένο υλικό (προφανώς $k = 1$ για τσιμέντο Portland, ενώ τιμές μεγαλύτερες του 1 σημαίνουν θετική συμβολή του προσθέτου). Ως τέτοια ιδιότητα σύγκρισης χρησιμοποιείται συχνά η θλιπτική αντοχή, παρά ταύτα και άλλες ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως η διαπερατότητα, το πορώδες, η ανθεκτικότητα κλπ. Στον Πίνακα 2-2 δίνονται τιμές του συντελεστή ενεργότητας k διαφόρων ποζολανικών υλικών, ανάλογα με την ιδιότητα που ενδιαφέρει.

Πίνακας 2-2: Συντελεστές ενεργότητας k διαφόρων ποζολανικών υλικών για διάφορες ιδιότητες του σκυροδέματος.

Ιδιότητα	Ιπτάμενη τέφρα χαμηλού Ca	Ιπτάμενη τέφρα υψηλού Ca	Πυριτική παιπάλη
Αντοχή θλίψης 1 ημέρας	1.1	1.1	2.2
Αντοχή θλίψης 28 ημερών	0.5	1.0	3.0
Αντοχή θλίψης 91 ημερών	0.7	1.0	2.4
Ενανθράκωση	0.5	0.7	0.3
Διείσδυση Cl^-	3.0	2.0	6.0

Από τα δεδομένα του εν λόγω πίνακα φαίνεται ότι η χρήση των συγκεκριμένων προσθέτων σε αναμείγματα τσιμέντου Portland, αντικαθιστώντας είτε αδρανή είτε τσιμέντο, επιμηκύνει σημαντικά το στάδιο προστασίας του οπλισμού στην περίπτωση μηχανισμού διάβρωσης μέσω διείσδυσης χλωριόντων. Στην περίπτωση του μηχανισμού διάβρωσης μέσω ενανθράκωσης (τιμές του $k < 1$), η επιμήκυνση του σταδίου προστασίας του οπλισμού επιτυγχάνεται μόνο μέσω αντικατάστασης αδρανών από ποζολάνες.

Οι τιμές του k για την αντοχή θλίψης διαφόρων ηλικιών, όπως και οι τιμές του k για διάφορες ιδιότητες, που διαμορφώνουν την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος (πορώδες, διαπερατότητα σε αέρα ή νερό, ενανθράκωση κλπ), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανάλογα με τις ειδικές απαιτήσεις του εκάστοτε έργου. Έτσι υπολογίζεται το ισοδύναμο ποσό τσιμέντου ($C + kP$), που μπορεί να εισαχθεί στα διάφορα μαθηματικά μοντέλα κατά τη μελέτη της σύνθεσης. Οι τιμές του k ισχύουν μέχρι ενός ποσοστού ποζολανών στο σκυρόδεμα. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το μέγιστο ποσοστό πυριτικής παιπάλης στο σκυρόδεμα, που μπορεί να είναι ενεργό, ανέρχεται στο 18% του τσιμέντου, της ιπτάμενης τέφρας χαμηλού ασβεστίου στο 25% και της ιπτάμενης τέφρας υψηλού ασβεστίου στο 50%.

Στη συνέχεια εξετάζονται τα σημαντικότερα ποζολανικά υλικά, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα συστατικά στο σκυρόδεμα, όπως είναι οι φυσικές ποζολάνες, οι ιπτάμενες τέφρες, η σκωρία υψικαμίνων, ο μετακαολίνης και η πυριτική παιπάλη [2,3,16].

2.2.4.2. Ποζολανικά υλικά

Τα ποζολανικά υλικά είναι φυσικά ή βιομηχανικά υλικά με πυριτική ή αργιλοπυριτική σύνθεση ή ένας συνδυασμός αυτών. Τα υλικά αυτά δεν σκληρύνονται από μόνα τους όταν αναμειχθούν με νερό, αλλά όταν λεπτοαλεστούν, και με την παρουσία νερού, αντιδρούν σε κανονική θερμοκρασία περιβάλλοντος με το διαλυμένο υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), που παράγεται κατά την ενυδάτωση των συστατικών του κλίνκερ, για να σχηματίσουν ασβεστοπυριτικές και ασβεστοαργλικές ενώσεις, που έχουν υδραυλικές ιδιότητες και που αναπτύσσουν αντοχές.

Αυτές οι ενώσεις είναι παρεμφερείς με εκείνες που σχηματίζονται κατά τη σκλήρυνση των υδραυλικών υλικών. Όπως είναι φυσικό, η χημική σύνθεση των ποζολανών ποικίλει ανάλογα με την περιοχή εξόρυξής τους. Οι ποζολάνες συνίστανται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) (50-70%) και οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) (10-20%). Το υπόλοιπο περιέχει οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και άλλα οξείδια. Το ποσοστό δραστικού οξειδίου του ασβεστίου για την σκλήρυνση είναι αμελητέο. Η περιεκτικότητα δραστικού οξειδίου του πυριτίου δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 25.0% κατά μάζα. Η ορυκτολογική σύνθεση των ποζολανικών υλικών αποτελείται κυρίως από υαλώδη φάση, καθώς και ποσότητες χαλαζία, καολινίτη, λευκίτη, ιλλίτη και άλλων φάσεων.

Τα ποζολανικά υλικά πρέπει να προετοιμάζονται σωστά, δηλαδή να επιλέγονται, να ομοιογενοποιούνται, να ξηραίνονται ή να υφίστανται θερμική επεξεργασία και να αλέθονται, ανάλογα με τη μορφή κατά την παραγωγή ή την παράδοσή τους.

Τα ποζολανικά υλικά διακρίνονται στις παρακάτω δύο κατηγορίες.

Φυσικές ποζολάνες

Οι φυσικές ποζολάνες είναι συνήθως υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης, ή ιζηματογενή πετρώματα με κατάλληλη χημική και ορυκτολογική σύνθεση και πρέπει να συμμορφώνονται με τις ανωτέρω απαιτήσεις. Αποτελούνται από μια ποικιλία πυροκλαστικών υλικών και είναι πλούσιες σε πυριτικά ορυκτά και σε θρύμματα ηφαιστειακών γυαλιών. Αλεθόμενες συμπεριφέρονται, ως επί το πλείστον, όπως οι ιπτάμενες τέφρες. Περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα υλικών, όπως τόφρους, ζεόλιθους, θηραϊκή γη, μηλαϊκή γη και oil shales. Οι επί μέρους απαιτήσεις, που θέτει το EN 197-1 για τα υλικά αυτά, είναι αντίστοιχες με αυτές για τις ιπτάμενες τέφρες [1,2,17].

Βιομηχανικές ή τεχνητές ποζολάνες (φυσικές ψημένες ποζολάνες)

Οι φυσικές ψημένες ποζολάνες είναι υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης, άργιλοι, σχιστόλιθοι ή ιζηματογενή πετρώματα που έχουν ενεργοποιηθεί με θερμική κατεργασία και πρέπει να συμμορφώνονται με τις ανωτέρω απαιτήσεις. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν, επίσης, οι ψυχθείσες στον αέρα σκωρίες από βιομηχανίες μολύβδου, χαλκού, ψευδαργύρου, καθώς και προϊόντων από βιομηχανίες σιδηροκραμάτων. Μια κρίσιμη απαίτηση για τη χρήση των υλικών αυτών είναι ότι δεν θα πρέπει να αυξάνουν αισθητά την απαίτηση του τσιμέντου σε νερό, επίσης να μην εξασθενούν την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος ή του κονιάματος, και να μη μειώνουν την προστασία έναντι της διάβρωσης του οπλισμού [2].

2.2.4.3. Ιπτάμενες τέφρες

Γενικά

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1, η ιπτάμενη τέφρα, που θα χρησιμοποιηθεί ως συστατικό του τσιμέντου, πρέπει να λαμβάνεται με ηλεκτροστατική ή μηχανική κατακρήμνιση των αιωρούμενων σωματιδίων στα καυσαέρια κλιβάνων που καίνε κονιοποιημένο άνθρακα. Δεν

πρέπει να χρησιμοποιηθεί τέφρα που λαμβάνεται με άλλες μεθόδους σε τσιμέντο που συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις του EN 197-1.

Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να είναι πυριτικής ή ασβεστούχου φύσης. Στην πρώτη περίπτωση έχει ποζολανικές ιδιότητες, ενώ στη δεύτερη μπορεί να έχει, επιπροσθέτως, υδραυλικές ιδιότητες. Η απώλεια πύρωσης της ιπτάμενης τέφρας, που προσδιορίζεται σύμφωνα με το EN 196-2, με χρόνο όμως πύρωσης 1 h, δεν πρέπει να υπερβαίνει το 5.0% κατά μάζα. Ιπτάμενη τέφρα με απώλεια πύρωσης από 5.0% έως 7.0% κατά μάζα μπορεί να γίνει επίσης αποδεκτή, με την προϋπόθεση ότι ικανοποιούνται στην περιοχή χρήσης ειδικές απαιτήσεις για την ανθεκτικότητα, ειδικά αντοχή σε ψύξη/απόψυξη, και για τη συμβατότητα με πρόσμικτα, σύμφωνα με τα κατάλληλα πρότυπα ή/και κανονισμούς για σκυρόδεμα ή κονίαμα.

Η χημική σύσταση των ιπταμένων τεφρών (IT) εξαρτάται από τη σύσταση σε ανόργανα συστατικά του ανθρακοφόρου κοιτάσματος. Τα γενικότερα χαρακτηριστικά τους, όμως, που έχουν και άμεση επίδραση στην εκδήλωση των ιδιοτήτων τους ως πρόσθετων στο τσιμέντο ή στο σκυρόδεμα, επιπλέον εξαρτώνται από τις συνθήκες καύσης (θερμοκρασία φλογοθαλάμων, ατμόσφαιρα μέσα στο χώρο καύσης κλπ), τη λειτουργική κατάσταση των διατιθέμενων μέσων συλλογής τους (φίλτρα) καθώς και από άλλους παράγοντες, που σχετίζονται με τη λειτουργία των μονάδων και είναι δεδομένοι για κάθε περίπτωση. Γενικά, οι τέφρες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα χαρακτηριστικά των οποίων περιγράφονται παρακάτω.

Πυριτική ιπτάμενη τέφρα

Η πυριτική ιπτάμενη τέφρα (γνωστή και ως κανονική ιπτάμενη τέφρα) (siliceous fly ash) είναι μία λεπτή σκόνη από σφαιρικά κυρίως σωματίδια, που έχουν ποζολανικές ιδιότητες, και προέρχεται από την καύση ανθρακίτων ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος. Αποτελείται κυρίως από δραστικό οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) (επικρατούν ενώσεις αργιλοπυριτικής σύστασης, κυρίως $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ και $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Το υπόλοιπο περιέχει οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και άλλες ενώσεις. Το ποσοστό του δραστικού οξειδίου του ασβεστίου πρέπει να είναι μικρότερο από 10.0% κατά μάζα, η δε περιεκτικότητα σε ελεύθερα άσβεστο, όπως προσδιορίζεται από τη μέθοδο που περιγράφεται στο EN 451-1, δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1.0% κατά μάζα. Ιπτάμενη τέφρα που έχει περιεκτικότητα σε ελεύθερα άσβεστο μεγαλύτερη από 1.0% κατά μάζα, αλλά μικρότερη του 2.5% κατά μάζα είναι αποδεκτή με την προϋπόθεση ότι η απαίτηση σε διαστολή (σταθερότητα όγκου) δεν υπερβαίνει τα 10 mm, όταν ελέγχεται σύμφωνα με το EN 196-3 (μέθοδος Le Châtelier) χρησιμοποιώντας μείγμα 30% κατά μάζα πυριτικής ιπτάμενης τέφρας και 70% κατά μάζα ενός τσιμέντου CEM I συμμορφούμενου με το EN 197-1. Η περιεκτικότητα σε δραστικό οξείδιο του πυριτίου δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 25.0% κατά μάζα.

Ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα

Η ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα (γνωστή και ως τέφρα υψηλού περιεχομένου σε ασβέστιο – TYA) (calcareous fly ash) είναι μία λεπτή κονία με υδραυλικές ή/και ποζολανικές ιδιότητες και προέρχεται από την καύση ανθράκων και λιγνιτών κατώτερης γεωλογικής περιόδου. Οι υδραυλικές τους ιδιότητες αποδίδονται στο ελεύθερο CaO , που περιέχουν. Αποτελείται κυρίως από δραστικό οξείδιο του ασβεστίου (CaO), δραστικό οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) (επικρατούν ενώσεις ασβεσταργλικής και ασβεστοπυριτικής σύστασης ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) ή ενίοτε και θειοασβεσταργλικής σύστασης). Το υπόλοιπο περιέχει οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και άλλες ενώσεις. Η περιεκτικότητα σε δραστικό οξείδιο του ασβεστίου δεν πρέπει να είναι χαμηλότερη από 10.0% κατά μάζα. Ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα που περιέχει μεταξύ 10.0% και 15.0% κατά μάζα

δραστικό οξείδιο του ασβεστίου πρέπει να περιέχει όχι λιγότερο από 25.0% κατά μάζα δραστικό διοξείδιο του πυριτίου.

Επαρκώς αλεσμένη ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα με περιεκτικότητα δραστικού οξειδίου του ασβεστίου μεγαλύτερη από 15.0% πρέπει να έχει αντοχή σε θλίψη τουλάχιστον 10.0 MPa σε ηλικία 28 ημερών, όταν η δοκιμή διεξάγεται σύμφωνα με το EN 196-1. Πριν τη δοκιμή, η ιπτάμενη τέφρα πρέπει να αλεστεί και η λεπτότητα, εκφρασμένη ως το ποσοστό κατά μάζα της τέφρας που συγκρατείται κατά το υγρό κοσκίνισμα σε πλέγμα με βροχίδες 40 μm, πρέπει να είναι μεταξύ 10 και 30% κατά μάζα. Το κονίαμα για τη δοκιμή πρέπει να παρασκευάζεται μόνο με αλεσμένη ασβεστούχο ιπτάμενη τέφρα αντί για τσιμέντο. Τα δοκίμια κονιάματος πρέπει να ξεκαλουπωθούν 48 ώρες μετά την ετοιμασία τους και στη συνέχεια να συντηρηθούν σε υγρή ατμόσφαιρα σχετικής υγρασίας τουλάχιστον 90%.

Η διαστολή (σταθερότητα όγκου) της ασβεστούχου ιπτάμενης τέφρας δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10 mm όταν προσδιορίζεται σύμφωνα με το EN 196-3 χρησιμοποιώντας μείγμα 30% κατά μάζα ασβεστούχου ιπτάμενης τέφρας αλεσμένης, όπως περιγράφεται παραπάνω, και 70% κατά μάζα ενός τσιμέντου CEM I συμμορφούμενου με το EN 197-1. Σημειώνεται ότι, εάν η περιεκτικότητα σε θειικά (SO_3) στην ιπτάμενη τέφρα υπερβαίνει το ανώτερο επιτρεπόμενο όριο της περιεκτικότητας σε θειικά στο τσιμέντο, τότε αυτό θα πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά την παραγωγή του τσιμέντου και να μειωθούν ανάλογα τα συστατικά που περιέχουν θεικό ασβέστιο.

Χαρακτηριστικά των ιπταμένων τεφρών

Από τις ελληνικές ΙΤ, που παράγονται στις περιοχές της Πτολεμαΐδας και της Μεγαλόπολης, παρ' ότι και οι δύο είναι τέφρες υψηλού ασβεστίου (TYA), η μεν ΙΤ της Μεγαλόπολης κατατάσσεται στην κατηγορία των υλικών με ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες, εμφανίζοντας πάντως περισσότερο ποζολανικές ιδιότητες, ενώ η ΙΤ της Πτολεμαΐδας κατατάσσεται συνήθως στην κατηγορία των υλικών με υδραυλικές ιδιότητες, αν και συνήθως χαρακτηρίζεται από την εκδήλωση τόσο ποζολανικών όσο και υδραυλικών ιδιοτήτων.

Κατά κανόνα τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια των ΙΤ έχουν μεγαλύτερη ποσοστιαία αναλογία CaO , αλκαλίων και SO_3 , ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια περιέχουν περισσότερο Al_2O_3 . Οι τέφρες περιέχουν ακόμη P_2O_5 , TiO_2 , MnO , BaO , και SrO σε ποσοστά μικρότερα από 3.0, 3.5, 1.0, 1.0 και 0.5% αντίστοιχα. Ο άκαυστος άνθρακας, που επηρεάζει τη δράση των ΙΤ παρουσία του κλίνκερ, συνήθως κυμαίνεται από 2-4%, αλλά ενίοτε φθάνει και το 10%.

Η πλειονότητα των σωματιδίων της ΙΤ είναι υαλώδη συμπαγή ή κοίλα και σφαιρικού σχήματος. Οι ΙΤ συνίστανται από απλές και συνθετότερες σφαίρες, που περιέχουν μικρότερους σφαιρικούς κόκκους μέσα τους. Οι άδειες κοίλες σφαίρες ονομάζονται κενόσφαιρες, ενώ οι σφαίρες που περιέχουν μικρότερα σωματίδια ονομάζονται πλερόσφαιρες. Περίπου το 20% των σωματιδίων ΙΤ έχουν οπές (κενόσφαιρα). Αν και το μέγεθός τους είναι μικρότερο από μερικές εκατοντάδες μικρά (μm), υπάρχουν μεμονωμένα σωματίδια τεφρών με μεγέθη μεγαλύτερα του 1 mm, όπως και με μεγέθη μικρότερα του 1 μm. Για τη χρήση της στη βιομηχανία τσιμέντου επιδιώκεται η πλειονότητα των σωματιδίων να διέρχεται από το κόσκινο των 45 μm, ενώ η ειδική επιφάνεια κατά Blaine να κυμαίνεται μεταξύ 2000 και 4000 cm^2/g . Όμως, η συνάλεσή της με το τσιμέντο βελτιώνει τη συνεισφορά της στις αντοχές. Μεγαλύτερος βαθμός άλεσης μειώνει το μέγεθος των σωματιδίων, σπάει τις κενόσφαιρες και απελευθερώνει τα μικρότερα σωματίδια που υπάρχουν στις πλερόσφαιρες. Η επιφάνεια τους είναι λεία, όταν προέρχονται από έψηση σε υψηλή θερμοκρασία κατά κανόνα ομοιογενοποιημένου καυσίμου. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται, το ακανόνιστο σχήμα του χαλαζία επηρεάζει τη σφαιρικότητα των τεφρών που καλύπτονται από Fe_2O_3 , CaSO_4 και

θειικά αλκάλια. Σε βιομηχανικές μονάδες, όπου χρησιμοποιούνται μηχανικοί διαχωριστές, η ΙΤ εμφανίζεται τραχύτερη από ό,τι σε μονάδες με σύγχρονα συστήματα αποκονίωσης με ηλεκτροστατικά φίλτρα ή σακόφιλτρα.

Ο κρυσταλλικός και ο άμορφος άκαυστος C, που υπάρχει στις ΙΤ, μπορεί να έχει είτε σφαιρικό είτε ακανόνιστο σχήμα με ειδική επιφάνεια λίγο μεγαλύτερη από $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Τα CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , SO_3 και P_2O_5 των τεφρών διαλύονται μερικώς στο καθαρό νερό.

Το ποσοστό της υαλώδους φάσης των τεφρών εξαρτάται εκτός από τη χημική τους σύσταση και από τη θερμοκρασία καύσης των γαιανθράκων. Το σημείο τήξης της τέφρας στο σύστημα $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$, ενώ στο σύστημα $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$. Όταν ψύχεται απότομα από τις υψηλές αυτές θερμοκρασίες, η ΙΤ υαλοποιείται.

Η κανονική ΙΤ, που έχει εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, περιέχει μικρά ποσοστά κρυσταλλικού χαλαζία και μουλίτη. Ο μουλίτης σχηματίζει μία ακτινωτά αναπτυσσόμενη δομή που προϋποθέτει κρυσταλλοποίηση από τηγμένη μάζα. Όσο η θερμοκρασία που εκτίθεται η τέφρα μειώνεται, τότε συνυπάρχουν με το χαλαζία και το μουλίτη μαγνητίτης (Fe_3O_4), αιματίτης (Fe_2O_3) και ανυδρίτης (CaSO_4). Πολλές φορές παρατηρείται μεταλλικός σίδηρος στην επιφάνεια των Fe_2O_3 και Fe_3O_4 . Στις περιπτώσεις που στους φλογοθαλάμους δεν αναπτύσσονται θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000°C , η τέφρα δεν τήκεται, οπότε δεν παράγεται μουλίτης και τα αργιλικά ορυκτά του γαιάνθρακα παραμένουν χωρίς να έχουν πλήρως αφυδατωθεί ή διασπαστεί.

Η ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου (TYA), που εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες, περιέχει εκτός του χαλαζία και του μουλίτη και C_3A , ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συνυπάρχουν επίσης fCaO , C_3A_3 και CaSO_4 .

Η δομή της υαλώδους φάσης στις κανονικές τέφρες είναι παρόμοια με αυτή του χριστοβαλίτη, ενώ στις TYA με αυτή του μελίτη. Εάν η κατά βάρος αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι μεγαλύτερη του 2.6, τότε ο αριθμός ένταξης στην υαλώδη φάση είναι 4.

Για τα σύνθετα τσιμέντα επιδιώκεται τέφρα με υψηλό ποσοστό υαλώδους φάσης. Κατά μέσο όρο η υαλώδης φάση πρέπει να είναι 60% ή και περισσότερο. Τα μικρού μεγέθους σωματίδια της τέφρας είναι πλουσιότερα σε υαλώδη φάση, ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια περιέχουν περισσότερο κρυσταλλικές φάσεις που οφείλονται στην αργή ψύξη. Η χημική σύσταση της υαλώδους φάσης στις κανονικές τέφρες είναι 27-70% SiO_2 , 7-31% Al_2O_3 , 0.5-30% Fe_2O_3 και 1-35% CaO . Η βασικότητα, προσδιοριζόμενη ως ο λόγος των βασικών προς τα όξινα οξείδια, κυμαίνεται μεταξύ 0.45-0.90, ενώ στις τέφρες υψηλού ασβεστίου η βασικότητα έχει τιμή 1.65 και είναι παρόμοια με αυτή των σκωριών. Στον Πίνακα 2-1 δίνονται τα βασικά χαρακτηριστικά των ιπταμένων τεφρών, σε σύγκριση με τα άλλα χρησιμοποιούμενα βιομηχανικά παραπροϊόντα [1,2].

2.2.4.4. Σκωρία υψικαμίνων

Η σκωρία υψικαμίνων (ground granulated blastfurnace slag) είναι το μη μεταλλικό υλικό, που κατά κανόνα συνίσταται από πυριτικές και αργιλοπυριτικές ενώσεις του ασβεστίου και άλλων βασικών οξειδίων, που δημιουργούνται σε συνθήκες τήξης του σιδήρου μέσα στην υψικάμινο. Ειδικότερα, η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου παράγεται από ταχεία ψύξη τηγμένης σκωρίας κατάλληλης σύνθεσης, που λαμβάνεται από την τήξη σιδηρομεταλλεύματος στις υψικαμίνους και διαθέτει υδραυλικές ιδιότητες, όταν ενεργοποιηθεί κατάλληλα. Η χρήση της σκωρίας στη βιομηχανία τσιμέντου πάει πίσω στο 1880. Από τότε η χρήση της έχει επεκταθεί, επειδή έχει διάφορα πλεονεκτήματα έναντι άλλων τσιμεντοειδών υλικών. Πρώτον,

η σκωρία έχει μια σχετικά σταθερή χημική σύσταση εν συγκρίσει με την ιπτάμενη τέφρα, την πυριτική παιπάλη, τη φυσική ποζολάνη κ.λπ. Επιπλέον, έχει πλεονεκτήματα, όπως χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης, υψηλή αντοχή έναντι των θεικών ιόντων και των οξέων, καλύτερη εργασιμότητα, υψηλότερη τελική αντοχή κ.λπ. Αυτές οι ιδιότητες είναι επωφελείς σε ειδικευμένες εφαρμογές, όπως σε υδροηλεκτρικά φράγματα, σε μεγάλες γέφυρες, σε σταθμούς παραγωγής ισχύος, σε συστήματα μετρό, σε αυτοκινητόδρομους και σε λιμάνια.

Οι απαιτήσεις για τη χρησιμοποίησή της ως συστατικού του τσιμέντου είναι να περιέχει υαλώδη σκωρία τουλάχιστον κατά τα 2/3 κατά μάζα, ενώ πρέπει να απαρτίζεται κατά τα 2/3 τουλάχιστον κατά μάζα από το άθροισμα οξειδίου του ασβεστίου (CaO), οξειδίου του μαγνησίου (MgO) και οξειδίου του πυριτίου (SiO₂). Το υπόλοιπο 1/3 περιέχει οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃) μαζί με μικρές ποσότητες άλλων ενώσεων. Ο λόγος κατά μάζα (CaO+MgO)/(SiO₂) πρέπει να υπερβαίνει το 1.0.

Το μη σιδηρούχο περιεχόμενο της σκωρίας οριοθετείται στο 15% κατά μάζα και σε αυτή την περίπτωση πρέπει να ελέγχεται η ύπαρξη τοξικών μετάλλων. Η χημική σύσταση των σκωριών εξαρτάται από τις προσμίξεις στα σιδηρομεταλλεύματα, το βαθμό καθαρότητας του ασβεστόλιθου ή του δολομίτη που θα χρησιμοποιηθεί για τα συλλιπάσματα και, τέλος, από την περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά του κωκ που θα χρησιμοποιηθεί ως μέσο αναγωγής. Η σύσταση των κύριων συστατικών CaO, SiO₂, Al₂O₃ και MgO κυμαίνεται αντιστοίχως μεταξύ 30-50%, 27-40%, 5-33% και 1-21% αντίστοιχα. Επιπλέον, οι σκωρίες εμπεριέχουν Fe₂O₃: <1%, TiO₂: <3%, MnO: <2%, S: <3%, Na₂O+K₂O: 1-3% και Cl: 0.20-0.25%.

Η χημική τους σύσταση και το ποσοστό της υαλώδους φάσης είναι τα δύο κύρια χαρακτηριστικά, που προσδιορίζουν τις υδραυλικές ιδιότητες των σκωριών. Σε σχέση με τη χημική τους σύσταση, εκτός από τον τύπο (CaO+MgO)/(SiO₂)>1.0, η ποιότητα των σκωριών εκφράζεται και από τον εμπειρικό τύπο που ακολουθεί:

$$I_h = CaO + 1.4MgO + 0.56(Al_2O_3/SiO_2)$$

	$I_h < 1.65$	μη αποδεκτή ποιότητα σκωρίας
όπου για	$1.65 < I_h < 1.85$	κανονική ποιότητα σκωρίας
	$1.85 < I_h < 2.10$	πολύ καλή ποιότητα σκωρίας

Οι σκωρίες υψικαμίνων είναι με αιχμές και περιέχουν ακανόνιστου σχήματος αμμώδη υλικά με μέγεθος σωματιδίων της τάξης των μερικών mm. Η υδραυλική δραστηριότητά τους αυξάνεται, όταν η σκωρία αλέθεται σε μέγεθος κόκκων μικρότερο των 45 μm, ενώ παρουσιάζει την ιδιομορφία να αλέθεται σχετικά εύκολα μέχρι μεγέθη κόκκων 100-150 μm, αλλά πολύ δύσκολα στη συνέχεια (γίνεται πιο δυσάλεστη από το κλίνκερ). Για το λόγο αυτό, η σκωρία θα πρέπει να αλέθεται χωριστά από τα υπόλοιπα υλικά των σύνθετων τσιμέντων.

Σε καθαρό νερό τα ιόντα ασβεστίου και πυριτίου διαλύονται ανάλογα με τη σχέση C/S της σκωρίας και το διάλυμα αποκτά pH περίπου 10. Σε αλκαλικό διάλυμα με pH = 13 το ποσό των διαλυμένων ιόντων Ca, Al, Si μεγαλώνει στα πρώτα 10 min για να μειωθεί στη συνέχεια, μετά την καταβύθιση των ένυδρων φάσεων. Το ποσοστό της υαλώδους φάσης ποικίλει σε σχέση με τη χημική σύσταση, τη θερμοκρασία έναρξης της ψύξης και το ρυθμό ψύξης. Για να έχει υδραυλικές ιδιότητες η σκωρία, πρέπει να ψυχθεί απότομα.

Όταν η τιμή του λόγου $\{(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)\}$ της σκωρίας αυξηθεί σε τιμές μεγαλύτερες του 1.15, η περιεχόμενη υαλώδης φάση μειώνεται λόγω του ότι μειώνονται τα SiO₂ και Al₂O₃, που είναι οι βασικοί δομικοί παράγοντες των πυριτικών πλεγμάτων. Η υαλώδης φάση έχει εσωτερική ενέργεια 200 J/g και παρουσιάζεται περισσότερο δραστική σε

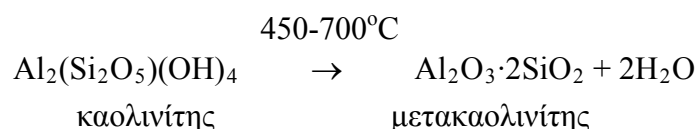
σχέση με την κρυσταλλική. Γι' αυτό στα σύνθετα τσιμέντα επιδιώκεται το ποσοστό της υαλώδους φάσης στη σκωρία να είναι τουλάχιστον 70%.

Η διαφορά στη χημική σύσταση μεταξύ κρυσταλλικής και υαλώδους φάσης των σκωριών είναι μικρή. Η υαλώδης φάση τείνει να έχει λιγότερο Al_2O_3 και περισσότερο MgO . Εξεταζόμενη στο μικροσκόπιο σκωρία με υψηλό περιεχόμενο υαλώδους φάσης δείχνει περισσότερο ομοιογενής σε αντίθεση με σκωρία με υψηλό ποσοστό κρυσταλλικής φάσης. Η βασική δομική μονάδα της υαλώδους φάσης είναι το $(\text{SiO}_4)^{4-}$, στην οποία υπάρχουν οι τροποποιητές του πλέγματος, όπως είναι 6 διατεταγμένα ιόντα ασβεστίου, νατρίου και καλίου, που υπάρχουν στα κενά του δομικού πλέγματος εξισορροπώντας τα φορτία. Έχει βρεθεί ότι το αργίλιο και το μαγνήσιο δρουν τόσο στο βασικό δομικό πλέγμα όσο και ως τροποποιητές. Στον Πίνακα 2-1 δίνονται τα βασικά χαρακτηριστικά της σκωρίας υψικαμίνων, σε σύγκριση με τα άλλα χρησιμοποιούμενα βιομηχανικά παραπροϊόντα [1,2,17].

2.2.4.5. Μετακαολίνης

Εκτός, όμως, από τα τρία υλικά, που αναφέρονται παραπάνω, ενδιαφέρον παρουσιάζει και η χρησιμοποίηση του μετακαολίνης ως συστατικού του σκυροδέματος.

Ο μετακαολίνης υψηλής δραστηριότητας (High Reactivity Metakaolin – HRM) είναι ένα από τα νεώτερα τσιμεντοειδή υλικά (supplementary cementing materials – SCM), που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σκυροδέματος υψηλής επιτελεστικότητας, αφού πρόσφατα έχει υπάρξει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση του συγκεκριμένου υλικού στη βιομηχανία σκυροδέματος. Ο μετακαολίνης (MK) είναι εμπορικά διαθέσιμος από τα μέσα της δεκαετίας του 1990 και έχει μελετηθεί λόγω των πολύ καλών ποζολανικών του ιδιοτήτων. Είναι γνωστό ότι ο μετακαολίνης είναι μια πολύ δραστική αργιλοπυριτική ένωση, η οποία περιέχει τυπικά, 50-55% SiO_2 και 40-45% Al_2O_3 . Ο χημικός του τύπος είναι $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ή $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2$) και αποτελεί ένα λευκό, πολύ άμορφο θερμικώς ενεργοποιημένο αργιλοπυριτικό υλικό, που λαμβάνεται, ως προϊόν, από την αφυδάτωση του καολίνης (και ειδικότερα του καολινίτη). Πιο συγκεκριμένα καολίνης υψηλής καθαρότητας υφίσταται επεξεργασία με ελεγχόμενη θερμική ενεργοποίηση στο θερμοκρασιακό εύρος των 700-850°C, για να αποβληθεί το νερό, που είναι χημικά δεσμευμένο στον καολινίτη του καολίνης. Με αυτό τον τρόπο, η κρυσταλλική δομή των αργιλωδών υλικών καταρρέει με αποτέλεσμα τον σχηματισμό άμορφης αργιλοπυριτικής φάσης, που αποτελεί μια άτακτη δομή με ενεργοποιημένο Al και Si, κι έτσι το υλικό μετατρέπεται στη φάση του μετακαολινίτη. Το τελικό αποτέλεσμα είναι μια σχεδόν 100% δραστική ποζολάνη, η οποία θα συνδυαστεί χημικά με το υδροξείδιο του ασβεστίου προς σχηματισμό επιπρόσθετων τσιμεντοειδών υλικών. Η αντίδραση της θερμικής επεξεργασίας του καολίνης δίνεται από την παρακάτω αντίδραση:



Θα πρέπει να τονισθεί ότι η ορυκτολογική σύνθεση του καολίνης είναι αυτή η οποία προσδιορίζει τις συνθήκες της θερμικής του επεξεργασίας και τελικά, βέβαια, την ποζολανική δραστηριότητα του παραγόμενου μετακαολίνης.

Ο προερχόμενος από τις φυσικές πηγές καολίνης μπορεί να είναι σημαντικά ακάθαρτος, ακόμα και μετά από εμπλουτισμό. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, είναι ουσιώδες να μετατραπεί ο μη ενεργός καολίνης σε δραστικό μετακαολίνης. Οι ακαθαρσίες, που είναι παρούσες στον πρόδρομο καολίνης, μπορούν να ενεργοποιηθούν, όσον αφορά στη διάλυση στο αλκαλικό υγρό των πόρων του τσιμέντου. Οι πιο σημαντικές ακαθαρσίες σε αυτό το

γενικό πλαίσιο είναι ο μοσχοβίτης $[KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2]$ και ο πλούσιος σε κάλιο άστριος ($KAlSi_3O_8$). Σε μια έρευνα ο καλιούχος άστριος και ο μοσχοβίτης, με και χωρίς θερμική επεξεργασία, αναμείχθηκαν με $Ca(OH)_2$ και νερό στους $\sim 22^\circ C$ για έως 28 ημέρες. Προέκυψε ότι απελευθερώθηκαν σημαντικές ποσότητες αλκαλίου, ακόμα και από τα χωρίς θερμική επεξεργασία ορυκτά. Όμως, η έκταση της απελευθέρωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αφυδάτωσης στο εύρος των $500-700^\circ C$. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι τα υποθετικά «αδρανή» ορυκτά μπορούν να γίνουν δραστικά προς το τσιμέντο. Στα μίγματα τσιμέντου-μετακαολίνη, μεγάλο μέρος των αλκαλίων, που ελευθερώνονται από τις ορυκτολογικές ακαθαρσίες, πιθανώς ενσωματώθηκε στα στερεά του τσιμέντου, αλλά τότε η συνολική αποτελεσματικότητα του μετακαολίνης στη μείωση της περιεκτικότητας σε αλκάλια του ρευστού των πόρων του τσιμέντου ελαττώνεται. Όμως, η απελευθέρωση των αλκαλίων μπορεί να είναι επωφελής, αφού ο μετακαολίνης μπορεί να απελευθερώσει επαρκή αλκάλια προς αύξηση της ενυδάτωσης της σκωρίας στα μίγματα σκωρίας- $Ca(OH)_2$ -μετακαολίνη.

Ο μετακαολίνης παρουσία H_2O αντιδρά με το $Ca(OH)_2$ και παράγονται ενυδατωμένες ενώσεις ασβεστίου, αργιλίου και πυριτίου. Η αντίδραση του μετακαολίνης (AS_2) με το $Ca(OH)_2$ (CH), μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με την ακόλουθη γενικευμένη αντίδραση. Η αντίδραση αυτή έχει νόημα μόνο ως προς το είδος των προϊόντων και των αντιδρώντων και όχι ως προς τους συντελεστές τους.



Η παραπάνω αντίδραση έχει μεγάλη σημασία για την αξιοποίηση του μετακαολίνης, αφού όπως είναι γνωστό το $Ca(OH)_2$ (πορτλαντίτης) είναι προϊόν της αντίδρασης ενυδάτωσης των κύριων ορυκτολογικών συστατικών του τσιμέντου (κλίνκερ) και πρακτικά αποτελεί το 16-20% του τσιμεντοπολλτού (28 ημερών). Η αντίδραση του $Ca(OH)_2$ με το μετακαολίνη παράγει προϊόντα παρόμοια με τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου ενώ παρατηρείται και αύξηση του βαθμού ενυδάτωσης του τσιμέντου. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση του CH (λόγω της αντίδρασης του με τον μετακαολίνη) με αποτέλεσμα η ισορροπία της αντίδρασης ενυδάτωσης του τσιμέντου να μετατοπίζεται προς τα δεξιά, επιταχύνοντας έτσι το σχηματισμό του $C-S-H$.

Η δραστικότητα του μετακαολίνης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ενδεικτικά την ορυκτολογική του σύνθεση, την κρυσταλλικότητα του καολινίτη (καολινίτης με μεγάλη κρυσταλλικότητα μετατρέπεται σε μετακαολινίτη μικρότερης δραστικότητας) και την κοκκομετρία του (χαρακτηριστικό μέσο μέγεθος κόκκων μετακαολίνης: 5 μm). Η ποζολανικότητα του μετακαολίνης συνδέεται με τις συνθήκες θερμικής επεξεργασίας του και αποτελεί το σημαντικότερο τεχνολογικό κριτήριο βελτιστοποίησης των συνθηκών θερμικής ενεργοποίησης του καολίνης. Στην πράξη, μεγάλη σημασία έχει και ο λόγος μετακαολίνης/ $Ca(OH)_2$ και μια τιμή περίπου 2 θεωρείται η πλέον κατάλληλη.

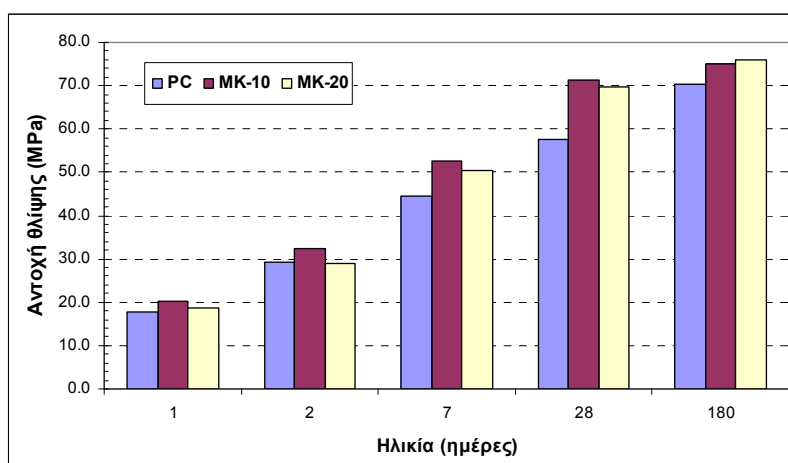
Ο μετακαολίνης χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο για την παραγωγή σκυροδέματος υψηλής αντοχής και υψηλής απόδοσης με βελτιωμένη ανθεκτικότητα. Υπάρχουν πολυάριθμες μελέτες, όπου έχει προκύψει ότι η αντικατάσταση του τσιμέντου με 5-20% μετακαολίνη οδηγεί σε σημαντική αύξηση της θλιπτικής αντοχής για τα σκυροδέματα και κονιάματα υψηλής απόδοσης έως τις 28 ημέρες, ιδιαίτερα για τις πρώιμες ηλικίες. Η αντικατάσταση με μετακαολίνη οδηγεί, επίσης, σε βελτιωμένες ιδιότητες ανθεκτικότητας, συμπεριλαμβανομένης της αντίστασης στη διείδυση χλωριόντων, της ανθεκτικότητας σε ψύξη/απόψυξη και της αντοχής στη σταδιακή τήξη αλάτων (deicing salting scaling). Άλλοι ερευνητές έδειξαν ότι, με κατάλληλα επίπεδα αντικατάστασης, τα μίγματα που περιέχουν μετακαολίνη έχουν ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να συγκριθούν με εκείνες αυτών, που περιέχουν πυριτική παιπάλη, σε όρους αντοχής, διαπερατότητας, χημικής αντίστασης και

αντίστασης στη συρρίκνωση λόγω ξήρανσης. Επίσης, ο μετακαολίνης, λόγω του λευκού του χρώματος, δεν σκουραίνει το σκυρόδεμα, κάνοντάς το κατάλληλο και για άλλες αρχιτεκτονικές εφαρμογές. Παρακάτω δίνονται πιο αναλυτικές πληροφορίες σε σχέση με τη χρήση μετακαολίνη στα σύνθετα τσιμέντα.

Σύνθετα τσιμέντα με μετακαολίνη

Ο μετακαολίνης ταξινομείται στην κατηγορία «Φυσική ψημένη ποζολάνη (Q)» με βάση το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1. Η επίδραση του στις ιδιότητες των σύνθετων τσιμεντών συνοψίζεται στα παρακάτω:

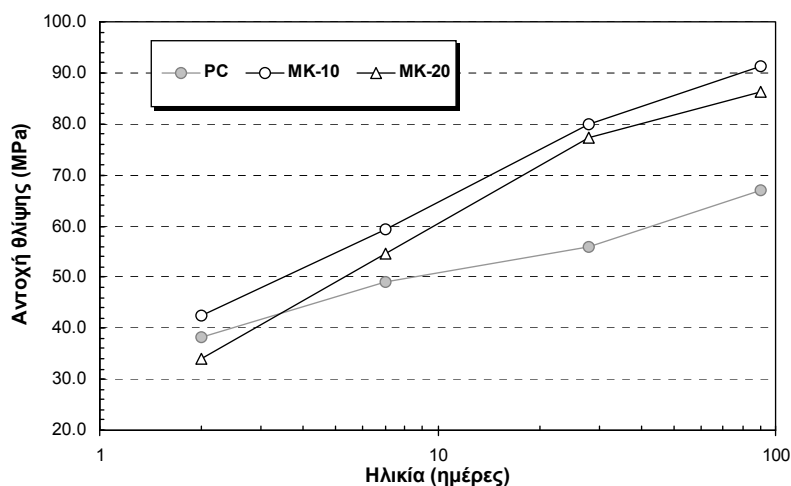
- Τα τσιμέντα με μετακαολίνη, σε ποσοστό συμμετοχής 10% και 20%, παρουσιάζουν σαφέστατα βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με το αμιγές τσιμέντο (Σχήμα 2-2).
- Τα σύνθετα τσιμέντα με μετακαολίνη, εξαιτίας της μεγαλύτερης λεπτότητάς τους, απαιτούν γενικά περισσότερο νερό από το αμιγές τσιμέντο. Το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο για ποσοστό προσθήκης του μετακαολίνης 20%.
- Οι χρόνοι πήξης των σύνθετων τσιμεντών με μετακαολίνη είναι παραπλήσιοι των αντιστοίχων αμιγών τσιμεντών για ποσοστό συμμετοχής του μετακαολίνης 10% και σαφώς μεγαλύτεροι, αλλά εντός αποδεκτών ορίων, για ποσοστό συμμετοχής 20%.
- Η εφαρμογή του μετακαολίνης σε ποσοστό 10% εμφανίζεται ελκυστικότερη έναντι του 20%, τόσο από πλευράς αντοχών θλίψης (Σχήμα 2-2) όσο και από πλευράς φυσικών ιδιοτήτων.



Σχήμα 2-2: Αντοχές θλίψης σύνθετων τσιμεντών με μετακαολίνη σε ποσοστά 10% (MK-10) και 20% (MK-20).

Επίδραση του μετακαολίνης στις ιδιότητες του σκυροδέματος

Η αντικατάσταση τσιμεντού από μετακαολίνη συνοδεύεται με πολύ σημαντική αύξηση της αντοχής θλίψης του σκυροδέματος για ηλικίες μεγαλύτερες των 7 ημερών (Σχήμα 2-3). Ειδικότερα, η αντοχή θλίψης 28 ημερών είναι περίπου 80 MPa για το σκυρόδεμα με μετακαολίνη, όταν στο σκυρόδεμα χωρίς μετακαολίνη η αντοχή θλίψης είναι 55.8 MPa. Αντίστοιχα, η αντοχή θλίψης 90 ημερών κυμαίνεται από 85.3 έως 90.8 MPa για το σκυρόδεμα με εμπορικό μετακαολίνη MK, όταν στο σκυρόδεμα χωρίς μετακαολίνη η αντοχή θλίψης είναι 67.0 MPa (Σχήμα 2-3).



Σχήμα 2-3: Αντοχή θλίψης 2, 7, 28 και 90 ημερών σκυροδέματος με αντικατάσταση τσιμέντου από μετακαολίνη (MK) σε ποσοστά 10 και 20%.

Η επίδραση του μετακαολίνης στην ανάπτυξη των αντοχών θλίψης του σκυροδέματος μπορεί να αξιολογηθεί και μέσω του συντελεστή ενεργότητας ποζολανικών υλικών (k-value) (παράγραφος 2.2.4.1.). Υπενθυμίζεται ότι ως συντελεστής ενεργότητας ποζολανικών υλικών, ορίζονται τα μέρη του τσιμέντου Portland που μπορούν να αντικατασταθούν από ένα μέρος ποζολάνης, παρέχοντας ίσες τιμές ιδιοτήτων με το σκυρόδεμα χωρίς ποζολάνη (k=1 για τσιμέντο Portland, τιμές μεγαλύτερες του 1 σημαίνουν θετική συμβολή του προσθέτου). Ο μετακαολίνης έχει k-value περίπου 3.0 με βάση την αντοχή θλίψης 28 ημερών. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι 3 μέρη του τσιμέντου Portland μπορούν να αντικατασταθούν από 1 μέρος μετακαολίνης χωρίς να μεταβληθούν οι αντοχές θλίψης 28 ημερών του σκυροδέματος.

Πάντως, η προσθήκη του μετακαολίνης έχει ως στόχο κυρίως τη βελτίωση της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος (high performance concrete) και όχι τη σημαντική αύξηση των αντοχών (high strength concrete). Συνεπώς, ο μετακαολίνης έχει θετική επίδραση στην ανθεκτικότητα του σκυροδέματος. Στον Πίνακα 2-3 δίνεται η διαπερατότητα σε Cl⁻, η διαπερατότητα σε αέρα, η υδατοαπορροφητικότητα και το μέσο μέγεθος πόρων δοκιμίων σκυροδέματος με και χωρίς μετακαολίνη.

Πίνακας 2-3: Χαρακτηριστικά ανθεκτικότητας σκυροδεμάτων με και χωρίς μετακαολίνη.

Δείγμα	Διαπερατότητα σε Cl ⁻ (C)*	Διαπερατότητα σε αέρα kg (m ² x 10 ⁻¹⁶)	Υδατοαπορροφητικότητα S (mm x min ^{-0.5})	Μέσο μέγεθος πόρων (nm)
PC	2460	2.94	0.114	96
MK-10	730	1.68	0.097	70
MK-20	240	1.45	0.089	55

*εκφρασμένη σε φορτίο (Coulombs) μέσω του δοκιμίου (AASHTO T277, rapid chloride test)

Από τον Πίνακα 2-3 φαίνεται ότι η προσθήκη του μετακαολίνης μειώνει σημαντικά τη διαπερατότητα του σκυροδέματος από τα χλωριόντα και το συντελεστή διαπερατότητας σε αέρα. Ακόμη παρατηρείται μια σχετική μείωση στην υδατοαπορροφητικότητα, ενώ πολύ σημαντική είναι και η μείωση στο μέσο μέγεθος των πόρων του σκυροδέματος.

Η ποζολανική δράση του μετακαολίνης, η οποία συνοδεύεται από δέσμευση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, που παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, οδηγεί σε μια μείωση του pH του νερού, που είναι εγκλεισμένο στους πόρους του σκυροδέματος. Σε κάθε περίπτωση, όμως, το επίπεδο του pH είναι σημαντικά μεγαλύτερο από 12.5, που είναι το ελάχιστο όριο για επαρκή προστασία έναντι της διάβρωσης του οπλισμού.

Με βάση όλα τα παραπάνω είναι φανερό ότι η παρουσία του μετακαολίνης βελτιώνει το πορώδες του σκυροδέματος και την αντίστοιχη κατανομή πόρων, μειώνει τη διαπερατότητα του σκυροδέματος από το νερό, δυσχεραίνει τη διάχυση των Cl^- και τελικά βελτιώνει σημαντικά την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος. Επίσης, επειδή ο μετακαολίνης είναι λευκός, δεν σκουραίνει το χρώμα του σκυροδέματος, όπως κάνει η πυριτική παιπάλη.

Έρευνες

Στη βιβλιογραφία έχουν ανακοινωθεί, επίσης, εκτενείς έρευνες σε σχέση με τις διαφορετικές ιδιότητες των παστών και των σκυροδεμάτων με μετακαολίνη, όπως το πορώδες, την κατανομή μεγέθους των πόρων, την ποζολανική αντίδραση, τη θλιπτική και καμπτική αντοχή και το ράγισμα λόγω συστολής. Όμως, περιορισμένη έρευνα έχει ανακοινωθεί στη βιβλιογραφία σε σχέση με την επίδραση του μετακαολίνης στην αντοχή του σκυροδέματος έναντι της προσβολής από τα θειικά ιόντα. Διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει την επίδραση του τύπου του τσιμέντου με διαφορετική περιεκτικότητα σε C_3A , στην αντίσταση κονιάματος με μετακαολίνη έναντι της προσβολής από τα θειικά ιόντα υπό υγρές συνθήκες διατήρησης. Τα ευρήματά τους έδειξαν ότι τα κονιάματα που περιέχουν υψηλότερο ποσοστό αντικατάστασης μετακαολίνης επέδειξαν ανώτερη αντίσταση έναντι της προσβολής από το θειικό νάτριο, για μια περίοδο δοκιμών 520 ημερών, λόγω της σημαντικής κατανάλωσης του υδροξειδίου του ασβεστίου και της λεπτότερης πορώδους δομής, λόγω της ποζολανικής αντίδρασης του μετακαολίνης. Όμως, δεν διερευνήθηκε η επίδραση των άλλων πειραματικών παραμέτρων, όπως του λόγου W/B, της αρχικής περιόδου υγρής διατήρησης και της περιεκτικότητας σε αέρα πάνω στην αντίσταση του σκυροδέματος με μετακαολίνη έναντι της προσβολής από τα θειικά ιόντα. Άλλοι ερευνητές έδειξαν, επίσης, ότι ο μετακαολίνης υψηλής δραστηριότητας έχει ωφέλιμη επίδραση στην αντοχή του κονιάματος έναντι της προσβολής από το θειικό νάτριο για επίπεδο αντικατάστασης 15% ή περισσότερο. Επίσης, βρέθηκε ότι η προσβολή της μήτρας του τσιμέντου από το θειικό μαγνήσιο οδηγεί, κυρίως, σε αποσύνθεση του C-S-H και μετατροπή του σε M-S-H (ή M-C-S-H), το οποίο είναι ένα μη τσιμεντοειδές υλικό. Έτσι, τα χαρακτηριστικά του C-S-H, που σχηματίζεται από την ποζολανική αντίδραση του μετακαολίνης, μπορεί να χρειαστεί να ληφθούν υπ' όψη, όταν το σκυρόδεμα που περιέχει μετακαολίνη εκτίθεται σε περιβάλλον θειικού μαγνησίου. Ο μετακαολίνης βρέθηκε να είναι αποτελεσματικός στη μείωση της προσβολής υπό τη μορφή του ταουμασίτη από τα θειικά ιόντα σε σκυρόδεμα, που περιείχε ασβεστολιθικό φίλερ. Πρόσφατες εργασίες έχουν δείξει ότι ο μετακαολίνης είναι αποτελεσματικός, ως συμπληρωματικό τσιμεντοειδές υλικό, στη βελτίωση της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος, για παράδειγμα έναντι της αντίδρασης αλκαλίου-πυριτίου και της αντοχής έναντι της διάχυσης των χλωριόντων [2, 18-25].

2.2.4.6. Πυριτική παιπάλη

Η πυριτική παιπάλη (silica fume) παράγεται ως υποπροϊόν από την αναγωγή χαλαζία υψηλής καθαρότητας με άνθρακα σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου κατά την παραγωγή πυριτίου και κραμάτων σιδηροπυριτίου. Συνίσταται από πολύ λεπτά σφαιρικά σωματίδια με περιεκτικότητα τουλάχιστον 85% κατά μάζα σε άμορφο διοξείδιο του πυριτίου.

Η πυριτική παιπάλη πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις για τη συμμετοχή της ως κύριο συστατικό του τσιμέντου:

α) Η απώλεια πύρωσης δεν πρέπει να υπερβαίνει το 4.0% κατά μάζα όταν προσδιορίζεται σύμφωνα με το EN 196-2 με χρόνο όμως πύρωσης 1 h.

β) Η ειδική επιφάνεια (BET) της ακατέργαστης πυριτικής παιπάλης πρέπει να είναι τουλάχιστον 15.0 m²/g, όταν προσδιορίζεται σύμφωνα με το ISO 9277.

Κατά τη συνάλεση μαζί με κλίνκερ και γύψο, η πυριτική παιπάλη μπορεί να ευρίσκεται στην αρχική της κατάσταση, να είναι συμπιεσμένη, ή να είναι υπό μορφή δισκίων με χρήση νερού.

Η χημική σύσταση της πυριτικής παιπάλης δεν εξαρτάται μόνο από τις πρώτες ύλες και την παραγωγική διαδικασία της αναγωγής του χαλαζία με άνθρακα, αλλά και από την ποιότητα του ηλεκτροδίου και την καθαρότητα του άνθρακα. Το υλικό αυτό έχει το πλεονέκτημα ότι, αν και είναι παραπροϊόν, δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά η σύστασή του. Το περιεχόμενο σε οξίδιο του πυριτίου είναι μεγαλύτερο στην πυριτική παιπάλη, που προκύπτει από βιομηχανίες κραμάτων πυριτίου σε σχέση με την αντίστοιχη των βιομηχανιών κραμάτων σιδηροπυριτίου.

Η πυριτική παιπάλη περιέχει ακόμη 0.1-0.5% Al₂O₃, 0.1-5% Fe₂O₃, <0.12% CaO, <0.1% TiO₂, <0.07% P₂O₅, <1% Na₂O + K₂O, 2-5% C και 0.1-0.2% S.

Η πυριτική παιπάλη αποτελείται, κυρίως, από άμορφη φάση και είναι σε λεπτό διαμερισμό, ενώ μερικές φορές περιέχει και μικρά ποσοστά χαλαζία. Η άμορφη φάση στην πυριτική παιπάλη δεν είναι υαλώδης σε αντίθεση με την άμορφη φάση, που υπάρχει στις σκωρίες και στις τέφρες (η πυριτική παιπάλη παράγεται από αντίδραση αερίου-αερίου, ενώ ως γυαλί ορίζεται μια ανόργανη ουσία, που συνίσταται από ταχέως ψυχθέν τήγμα χωρίς κρυσταλλοποίηση). Έχει σφαιρικό σχήμα και το μεγαλύτερο μέρος του υλικού έχει μέγεθος 0.03-0.3 μm, με μέσο μέγεθος σωματιδίων 0.1 μm. Η ειδική της επιφάνεια, μετρημένη με απορρόφηση αζώτου, είναι υψηλή, της τάξης των 20 m²/g, δηλαδή είναι περίπου 15-40 φορές λεπτότερη απ' ότι οι σκωρίες και οι τέφρες [1,2].

2.3. Βασικές ιδιότητες του σκυροδέματος

2.3.1. Εργασιμότητα

Ως εργασιμότητα (workability) ή εργάσιμο χαρακτηρίζεται, γενικά, η ευκολία με την οποία είναι δυνατόν να μεταφερθεί, να διαστρωθεί και να συμπυκνωθεί το σκυροδέμα. Σύμφωνα με άλλον ορισμό, η εργασιμότητα ορίζεται ως το έργο που απαιτείται για να υπερνικηθούν οι εσωτερικές τριβές και να επιτευχθεί πλήρης συμπίκνωση.

Η εργασιμότητα είναι μια σύνθετη ιδιότητα και συνδέεται με άλλες ρεολογικές ιδιότητες, όπως οι παρακάτω:

- η *ρευστότητα*, που σημαίνει η ευκολία ροής ενός υλικού. Η ρευστότητα εξαρτάται, κυρίως, από την ποσότητα του νερού ανάμιξης.
- η *πλαστικότητα*, δηλαδή η ικανότητα του υλικού να παραμορφώνεται χωρίς διακοπή της συνέχειάς του.
- η *συνοχή*, που εκφράζει το αποτέλεσμα των δυνάμεων που έλκουν τα μόρια μεταξύ τους και επομένως συντελεί στην πλαστικότητα.
- η *συμπυκνωσιμότητα*, που εκφράζει τη δυνατότητα του υλικού να συμπυκνωθεί και εξαρτάται από τον αρχικό βαθμό συμπίκνωσης.

Πολλές φορές χρησιμοποιείται ο όρος *συνεκτικότητα* για να εκφρασθεί άλλοτε το εργάσιμο και άλλοτε η ρευστότητα. Η εργασιμότητα δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα. Για το σκοπό αυτό έχουν προταθεί μέθοδοι με τις οποίες μετρώνται μία ή περισσότερες από τις παραπάνω ιδιότητες. Η κυριότερη χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η κάθιση (slump) [2,16].

2.3.2. Αντοχή

Η αντοχή (strength) του σκυροδέματος σε μηχανική καταπόνηση θεωρείται ως η σημαντικότερη ιδιότητά του, παρόλο που σε μερικές περιπτώσεις άλλα χαρακτηριστικά του, όπως η ανθεκτικότητα (durability) και η διαπερατότητα (permeability), μπορεί να είναι πιο σημαντικά. Σε κάθε περίπτωση, η αντοχή δίνει μια συνολική εικόνα της ποιότητας του σκυροδέματος, επειδή συνδέεται άμεσα με τη δομή της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας. Η αντοχή του σκυροδέματος σε συγκεκριμένη ηλικία, συντήρηση και θερμοκρασία θεωρείται ότι εξαρτάται κατά βάση από το λόγο W/C και το βαθμό συμπύκνωσης (degree of compaction). Και οι δύο παράγοντες επιδρούν στο πορώδες του σκυροδέματος και σε καλά συμπυκνωμένα σκυροδέματα το ποσοστό των κενών μειώνεται σημαντικά. Επομένως, η αντοχή του σκυροδέματος είναι συνάρτηση του όγκου των κενών χώρων του (voids) [2].

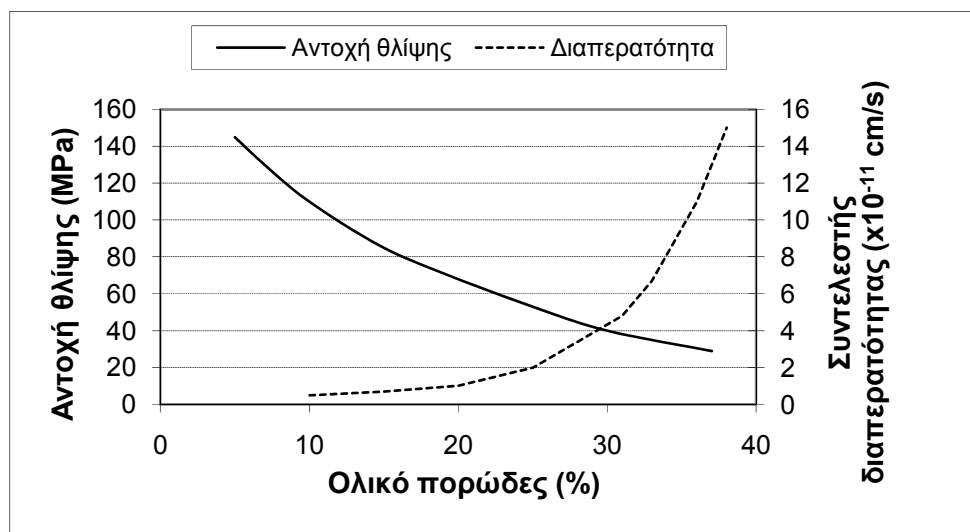
2.3.3. Πορώδες

Το σκυρόδεμα, όπως και οι φυσικοί λίθοι, δεν είναι υλικό απόλυτα συμπαγές και πλήρες, αλλά περιέχει πλήθος από εσωτερικές κοιλότητες. Οι κοιλότητες αυτές είναι κενές από στερεό υλικό και το σύνολό τους αποτελεί το πορώδες του σκυροδέματος. Οι κοιλότητες αυτές μπορεί να περιέχουν αέρα ή να είναι γεμάτες με νερό. Το ολικό πορώδες, που χαρακτηρίζει την έκταση του πορώδους, εκφράζει το % ποσοστό ή το κλάσμα του όγκου ενός υλικού που καταλαμβάνουν οι πόροι του και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$p = \frac{V_k}{V} = \frac{\rho - \rho_\phi}{\rho}$$

όπου: p : το ολικό πορώδες του υλικού,
 V_k : ο όγκος των πόρων (κενών),
 V : ο φαινόμενος όγκος του υλικού,
 ρ_ϕ : το φαινόμενο ειδικό βάρος του υλικού,
 ρ : το ειδικό βάρος του υλικού.

Στο σκυρόδεμα το ολικό πορώδες κυμαίνεται μεταξύ 8 και 25%. Όμως, ως ιδιότητα του σκυροδέματος, δεν δίνει πληροφορίες για τη μορφή, το σχήμα, το μέγεθος, καθώς και για την κατανομή των κοιλιοτήτων, που αποτελούν ουσιώδη χαρακτηριστικά για τη συμπεριφορά του υλικού και τη διεύθυνση του νερού. Το πορώδες επηρεάζει το σκυρόδεμα, κυρίως επιδρώντας στις αντοχές και στη διαπερατότητά του (Σχήμα 2-4).



Σχήμα 2-4: Συσχέτιση αντοχών θλίψης και διαπερατότητας με το πορώδες.

Επιπλέον, το πορώδες επηρεάζει τη χρόνια συστολή, τον ερπυσμό, την υδατοαπορροφητικότητα, την υδατοστεγανότητα, καθώς και την ανθεκτικότητα του υλικού στον παγετό.

Οι περισσότερες από τις ιδιότητες του σκυροδέματος βελτιώνονται όταν, για το ίδιο ολικό πορώδες, το μέγεθος των πόρων είναι μικρότερο (επομένως το πλήθος των πόρων, για τον ίδιο όγκο, είναι μεγαλύτερο), είναι περισσότερο ομοιόμορφα κατανεμημένοι μέσα στο υλικό και το σχήμα τους πλησιάζει το σφαιρικό.

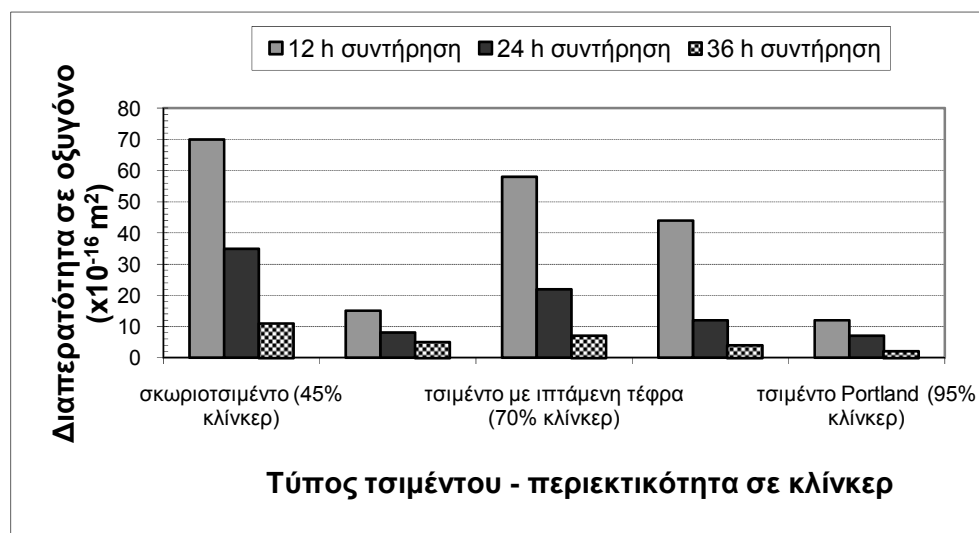
Στη μείωση του πορώδους συντείνουν:

- η ελάττωση του νερού και, επομένως, η ελάττωση των πόρων που δημιουργούνται από την εξάτμιση του νερού που περισεύει.
- η κοκκομετρική διαβάθμιση των αδρανών, που πλησιάζει στην άριστη περιοχή, δηλαδή η πυκνότερη δομή των αδρανών.
- η καλή ποιότητα και καθαρότητα των αδρανών για την καλύτερη προσκόλληση της τσιμεντοκονίας. Τα ασβεστολιθικά πετρώματα π.χ. έχουν καλύτερη πρόσφυση από τα πυριτικά.
- η αποτελεσματική συμπύκνωση του νερού σκυροδέματος.
- η καλή συντήρηση για την αποφυγή ρηγματώσεων κατά τη διάρκεια της πήξης [2,16].

2.3.4. Διαπερατότητα

Η διαπερατότητα του σκυροδέματος και, μέσω αυτής, η ανθεκτικότητά του επηρεάζεται από τη σύσταση του τσιμέντου, από το λόγο W/C, από το πορώδες, από το βαθμό συμπύκνωσης, από τη συντήρηση και από την ύπαρξη ρωγμών. Αναλυτικότερα, για τον κάθε έναν από αυτούς τους παράγοντες μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

Όταν η περιεκτικότητα του τσιμέντου στο σκυρόδεμα είναι μεγαλύτερη από 300 kg/m^3 , ο λόγος W/C είναι μικρός και έχει γίνει προσεκτική συντήρηση, τότε το σκυρόδεμα θα έχει μικρή διαπερατότητα. Στο επόμενο Σχήμα 2-5 παρουσιάζεται η επίδραση διαφόρων τύπων τσιμέντου στη διαπερατότητα, για διάφορους χρόνους συντήρησης.



Σχήμα 2-5: Επίδραση της ποιότητας του τσιμέντου και του χρόνου συντήρησης στη διαπερατότητα του σκυροδέματος.

Όταν ο λόγος W/C υπερβεί την τιμή 0.6, τότε υπάρχει δυσανάλογη αύξηση της διαπερατότητας, επειδή αυξάνεται το μέγεθος και ο αριθμός των τριχοειδών πόρων.

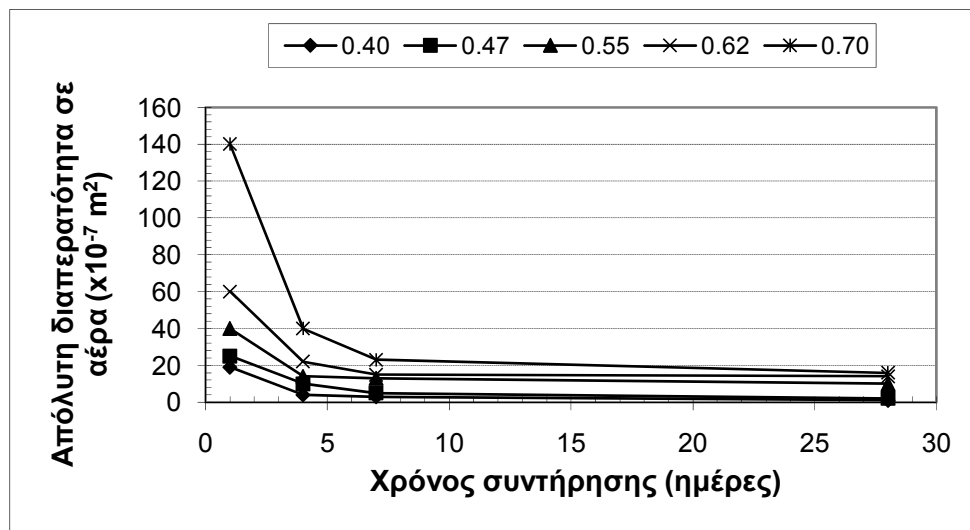
Το πορώδες (μέγεθος και κατανομή των πόρων), καθώς και η ποσότητα του νερού που περιέχεται στους πόρους, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διαπερατότητα του σκυροδέματος. Συνήθως, η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε φυσικές και χημικές επιδράσεις μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε τριχοειδείς πόρους.

Με τη συμπίκνωση γίνεται προσπάθεια μείωσης των κενών του αέρα στο σκυρόδεμα σε περιεκτικότητα μικρότερη από 1%. Για την επίτευξη της συμπίκνωσης εφαρμόζεται δόνηση κατά τη χύτευση, με αποτέλεσμα ο αέρας και το νερό να μεταφέρονται προς την επιφάνεια του σκυροδέματος, μειώνοντας έτσι το πορώδες. Με τον τρόπο αυτό υφίσταται προσωρινή αύξηση της διαπερατότητας κατά την κατακόρυφη διεύθυνση, λόγω της δημιουργίας των τριχοειδών πόρων, οι οποίοι, όμως, σφραγίζονται με την πρόοδο της ενυδάτωσης.

Η συντήρηση του σκυροδέματος συνίσταται στη διατήρηση ευνοϊκών συνθηκών υγρασίας και θερμοκρασίας, ώστε να προχωρήσουν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης. Η συντήρηση γίνεται με σκοπό αφενός για να συγκρατήσει το σκυρόδεμα τη σωστή υγρασία, ώστε να γίνει η ενυδάτωση του τσιμέντου, και αφετέρου για να προστατευθεί το σκυρόδεμα από τις απότομες αλλαγές θερμοκρασίας.

Η ύπαρξη ρωγμών διευκολύνει τη διείσδυση βλαβερών ουσιών στο εσωτερικό της κατασκευής και προς τον οπλισμό του σκυροδέματος. Οι ρωγμές μπορούν να δημιουργηθούν από διάφορες αιτίες, όπως φυσικές (συστελλόμενα αδρανή, καθίζηση σκυροδέματος), χημικές (διάβρωση οπλισμού, αντίδραση αλκαλίων-αδρανών), θερμικές (ψύξη-απόψυξη, εποχιακές μεταβολές της θερμοκρασίας, πρόωρη θερμική μεταβολή) και κατασκευαστικές (υπερφόρτιση, ερπυσμός) [2].

Στο επόμενο Σχήμα 2-6 φαίνεται ενδεικτικά η επίδραση που έχει η διάρκεια συντήρησης στη διαπερατότητα, συναρτήσει του λόγου W/C .



Σχήμα 2-6: Επίδραση της διάρκειας συντήρησης και του λόγου W/C στη διαπερατότητα.

2.4. Ιδιότητες σκυροδέματος με σύνθετα τσιμέντα

Τα διάφορα υλικά, των οποίων η προσθήκη στα σύνθετα τσιμέντα προβλέπεται από τους κανονισμούς, έχουν ως τελική επιδίωξη τη βελτίωση των ιδιοτήτων του σκυροδέματος που θα προέλθει από τα σύνθετα τσιμέντα, ώστε αυτό να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις ποιότητας.

Οι μηχανισμοί με τους οποίους τα διάφορα βιομηχανικά παραπροϊόντα επιδρούν ως πρόσθετα και βελτιώνουν είτε τις ρεολογικές ιδιότητες (συνεκτικότητα, συνάφεια, μείωση στην εξίδρωση και στην απόμιξη) του νωπού (πρόσφατα παρασκευασθέντος) σκυροδέματος (fresh concrete) είτε τις μηχανικές ιδιότητες (αντοχές, δείκτης ελαστικότητας, αδιαπερατότητα και γενικά ανθεκτικότητα) του σκληρυμένου σκυροδέματος (hardened concrete), εξηγούνται μέσα από φυσικές ή φυσικοχημικές διεργασίες και ιδιότητες.

Οι φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται, κυρίως, από την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων στο μίγμα του σκυροδέματος. Η προσθήκη λεπτόκοκκου υλικού μπορεί να μειώσει τον όγκο των κενών χώρων (δηλαδή των πόρων) και το περιεχόμενο νερό, επειδή τα σωματίδια μπορούν να διευθετηθούν σε πυκνή διάταξη μεταξύ των σωματιδίων των αδρανών και αυτών του τσιμέντου. Η μείωση του όγκου των πόρων συνοδεύεται από μία αξιοσημείωτη μείωση στην εξίδρωση. Μια ουσιώδης μείωση στο μέγεθος των καναλιών εξίδρωσης του νερού στο σκυροδέμα μειώνει την τάση για διαχωρισμό των συστατικών του σκυροδέματος και βελτιώνει την τελική του εμφάνιση. Η συνάφεια, επίσης, ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τον όγκο της πάστας στο σκυροδέμα. Η αύξηση του όγκου βελτιώνει τη συνάφεια και την αντλησιμότητα και αυξάνει την εργασιμότητα του σκυροδέματος.

Οι φυσικοχημικοί μηχανισμοί, που είναι υπεύθυνοι για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του σκληρυμένου σκυροδέματος, συνδέονται άμεσα με δύο παράγοντες: α) την παρουσία μεγάλων κενών στην ένυδρη πάστα του τσιμέντου και β) τις μικρορωγμές που υπάρχουν στη διεπιφάνεια μεταξύ αδρανών και πάστας τσιμέντου. Η προσθήκη στο τσιμέντο Portland των διαφόρων πυριτικών υλικών επιφέρει μετασχηματισμό των μεγάλων πόρων σε μικρούς, η οποία είναι μία διαδικασία που βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες και την αδιαπερατότητα του σκληρυμένου σκυροδέματος.

Ο μετασχηματισμός αυτός των πόρων αποδίδεται στο γεγονός ότι η ένυδρη ασβεστοπυριτική φάση (C-S-H), που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση των σύνθετων τσιμέντων, είναι λιγότερο συμπαγής από την αντίστοιχη, που προέρχεται από την ενυδάτωση των τσιμέντων τύπου I, πληρώνοντας με τον τρόπο αυτό τους μεγάλους άδειους πόρους. Έτσι, η μετατροπή των, υψηλής πυκνότητας και μεγάλων κενών, φάσεων του τσιμέντου Portland σε προϊόντα χαμηλής πυκνότητας και μικρών κενών χώρων, ως αποτέλεσμα των ποζολανικών δράσεων, φαίνεται να είναι η περισσότερο λογική εξήγηση για την αύξηση της αντοχής και της αδιαπερατότητας στα σύνθετα τσιμέντα. Με παρόμοιους μηχανισμούς εξηγείται και η «πλήρωση» με C-S-H της διεπιφάνειας μεταξύ αδρανών και τσιμέντου.

Οι αντοχές στο χρόνο μπορούν να ερμηνευθούν μέσα από έναν συνδυασμό φυσικών και χημικών μηχανισμών, των δευτέρων εστιασμένων στις ποζολανικές αντιδράσεις. Πράγματι, η μετατροπή του μικρής αντοχής Ca(OH)_2 σε υψηλής αντοχής C-S-H είναι η βασική συνεισφορά των χημικών μηχανισμών στην καίρια αυτή ιδιότητα του σκυροδέματος. Η πυριτική παιπάλη είναι ικανή να συνεισφέρει στις αντοχές των πολύ μικρών ηλικιών (1-3 ημέρες), ενώ έχει σημαντική συνεισφορά στις πρώτες 2-4 εβδομάδες και σχετικά μικρή συνεισφορά στη συνέχεια. Αντιθέτως, οι τέφρες και η σκωρία υψικαμίνων έχουν μικρή συμμετοχή στις αντοχές των μικρών ηλικιών, κάποια συμμετοχή στην ενδιάμεση περίοδο (3-14 ημέρες) και αξιόλογη συνεισφορά στη συνέχεια. Τα δύο αυτά υλικά αυξάνουν την συνεισφορά τους στις αντοχές με τη λεπτότερη άλεσή τους και με την παρουσία ασβεστίου.

Η διόγκωση και η ρηγματώση του σκυροδέματος, λόγω της διάβρωσης του χαλύβδινου οπλισμού, η δράση του παγετού, η δράση των θεικών ιόντων και οι αντιδράσεις αλληλεπίδρασης των αλκαλίων με τα αδρανή, είναι τα πιο κοινά προβλήματα ανθεκτικότητας του σκληρυμένου σκυροδέματος, τα οποία, κυρίως, εξαρτώνται από τη διαπερατότητά του και το χρησιμοποιούμενο νερό. Τα προϊόντα ενυδάτωσης των τσιμέντων με ποζολανικά πρόσθετα συντελούν στην πλήρωση των μεγάλων κενών και τη μείωση των μικρορωγμών, συμβάλλοντας θετικά, με τον τρόπο αυτό, στην αύξηση της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος [2,16].

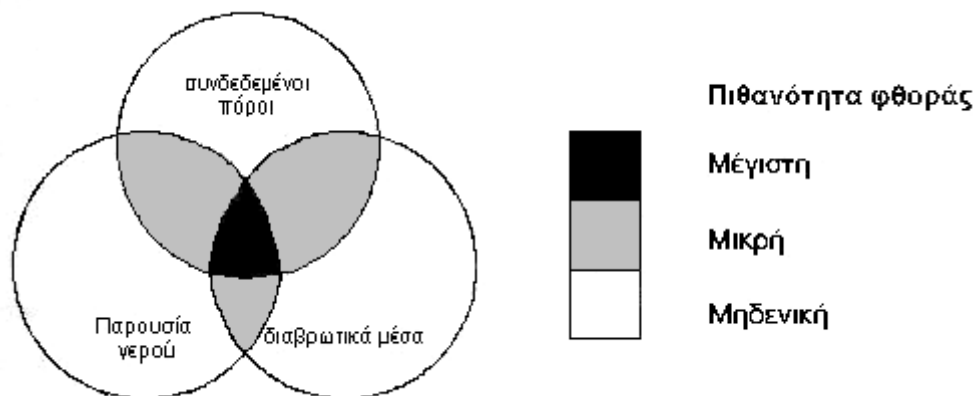
2.5. Ανθεκτικότητα του σκυροδέματος

Η ανθεκτικότητα (durability) αποτελεί γενική έννοια, η οποία εκφράζει τη δυνατότητα του σκυροδέματος να διατηρεί την αντοχή και τη λειτουργικότητά του στην κατασκευή, στη μέγιστη δυνατή διάρκεια. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρεται στην ικανότητα του υλικού να μη φθείρεται από το περιβάλλον (φυσικό ή μη) στο οποίο εκτίθεται. Η φθορά του σκυροδέματος εκδηλώνεται με ρωγμές και διογκώσεις στην επιφάνειά του, αλλά και με μείωση της μηχανικής αντοχής του, καθώς και με απώλεια της μάζας του.

Οι βασικότερες αιτίες φθοράς του σκυροδέματος είναι η διάβρωση του σιδηροπλισμού, η ψύξη-απόψυξη στα ψυχρά κλίματα, οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ του ενυδατωμένου τσιμέντου και των διαφόρων διαβρωτικών μέσων και οι φυσικοχημικές δράσεις, που συμβαίνουν στο εσωτερικό του σκυροδέματος μεταξύ των συστατικών του. Οι βασικοί παράγοντες που ρυθμίζουν την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος είναι:

- Η παρουσία συνδεδεμένων πόρων.
- Η έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον.
- Η παρουσία νερού.

Στο Σχήμα 2-7, που ακολουθεί, παρουσιάζεται μια ποιοτική συσχέτιση των παραπάνω βασικών παραγόντων, που καθορίζουν τη φθορά του σκυροδέματος.



Σχήμα 2-7: Συνολική παρουσίαση της φθοράς του σκυροδέματος.

Κάθε κύκλος αντιστοιχεί σε έναν παράγοντα ανθεκτικότητας. Όταν ένας παράγοντας υπάρχει μόνος του, χωρίς την παρουσία των υπολοίπων, τότε δεν υπάρχει κίνδυνος φθοράς. Όταν δύο παράγοντες συνυπάρχουν, κάτι που αποδίδεται σχηματικά με την τομή δύο κύκλων, η πιθανότητα φθοράς αυξάνεται σημαντικά. Τέλος, όταν και οι τρεις παράγοντες συνυπάρχουν,

ο κίνδυνος φθοράς γίνεται μέγιστος. Επίσης, φαίνεται η αλληλεξάρτηση των παραγόντων. Η απουσία ενός από τους τρεις παράγοντες απαλείφει τον κίνδυνο φθοράς του σκυροδέματος.

Βάσει των προαναφερθέντων παραγόντων μπορεί να θεωρηθεί ότι η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σχετίζεται με τα τρία παρακάτω ρευστά, που εισέρχονται σε αυτό και προκαλούν τη φθορά του:

- Το νερό (με τα διαβρωτικά μέσα που περιέχει).
- Ο ατμοσφαιρικός αέρας (CO_2 , O_2).
- Το ειδικό περιβάλλον (SO_4^{2-} , Cl^- και αλκάλια).

Η αντοχή στο χρόνο και στο περιβάλλον, καθώς και οι προκύπτουσες φθορές μιας κατασκευής εξαρτώνται άμεσα από το πορώδες και τη διαπερατότητα του σκυροδέματος, από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και από τις μηχανικές, τις φυσικές και τις χημικές επιδράσεις.

Το πορώδες, αλλά και η διαπερατότητα εξαρτώνται από τη σύσταση του τσιμέντου, από το λόγο W/C , από το βαθμό συμπύκνωσης του σκυροδέματος, τη συντήρησή του και την ύπαρξη ρωγμών.

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες επηρεάζονται από τη διαθέσιμη υγρασία, την παρουσία διαβρωτικών ουσιών στο νερό και από τη θερμοκρασία.

Στις μηχανικές επιδράσεις μπορούν να αναφερθούν τα επιβαλλόμενα φορτία και οι παραμορφώσεις, όπως η διαφορική καθίζηση, η συστολή ξήρανσης, ο ερπυσμός, ο σεισμός και οι θερμοκρασιακές μικροαλλαγές.

Στις φυσικές επιδράσεις υπάγονται η μηχανική φθορά (απότριψη, υδροφθορά) και οι ακραίες θερμοκρασίες (παγετός, πυρκαγιά).

Τέλος, στις χημικές ή βιολογικές επιδράσεις αναφέρονται τα οξέα, οι βάσεις, τα άλατα και τα βακτηρίδια.

Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται λεπτομερέστερη και στοχευμένη αναφορά σε δύο διαβρωτικούς παράγοντες, που επηρεάζουν την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση των θεικών ιόντων στο σκυρόδεμα, καθώς και των χλωριότων στη διάβρωση του σιδηροπλισμού του σκυροδέματος. Τόσο η προσβολή του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα, όσο και η διάβρωση του σιδηροπλισμού είναι φαινόμενα, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των χημικών επιδράσεων, κατά τις οποίες σχηματίζονται διογκούμενα προϊόντα. Άλλα φαινόμενα της ίδιας κατηγορίας είναι η αντίδραση αλκαλίων – αδρανών και η ενυδάτωση του ελεύθερου CaO και MgO .

Θεωρητικά, κάθε περιβάλλον με pH μικρότερο από 12.5 μπορεί να χαρακτηριστεί διαβρωτικό, διότι η μείωση της αλκαλικότητας του νερού των πόρων θα μπορούσε, τελικά, να οδηγήσει σε αποσταθεροποίηση των τσιμεντοειδών προϊόντων της ενυδάτωσης. Όμως, ο ρυθμός της χημικής προσβολής στο σκυρόδεμα είναι συνάρτηση του pH του διαβρωτικού παράγοντα και της διαπερατότητας του σκυροδέματος. Όταν η διαπερατότητα του σκυροδέματος είναι μικρή και το pH του διαβρωτικού ύδατος είναι άνω του 6, ο ρυθμός της χημικής προσβολής θεωρείται πολύ αργός και δεν αξιολογείται σοβαρά. Τα θειικά ιόντα και τα χλωριόντα στο νερό του εδάφους, στα υπόγεια ύδατα και στο θαλασσινό νερό είναι συχνά υπεύθυνα για τη μείωση του pH κάτω από 6, τιμή η οποία θεωρείται καταστροφική για σκυρόδεμα με τσιμέντο Portland [2,16].

2.6. Προσβολή από τα θειικά ιόντα – Δημιουργία του ταουμασίτη

2.6.1. Γενικά για την προσβολή από τα θειικά ιόντα

Η προσβολή του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα είναι ένα καλά αναγνωρισμένο φαινόμενο και μεγάλος όγκος της βιβλιογραφίας έχει κατευθυνθεί προς αυτό. Η αποσύνθεση των τσιμεντοειδών υλικών, λόγω προσβολής από τα θειικά ιόντα, είχε ήδη αναγνωριστεί πριν την έλευση του τσιμέντου Portland. Στα μέσα του 18^{ου} αιώνα ο Smeaton στη Μεγάλη Βρετανία εργάστηκε πάνω στην ανάπτυξη βελτιωμένων κονιαμάτων για την κατασκευή του φάρου στο Eddystone. Στα τέλη του 19^{ου} και στις αρχές του 20^{ου} αιώνα οι Candlot (1890), Le Châtelier (1905) και Michaelis (1909) μελέτησαν την προσβολή σκυροδέματος από θειικά ιόντα, το οποίο περιείχε τσιμέντο Portland. Στη Βόρεια Αμερική η προσβολή του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα ερευνήθηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, κυρίως από τους Bates, et al (1913). Από τότε, έχουν γίνει εκτενείς έρευνες, για να προσδιοριστεί η αιτία της προσβολής του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα και για να αναπτυχθούν μέθοδοι που θα την παρεμποδίσουν.

Η προσβολή του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα διακρίνεται σε «εσωτερική» και σε «εξωτερική». Κατά την προσβολή από τα εσωτερικά θειικά ιόντα, τα απαραίτητα συστατικά για να εμφανιστεί η επιβλαβής διόγκωση και το ράγισμα είναι παρόντα στο σκυρόδεμα κατά την διάρκεια της χύτευσης. Αυτή η μορφή προσβολής συνδέεται, πρωτίστως, με σκυροδέματα που υπόκεινται σε θερμική καταπόνηση. Κατά την προσβολή από εξωτερικά θειικά ιόντα, ένα ή περισσότερα από τα είδη, που συμμετέχουν στην προσβολή, προέρχεται από εξωτερική πηγή. Στις εξωτερικές πηγές θεικών ιόντων περιλαμβάνονται τα υπόγεια ύδατα και συχνά είναι φυσικής προέλευσης, αλλά τα εν λόγω ιόντα μπορούν, επίσης, να προέρχονται από λιπάσματα (χόματα φορτισμένα με θειικά άλατα) και από βιομηχανικά απόβλητα. Η προσβολή του σκυροδέματος από τέτοια υλικά/ρευστά είναι το αποκορύφωμα μιας σειράς αντιδράσεων, που συμβαίνουν κατά την παρουσία των θεικών ιόντων. Η πλειονότητα των μελετών φανερώνει ότι οι ορυκτολογικές φάσεις, που συνήθως απαντώνται ως προϊόντα της προσβολής του τσιμέντου από τα θειικά ιόντα, είναι η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ο ετρινγκίτης ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Η προσβολή από τα θειικά ιόντα εκδηλώνεται με τη μορφή απώλειας αντοχών, διόγκωσης, επιφανειακής θραύσης, απώλειας μάζας και τελικής αποσύνθεσης.

Η δριμύτητα της προσβολής από τα θειικά ιόντα μπορεί να σχετιστεί με το κατιόν που συνδέεται με το θειικό ανιόν. Η διαλυτότητα του θειικού ασβεστίου είναι περίπου 2000 ppm, ενώ αυτές του θειικού νατρίου και του θειικού μαγνησίου είναι πολύ υψηλότερες. Τα υπόγεια ύδατα, που περιέχουν θειικά ιόντα, περιέχουν και μεγάλη ποσότητα μαγνησίου και απασχολεί έντονα το ενδεχόμενο αντίδρασης ανάμεσα στις στερεές φάσεις του τσιμέντου και στα διαλυμένα συστατικά, όπως το Na_2SO_4 ή το MgSO_4 . Η προσβολή του σκυροδέματος από το θειικό μαγνήσιο είναι πιο σημαντική σε σχέση με τα άλλα θειικά άλατα. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι τα διαλύματα MgSO_4 είναι πιο δραστικά από τα διαλύματα Na_2SO_4 της ίδιας συγκέντρωσης. Αυτό συμβαίνει για τον εξής λόγο: στην περίπτωση που το διάλυμα περιέχει Na_2SO_4 , τότε σχηματίζεται NaOH που εξασφαλίζει την συνέχιση της υψηλής αλκαλικότητας στο σύστημα, γεγονός σημαντικό για την σταθερότητα της κύριας τσιμεντοειδούς φάσης. Αν το διάλυμα περιέχει MgSO_4 , τότε σχηματίζεται το αδιάλυτο και ασθενώς αλκαλικό $\text{Mg}(\text{OH})_2$ με αποτέλεσμα τη μείωση της σταθερότητας του C-S-H στο σύστημα και την προσβολή από το διάλυμα θεικών. Αν, τελικά, υπάρχει Mg^{2+} , τότε γίνεται σύνθεση του μπρουσίτη και του κρυσταλλικού σερπεντίτη ή του πυριτικού μαγνησίου και επιπλέον το μαγνήσιο μπορεί να συμμετέχει στις αντιδράσεις ως συνέπεια σχηματισμού του μπρουσίτη [2,26-29].

2.6.2. Μηχανισμός προσβολής του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα

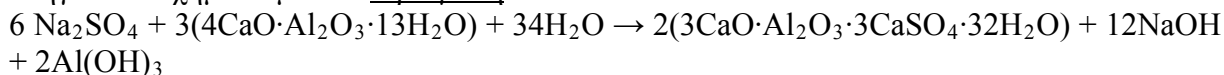
Τα στερεά θειικά άλατα δεν προσβάλλουν το σκυροδέμα, όταν, όμως, βρίσκονται σε μορφή διαλύματος, τότε μπορούν να αντιδράσουν με το σκληρυμένο τσιμεντοπολτό. Πιο συγκεκριμένα, η προσβολή από τα θειικά ιόντα λαμβάνει χώρα όταν τα στερεά ένυδρα (ενυδατωμένα) προϊόντα της σκληρυμένης τσιμεντόπαστας (όπως το υδροξείδιο του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$) αντιδρούν με τα διαλυμένα άλατα, όπως το θειικό νάτριο (Na_2SO_4), το θειικό μαγνήσιο (MgSO_4) και το θειικό ασβέστιο (CaSO_4). Ανάλογα με τον τύπο των κατιόντων, που βρίσκονται στο διάλυμα με τα θειικά ιόντα (π.χ. Na^{2+} , Ca^{2+} ή Mg^{2+}), οι αντιδράσεις τους με τις στερεές φάσεις στη σκληρυμένη τσιμεντόπαστα είναι οι ακόλουθες:

- **Αντιδράσεις με το Na_2SO_4**

Το διάλυμα θειικού νατρίου αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου προς σχηματισμό γύψου και NaOH:



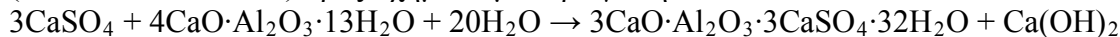
Το θειικό νάτριο αντιδρά, επίσης, με το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$) και οδηγεί στο σχηματισμό του ετρινγκίτη:



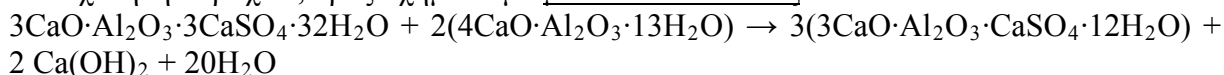
Στις ανωτέρω αντιδράσεις ο σχηματισμός του NaOH εξασφαλίζει τη συνέχιση της υψηλής αλκαλικότητας στο σύστημα, γεγονός σημαντικό για τη σταθερότητα της κύριας τσιμεντοειδούς φάσης (C-S-H).

- **Αντιδράσεις με το CaSO_4**

Σε υδατικές συνθήκες το θειικό ασβέστιο αντιδρά με το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$) προς σχηματισμό ετρινγκίτη:

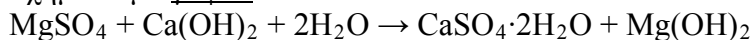


Όταν η ποσότητα του θειικού ασβεστίου γίνει ανεπαρκής για το σχηματισμό επιπρόσθετου ετρινγκίτη, το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$) αντιδρά με τον ετρινγκίτη, που έχει ήδη παραχθεί, προς σχηματισμό μονοθειικού άλατος:

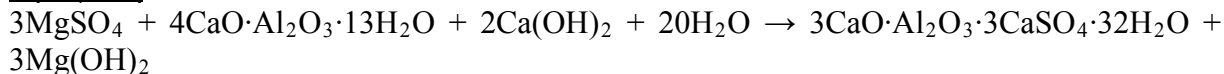


- **Αντιδράσεις με το MgSO_4**

Το θειικό μαγνήσιο προσβάλλει το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο και το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ προς σχηματισμό γύψου:



Το θειικό μαγνήσιο αντιδρά, επίσης, με το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο προς σχηματισμό ετρινγκίτη:



Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, σχηματίζεται το, σχετικά αδιάλυτο και ασθενώς αλκαλικό, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Έτσι, η σταθερότητα του C-S-H στο σύστημα μειώνεται και επομένως αυτό προσβάλλεται από το διάλυμα θειικών ιόντων.

Τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών, που είναι ο γύψος και ο ετρινγκίτης, καθώς επίσης και το μονοθειικό άλας, έχουν αξιοσημείωτα μεγαλύτερο όγκο από αυτόν των συστατικών, τα οποία αντικαθιστούν και επομένως ασκούν εσωτερική πίεση στο σκληρυμένο σκυροδέμα με αποτέλεσμα, τελικά, να προκαλούν αποσύνθεση. Γενικά, ο ετρινγκίτης οδηγεί σε διόγκωση και ράγιση του σκυροδέματος, ενώ ο σχηματισμός της γύψου μαλακώνει την πάστα του

τσιμέντου και οδηγεί σε αποσύνθεση της μικροδομής της. Συνεπώς, οι αντιδράσεις με τα θειικά ιόντα οδηγούν κατ' αρχάς σε μείωση της σκληρότητας και της αντοχής του σκυροδέματος, ενώ ακολουθεί διόγκωση, ρηγμάτωση και μετατροπή του υλικού σε πολτώδη και μη συνεκτική μάζα.

Πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι η δριμύτητα και ο ρυθμός της προσβολής από τα θειικά ιόντα εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του διαλύματος θεικών ιόντων και αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης αυτών. Όμως, κάτω από μια συγκέντρωση περίπου 0.5% για το MgSO_4 ή 1% για το NaSO_4 , ο ρυθμός αύξησης της έντασης της προσβολής γίνεται μικρότερος. Κορεσμένα διαλύματα MgSO_4 οδηγούν σε σοβαρές φθορές, παρόλο που με μικρό λόγο W/C, η φθορά θα λάβει χώρα μετά από 2-3 χρόνια. Συγκέντρωση 1000 ppm (ως προς SO_3) θεωρείται μετρίως επικίνδυνη, ενώ συγκέντρωση 2000 ppm θεωρείται πολύ επικίνδυνη, ειδικά αν το MgSO_4 είναι το επικρατέστερο συστατικό. Οι αντίστοιχες τιμές για τα διαλυτά στο έδαφος θειικά ιόντα είναι 0.2-0.5%.

Η ταχύτητα προσβολής του σκυροδέματος δεν εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση των θεικών ιόντων, αλλά και από το ρυθμό με τον οποίο αναπληρώνονται τα θειικά ιόντα, που έχουν ήδη αντιδράσει με το τσιμέντο. Έτσι για να εκτιμηθεί ο κίνδυνος από τα θειικά, πρέπει να είναι γνωστή η κίνηση των υπογείων υδάτων. Αν το σκυρόδεμα εκτίθεται σε νερό, που φέρει θειικά και το οποίο ρέει αντί να είναι στάσιμο, τότε θα υποστεί υψηλότερο ρυθμό προσβολής. Επίσης, όταν το σκυρόδεμα εκτίθεται από τη μια πλευρά σε ύδατα, που φέρουν θειικά ιόντα, ο ρυθμός προσβολής του είναι μεγαλύτερος. Ομοίως, εναλλαγή κορεσμού και ύγρανσης οδηγεί σε ταχεία φθορά. Αντιθέτως, όταν το σκυρόδεμα δεν έχει κανένα πέρασμα για υπόγειο νερό, οι συνθήκες θα είναι πολύ λιγότερο επικίνδυνες. Το σκυρόδεμα που έχει υποστεί προσβολή από τα θειικά ιόντα έχει χαρακτηριστική υπόλευκη εμφάνιση, ενώ η φθορά του συνήθως ξεκινάει από τις ακμές και τις γωνίες και ακολουθεί βαθμιαία ρηγμάτωση και θρυμματισμός.

Για μεγάλο χρονικό διάστημα ο ετρινγκίτης θεωρήθηκε ως το κύριο συστατικό που είναι υπεύθυνο για τη διόγκωση και την αποσύνθεση, η οποία παρατηρείται στα σκυροδέματα και στα κονιάματα, που υφίστανται προσβολή από τα θειικά ιόντα. Εντούτοις, τα τελευταία τριάντα έτη μια άλλη φάση εντοπιζόταν όλο και περισσότερο στα υλικά, που είναι βασισμένα στο τσιμέντο και που έχουν εκτεθεί στα θειικά ιόντα και αυτή είναι ο ταουμασίτης. Ο ταουμασίτης είναι μια ένυδρη ουσία πυριτικού ανθρακικού θεικού ασβεστίου ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) και μπορεί να βρεθεί παράλληλα με τον ετρινγκίτη, τη γύψο ή και μόνος του. Ο ταουμασίτης είναι δομικά παρόμοιος με τον ετρινγκίτη και λόγω αυτού μπορεί να εμφανιστεί εν μέρει στερεό διάλυμα μεταξύ των συστατικών, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μικτών κρυστάλλων ετρινγκίτη/ταουμασίτη.

Σύμφωνα με το Thaumacite Expert Group, υπάρχουν δύο διακριτοί τρόποι, με τους οποίους μπορεί να καθιζάνει ο ταουμασίτης ως προϊόν αντίδρασης, ειδικά μέσα στα σκυροδέματα και στα κονιάματα. Αυτοί έχουν ονομαστεί, ως σχηματισμός ταουμασίτη λόγω προσβολής από θειικά ιόντα (TSA – Thaumacite form of Sulfate Attack) και σχηματισμός ταουμασίτη (TF – Thaumacite Formation). Ο TSA αναφέρεται στις περιπτώσεις, όπου υπάρχει σημαντική ζημία στο κύριο σώμα του σκυροδέματος ή του κονιάματος, ως συνέπεια της αντικατάστασης ενυδατωμένων ενώσεων του τσιμέντου από τον ταουμασίτη. Το επηρεασθέν από TSA σκυρόδεμα μετατρέπεται σε μια μαλακή μάζα με έναν διακριτικό λευκό χρωματισμό. Ο TF αναφέρεται στις περιπτώσεις, όπου ο ταουμασίτης μπορεί να βρεθεί στα προϋπάρχοντα κενά και στις ρωγμές χωρίς, απαραίτητα, να προκαλέσει αποσύνθεση του σκυροδέματος ή του κονιάματος. Στο επόμενο κεφάλαιο θα μελετηθεί διεξοδικότερα το φαινόμενο του TSA, εφόσον η επίδρασή του στο σκυρόδεμα είναι καταστρεπτική [2,26,29-31].

2.7. Διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού στο σκυρόδεμα

2.7.1. Γενικά για τη διάβρωση του οπλισμού

Στη συνήθη περίπτωση το σκυρόδεμα αποτελεί ένα προστατευτικό περιβάλλον του σιδηροπλισμού για δύο λόγους:

- Το υδατικό διάλυμα των πόρων του σκυροδέματος είναι έντονα αλκαλικό, εξαιτίας του υδροξειδίου του ασβεστίου, προϊόν της αντίδρασης σκλήρυνσης του τσιμέντου, με pH μεταξύ 12.5 και 13.9. Κάτω από αυτές τις συνθήκες ο χάλυβας καλύπτεται επιφανειακά από ένα παθητικό στρώμα οξειδίων, που παρεμποδίζει τη διάβρωσή του. Η διάβρωσή του περιορίζεται στη συντήρηση του παθητικού αυτού στρώματος, δράση εξαιρετικά αργή, που πρακτικά μπορεί να παραμεληθεί.
- Το σκυρόδεμα αποτελεί ένα φυσικό εμπόδιο στην επαφή του οπλισμού με τα διάφορα διαβρωτικά αέρια (O₂, SO₂ κ.λπ.) και άλλες ουσίες, που βοηθούν τη διάβρωση (άλατα χλωρίου κ.λπ.).

Με την πάροδο του χρόνου, όμως, το σκυρόδεμα μπορεί να χάσει την προστατευτική του ικανότητα, π.χ. λόγω ενανθράκωσης το pH μπορεί να κατέβει κάτω από 9.0 ή η συγκέντρωση των χλωριόντων μπορεί να γίνει επαρκής, ώστε να καταστρέψει το παθητικό στρώμα χάλυβα, οπότε η διάβρωση του οπλισμού μπορεί να γίνει σημαντική. Η διάβρωση του οπλισμού στο σκυρόδεμα είναι μια ηλεκτροχημική δράση, που λαμβάνει χώρα, όταν το σκυρόδεμα έχει μια ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω της παρουσίας υγρασίας και ηλεκτρολυτών στους πόρους του. Η ηλεκτροχημική δράση συνεπάγεται την ύπαρξη ανόδου, όπου λαμβάνει χώρα η ανοδική δράση, την ύπαρξη καθόδου, όπου λαμβάνει χώρα η καθοδική δράση και την ύπαρξη ηλεκτρολύτη για τη μεταφορά των ιόντων. Η διεξαγωγή των δράσεων αυτών πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια μετάλλου – ηλεκτρολύτη και ακολουθεί η μετακίνηση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη.

Η ανοδική δράση, στην περίπτωση της διάβρωσης του οπλισμού του σκυροδέματος, είναι η ανοδική διάλυση του σιδήρου, η οποία είναι μία οξειδωτική δράση συνυφασμένη με απόδοση ηλεκτρονίων κατά το σχήμα: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Η ταχύτητα της δράσης αυτής εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Στην περίπτωση δημιουργίας παθητικού στρώματος είναι πολύ μικρή. Όταν όμως το pH αποκτήσει τιμές κάτω από 9.0 η ταχύτητα αυξάνει σημαντικά. Το ίδιο συμβαίνει, όταν το παθητικό στρώμα καταστραφεί από την παρουσία ικανού ποσού χλωριόντων.

Η καθοδική δράση είναι συνυφασμένη με την πρόσληψη ηλεκτρονίων. Για να πραγματοποιηθεί είναι αναγκαία η ύπαρξη ενός οξειδωτικού μέσου. Στην περίπτωση που το οξειδωτικό μέσο είναι το οξυγόνο, αυτό μπορεί να προσλάβει ηλεκτρόνια προς σχηματισμό υδροξυλίωντων κατά το σχήμα: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$.

Το οξυγόνο για να φθάσει στην επιφάνεια του σιδήρου, που είναι η κάθοδος, πρέπει να διαχυθεί μέσα από τους πόρους του σκυροδέματος.

Τα ιόντα σιδήρου από την ανοδική δράση και τα υδροξυλιόντα από την καθοδική δράση μετακινούνται μέσα στον ηλεκτρολύτη και τελικά αντιδρούν προς σχηματισμό στερεού προϊόντος κατά το σχήμα: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$.

Το σχηματιζόμενο υδροξίδιο του σιδήρου με το υπάρχον οξυγόνο μετατρέπεται σε υδροξίδιο του τρισθενούς σιδήρου (Fe(OH)₃). Ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη, ο σχηματισμός του υδροξειδίου πραγματοποιείται στην επιφάνεια του σιδήρου ή μακρύτερα από αυτή. Ακόμη, από το είδος του ηλεκτρολύτη και τις αλλαγές της σύστασής του μπορεί να σχηματιστούν και άλλα είδη προϊόντων (π.χ. μικτά οξείδια – υδροξείδια κ.λπ.). Στο Σχήμα 2-8

απεικονίζεται η διαδικασία διάβρωσης του σιδηροπλισμού και αναλύονται οι δράσεις, που λαμβάνουν χώρα. Ο ίδιος ο σιδηροπλισμός παίζει το ρόλο του αγωγού σύνδεσης ανοδικών – καθοδικών περιοχών. Τα σχηματιζόμενα προϊόντα διάβρωσης του οπλισμού μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές δευτερεύουσες επιδράσεις. Έτσι, αν σχηματισθούν μέσα στους πόρους και τους κλείσουν παρεμποδίζουν τη συνέχιση της διαβρωτικής δράσης, εάν όμως σχηματίζονται στην επιφάνεια του χάλυβα, επειδή έχουν μικρότερη πυκνότητα και συνεπώς μεγαλύτερο όγκο, εξασκούν εφελκυστικές τάσεις στο σκυρόδεμα και τελικά μπορούν να το ρηγματώσουν.

Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω, για να πραγματοποιηθεί η διάβρωση του σιδηροπλισμού στο σκυρόδεμα πρέπει να υπάρχουν τρεις προϋποθέσεις:

- Ανοδική διάλυση του σιδήρου.
- Παρουσία οξυγόνου.
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα του σκυροδέματος μέσω του υγρού των πόρων.

Εάν και οι τρεις προϋποθέσεις εκπληρώνονται, τότε η διάβρωση του σιδηροπλισμού είναι δυνατή. Η ταχύτητα, η μορφή και η έκταση της διάβρωσης εξαρτώνται και από άλλους παράγοντες. Η ανοδική και η καθοδική δράση συμβαίνουν ταυτόχρονα στην επιφάνεια του χάλυβα. Υφίσταται το ερώτημα, όμως, για ποιόν λόγο ένα μέρος της επιφάνειας του χάλυβα να συμπεριφέρεται σαν άνοδος και ένα άλλο μέρος σαν κάθοδος. Η απάντηση βρίσκεται στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Κατ' αρχάς πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ τοπικών γαλβανικών στοιχείων και μακροσκοπικών τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Ένα κράμα, όπως είναι ο δομικός χάλυβας, από τη διαδικασία παραγωγής του έχει αιτίες για τον σχηματισμό τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Ανομοιομορφίες μικρής κλίμακας στη σύσταση, ανωμαλίες στην επιφάνεια και ύπαρξη οξειδίων σε αυτήν, οδηγούν στη δημιουργία μικρής κλίμακας γαλβανικών στοιχείων, τα οποία ονομάζονται τοπικά γαλβανικά στοιχεία. Τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία μπορεί να έχουν διαφορετική ένταση (π.χ. στα τοπικά γαλβανικά στοιχεία από διαφορά στη σύσταση του κράματος) πράγμα που έχει άμεση επίδραση στο (ηλεκτρικό) δυναμικό, που παρουσιάζουν σε σχέση με τη γειτονική περιοχή. Οι διαφορές αυτές του δυναμικού είναι της τάξεως μερικών δεκάδων mV. Τα τοπικά αυτά γαλβανικά στοιχεία μπορούν να αποκαλυφθούν με τη μέθοδο των δεικτών. Η διαφορά του δυναμικού, που παρουσιάζουν, μπορεί να μετρηθεί με κατάλληλη μικρομετρική διάταξη. Τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία είναι αποτέλεσμα της παραγωγικής δυαδικής διαδικασίας του χάλυβα και μόνο.

Σε αντίθεση με τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, τα μακροσκοπικά γαλβανικά στοιχεία δεν εμφανίζονται σε μικρές, αλλά σε μεγάλες περιοχές του μετάλλου. Οφείλονται στην όλη συγκρότηση και λειτουργία του οπλισμένου σκυροδέματος και όχι μόνο στο χάλυβα. Εάν, για παράδειγμα, ένας επιψευδαργυρωμένος (γαλβανιζέ) χάλυβας έρθει σε επαφή με κοινό δομικό χάλυβα μέσα στη μάζα του σκυροδέματος, τότε δημιουργείται γαλβανικό μακροστοιχείο, λόγω διαφορετικών μετάλλων. Το ίδιο συμβαίνει με την επαφή ανοξιδώτου και κοινού χάλυβα. Στην περίπτωση αυτή οι επιφάνειες των γαλβανικών στοιχείων είναι μεγάλες. Επίσης, το ίδιο συμβαίνει όταν ένας δομικός χάλυβας βρίσκεται μέσα στη μάζα του σκυροδέματος, αλλά η μία περιοχή του σκυροδέματος είναι βρεγμένη, ενώ η άλλη είναι στεγνή. Η βρεγμένη περιοχή είναι ανοδική, ενώ η στεγνή είναι καθοδική. Γαλβανικά μακροστοιχεία, επίσης, σχηματίζονται όταν έχουμε:

- Περιοχή καλά αεριζόμενη δίπλα σε μη αεριζόμενη.
- Περιοχή με χαμηλό pH (λόγω ενανθράκωσης) δίπλα σε περιοχή με υψηλό pH.
- Περιοχή με υψηλή περιεκτικότητα σε Cl^- δίπλα σε περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης.

Τα μακροσκοπικά γαλβανικά στοιχεία παρουσιάζουν δυναμικό, που μπορεί να φτάσει και την τάξη των εκατοντάδων mV. Επίσης, η έκτασή τους είναι μεγάλη. Για τους λόγους αυτούς η

επίδραση των μακροσκοπικών γαλβανικών στοιχείων στη διάβρωση είναι σημαντική. Ακόμα, πρέπει να σημειωθεί ότι η δράση των μακροσκοπικών στοιχείων προστίθεται στη δράση των τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Διαφορές στη σύσταση του υγρού ηλεκτρολύτη των πόρων μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικά μακροσκοπικά γαλβανικά στοιχεία, αλλά και να δώσουν διαφορές στη μορφή διάβρωσης του χάλυβα.

Τη διάβρωση του χάλυβα στο σκυρόδεμα επηρεάζουν, ακόμη, οι ακόλουθοι παράγοντες:

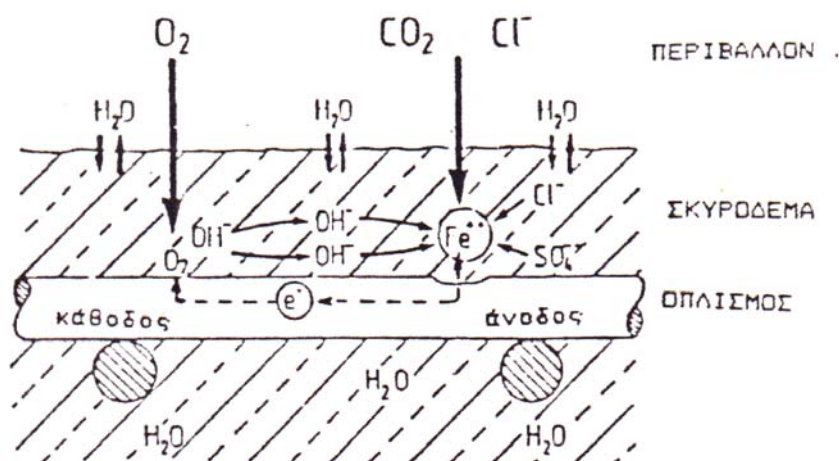
- Το είδος και η δομή του σκυροδέματος.
- Το πάχος της επικάλυψης του οπλισμού από το σκυρόδεμα.
- Η ποσότητα του νερού στο σκυρόδεμα.
- Η ύπαρξη ρωγμών στο σκυρόδεμα.

Όλοι οι παραπάνω παράγοντες επηρεάζουν τη διάχυση του οξυγόνου (αλλά και άλλων διαβρωτικών αερίων) στη μάζα του σκυροδέματος και, κατά συνέπεια, στην επιφάνεια του χάλυβα. Στην παράγραφο 2.7.2. γίνεται λεπτομερέστερη εξέταση της επίδρασης των παραπάνω παραγόντων.

Εφόσον οι προϋποθέσεις για τη διάβρωση του σκυροδέματος εκπληρούνται, η διάβρωση λαμβάνει χώρα και μπορεί να οδηγήσει:

- Σε μείωση της διατομής του οπλισμού, με συνέπειες στη στατική ικανότητα της κατασκευής.
- Σε δημιουργία ρωγμών από τη δημιουργία των προϊόντων διάβρωσης (σχηματισμός οξειδίων στην επιφάνεια του οπλισμού), με μεγαλύτερο μοριακό όγκο από το σίδηρο, όταν παρεμποδίζεται η ανάπτυξή τους (άσκηση εφελκυστικών τάσεων στο σκυρόδεμα).

Η απώλεια της επικάλυψης του οπλισμού προκαλεί δομικές φθορές στο οπλισμένο σκυρόδεμα εξαιτίας της απώλειας της συνάφειας μεταξύ οπλισμού και σκυροδέματος και της μείωσης της διατομής του οπλισμού [32-35].



Σχήμα 2-8: Σχηματισμός γαλβανικού στοιχείου στο σιδηροοπλισμό σκυροδέματος, με αποτέλεσμα τη διάβρωση του οπλισμού.

2.7.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση του οπλισμού στο σκυρόδεμα

2.7.2.1. Το είδος και η δομή του σκυροδέματος

Το σκυρόδεμα είναι ένα πορώδες υγροσκοπικό υλικό. Το συνδετικό υλικό του σκυροδέματος, το τσιμέντο, κατά την ενυδάτωσή του σχηματίζει ένα ζελέ με πόρους διαφόρων διαμέτρων. Οι πόροι αυτοί, ανάλογα με την κατάσταση του περιβάλλοντος, μπορεί να είναι στεγνοί ή γεμάτοι νερό. Στην τελευταία περίπτωση, το νερό των πόρων είναι ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει υδροξίδιο του ασβεστίου, το οποίο σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, καθώς και μικρότερα ποσά υδροξειδίου του καλίου και του νατρίου. Το διάλυμα αυτό έχει pH 12.5-13.9 και σχηματίζει στην επιφάνεια του χάλυβα το παθητικό προστατευτικό οξίδιο. Η διατήρηση της αλκαλικότητας και της προστατευτικής επίδρασης στο χάλυβα είναι προβληματική με την πάροδο του χρόνου και εξαρτάται από την ποσότητα και το είδος του τσιμέντου, το λόγο W/C, το είδος και την κοκκομετρία των αδρανών και το χρόνο συντήρησης του σκυροδέματος.

Το τσιμέντο, που είναι ανθεκτικό στα θεϊκά ιόντα, και που βρίσκεται σε περιβάλλον με χλωριόντα, επιταχύνει τη διάβρωση του σιδηροπλισμού. Τα τσιμέντα, που περιέχουν φυσικές ή τεχνητές ποζολάνες, εξαιτίας της ποζολανικής αντίδρασης, μειώνουν το πορώδες. Το μικρότερο πορώδες παρεμποδίζει τη μεταφορά των διαβρωτικών συστατικών του περιβάλλοντος προς τον οπλισμό. Επίσης, πολλές ποζολάνες, λόγω του ότι περιέχουν Al_2O_3 , παρεμποδίζουν τη διάβρωση, δεσμεύοντας τα χλωριόντα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωσή τους και άρα και η διαβρωτική τους ικανότητα.

Η επίδραση του λόγου W/C είναι, επίσης, σημαντική. Αύξησή του, οδηγεί σε αύξηση του πορώδους του σκυροδέματος και αυτή με τη σειρά της σε αύξηση της διάβρωσης του σιδηροπλισμού, εφόσον με αυτόν τον τρόπο γίνεται πιο εύκολη η πρόσβαση στον οπλισμό των περιβαλλοντικών διαβρωτικών παραγόντων.

Ακόμα, σημαντικό ρόλο παίζει και ο χρόνος συντήρησης του σκυροδέματος. Όσο ο χρόνος συντήρησης γίνεται μεγαλύτερος, τόσο το πορώδες και, συνεπώς, η διάβρωση του σιδηροπλισμού, ελαττώνονται.

Τέλος, το είδος και η κοκκομετρία των αδρανών είναι, επίσης, σημαντικοί παράγοντες για τη διάβρωση του σιδηροπλισμού. Αν τα αδρανή είναι συμπαγή (χωρίς πόρους), τότε η διέλευση των διαβρωτικών συστατικών γίνεται μόνο μέσα από τους πόρους του ζελέ του τσιμέντου. Αν, όμως, είναι πορώδη, η διέλευση των διαβρωτικών ουσιών γίνεται και μέσα από τους πόρους των αδρανών, με αποτέλεσμα η διάβρωση να είναι μεγαλύτερη [32].

2.7.2.2. Το πάχος επικάλυψης του οπλισμού από το σκυρόδεμα

Τα διαβρωτικά συστατικά, από το περιβάλλον, πρέπει να διαπεράσουν την επικάλυψη του σκυροδέματος και να φθάσουν στην επιφάνεια του οπλισμού. Έτσι, όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του σκυροδέματος, τόσο περισσότερος χρόνος απαιτείται (εφόσον τα άλλα χαρακτηριστικά του σκυροδέματος παραμένουν ίδια), για να φθάσουν τα διαβρωτικά συστατικά στον οπλισμό. Η ωθούσα δύναμη για τη μετακίνηση των συστατικών είναι η διάχυση. Επομένως, όσο μεγαλύτερο είναι το πορώδες του σκυροδέματος, τόσο μεγαλύτερο πρέπει να είναι και το πάχος της επικάλυψης του οπλισμού, ώστε να διατηρηθεί ο ίδιος βαθμός προστασίας του [32].

2.7.2.3. Η παρουσία νερού στο σκυρόδεμα

Το νερό στους πόρους του σκυροδέματος ρυθμίζει τη μεταφορά των διαφόρων ιόντων ή αερίων στο εσωτερικό του, αλλά και την (ηλεκτρική) αντίστασή του. Η επίδραση του νερού στην ηλεκτρική αντίσταση και στη μεταφορά του οξυγόνου (και γενικότερα των αερίων) είναι αντίστροφη. Το κορεσμένο με νερό σκυρόδεμα έχει τη μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση (ή τη μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα), ταυτόχρονα, όμως, παρεμποδίζει την απευθείας είσοδο του οξυγόνου. Στο κορεσμένο, με νερό, σκυρόδεμα μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο διάχυση του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου, που είναι μικρή. Αντίθετα, στο ξηρό σκυρόδεμα η μεταφορά του οξυγόνου μέσα από τους άδειους πόρους είναι σημαντική. Όμως, η ηλεκτρική αντίσταση του ξηρού σκυροδέματος είναι μεγάλη (ή ηλεκτρική αγωγιμότητα μικρή), ώστε το ρεύμα μεταξύ των πόλων του γαλβανικού στοιχείου διάβρωσης είναι πολύ μικρό. Επομένως, ο κίνδυνος διάβρωσης σε ξηρό και κορεσμένο σε νερό σκυρόδεμα είναι μικρός, ενώ στις ενδιάμεσες περιπτώσεις είναι μεγαλύτερος.

Η ποσότητα του νερού στο σκυρόδεμα εξαρτάται από:

- Την υγρασία στην επιφάνεια του σκυροδέματος.
- Τη δυνατότητα μεταφοράς του νερού στο εσωτερικό του σκυροδέματος.
- Την προϊστορία του σκυροδέματος κατά την πήξη και τη συντήρηση.

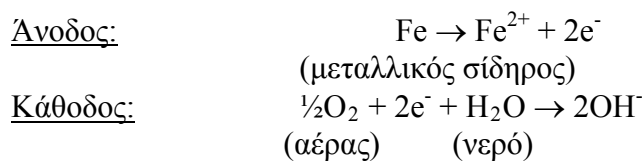
Η υγρασία στην επιφάνεια του σκυροδέματος είναι μεταβαλλόμενη. Μετά από παρατεταμένη βροχή η σχετική υγρασία είναι 100%. Αντιθέτως, τις θερμές – ξηρές ημέρες είναι σχετικά μικρότερη. Ακόμη, η υγρασία εξαρτάται από την τοποθεσία, στην οποία βρίσκεται η κατασκευή. Στα παράλια η υγρασία είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με τις μεσόγειες περιοχές. Η υγρασία εξαρτάται, επίσης, από το εάν το σκυρόδεμα είναι προστατευμένο ή όχι από τη βροχή. Αν η σχετική υγρασία στην επιφάνεια του σκυροδέματος έχει κατέβει σε χαμηλά επίπεδα, η σχετική υγρασία στο εσωτερικό του σκυροδέματος ακολουθεί τη μείωση αυτή με μεγάλη χρονική καθυστέρηση. Η καθυστέρηση αυτή οφείλεται στις τριχοειδείς δυνάμεις, που αναπτύσσονται μεταξύ του ζελέ του τσιμέντου και του νερού. Η διάρκεια της χρονικής καθυστέρησης εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων και το σχήμα τους, αλλά και από τη σύσταση του σκυροδέματος [32].

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας, που πρέπει να αναφερθεί για τη διάβρωση του οπλισμού του σκυροδέματος, αλλά και του ίδιου του σκυροδέματος, είναι το θαλασσινό νερό. Οι φθορές του σκυροδέματος, που εκτίθεται σε θαλασσινό νερό, μπορεί να οφείλονται σε έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω λόγους:

- Στην αντίδραση των συστατικών του θαλασσινού νερού με τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου.
- Στην αντίδραση διόγκωσης αλκαλίων-αδρανών.
- Στην πίεση κρυστάλλωσης αλάτων στο σκυρόδεμα, εξαιτίας της ύπαρξης θερμοκρασιακής διαφοράς στα διάφορα μέρη της κατασκευής.
- Στη δράση του χάλυβα σε οπλισμένα ή προεντεταμένα στοιχεία.
- Στη φυσική του φθορά εξαιτίας της επαφής του με το θαλασσινό νερό.

Σε ενυδατωμένα, μη οπλισμένα και χωρίς αδρανή, τσιμέντα Portland τα πιο επικίνδυνα συστατικά του θαλασσινού νερού, από άποψη χημικής προσβολής των συστατικών του σκυροδέματος, είναι τα θειικά άλατα και το μαγνήσιο εφόσον η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα 1500 mg/mL και τα 500 mg/mL, αντίστοιχα. Αυτό που συμβαίνει στα υποθαλάσσια τμήματα μιας κατασκευής είναι η αποπαθητικοποίηση του οπλισμού και η απομάκρυνση του σιδήρου με τη μορφή σκουριάς $FeO \cdot (H_2O)_x$.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής [2]:



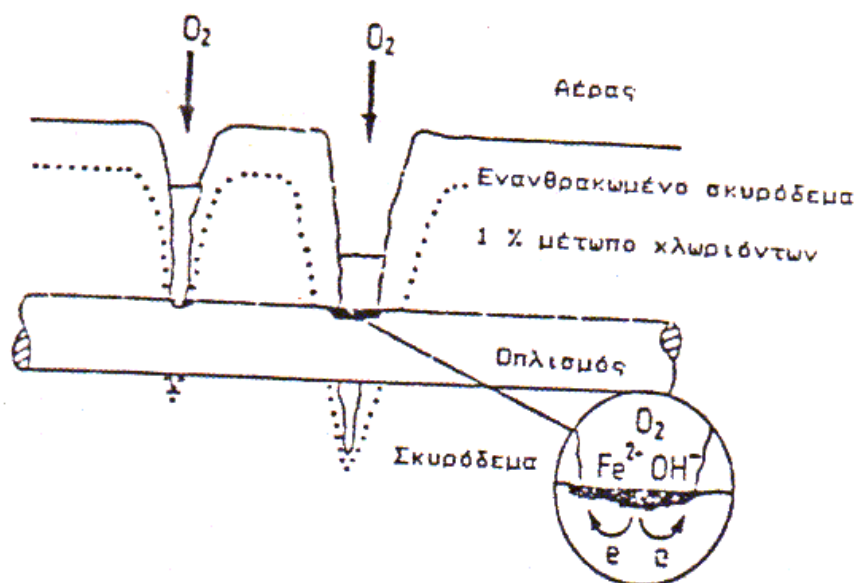
2.7.2.4. Η ύπαρξη ρωγμών στο σκυρόδεμα

Η παρουσία ρωγμών στο σκυρόδεμα έχει, πάντα, σαν αποτέλεσμα τη διευκόλυνση της μεταφοράς των διαβρωτικών ουσιών του περιβάλλοντος (O_2 , CO_2 , Cl^-) στο εσωτερικό του σκυροδέματος και, κατά συνέπεια, στην επιφάνεια του οπλισμού. Η διείσδυση των διαβρωτικών αυτών ουσιών από το περιβάλλον θα είναι τόσο ταχύτερη, όσο μεγαλύτερο θα είναι το πλάτος και το βάθος των ρωγμών. Αν οι ρωγμές φτάσουν στην επιφάνεια του οπλισμού, τότε υπάρχουν όλες οι προϋποθέσεις για τη διάβρωσή του.

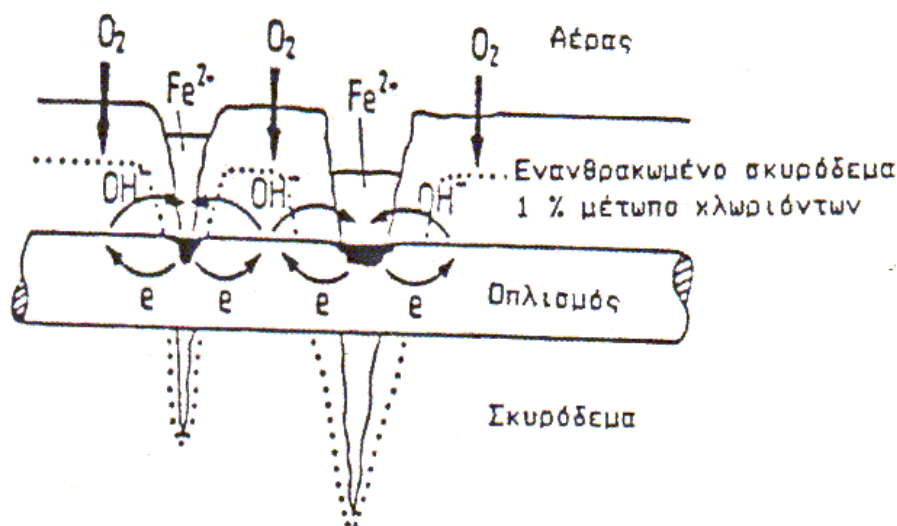
Η παρουσία των ρωγμών μπορεί να οφείλεται σε αστοχία στον υπολογισμό των τάσεων, σε μεταβολές της θερμοκρασίας, σε αστοχία κατά τη συντήρηση του σκυροδέματος κ.λπ.

Γενικά, στο σκυρόδεμα υπάρχουν ρωγμές πλάτους <2-3 mm. Συνήθως, θεωρείται ότι οι ρωγμές αυτές δεν έχουν σημαντική επίδραση στη διάβρωση του σιδηροοπλισμού, λόγω της μικρής μεταφοράς των διαβρωτικών ουσιών μέσα από αυτές, καθώς και λόγω της πλήρωσής τους με τα προϊόντα διάβρωσης του οπλισμού. Αυτό, όμως, είναι μόνο εν μέρει αληθές. Ο σχηματισμός συνεκτικού στρώματος από τα προϊόντα διάβρωσης εξαρτάται από τις συνθήκες σχηματισμού τους. Επιπλέον, τα λεπτά στρώματα των προϊόντων διάβρωσης αναδιαλύονται, όταν οι συνθήκες αλλάξουν. Γενικά, ρωγμές με πλάτος >0.3 mm οδηγούν σε διάβρωση του οπλισμού. Η μεταφορά οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα και χλωριόντων από τις ρωγμές είναι σημαντική, ακόμα και γι' αυτό το πλάτος.

Στα Σχήματα 2-9 και 2-10 παρουσιάζεται σχηματικά η διάβρωση του οπλισμού σε σκυρόδεμα με ρωγμές [32].



Σχήμα 2-9: Η διάβρωση του οπλισμού σε ρωγμές του σκυροδέματος (ιδιοδιάβρωση).



Σχήμα 2-10: Η δημιουργία μακροστοιχείου διάβρωσης του οπλισμού σε μακροστοιχείο με ρωγμές.

2.7.3. Διάβρωση του οπλισμού σε σκυρόδεμα με χλωρίοντα

Τα χλωρίοντα δεν έχουν αξιόλογη δυνατότητα διάβρωσης του σκυροδέματος, αλλά έχουν μεγάλη διαβρωτική ικανότητα στον οπλισμό. Η διάβρωση του οπλισμού του σκυροδέματος από τα χλωρίοντα αποτελεί ένα φαινόμενο, που παρατηρείται πολύ συχνά στις κατασκευές. Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι, κατά την παρουσία χλωριόντων, η αποπαθητικοποίηση του χάλυβα μπορεί να αρχίσει σε υψηλότερες από τις κανονικές τιμές του pH του διαλύματος των πόρων του σκυροδέματος με τη μορφή βελονισμών (pitting corrosion). Η φθορά στο σκυρόδεμα από τη διάβρωση του σιδηροοπλισμού εκδηλώνεται με τη μορφή διόγκωσης, ρηγματώσης και θρυμματισμού της επικάλυψης του οπλισμού. Επιπροσθέτως, λόγω της απώλειας της επικάλυψης, το στοιχείο οπλισμένου σκυροδέματος μπορεί να υποστεί δομικές φθορές, λόγω απώλειας της συνάφειας μεταξύ οπλισμού και σκυροδέματος και μείωσης της διατομής του οπλισμού.

Τα χλωρίοντα, που βρίσκονται στη μάζα του σκυροδέματος, μπορεί να προέρχονται είτε από τα υλικά κατασκευής του (π.χ. ανεπαρκώς κατεργασμένα αδρανή, άμμος θαλάσσης, γλυφό νερό), στα οποία βρίσκονται με τη μορφή αλάτων τους, είτε μπορεί να μεταφέρονται από το περιβάλλον στο εσωτερικό του (διείσδυση θαλασσινού νερού και διαλυμάτων αλάτων από διάλυση του πάγου). Τα χλωρίοντα μπορούν, επίσης, να βρεθούν σε παραθαλάσσιες κατασκευές και στη μάζα του οδοστρώματος, όταν κατά τους χειμερινούς μήνες χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες αλατιού, για να απομακρυνθεί ο πάγος. Στην πρώτη περίπτωση τα χλωρίοντα είναι σχεδόν ομοιόμορφα κατανεμημένα στη μάζα του σκυροδέματος, ενώ στη δεύτερη η συγκέντρωση παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή κοντά στην επιφάνεια και ελαττώνεται όσο το βάθος από την επιφάνεια του σκυροδέματος αυξάνει.

Η μεταφορά των χλωριόντων από το περιβάλλον στο εσωτερικό του σκυροδέματος μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους, είτε με διάχυση είτε με μεταφορά τους μέσω του νερού. Όταν η μεταφορά τους γίνεται με το δεύτερο τρόπο, τότε τα ποσά των μεταφερόμενων χλωριόντων είναι μεγαλύτερα συγκριτικά με εκείνα του πρώτου τρόπου. Η μεταφορά των αλάτων μέσω του νερού των πόρων ακολουθεί το δεύτερο νόμο του Fick. Σε αντίθεση με την ενανθράκωση, όπου παρατηρείται μέτωπο μεταφοράς, τα χλωρίοντα παρουσιάζουν συνεχή κατανομή στη μάζα του σκυροδέματος. Η διείσδυση των χλωριόντων στη μάζα του σκυροδέματος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι σπουδαιότεροι από τους οποίους είναι:

- Το πορώδες και η κατανομή του μεγέθους των πόρων του σκυροδέματος.
- Το είδος του χρησιμοποιηθέντος τσιμέντου.
- Η ποσότητα του νερού των πόρων του σκυροδέματος.
- Οι περιβαλλοντικές συνθήκες.

Από το σύνολο των χλωριόντων, που υπάρχουν μέσα στο σκυρόδεμα, εκείνα που συμμετέχουν ενεργά στη διάβρωση του οπλισμού του είναι αυτά που είναι δυνατόν να διαλυθούν στο νερό των πόρων του σκυροδέματος (διαλυτά ή ελεύθερα χλωριόντα) και τα οποία μπορούν να φτάσουν στην επιφάνεια του οπλισμού, όπου προκαλούν την αποπαθητικοποίησή του. Στα συνολικά χλωριόντα περιλαμβάνονται, εκτός από τα ελεύθερα (διαλυτά), κι εκείνα που συμμετέχουν στο σχηματισμό κρυσταλλικών ενώσεων στο σκυρόδεμα. Τα συνολικά χλωριόντα προσδιορίζονται με διάλυση του κονιοποιημένου σκυροδέματος σε διάλυμα HNO_3 1M. Τα ελεύθερα (διαλυτά) χλωριόντα μπορούν να προσδιοριστούν με εκχύλιση του κονιοποιημένου σκυροδέματος με διάλυμα καυστικού καλίου, αιθυλικής αλκοόλης ή με συμπίεση του σκυροδέματος, σε κατάλληλη συσκευή, για την απομάκρυνση του υγρού των πόρων. Οι διάφοροι τρόποι και μέθοδοι μέτρησης των διαλυτών χλωριόντων, για το ίδιο δείγμα σκυροδέματος, δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα. Φαίνεται να επικρατεί η αντίληψη ότι η συμπίεση του σκυροδέματος για την απομάκρυνση του υγρού των πόρων δίνει τα πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα.

Τα χλωριόντα, που είναι διαλυμένα στο υγρό των πόρων του σκυροδέματος, είναι δυνατόν να δεσμευθούν με φυσικό ή χημικό τρόπο. Ο φυσικός τρόπος συνίσταται στη ρόφηση τους στην επιφάνεια των πόρων του σκυροδέματος, ενώ ο χημικός στο σχηματισμό διαφόρων ενώσεων η συνηθέστερη από τις οποίες είναι το άλας του Friedel (Friedel's salt: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό του άλατος του Friedel διαδραματίζει η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε C_3A . Βέβαια, η δέσμευση των χλωριόντων δεν εξαντλείται μόνο με το εν λόγω άλας, ούτε ο σχηματισμός του άλατος αυτού είναι δυνατόν να γίνει μόνο με το C_3A .

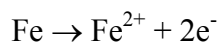
Το τσιμέντο Portland έχει τη δυνατότητα να συγκρατήσει δεσμευμένα 0.4 g $\text{Cl}^-/100$ g τσιμέντου. Γενικά, στην πράξη έχει επικρατήσει το κριτήριο Ritzard, σύμφωνα με το οποίο ποσότητες χλωριόντων μεγαλύτερες από 0.4 g $\text{Cl}^-/100$ g τσιμέντου μπορούν να μετατρέψουν την παθητική κατάσταση του χάλυβα στο σκυρόδεμα σε ενεργή (έστω και με υψηλή τιμή pH). Ποσότητες χλωριόντων μεγαλύτερες από 1 g $\text{Cl}^-/100$ g τσιμέντου απαιτούν άμεση λήψη μέτρων προστασίας της κατασκευής. Άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι είναι ορθότερο να εξετάζεται η τιμή του λόγου των χλωριόντων προς το pH. Βάσει αυτής της θεώρησης, κατά την παρουσία χλωριόντων και ανάλογα της αριθμητικής τιμής του λόγου $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, το προστατευτικό στρώμα του χάλυβα μπορεί να καταστραφεί (έναρξη αποπαθητικοποίησης) ακόμη και αν οι τιμές του pH του διαλύματος των πόρων του σκυροδέματος είναι σημαντικά υψηλότερες από τις κανονικές (>12.5). Έτσι, όταν ο λόγος $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 0.6, ο χάλυβας δεν προστατεύεται επί μακρόν έναντι της διάβρωσης, πιθανώς επειδή το στρώμα οξειδίου του σιδήρου είτε γίνεται διαπερατό, είτε γίνεται ασταθές υπό αυτές τις συνθήκες. Για τα τυπικά μίγματα σκυροδέματος, που χρησιμοποιούνται στην πράξη, αναφέρεται ότι η περιεκτικότητα σε χλωριόντα για έναρξη της διάβρωσης πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0.6-0.9 kg Cl^-/m^3 σκυροδέματος.

Τα τσιμέντα, που περιέχουν ποζολανικά πρόσθετα, έχουν τη δυνατότητα δέσμευσης μεγαλύτερης ποσότητας χλωριόντων σε σχέση με τα απλά τσιμέντα, ενώ, επειδή η χρησιμοποίησή τους επιφέρει μείωση του πορώδους, παρεμποδίζουν τη διείσδυση των χλωριόντων στη μάζα του σκυροδέματος. Επιπλέον, τα συγκεκριμένα τσιμέντα μπορούν να περιέχουν σημαντικά μεγαλύτερα ποσοστά χλωριόντων σε σχέση με το αμιγές τσιμέντο Portland, χωρίς τον κίνδυνο διάβρωσης του οπλισμού.

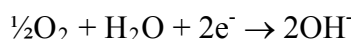
Όταν τα χλωριόντα εισέρχονται στο εσωτερικό του σκυροδέματος, τότε αυτά μπορούν να οδηγήσουν σε δυο περιπτώσεις διάβρωσης:

- Διάβρωση με δημιουργία τοπικού γαλβανικού στοιχείου (ιδιοδιάβρωση).
- Διάβρωση με δημιουργία γαλβανικού μακροστοιχείου.

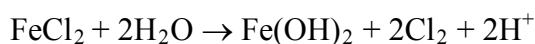
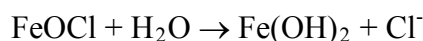
Όταν η συγκέντρωση των χλωριόντων αποκτήσει μια ορισμένη τιμή, τότε υπάρχουν αρκετά ελεύθερα χλωριόντα, τα οποία φθάνουν, λόγω διάχυσης, στην επιφάνεια του οπλισμού και προκαλούν την αποπαθητικοποίηση του. Η διάβρωση του οπλισμού παρουσία χλωριόντων απεικονίζεται στο Σχήμα 2-11 και λαμβάνει χώρα με τη λειτουργία ενός τοπικού γαλβανικού στοιχείου. Στην άνοδο πραγματοποιείται διάλυση του σιδήρου κατά την αντίδραση:



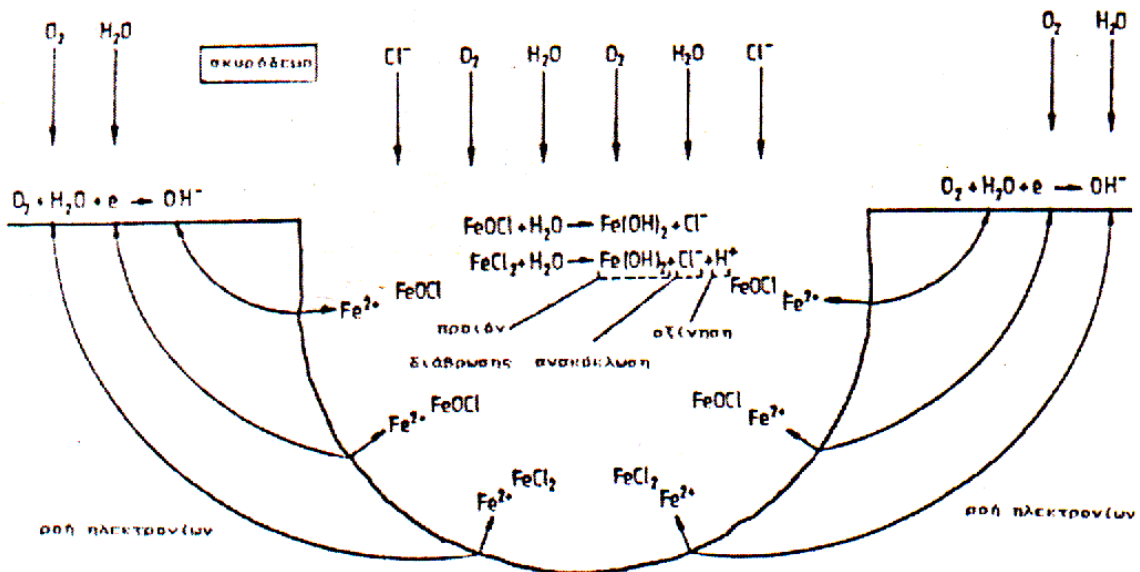
και στην κάθοδο η αντίδραση:



Τα ιόντα σιδήρου, που παράγονται κατά την ανοδική δράση, αντιδρούν αρχικά με τα χλωριόντα, που έχουν φθάσει στην επιφάνεια του οπλισμού, σχηματίζοντας (δι)χλωριούχο σίδηρο (FeCl_2). Στη συνέχεια ο χλωριούχος σίδηρος, παρουσία του οξυγόνου, μετατρέπεται σε χλωρίδιο του τρισθενούς σιδήρου (FeOCl – οξείδωση του σιδήρου σε τρισθενή σίδηρο). Κατόπιν, λόγω της παρουσίας νερού, λαμβάνει χώρα υδρόλυση των προϊόντων της διάβρωσης σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

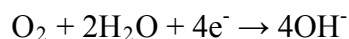
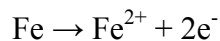


Από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει ότι τα χλωριόντα, που είχαν δεσμευθεί στα προϊόντα της διάβρωσης, επιστρέφουν στο διάλυμα των πόρων, λόγω της υδρόλυσης, ενώ ταυτόχρονα γίνεται και τοπική οξίνιση του διαλύματος αυτού. Συνεπώς, είναι προφανές, ότι η δράση των χλωριόντων αποτελεί ένα αυτοκαταλυόμενο σύστημα αντιδράσεων, όταν η συγκέντρωσή τους φθάσει σε ένα ορισμένο επίπεδο. Έτσι, ακόμη και αν σταματήσει η περαιτέρω είσοδος χλωριόντων, η διάβρωση του οπλισμού δεν παρεμποδίζεται και συνεχίζεται, επειδή η συγκέντρωση των χλωριόντων στην επιφάνεια του οπλισμού παραμένει σταθερή. Η αναγκαία ροή ηλεκτρονίων πραγματοποιείται μέσω του χάλυβα, ενώ η μετακίνηση των ιόντων γίνεται μέσα στους πόρους του σκυροδέματος. Μια τέτοια περίπτωση διάβρωσης χαρακτηρίζεται ως ιδιοδιάβρωση, σε αντίθεση με τη δημιουργία ενός μακροσκοπικού γαλβανικού στοιχείου, που μπορεί να δημιουργηθεί στο οπλισμένο σκυρόδεμα κατά τη διείδυση των χλωριόντων.



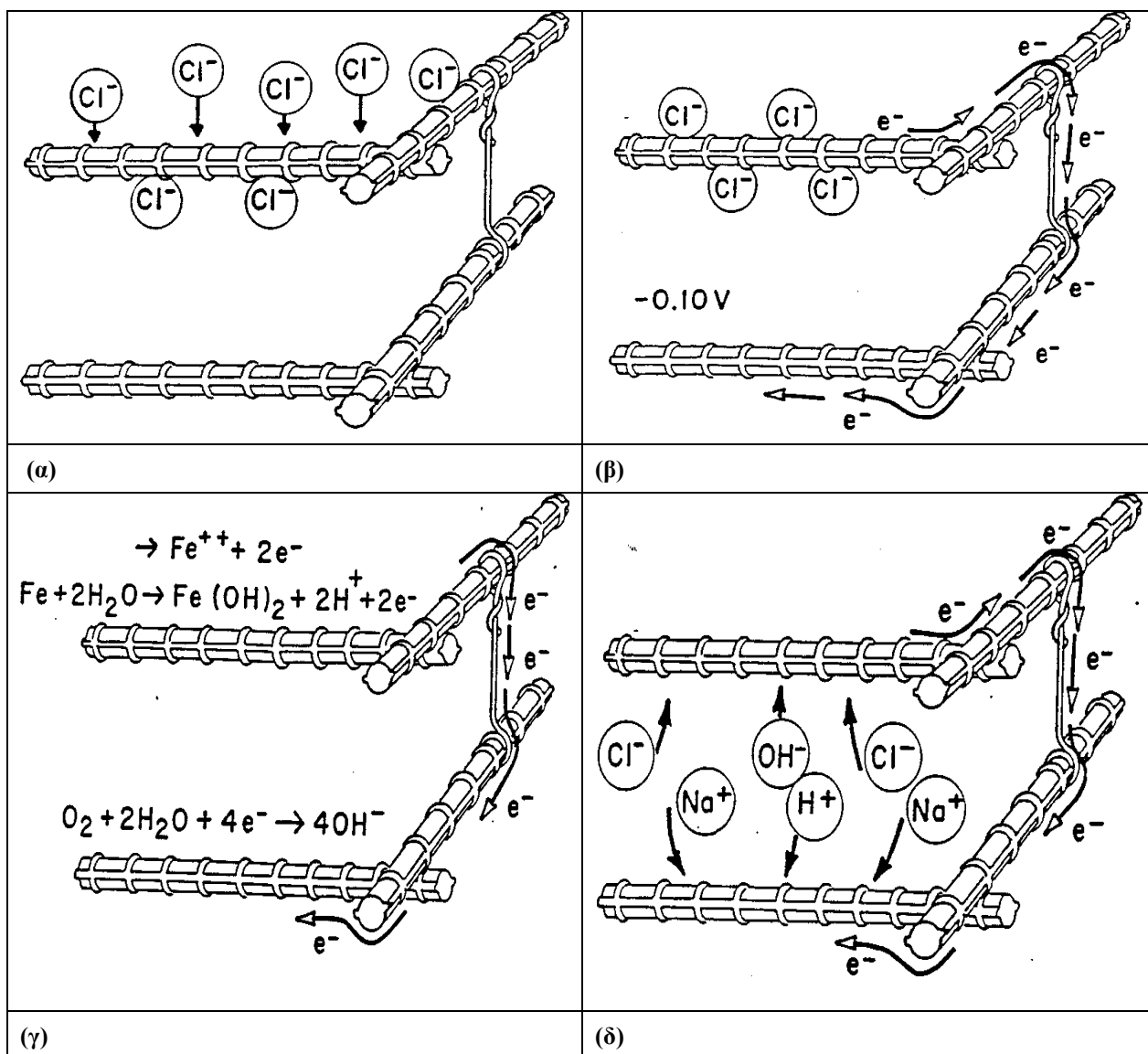
Σχήμα 2-11: Διάβρωση του οπλισμού σε σκυρόδεμα με χλωριόντα.

Στην περίπτωση του οπλισμένου σκυροδέματος, η δημιουργία μακροστοιχείων οφείλεται σε επιδράσεις του περιβάλλοντος. Στην πράξη (π.χ. σε θαλάσσιο περιβάλλον) συχνά παρουσιάζεται η περίπτωση της διείσδυσης των χλωριόντων από τη μία μόνο πλευρά της κατασκευής. Τότε είναι δυνατή η περίπτωση, που περιγράφεται στο Σχήμα 2-12. Τα χλωριόντα φτάνουν, μετά από ένα χρονικό διάστημα, στις πρώτες ράβδους του οπλισμού, ενώ αυτές που βρίσκονται προς το εσωτερικό τμήμα της κατασκευής δεν έχουν γύρω τους χλωριόντα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-12 (α). Μεταξύ των εσωτερικών και των εξωτερικών ράβδων αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού (δημιουργία μακροστοιχείου μέσω των συνδετήρων), όπως εικονίζεται στο Σχήμα 2-12 (β). Οι ράβδοι, με τη μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων αποτελούν την άνοδο, ενώ οι ράβδοι χωρίς χλωριόντα (ή με μικρή συγκέντρωση χλωριόντων) αποτελούν την κάθοδο του γαλβανικού στοιχείου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-12 (γ). Στο ίδιο σχήμα περιγράφονται και οι ηλεκτροχημικές δράσεις του γαλβανικού μακροστοιχείου:



Στη συνέχεια, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.7.1., σχηματίζεται υδροξίδιο του σιδήρου. Μέσω των πόρων του σκυροδέματος αρχίζει η μεταφορά των ιόντων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-12 (δ).

Η ταχύτητα της διάβρωσης εξαρτάται από την ένταση του ρεύματος του γαλβανικού μακροστοιχείου. Η ένταση του ρεύματος, με τη σειρά της, εξαρτάται από το δυναμικό του μακροστοιχείου (δυναμικό μεταξύ ανόδου - καθόδου), από το λόγο της ανοδικής προς την καθοδική επιφάνεια και από την ηλεκτρική αντίσταση του σκυροδέματος. Η ταχύτητα διάβρωσης στην περίπτωση σχηματισμού γαλβανικού μακροστοιχείου είναι, κατά κανόνα, πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της ιδιοδιάβρωσης [2,32,34,36-38].



Σχήμα 2-12: Σχηματισμός μακροστοιχείου σε σκυρόδεμα με χλωριόντα. (α) Διείσδυση των χλωριόντων μέχρι τους πρώτους οπλισμούς, (β) Η δημιουργία του γαλβανικού μακροστοιχείου, (γ) Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις του γαλβανικού μακροστοιχείου, (δ) Η μεταφορά των ιόντων.

3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στα προηγούμενα κεφάλαια έγινε αναφορά στα ασβεστολιθικά τσιμέντα, στη χρήση των ποζολανικών προσθέτων στο σκυρόδεμα, στην εμφάνιση του ταουμασίτη, στα προϊόντα φθοράς του προσβεβλημένου από τα θειικά ιόντα σκυροδέματος, καθώς και στη διάβρωση του οπλισμού, που προκαλείται από τη δράση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα. Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει ανασκόπηση των ερευνητικών εργασιών που έχουν παραγματοποιηθεί στις επιστημονικές περιοχές που παρουσιάστηκαν στα δύο προηγούμενα κεφάλαια.

3.1. Συμπεριφορά των ασβεστολιθικών τσιμέντων έναντι των θεικών ιόντων

Η δραστηριότητα του ασβεστόλιθου στα ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland μπορεί να αποδειχθεί από την κατανάλωση του ασβεστίτη, το σχηματισμό των ανθρακοαργλικών ενώσεων (carboaluminates), την επιτάχυνση της ενυδάτωσης των C_3A και C_3S , την αλλαγή στο C-S-H και το σχηματισμό της ζώνης μετάβασης μεταξύ του φίλερ και της πάστας του τσιμέντου. Συνεπώς, αυτή η δραστηριότητα βελτιώνει την αρχική αντοχή, αλλά η τελική αντοχή μειώνεται, λόγω της μικρότερης ποσότητας του παραγόμενου C-S-H.

Η προσθήκη του ασβεστόλιθου σε ποζολανικό τσιμέντο μειώνει τον αρχικό και τον τελικό χρόνο πήξης του ποζολανικού τσιμέντου, καθώς, επίσης, και το συνολικό πορώδες του, ενώ η ελεύθερα άσβεστος, που απελευθερώνεται από τις πάστες του τσιμέντου, και το συνδεδεμένο νερό αυξάνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβεστόλιθο. Άρα, ο ασβεστόλιθος είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την ενυδάτωση του C_3A , καθώς επίσης και των C_3S και $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι ο ασβεστόλιθος γεμίζει τους πόρους μεταξύ των σωματιδίων του τσιμέντου, εξαιτίας του σχηματισμού των ανθρακοαργλικών ενώσεων, οι οποίες επιταχύνουν την πήξη των παστών του τσιμέντου.

Η παρουσία ασβεστόλιθου στο τσιμέντο θεωρείται πως έχει θετική επίδραση στη συμπεριφορά των κονιαμάτων έναντι της διάβρωσης, αν και πολλοί ερευνητές ισχυρίζονται πως ισχύει μόνο για περιεκτικότητες ως 10%. Από διάφορες έρευνες έχει προκύψει το συμπέρασμα ότι η αντικατάσταση του κλίνκερ με 10% ασβεστόλιθο δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στην απόδοση έναντι των θεικών ιόντων σε σχέση με το αμιγές τσιμέντο. Αντιθέτως, για ποσοστό αντικατάστασης 20%, η απόδοση έναντι των θεικών ιόντων είναι σημαντικά υποδεέστερη συγκριτικά με το αμιγές τσιμέντο. Γενικά, η φθορά είναι δριμύτερη, όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στις αλλαγές στο βαθμό ενυδάτωσης του τσιμέντου και στα προϊόντα αυτής, στην αντίδραση μεταξύ των θεικών ιόντων και του υδροξειδίου του ασβεστίου μέσα στην πάστα, η οποία δημιουργεί μια αλλαγή στον επικρατόντα μηχανισμό της προσβολής από τα θειικά ιόντα, καθώς και στην αύξηση του τριχοειδούς πορώδους. Επίσης, η προσθήκη του ασβεστόλιθου μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει την ανθεκτικότητα των σύνθετων τσιμέντων έναντι των θεικών ιόντων, σε συνάρτηση με την ορυκτολογική σύνθεση του κλίνκερ, την ποσότητα του φίλερ αντικατάστασης και το λόγο νερού/τσιμέντο. Η παραπάνω συμπεριφορά των ασβεστολιθικών τσιμέντων ισχύει κατά την έκθεση των δοκιμίων τόσο σε διάλυμα θεικού νατρίου, όσο και σε διάλυμα θεικού μαγνησίου.

Τα σκυροδέματα με ασβεστολιθικά τσιμέντα, παρά τις βελτιωμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες που έχουν να επιδείξουν, θεωρήθηκαν ύποπτα για μειωμένες αντοχές κατά την

προσβολή τους από θειικά ιόντα. Ένα από τα κύρια προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση του ασβεστόλιθου ως κύριου συστατικού του τσιμέντου και/ή ως αδρανούς στο σκυρόδεμα είναι η ενδεχόμενη σημαντική απώλεια ανθεκτικότητας του σκυροδέματος λόγω της επίδρασης θεικών ιόντων και του σχηματισμού του ταουμασίτη (thaumasite). Με τη χρήση της μεθόδου XRD έχει επιβεβαιωθεί ότι η κύρια αιτία φθοράς για πάστες ασβεστολιθικών τσιμέντων, που εκτέθηκαν σε διαλύματα θειικού νατρίου και θειικού μαγνησίου, είναι ο σχηματισμός ταουμασίτη. Το ίδιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και σε κονιάματα, που περιείχαν τον ασβεστόλιθο είτε ως άμμο είτε ως κύριο τσιμεντοειδές υλικό. Ο ταουμασίτης σχηματίζεται, κυρίως, κατά την προσβολή του τσιμέντου από τα θειικά ιόντα σε χαμηλή θερμοκρασία (<15°C). Σε κάθε περίπτωση, ο σχηματισμός του ταουμασίτη είναι μεγαλύτερος και η προκαλούμενη φθορά εντονότερη όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο. Επίσης, το υδροξίδιο του ασβεστίου εμφανίζεται ως αντιδρόν σώμα μάλλον, παρά ως προϊόν αντίδρασης, ενώ εκτός του ταουμασίτη ανιχνεύονται, επίσης, μπρουσίτης και δευτερογενής γύψος. Παρ' όλα αυτά έχει αποδειχθεί ότι και οι πάστες, που παρασκευάστηκαν από αμιγές τσιμέντο Portland ήταν επιρρεπείς στο σχηματισμό ταουμασίτη σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών και παρουσία θεικών ιόντων. Αυτό αποδίδεται στα ανθρακικά ιόντα, τα οποία προέρχονται από την ενανθράκωση του υδροξειδίου του ασβεστίου.

Κατά την προσβολή των ασβεστολιθικών τσιμέντων από τα θειικά ιόντα, έχει παρατηρηθεί ένα εσωτερικό μέτωπο προσβολής, το οποίο οδηγεί πρώτα στο σχηματισμό του ετρινγκίτη, αργότερα στο σχηματισμό της γύψου και τελικά στο σχηματισμό του ταουμασίτη, όταν η μείωση του CaO, που είναι συνδεδεμένο στο C-S-H, οδηγεί στην κατάρρευσή του, παρέχοντας το απαιτούμενο διοξίδιο του πυριτίου. Η ακολουθία των αντιδράσεων στα ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland είναι κατ' ουσίαν η ίδια, όπως και στα αμιγή τσιμέντα Portland. Η κύρια διαφορά είναι ότι ο ταουμασίτης σχηματίζεται σε μεταγενέστερα στάδια, με την αποσύνθεση του ετρινγκίτη, ο οποίος σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων της προσβολής στους 20±2°C. Αυτό αποκαλύπτει ότι ο σχηματισμός του ταουμασίτη δεν περιορίζεται στη χαμηλή θερμοκρασία. Από εργασία, που έχει πραγματοποιηθεί διατηρώντας για 5 χρόνια δοκίμια κονιάματος σε διάλυμα θειικού μαγνησίου, θερμοκρασίας 5°C, προέκυψε ότι η προσβολή από τα θειικά ιόντα οδήγησε στο σχηματισμό ενός στερεού διαλύματος, βασισμένου στην κρυσταλλική δομή του ταουμασίτη, αλλά επεκτάθηκε και προς τη χημική σύνθεση του ετρινγκίτη. Το δοκίμιο που κατασκευάστηκε από το τσιμέντο με το υψηλότερο επίπεδο (35%) αντικατάστασης σε ασβεστόλιθο έδωσε τη μεγαλύτερη ποσότητα του στερεού διαλύματος που περιείχε ταουμασίτη και είχε μια σύσταση κοντά στην τελική μορφή του ταουμασίτη, ενώ εκείνα τα τσιμέντα με χαμηλότερα επίπεδα (15%, 5% και 0%) αντικατάστασης έδωσαν ελαττωμένες ποσότητες του στερεού διαλύματος και είχαν μεγαλύτερες παραμέτρους πλέγματος.

Η καλή συμπεριφορά τσιμεντοκονιαμάτων ασβεστολιθικού τσιμέντου (με έως 25% ασβεστόλιθο) κατά τη διάρκεια εξαμηνιαίας έκθεσής τους σε διαλύματα θειικού νατρίου και χλωριούχου νατρίου οφείλεται στο γεγονός ότι η δομή τους είναι πιο πυκνή και συμπαγής από αυτή του τσιμεντοκονιάματος με αμιγές τσιμέντο. Γενικά, τα ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland επιδεικνύουν ανταγωνιστικές ιδιότητες σκυροδέματος σε σχέση με το αμιγές τσιμέντο, βελτιώνουν την ανθεκτικότητα και εμφανίζουν μεγαλύτερη διαπερατότητα σε αέρα και μικρότερη σε νερό. Ακόμα, παρουσιάζουν μικρότερη υδατοαπορροφητικότητα, ενώ για προσθήκη ασβεστόλιθου μέχρι 15% δεν επηρεάζεται το πορώδες του σκυροδέματος [39-47].

3.2. Μορφές προσβολής των τσιμεντοειδών υλικών από τα θειικά ιόντα

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι μορφές προσβολής από τα θειικά ιόντα που έχουν αναγνωρισθεί είναι οι ακόλουθες:

- Η τυπική μορφή προσβολής από τα θειικά ιόντα, που συνδέεται με το σχηματισμό ετρινγκίτη ή/και γύψου.
- Η φυσική προσβολή από τα θειικά ιόντα, που συνδέεται με την κρυστάλλωση θεικών αλάτων πάνω ή κοντά στην εξωτερική επιφάνεια.
- Ο καθυστερημένος σχηματισμός ετρινγκίτη.
- Η προσβολή από τα θειικά ιόντα, που συνδέεται με το σχηματισμό μονοθεικών (AFm) φάσεων.
- Ο σχηματισμός ταουμασίτη [48,49].

Επίσης, βάσει των όσων παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 2.6., αλλά και όσων αναφέρονται στη βιβλιογραφία, κατά την προσβολή από τα θειικά ιόντα:

- Η μείωση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C_3A οδηγεί σε μικρότερο σχηματισμό ετρινγκίτη ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$), εφόσον αυτός σχηματίζεται κατά την αντίδραση των θεικών ιόντων με τις ένυδρες ασβεσταργλικές φάσεις της σκληρυμένης τσιμεντόπαστας.
- Η μείωση του απελευθερούμενου κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου υδροξειδίου του ασβεστίου οδηγεί σε μικρότερο σχηματισμό γύψου.
- Η μείωση του λόγου Ca/Si στη φάση του C-S-H οδηγεί σε μικρότερο σχηματισμό ταουμασίτη ($\text{C}_3\text{S}\bar{\text{C}}\bar{\text{S}}\text{H}_{15}$), εφόσον αυτός παράγεται κατά την αντίδραση των θεικών ιόντων με τις ένυδρες ασβεστοπυριτικές φάσεις της σκληρυμένης τσιμεντόπαστας. [49-52].

3.3. Προσβολή από τα θειικά ιόντα με σχηματισμό ταουμασίτη

3.3.1. Ιστορική αναδρομή και περιπτώσεις εμφάνισης ταουμασίτη

Η ύπαρξη του ταουμασίτη, ως φυσικό ορυκτό, όμοιο στην εμφάνιση και τη δομή με τον ετρινγκίτη, είχε γίνει γνωστή πολύ πιο πριν από την ανακάλυψή του στο σκυρόδεμα. Ο ταουμασίτης είναι ένα σπάνιο, φυσικά σχηματιζόμενο ορυκτό, το οποίο βρίσκεται συνήθως σε μεταμορφικά πετρώματα, και αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά το 1874. Ειδικότερα, το ορυκτό ταουμασίτης (thaumasite) πήρε την ονομασία του το 1878 από την ελληνική λέξη "θαυμάζειν" (thaumazein), λόγω της ασυνήθιστης χημικής του σύνθεσης. Ο σχηματισμός του ταουμασίτη προσδιορίστηκε για πρώτη φορά σε φθαρμένο σκυρόδεμα στην Αγγλία το 1965. Οι πρώτοι εργαζόμενοι, που προσδιόρισαν και υπέβαλαν έκθεση σχετικά με την ύπαρξη του ταουμασίτη στα βασισμένα στο τσιμέντο συστατικά, τα οποία υφίστανται προσβολή από θειικά ιόντα, ήταν οι Erlin και Stark [27,53,54].

Η μορφή προσβολής από τα θειικά ιόντα με το σχηματισμό ταουμασίτη (Thaumasite form of Sulfate Attack – TSA) είναι δυνητικά σοβαρότερη από τους πιο κοινούς τύπους φθοράς, που σχετίζονται με τα θειικά ιόντα, επειδή επηρεάζεται η κύρια τσιμεντοειδής φάση του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου μάλλον, παρά μόνο ο πορτλαντίτης και οι φάσεις αργλικού ασβεστίου, οδηγώντας τελικά στην πλήρη απώλεια της ακεραιότητας και της αντοχής του σκυροδέματος. Η κατανάλωση της συνδετικής φάσης του C-S-H μειώνει την ικανότητα του τσιμέντου για δημιουργία δεσμών, οδηγώντας σε απώλεια αντοχής και σε υποβάθμιση του σκυροδέματος σε μια ασύνδετη, χωρίς συνοχή, μάζα. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα του σχηματισμού του είναι ότι μετασχηματίζει την επιφάνεια του σκυροδέματος σε μια μαλακή πολφώδη μάζα [31,55,56].

Κατά την τελευταία 20ετία, η προσβολή από τα θειικά ιόντα με τη μορφή του ταουμασίτη εντοπίστηκε σε περισσότερες από 80 κατασκευές στην Αγγλία και ιδιαίτερα στο σκυρόδεμα, που βρίσκεται στο υπέδαφος Το 1998 τέτοια κρούσματα εμφανίστηκαν στα θεμέλια γεφυρών του οδικού δικτύου του Ηνωμένου Βασιλείου, ενώ ήδη από το 1990 υπήρχαν κρούσματα εμφάνισης ταουμασίτη σε κατοικίες. Λόγω των πολλών περιπτώσεων εμφάνισης ταουμασίτη σε κατασκευές στο Ηνωμένο Βασίλειο, υπήρξε άμεση κινητοποίηση των αρχών με αποτέλεσμα τη σύσταση μιας επιτροπής ειδικών για τον ταουμασίτη. Σκοπός της επιτροπής, που ιδρύθηκε το 1998, ήταν να καταθέσει ένα έντυπο σχετικό με το σχηματισμό ταουμασίτη λόγω προσβολής από θειικά άλατα, το οποίο να αναφέρεται στους τρόπους διάγνωσης του φαινομένου, στις επισκευαστικές μεθόδους, που πρέπει να ακολουθούνται και στην καθοδήγηση κατά τη δημιουργία νέων κατασκευών, ώστε να αποφεύγονται προβλήματα σχηματισμού ταουμασίτη σε αυτές [57].

Γενικά, ο σχηματισμός του ταουμασίτη εντοπίζεται κατά τη διεργασία υποβάθμισης του κονιάματος στα ιστορικά κτήρια και στο σκυρόδεμα σε θαλάσσιο περιβάλλον. Έχουν αναφερθεί περιστατικά ύπαρξης ταουμασίτη σε σκυρόδεμα σε ψυχρά περιβάλλοντα, όπως στο Ηνωμένο Βασίλειο, στην Ιταλία, στη Γερμανία, στη Νότια Αφρική, στη Γαλλία, στη Νορβηγία, στη Δανία, στην Ελβετία, στη Σλοβενία και στον Καναδά. Εντούτοις, πρόσφατες εργασίες δείχνουν ότι ο ταουμασίτης μπορεί να σχηματιστεί και στις θερμότερες κλιματολογικές συνθήκες των ΗΠΑ. Σε πρόσφατη έρευνα σε πυρήνες σκυροδέματος, που ελήφθησαν από κατοικίες στη νότια Καλιφόρνια, οι αποθέσεις ταουμασίτη ήταν παρούσες σε συνδυασμό με τη γύψο και τον ετρινγκίτη [29,58].

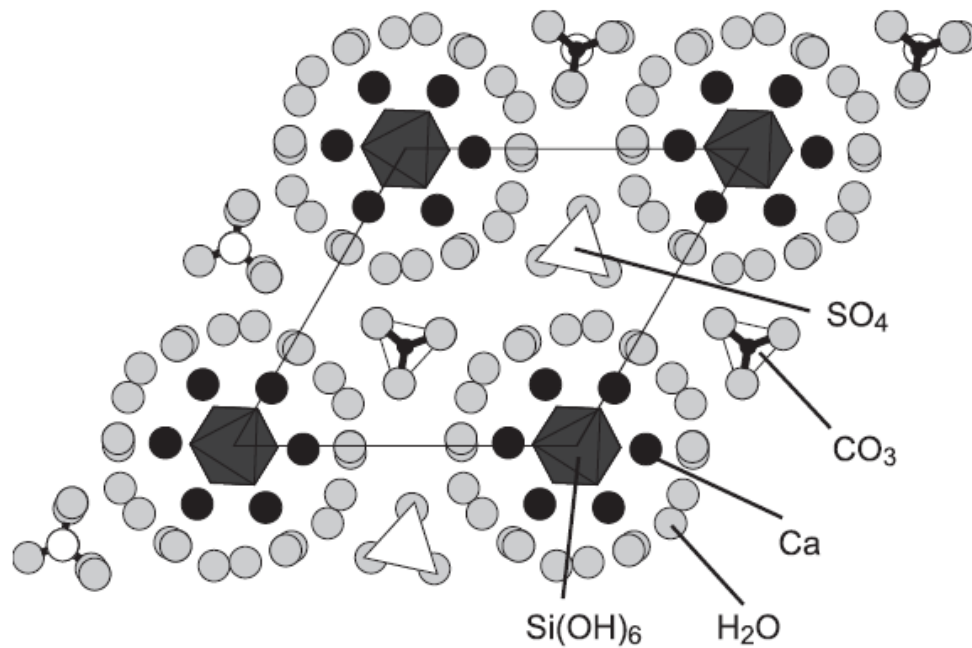
Η δημιουργία του ταουμασίτη από την προσβολή του τσιμέντου από τα θειικά ιόντα, θεωρείται πρόβλημα των τελευταίων ετών, γιατί, αν και υπήρχε νωρίτερα, δεν ήταν αναγνωρίσιμο. Μάλιστα η ύπαρξη του TSA είχε θεωρηθεί ότι είναι σχετικά σπάνια. Αυτό συνέβαινε γιατί ο ταουμασίτης δεν σχηματίζεται αμέσως, αλλά χρειάζεται κάποιο χρόνο, γεγονός που παλιότερα ήταν άγνωστο. Παρ' όλα αυτά, πρόσφατη ερευνητική εργασία έχει δείξει ότι οι πάστες από ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland είναι ευαίσθητες στο σχηματισμό ταουμασίτη, λόγω της προσβολής από θειικά ιόντα στους 5°C, μετά από μόλις λίγους μήνες έκθεσης στα διαλύματα θεικών αλάτων. Αδιαμφισβήτητα, ο ταουμασίτης ταυτοποιείται πιο εύκολα τώρα, αφού έχουν βελτιωθεί οι τεχνικές αναλύσεων, και η ομοιότητά του με τον εντριγκίτη δεν οδηγεί σε παρανοήσεις. Ακόμα, η προσβολή από τα θειικά ιόντα γίνεται στα θεμέλια των κατασκευών, τα οποία βρίσκονται κάτω από το έδαφος, με αποτέλεσμα η έρευνα και η ανάλυση των τμημάτων αυτών να είναι πάρα πολύ δύσκολη. Τέλος, το φαινόμενο σχηματισμού του ταουμασίτη είναι σε έξαρση, πιθανόν λόγω της αλλαγής της σύνθεσης του τσιμέντου, αφού τα αμιγή τσιμέντα Portland έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε C₃S, ενώ χρησιμοποιείται, επίσης, και ο ασβεστόλιθος ως κύριο συστατικό των σύνθετων τσιμέντων Portland [53,55,59].

3.3.2. Ταουμασίτης – Ετρινγκίτης (Δομή, διαφορές, μέθοδοι διάκρισης)

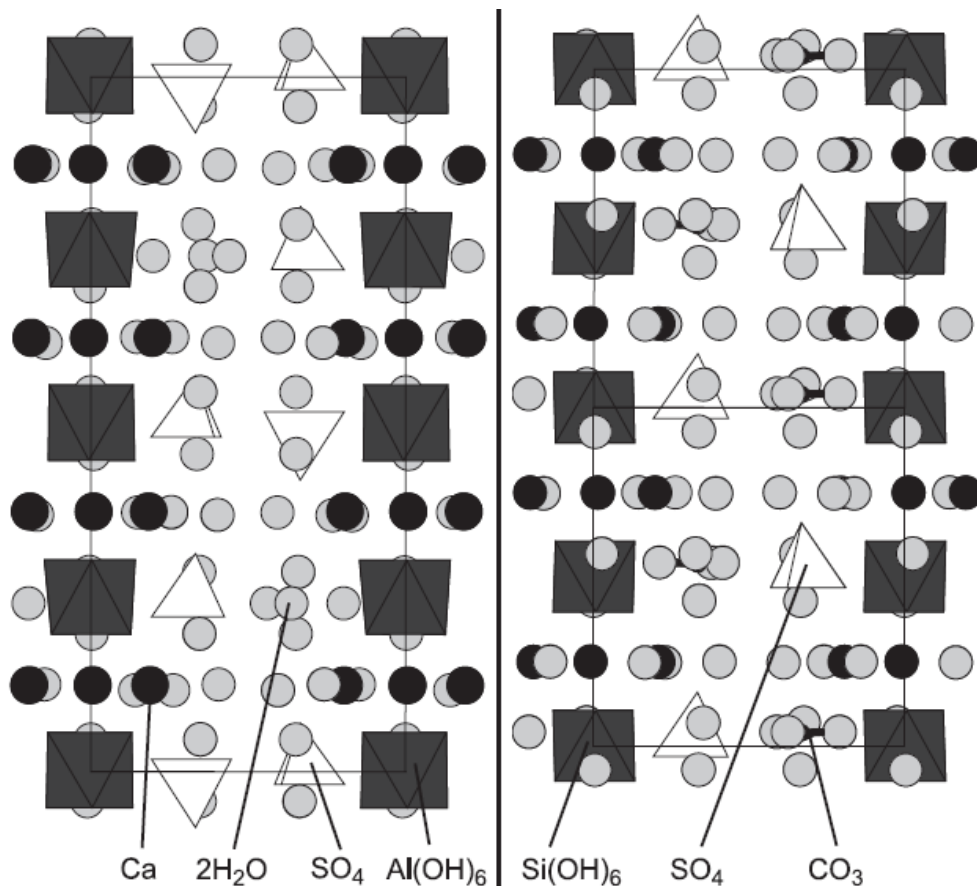
Δομή

Ο ταουμασίτης, Ca₃[Si(OH)₆·12H₂O]·(SO₄)(CO₃), είναι ένα ορυκτό εξαγωνικής δομής (ομάδα συμμετρίας P6₃) με διάσταση κελιού $a = 11,055 \text{ \AA}$ και διάσταση $c = 10,410 \text{ \AA}$. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 3-1 και 3-2, η δομή του ταουμασίτη βασίζεται σε στήλες σύνθεσης [Ca₃Si(OH)₆·12H₂O]⁴⁺ παράλληλες στον άξονα c, με θειικά και ανθρακικά ανιόντα να βρίσκονται στα κανάλια μεταξύ των στηλών. Οι στήλες αλληλοσυνδέονται, αποκλειστικά με δεσμούς υδρογόνου, μέσω των θεικών και των ανθρακικών ομάδων, οι οποίες εναλλάσσονται κατά μήκος του άξονα c. Το ασβέστιο είναι συντονισμένο με οχτώ οξυγόνα, εκ των οποίων τα τέσσερα προέρχονται από μόρια νερού, ενώ τα άλλα τέσσερα από υδροξύλια, με αποτέλεσμα

το σχηματισμό ενός παραμορφωμένου τετραγωνικού πρίσματος. Στο Σχήμα 3-3 απεικονίζεται φωτογραφία των κρυστάλλων του ταουμασίτη, η οποία ελήφθη με οπτικό μικροσκόπιο.



Σχήμα 3-1: Κρυσταλλική δομή του ταουμασίτη – προβολή στο επίπεδο a-b.



Σχήμα 3-2: Κρυσταλλική δομή του ετρινγκίτη (αριστερά) και του ταουμασίτη (δεξιά) – (1120) προβολή ως προς τον κάθετο άξονα c.



Σχήμα 3-3: Βελονοειδής σχηματισμός ταουμασίτη.

Σύμφωνα με τον Bensted, η πρώτη προσπάθεια για τη διερεύνηση της δομής του ταουμασίτη ξεκίνησε το 1954 από τους Bru et al., κατά την οποία ο ταουμασίτης ταξινομήθηκε ως ένα ορυκτό, το οποίο έχει σχήμα εξαγωνικής πυραμίδας, περιλαμβάνοντας τετραεδρικό SiO_4 και CO_3 . Ο τύπος του ταουμασίτη που χρησιμοποιήθηκε ως βάση για τις μετέπειτα εξελίξεις ήταν ο $\text{Ca}_6(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια ο Welin, εφαρμόζοντας κρυσταλλογραφία ακτίνων X, οδηγήθηκε στον τύπο $2\{\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{CO}_3/\text{SO}_4/\text{SiO}_4) \cdot 13\text{H}_2\text{O}\}$ ή διαφορετικά στον τύπο $\text{Ca}_6\text{H}_4(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Η δομή αυτή του ταουμασίτη, με το πυρίτιο να εμφανίζει αριθμό ένταξης 4, προκάλεσε το ενδιαφέρον του Moenke, ο οποίος εφαρμόζοντας φασματοσκοπία IR, κατέληξε ότι το πυρίτιο στην ένωση του ταουμασίτη έχει αριθμό ένταξης 6. Τελικά η δομή του ταουμασίτη βρέθηκε το 1969 από τους Edge και Taylor, που ανακάλυψαν ότι τα άτομα πυριτίου μετατρέπονται σε $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. Αυτή η ασυνήθιστη μορφή των έξι συντονισμένων ατόμων πυριτίου, πιστοποιήθηκε αργότερα από τον Bensted, η οποία εξηγεί και την ομοιότητα στη δομή του ταουμασίτη και του ετρινγκίτη. Υπάρχουν πολύ λίγα ορυκτά, τα οποία περιέχουν πυρίτιο με αριθμό ένταξης 6 και τα περισσότερα δημιουργούνται υπό πίεση. Ο ετρινγκίτης, $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, έχει μια παρόμοια δομή, με το Si να αντικαθίσταται από το Al στις στήλες και το 2SO_4^{2-} μαζί με το 2CO_3^{2-} να αντικαθίστανται από το 3SO_4^{2-} μαζί με το $2\text{H}_2\text{O}$ στα κανάλια. Ο ετρινγκίτης έχει τριγωνικό μοναδιαίο κελί (ομάδα συμμετρίας P31c) με $a = 11,234 \text{ \AA}$ και $c = 21,501 \text{ \AA}$. Ο διπλασιασμός της c -διάστασης στον ετρινγκίτη είναι αποτέλεσμα της διάταξης των ανιόντων στα κανάλια της δομής.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3-2, οι κρυσταλλικές δομές του ταουμασίτη και του ετρινγκίτη είναι αρκετά παρόμοιες, οπότε μπορούν να υπάρξουν στερεά διαλύματά τους, παρά τις διαφορετικές ομάδες διαστημάτων τους. Συνεπώς, ο ταουμασίτης ως προϊόν προσβολής από θειικά ιόντα σε τσιμέντα, κονιάματα και σκυροδέματα δεν αποτελεί μια καθαρή φάση [45,55,60-62].

Η χημική σύνθεση του ταουμασίτη και του ετρινγκίτη, όπως προέκυψε από ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροανιχνευτή, παρουσιάζεται στον Πίνακα 3-1 [63].

Πίνακας 3-1: Σύγκριση της χημικής σύνθεσης του ετρινγκίτη και του ταουμασίτη.

Συστατικό	Ετρινγκίτης	Ταουμασίτης
SiO_2	0.0	19.4
Al_2O_3	15.0	0.0
CaO	49.5	54.5
SO_3	35.5	26.1

Σημείωση: Οι συνθέσεις έχουν αναχθεί στο 100% μη συμπεριλαμβανομένων των CO_2 και H_2O .

Διαφορές

Οι κύριες διαφορές μεταξύ του σχηματισμού του ετρινγκίτη και του ταουμασίτη είναι οι εξής. Ο ετρινγκίτης προκαλεί διόγκωση και ράγισμα, αλλά ακόμα και μετά από το ράγισμα το υλικό παραμένει υγιές και συνεκτικό. Αντιθέτως, ο σχηματισμός του ταουμασίτη οδηγεί σε απώλεια του C-S-H, με αποτέλεσμα να αναγκάζει το κονίαμα να γίνει μη συνεκτικό και μη ανθεκτικό και σε ακραίες περιπτώσεις να προκαλεί τη ρευστοποίηση της μήτρας [50,58].

Μέθοδοι διάκρισης

Ο προσδιορισμός του ταουμασίτη είναι δύσκολος, γεγονός που οφείλεται στην ομοιότητά του με τον ετρινγκίτη, όσον αφορά στη μορφολογία του και στην κρυσταλλογραφική δομή του. Εκτός αυτού, η δομική τους ομοιότητα έχει ως αποτέλεσμα μερικές φορές το σχηματισμό στερεού διαλύματος μεταξύ τους, κάτι το οποίο δυσχεραίνει ακόμα περισσότερο τη διάκρισή τους. Εντούτοις, προσεκτική ανάλυση με οπτικό μικροσκόπιο μπορεί να διακρίνει τον ετρινγκίτη από τον ταουμασίτη, λόγω των διαφοροποιημένων οπτικών τους ιδιοτήτων. Η μέθοδος του οπτικού μικροσκοπίου σε συνδυασμό με SEM συνδεδεμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDS) είναι χρήσιμη κατά τον προσδιορισμό αυτού του συστατικού στο σκυρόδεμα. Όταν σε ένα σύστημα είναι παρούσες άφθονες συγκεντρώσεις ταουμασίτη, μπορεί να εφαρμοστεί η περίθλαση ακτίνων X (XRD) για τον προσδιορισμό αυτού σε πάστες τσιμέντου ή στο σκυρόδεμα. Γενικά, η πετρογραφική ανάλυση, όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροανιχνευτή, θεωρείται ως το πιο αποτελεσματικό εργαλείο για τη διάγνωση του TSA και των άλλων μορφών προσβολής από τα θειικά ιόντα. Από άλλες εργασίες έχει προκύψει ότι η θερμική ανάλυση είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για την έρευνα της προσβολής των τσιμέντων από τα θειικά ιόντα και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε αυτό το πεδίο εφαρμογών. Δυστυχώς, όμως, ο ετρινγκίτης και ο ταουμασίτης δεν μπορούν να ανιχνευθούν ξεχωριστά από τη θερμική ανάλυση. Σε άλλη εργασία αποδείχθηκε ότι ο συνδυασμός των αναλυτικών μεθόδων XRD, TG και SEM οδήγησε σε αποτελέσματα, που συμφωνούν μεταξύ τους, όσον αφορά στην ταυτοποίηση του ταουμασίτη. Με αυτόν τον τρόπο υπήρξε μια επίλυση του προβλήματος ως προς τη δυσκολία προσδιορισμού του ταουμασίτη σε σχέση με τον ετρινγκίτη [29,50,63-65].

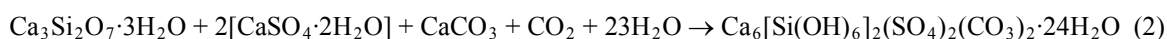
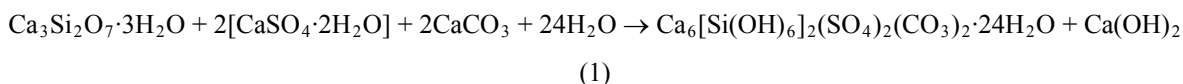
3.3.3. Μηχανισμοί σχηματισμού του ταουμασίτη

Όπως επώθησε και προηγουμένως, ο χημικός τύπος του ταουμασίτη είναι $\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ή πιο απλά $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Ο σχηματισμός του είναι, γενικά, αποτέλεσμα των αντιδράσεων μεταξύ του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H) και των Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_2 και του νερού, ή μεταξύ του ετρινγκίτη και των C-S-H, CO_3^{2-} και/ή των CO_2 και του νερού [55].

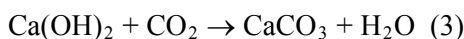
Έχουν αναπτυχθεί και θα αναπτύσσονται με αυξανόμενο ρυθμό θεωρίες για το μηχανισμό δημιουργίας του ταουμασίτη, αφού προκύπτουν διαρκώς νέα στοιχεία. Έχουν διατυπωθεί δύο θεωρίες για το σχηματισμό του ταουμασίτη. Σύμφωνα με την πρώτη θεωρία, ο ταουμασίτης σχηματίζεται μέσω του ετρινγκίτη. Η μετατροπή του ετρινγκίτη σε ταουμασίτη απαιτεί την παρουσία αργιλίου, έστω και σε μικρό ποσοστό. Αυτό συμβαίνει, γιατί η δημιουργία του ετρινγκίτη αποτελεί πρόδρομο της σύνθεσης του ταουμασίτη. Ο ετρινγκίτης και ο ταουμασίτης έχουν παρόμοια δομή και αφού αντικατασταθεί το αργίλιο από το πυρίτιο, αυτό απελευθερώνεται στο διάλυμα, αντιδρά και σχηματίζει περισσότερο ετρινγκίτη, οπότε αναγεννάται η αλληλουχία για το σχηματισμό ταουμασίτη. Αυτή η περίπτωση δεν φαίνεται να αντικατοπτρίζει την πραγματικότητα, αφού ο ταουμασίτης δεν φαίνεται να αναπτύσσεται μόνο στις περιοχές που υπήρχε ο ετρινγκίτης, αλλά σε όλο το εύρος της πάστας. Είναι, όμως, πιθανό ο σχηματισμός του ετρινγκίτη να συμβάλλει στον αρχικό σχηματισμό του ταουμασίτη και αφού αυτό συμβεί, ο ταουμασίτης να επανασχηματίζεται κατευθείαν από το διάλυμα. [54,66-68].

Η δεύτερη θεωρία για την προσβολή από τα θειικά ιόντα και τη δημιουργία ταουμασίτη είναι ο σχηματισμός του μέσω διαλυμάτων. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, το διάλυμα στους πόρους του ενυδατωμένου σκυροδέματος ή κονιάματος αμιγούς τσιμέντου Portland είναι κορεσμένο σε $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και η ύπαρξη πρόσθετου αλκαλικού διαλύματος αυξάνει το pH περίπου στο 13. Κάθε αντίδραση του σκληρυμένου σκυροδέματος/κονιάματος με τα εξωτερικά θειικά ιόντα και τα αντίστοιχα κατιόντα (Mg^{2+} , Na^{2+} , Ca^{2+}) αλλάζει τη σύνθεση του διαλύματος των πόρων και την ισορροπία των στερεών φάσεων. Τα εισερχόμενα θειικά ιόντα αντιδρούν με τις διαθέσιμες ασβεσταργλικές φάσεις, σχηματίζοντας ετρινγκίτη. Με την εξάντληση των πηγών αργιλίου, οπότε και με τη διακοπή σχηματισμού του ετρινγκίτη, τα συνεχώς εισερχόμενα θειικά ιόντα αντιδρούν είτε με τον πορτλαντίτη, σχηματίζοντας γύψο, ή καλύτερα με ανθρακικά ή διττανθρακικά άλατα, σχηματίζοντας ταουμασίτη. Τα διαθέσιμα ιόντα μαγνησίου καθιζάνουν ως μπρουσίτης. Κατά τη θεωρία αυτή, ο σχηματισμός των προϊόντων εξαρτάται, τελικά, από τις διαλυτότητές τους, κι έτσι σχηματίζεται ο ταουμασίτης, ο οποίος είναι το πιο αδιάλυτο προϊόν, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε σχέση με τις ένυδρες ασβεστοπυριτικές φάσεις [66].

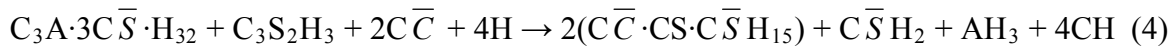
Αντίστοιχες, περίπου, θεωρίες έχουν διατυπωθεί και από τον Bensted [61]. Κατά μία θεωρία, ο ταουμασίτης σχηματίζεται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 15°C (κυρίως στην περιοχή $0-5^\circ\text{C}$), από την αντίδραση των θεικών ιόντων με ανθρακικά και πυριτικά ιόντα (περιλαμβανομένου του C-S-H), παρουσία ιόντων ασβεστίου και περίσσεια νερού. Η αντίδραση είναι αργή και χρειάζεται αρκετούς μήνες για να ολοκληρωθεί έτσι, ώστε να σχηματιστεί ο ταουμασίτης. Στο σχηματισμό του ταουμασίτη παίρνουν μέρος και οι δύο φάσεις του τσιμέντου, ο αλίτης (C_3S) και ο βελίτης (C_2S), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [54,61,66].



Από τις δύο παραπάνω αντιδράσεις ευνοείται η πρώτη αντίδραση σχηματισμού του ταουμασίτη (1) παρά αυτή με ατμοσφαιρικό CO_2 ή CO_2 διαλυμένο σε νερό (2), αφού το δευτερεύον προϊόν $\text{Ca}(\text{OH})_2$ καταναλώνεται, κατά την αντίδραση (3), και συμβάλλει στη σύνθεση μεγαλύτερης ποσότητας ταουμασίτη [54].

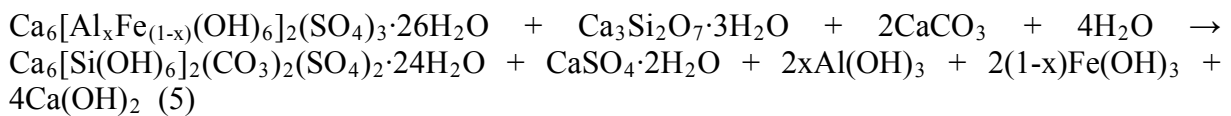


Η δεύτερη θεωρία ονομάζεται και θεωρία woodfordite. Η ονομασία της προέρχεται από το στερεό διάλυμα του οποίου τα τελικά προϊόντα είναι ο ετρινγκίτης και ο ταουμασίτης. Κατά τη θεωρία αυτή, ο ετρινγκίτης αντιδρά με πυριτικά (ειδικά με το C-S-H) και ανθρακικά ιόντα (ιόντα CO₃²⁻ ή ατμοσφαιρικό CO₂), σε περίσσεια νερού και σε θερμοκρασία μικρότερη των 15°C. Η αντίδραση αυτή καθυστερεί να ξεκινήσει, αλλά συνεχίζεται με αυξανόμενο ρυθμό σχηματισμού του ταουμασίτη. Η παραπάνω θεωρία μπορεί να παρασταθεί με την επόμενη αντίδραση [62,64].

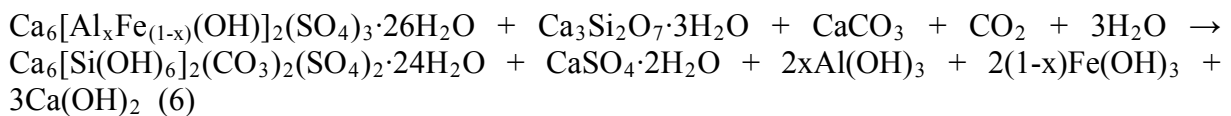


Ο πορτλαντίτης, που σχηματίζεται ως προϊόν της αντίδρασης, αντιδρά με το διαθέσιμο CO₂ προς σχηματισμό ασβεστίτη, όπως και κατά την πρώτη θεωρία.

Οι ένυδρες ασβεσταργλικές ενώσεις (ένυδρα C₃A και C₄AF) με γύψο συμβάλλουν στη δημιουργία ταουμασίτη, βάσει των παρακάτω αντιδράσεων.

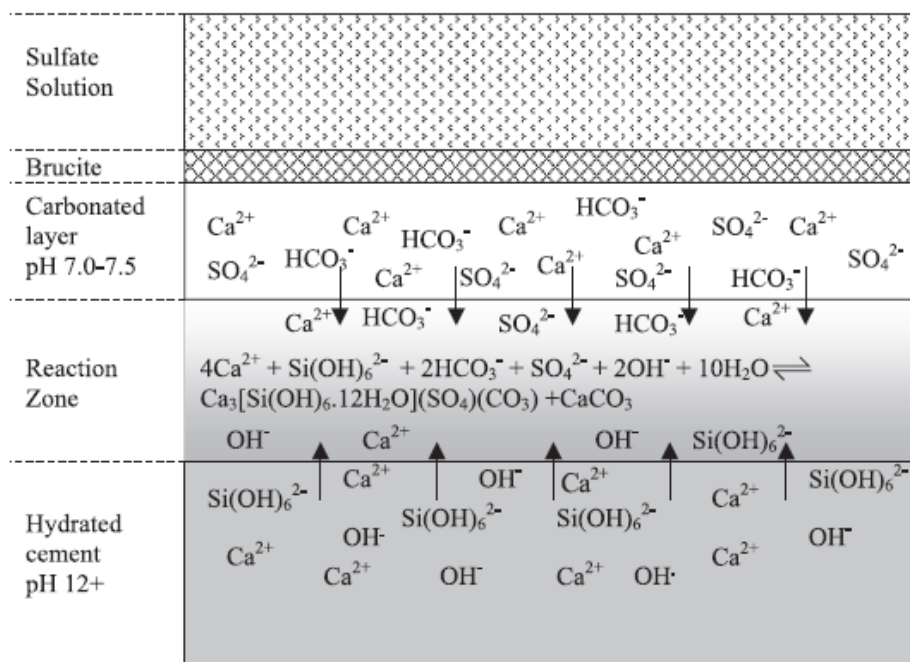


ή



Ο πορτλαντίτης που σχηματίζεται αντιδρά με CO₂ ή ιόντα CO₃²⁻ σχηματίζοντας ασβεστίτη και νερό, ο οποίος συμβάλλει, ως αντιδρών, στο σχηματισμό του ταουμασίτη, όπως και κατά την αμέσως προηγούμενη θεωρία [61].

Στο Σχήμα 3-4 παριστάνεται σχηματικά η άνω επιφάνεια ενανθρακωμένου κονιάματος, όπου φαίνεται η κίνηση των χημικών ειδών προς τη ζώνη αντίδρασης.



Σχήμα 3-4: Σχηματική αναπαράσταση της άνω επιφάνειας ενανθρακωμένου κονιάματος, όπου φαίνεται η κίνηση των χημικών ειδών προς τη ζώνη αντίδρασης.

3.3.4. Συνθήκες σχηματισμού του ταουμασίτη

Ο σχηματισμός του ταουμασίτη απαιτεί να είναι παρόντα στο σκυρόδεμα μια πηγή θεικών ιόντων, υπόγεια ύδατα, φάσεις ένυδρου πυριτικού ασβεστίου και ανθρακικού ιόντος (CO_3^{2-} ή CO_2) και χαμηλή θερμοκρασία, μικρότερη από τους 15°C . Αναλυτικότερα, για καθένα από τα παραπάνω ισχύουν τα ακόλουθα [52,69].

- Θεικά ιόντα: Σε κάποιες χώρες, τη βασική πηγή των θεικών ιόντων αποτελούν τα υπόγεια ύδατα, τα οποία είναι πλούσια σε θεικές και θειώδεις ενώσεις. Αυτά τα ύδατα είναι συνήθως κορεσμένα σε θεικό ασβέστιο και μπορεί να περιέχουν διαλύματα μαγνησίου ή νατρίου. Επίσης, με την επανεπεξεργασία του αναερόβιου αργιλίου, που περιέχει σουλφίδια, μπορούν να αυξηθούν τα θεικά ιόντα κατά την οξείδωση. Μέσω αυτής της διαδικασίας, το αποτέλεσμα της προσβολής από τα θεικά είναι ότι το θεικό οξύ συμβάλλει στην κατάρρευση του τσιμέντου. Τα ευδιάλυτα θεικά μπορούν να περιέλθουν στο έδαφος από κοιτάσματα άνθρακα ή πετρελαίου, από βιομηχανικά απόβλητα και θαλασσινό νερό. Άλλοι παράγοντες, που συμβάλλουν στη δημιουργία ταουμασίτη, είναι τα γυψοκονιάματα και οι κύκλοι απόψυξης.
- Ασβεστοπυριτικές φάσεις: Το βασικό συστατικό που υπάρχει σε όλα τα τσιμέντα Portland, τα οποία έχουν αναπτύξει αντοχές, περιλαμβανομένου του SRPC, είναι το C-S-H. Αυτό εξασφαλίζει τη βασική πηγή πυριτίου (SiO_2), που είναι απαραίτητο για τη δημιουργία του ταουμασίτη. Δευτερεύουσα πηγή αποτελούν τα C_3S και C_2S που περιέχονται στο τσιμέντο και δεν έχουν ενυδατωθεί. Η ευκολία προσέγγισης των πυριτικών αυτών μορφών από τα εισερχόμενα θεικά ιόντα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η ποιότητα του τσιμέντου και ο τύπος του τσιμέντου και των αδρανών.
- Ανθρακικά ιόντα: Τα ανθρακικά ιόντα, που είναι απαραίτητα για τη δημιουργία του ταουμασίτη, προέρχονται είτε από τον ασβεστόλιθο, που χρησιμοποιείται ως αδρανές στο σκυρόδεμα ή ως κύριο συστατικό στο τσιμέντο, είτε από τα ανθρακικά ή διττανθρακικά ιόντα, που είναι διαλυμένα στο νερό. Μελέτες έχουν δείξει ότι ο ταουμασίτης μπορεί επίσης να σχηματιστεί σε σκυρόδεμα χωρίς πρόσθετα που να περιέχουν ανθρακικά άλατα. Τα απαιτούμενα ανθρακικά ιόντα για το σχηματισμό του ταουμασίτη προέρχονται από εξωτερικές πηγές, όταν το σκυρόδεμα εκτίθεται στην ατμόσφαιρα ή σε υπόγεια ύδατα για εκτεταμένες περιόδους. Ο λόγος δημιουργίας του ταουμασίτη είναι η υψηλή ειδική επιφάνεια του ασβεστόλιθου, που προκαλεί διάλυση του CO_2 στο νερό των πόρων ειδικά σε χαμηλή θερμοκρασία. Τα μικρότερα ασβεστολιθικά μόρια αντιδρούν πιο εύκολα και ο δολομιτικός ασβεστόλιθος [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] είναι πιο επιρρεπής στην προσβολή από τα θεικά ιόντα, από το CaCO_3 [27,56].
- Νερό: Όλοι οι τρόποι προσβολής από τα θεικά ιόντα απαιτούν μια πηγή νερού. Τέτοια πηγή αποτελεί, συνήθως, το έδαφος.
- Χαμηλές θερμοκρασίες: ο ταουμασίτης ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) σχηματίζεται, πρωτίστως, σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω από τους 15°C (κυρίως $0-5^\circ\text{C}$), που είναι μια συνήθης θερμοκρασία για το έδαφος. Εντούτοις, έρευνες έχουν δείξει ότι ο ταουμασίτης μπορεί να σχηματιστεί και σε θερμοκρασίες άνω των 25°C , αλλά με μικρότερο ρυθμό [66,70,71].

Εκτός από τους παραπάνω παράγοντες, οι οποίοι αδιαμφισβήτητα συμβάλλουν στην προσβολή του τσιμέντου από τα θεικά ιόντα και τη δημιουργία ταουμασίτη, ενδιαφέρον παρουσιάζει και το pH, καθώς, όταν είναι αλκαλικό, τότε ενισχύει την εν λόγω προσβολή. Αντιθέτως, ο ταουμασίτης σε όξινες συνθήκες είναι ασταθής [72].

Όλες οι συνθήκες, που περιγράφηκαν παραπάνω, διαδραματίζουν τον πρωτεύοντα ρόλο στην προσβολή του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα και στο σχηματισμό του ταουμασίτη. Υπάρχουν, όμως, και δευτερεύοντες παράγοντες, οι οποίοι συμβάλλουν στο φαινόμενο αυτό, και είναι οι εξής [31,55]:

- ο τύπος και η ποσότητα του τσιμέντου, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του σκυροδέματος,
- η ποιότητα του σκυροδέματος,
- οι αλλαγές στη χημική σύσταση του εδάφους και των υπογείων υδάτων, που έρχεται ως αποτέλεσμα της δόμησης (όταν πρόκειται για θεμέλια),
- η ύπαρξη ποσότητας Al_2O_3 ,
- ο τύπος, το βάθος και η γεωμετρία των θεμελιώσεων.

Ο σχηματισμός του ταουμασίτη εμφανίζεται στις περιοχές κοντά στην επιφάνεια του σκυροδέματος, οι οποίες υφίστανται προσβολή από τα θειικά ιόντα. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας αποσύνθεσης του σκυροδέματος, οι επιφανειακές περιοχές συχνά θραύονται ως αποτέλεσμα της διόγκωσης και της χαλάρωσης, κάτι το οποίο συνδέεται με την προσβολή από τα θειικά ιόντα, αφήνοντας πίσω σκυρόδεμα, που παρουσιάζει σημάδια συμβατικής προσβολής από τα θειικά, δηλαδή, παρουσία γύψου και ετρινγκίτη. Κατά συνέπεια, τα ίχνη του ταουμασίτη χάνονται μέσα στα συντρίμια. Σε μερικές περιπτώσεις, ο ταουμασίτης μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία και άλλων χημικών ουσιών από το γύρω περιβάλλον (π.χ. παρουσία φωσφορικών αλάτων και αμμωνίας στο γεωργικό χώμα, κ.λπ.). Σε τέτοιες περιπτώσεις, ανάλογα με τη σταθερότητα του ταουμασίτη, αυτός μπορεί να διατηρήσει τη μορφή του, ή να μετατραπεί σε άλλες ενώσεις, αντιδρώντας με αυτές τις χημικές ουσίες. Υπάρχουν ανεπαρκή στοιχεία για τη σταθερότητα του ταουμασίτη σε διαφορετικά επίπεδα pH παρουσία άλλων χημικών ιόντων. Η κατανόηση αυτού του ζητήματος μπορεί να βοηθήσει στην ανίχνευση του σχηματισμού του ταουμασίτη και επομένως στην επιλογή των κατάλληλων τεχνικών προστασίας [59].

3.3.5. Αντιμετώπιση της προσβολής του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα

Η ευαισθησία του σκυροδέματος στην προσβολή από τα θειικά ιόντα εξαρτάται τόσο από φυσικούς, όσο και από χημικούς παράγοντες. Η μεγάλη ανθεκτικότητα ενός συμπαγούς σκυροδέματος δείχνει ότι η ικανότητα του διαλύματος, που περιέχει τα θειικά ιόντα, να διαχέεται στο τσιμέντο αποτελεί κύριο παράγοντα προσβολής και ότι η μεγάλη ανθεκτικότητα, που έχουν τα σύνθετα τσιμέντα, ειδικά εκείνα που περιέχουν σκωρία υψικαμίνων, οφείλεται στο μικρό πορώδες και τη μικρή διαπερατότητα του σκυροδέματος. Επιπλέον, το μικρότερο πορώδες οδηγεί σε περιορισμό του χώρου στον οποίο μπορούν να συσσωρευτούν τα προϊόντα κρυστάλλωσης, που προέρχονται από την προσβολή από τα θειικά ιόντα. Η συσσώρευση των εν λόγω ουσιών στους πόρους του σκυροδέματος, δημιουργεί, ως γνωστόν, τάσεις στα τοιχώματά τους, με καταστροφικά αποτελέσματα για το σκυρόδεμα.

Οι επιπτώσεις στα τσιμέντα, κατά την προσβολή από τα θειικά ιόντα, οφείλονται στην ενανθράκωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και στην καταστροφή του C-S-H, γεγονός το οποίο ενισχύεται από διαλύματα MgSO_4 . Στα διαλύματα θεικού μαγνησίου η απομάκρυνση του CaO από το C-S-H, η οποία είναι το αποτέλεσμα της προοδευτικής μείωσης του λόγου Ca/Si μέσα στο C-S-H, συνεισφέρει ώστε το pH να πέσει σε χαμηλά επίπεδα (<10). Ακόμα και αν ο ετρινγκίτης κατορθώνει να σχηματιστεί κατά την προσβολή από το θειικό μαγνήσιο, το προϊόν είναι ασταθές στη χαμηλή αλκαλικότητα, η οποία παρέχεται από το σχηματισμό του μπρουσίτη. Απεναντίας, στην περίπτωση της προσβολής από το θειικό νάτριο, το υδροξείδιο του νατρίου, που σχηματίζεται, αντισταθμίζει την απώλεια της αλκαλικότητας, που προκαλείται από την

κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου. Ο σχηματιζόμενος ετρινγκίτης μπορεί να είναι σταθερός και, τελικά, οδηγεί σε υπέρμετρη διόγκωση μέσα στην τσιμεντοειδή μήτρα. Γενικά υπάρχουν εργασίες, που υποστηρίζουν ότι με την προσθήκη ποζολανικών υλικών ο λόγος Ca/Si ελαττώνεται. Επιπλέον, αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι η γύψος μάλλον, παρά ο ετρινγκίτης, θα έτεινε να σχηματιστεί στο περιβάλλον θεικού μαγνησίου, λόγω του τοπικά μειωμένου pH και της περιορισμένης τοπικής διαθεσιμότητας του αργιλίου. Πρόσφατα, όμως, μερικοί ερευνητές υποστήριξαν την πιθανότητα διόγκωσης, λόγω του σχηματισμού γύψου [23,41,52,73].

Υπάρχουν ερευνητές που ισχυρίζονται ότι η ανθεκτικότητα του τσιμέντου Portland ελαττώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε C_3A . Τόσο το υδροξείδιο του ασβεστίου ($CaO \cdot H_2O$ ή κοινώς $Ca(OH)_2$), όσο και το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$), που εμπλέκονται στην αντίδραση με τα θεικά ιόντα, είναι τα κύρια προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου. Το υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης των C_3S και C_2S , ενώ το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο είναι το κύριο προϊόν ενυδάτωσης του C_3A . Συνεπώς, κάθε προσέγγιση, που παρεμποδίζει το σχηματισμό των $Ca(OH)_2$ και $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$, θα βελτιώνει την αντίσταση έναντι της προσβολής από τα θεικά ιόντα [26].

Προτείνονται τρεις προσεγγίσεις για να μετριαστεί η προσβολή από τα θεικά ιόντα. Η μία είναι να χρησιμοποιηθεί τσιμέντο με χαμηλή περιεκτικότητα σε C_3A . Το πρότυπο ASTM C150 υπαγορεύει την αναγκαιότητα περιορισμού της περιεκτικότητας σε C_3A στο τσιμέντο, ώστε αυτό να αντιστέκεται στα θεικά ιόντα. Μια άλλη προσέγγιση είναι να ελαττωθεί το $Ca(OH)_2$ στην ενυδατωμένη τσιμεντόπαστα, χρησιμοποιώντας τσιμέντα, που περιέχουν ποζολανικά υλικά. Ο ρόλος των υλικών αυτών είναι να καταναλώνουν το $Ca(OH)_2$ μέσω της ποζολανικής αντίδρασης και να αραιώνουν το περιεχόμενο C_3A του συστήματος. Τα ποζολανικά υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε CaO βοηθούν, επίσης, στην ελάττωση της προσβολής από τα θεικά ιόντα, μειώνοντας την περιεχόμενη αλούμινα του μείγματος. Επιπροσθέτως, το σκυρόδεμα πρέπει να χυτευτεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι όσο το δυνατόν καλύτερα συμπτυκνωμένο, για να παρεμποδίσει την είσοδο των διαλυμάτων, που περιέχουν θεικά ιόντα. Ο συνδυασμός ποζολανικών υλικών και χαμηλού λόγου W/C (ώστε να ελαττωθεί η διαπερατότητα) θεωρείται ως το πιο χρήσιμο μέσο για την αύξηση της αντίστασης έναντι της προσβολής από τα θεικά ιόντα [26,51,74].

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το σκυρόδεμα χαμηλής περιεκτικότητας σε C_3A και μικρής διαπερατότητας μπορεί να παραχθεί, χρησιμοποιώντας ποζολανικά υλικά (supplementary cementitious materials – SCMs), όπως είναι οι φυσικές ποζολάνες, η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία υψικαμίνων, ο μετακαολίνης ή η πυριτική παιπάλη. Άλλα υλικά, που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος, είναι ο φυσικός ζεόλιθος και οι περλίτες, που κατέχουν επαρκή ποζολανικά χαρακτηριστικά, για να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή των σύνθετων τσιμέντων [75].

Παρ' ότι η χρησιμοποίηση τσιμέντου Τύπου V, χαμηλής περιεκτικότητας σε C_3A , προτιμάται, γενικά, για αντίσταση έναντι των θεικών ιόντων, η αντικατάσταση τσιμέντου με σκωρία υψικαμίνων σε μεγάλα ποσοστά (>50%) έχει δείξει καλή αντίσταση έναντι των θεικών ιόντων ακόμα και με τσιμέντα με μεσαία περιεκτικότητα σε C_3A . Ομοίως, η χρήση 7% πυριτικής παιπάλης με τσιμέντο τύπου I, έδειξε, επίσης, αντίσταση στα θεικά εν συγκρίσει με το αμιγές τσιμέντο τύπου I. Το τσιμέντο με αντοχή στα θεικά ιόντα δεν αποδεικνύεται πολύ χρήσιμο για την προστασία έναντι αυτών, γιατί να μην έχει περιορισμένη περιεκτικότητα σε C_3A , αλλά η ενδεχόμενη υψηλή τιμή του λόγου C_3S/C_2S μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές ποσότητες υδροξειδίου του ασβεστίου, κάτι το οποίο είναι εξίσου επικίνδυνο, όπως και η περιεκτικότητα σε αργιλικές φάσεις [39,49,51,64,68,76-79].

Η σκωρία υψικαμίνων και άλλα ποζολανικά υλικά, με χαμηλή περιεκτικότητα ασβέστου, μετριάζουν την προσβολή από τα θειικά ιόντα, ελαττώνοντας τα επίπεδα αλούμινας στο μίγμα. Αντιστρόφως, η ιπτάμενη τέφρα, τάξης C, υψηλής περιεκτικότητας σε CaO , μπορεί να μειώσει την ανθεκτικότητα έναντι των θεικών ιόντων [80]. Όμως, η αντίσταση έναντι των θεικών ιόντων των μιγμάτων, που περιέχουν ποζολανικά υλικά, εξαρτάται από το βαθμό στον οποίο έχει αρχικά συντηρηθεί το σκυρόδεμα, αφού αυτά τα υλικά μπορεί να ενυδατώνονται πιο αργά και να απαιτούν εκτεταμένη αρχική συντήρηση, ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική διαπερατότητα [39,77,81]. Όσον αφορά στη χρήση του ζεόλιθου, έχει βρεθεί ότι είναι πιο αποτελεσματικός από την ιπτάμενη τέφρα, αλλά λιγότερο αποτελεσματικός από την πυριτική παιπάλη [82].

Η πλειονότητα του σκυροδέματος, που παράγεται στις Η.Π.Α., στις μέρες μας, περιέχει τουλάχιστον ένα ποζολανικό υλικό. Τριαδικά μείγματα σκυροδέματος χρησιμοποιούνται συχνά για την παραγωγή σκυροδέματος υψηλής απόδοσης. Παράδειγμα αποτελεί η χρήση τριαδικού μείγματος αμιγούς τσιμέντου-ασβεστόλιθου-φυσικής ποζολάνης, που πράγματι αυξάνει την ανθεκτικότητα έναντι των θεικών ιόντων. Η συνεργητική δράση της ιπτάμενης τέφρας με την πυριτική παιπάλη σε τριαδικό μείγμα με τσιμέντο έχει, επίσης, αποδειχθεί. Η ιπτάμενη τέφρα φαίνεται να αντισταθμίζει κάποια προβλήματα εργασιμότητας, τα οποία συχνά σχετίζονται με τη χρήση υψηλών ποσοστών πυριτικής παιπάλης, ενώ η πυριτική παιπάλη φαίνεται να αντισταθμίζει τη σχετικά χαμηλή πρώιμη αντοχή της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα [42,80]. Πολλά ποζολανικά υλικά έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες αντοχές σε προχωρημένες ηλικίες και μικρότερη διαπερατότητα και, συνεπώς, βελτιωμένη ανθεκτικότητα και αντίσταση έναντι της προσβολής από τα θειικά ιόντα.

Η «μείωση της διαπερατότητας» είναι η κύρια παράμετρος για τη ρύθμιση της προσβολής του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα. Η μειωμένη διαπερατότητα μπορεί να επιτευχθεί:

- 1) ελαττώνοντας το λόγο W/C ,
- 2) επιλέγοντας τα κατάλληλα υλικά και τις κατάλληλες αναλογίες ανάμιξης,
- 3) αντικαθιστώντας το τσιμέντο με ποζολανικά υλικά,
- 4) συμπυκνώνοντας επαρκώς το σκυρόδεμα,
- 5) παρέχοντας επαρκή συντήρηση (curing).

Πράγματι, έχει αποδειχθεί ότι το σκυρόδεμα με χαμηλό λόγο W/B και κατάλληλη περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα, μπόρεσε να επιβραδύνει τη φθορά λόγω των θεικών ιόντων, ενώ το αντίθετο ισχύει για το σκυρόδεμα με υψηλή περιεκτικότητα ιπτάμενης τέφρας και υψηλό λόγο W/B . Γενικά, όμως, η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε C_3A εμφανίζεται να είναι πιο κρίσιμη από το λόγο W/C στη διαμόρφωση των καταστρεπτικών επιδράσεων της προσβολής από τα θειικά ιόντα στο σκυρόδεμα [77,83].

Ένας άλλος παράγοντας που, ενδεχομένως, επηρεάζει τη συμβολή των ποζολανικών υλικών στην αύξηση της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος έναντι των θεικών ιόντων είναι ο τρόπος προσθήκης αυτών στο σκυρόδεμα. Ένας τρόπος προσθήκης τους είναι μέσω συνάλεσής τους με το αμιγές τσιμέντο Portland, με αποτέλεσμα την παραγωγή σύνθετων τσιμέντων. Μια άλλη μέθοδος είναι η προσθήκη τους κατά τη διάρκεια της παραγωγής του σκυροδέματος, αναμιγνύοντάς τα με το τσιμέντο, τα αδρανή υλικά και το νερό. Τα περιορισμένα διαθέσιμα δεδομένα για την επίδραση του τρόπου προσθήκης των ποζολανικών υλικών δείχνουν ότι το σκυρόδεμα, που παράγεται με σύνθετα τσιμέντα (συνάλεση κλίνκερ και ποζολανικών υλικών), παρουσιάζει βελτιωμένη αντίσταση έναντι των θεικών ιόντων, εν συγκρίσει με εκείνο το σκυρόδεμα, στο οποίο η προσθήκη των ποζολανικών υλικών γίνεται στο μίγμα παραγωγής του. Αυτό το φαινόμενο, πρωταρχικά, αποδίδεται στη λεπτότερη και καλύτερη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, που επιτυγχάνεται με τη συνάλεση του κλίνκερ και των

ποζολανικών υλικών και η οποία βελτιώνει τη δραστηριότητα των υλικών αυτών, ενώ παράλληλα μειώνει και τη διαπερατότητα του σκυροδέματος.

Η αριστοποίηση της περιεκτικότητας σε θειικά ιόντα του τσιμέντου του σκυροδέματος, πιθανόν να συνεισφέρει στη βελτιωμένη απόδοση του δευτέρου. Η προσθήκη υψηλής ποσότητας θειικών ιόντων στο τσιμέντο μπορεί να βελτιώσει την αντίσταση έναντι των θειικών ιόντων, εφόσον το πορώδες του συστήματος θα μειωνόταν σημαντικά [26].

Οι παραδοσιακές μέθοδοι προστασίας ενάντια στην προσβολή από τα θειικά ιόντα, όπως η χρήση των τσιμέντων με χαμηλή περιεκτικότητα σε C_3A , δεν είναι αποτελεσματικές στην περίπτωση του ταουμασίτη. Με τη δημιουργία του τσιμέντου Portland με ανθεκτικότητα στα θειικά ιόντα (SRPC), έγινε μια προσπάθεια να καταπολεμηθούν οι καταστροφές των κατασκευών λόγω προσβολής από τα θειικά ιόντα. Η ιδιαιτερότητα του τσιμέντου αυτού είναι ότι περιέχει περιορισμένη ποσότητα αργιλικών φάσεων και, κατ' επέκταση, ενυδατωμένων αργιλικών φάσεων. Δυστυχώς, με τον τρόπο αυτό δεν παρεμποδίστηκε η σύνθεση του ταουμασίτη, όπου οι ένυδρες ασβεστοπυριτικές και όχι οι ασβεστοαργιλικές ενώσεις προσβάλλονται από εξωτερικά θειικά ιόντα [59]. Η προσθήκη ποζολανικών υλικών στο σκυροδέμα παρουσιάζεται ως ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την παρεμπόδιση του σχηματισμού του ταουμασίτη, λόγω προσβολής του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα, όπως φάνηκε και από την ανάλυση που προηγήθηκε.

3.3.6. Έρευνες σχετικά με την εμφάνιση του ταουμασίτη

Τα τελευταία χρόνια, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για τη δομή του ταουμασίτη, τις συνέπειες της ύπαρξής του και τις συνθήκες σχηματισμού του, τόσο σε πραγματικές κατασκευές, όσο και σε δοκίμια, σε εργαστηριακό επίπεδο. Στις πιο πολλές χώρες που έχουν σημειωθεί κρούσματα δημιουργίας ταουμασίτη έχουν γίνει και αντίστοιχες ερευνητικές εργασίες στις κατασκευές αυτές, για να διαπιστωθούν οι λόγοι εμφάνισής του.

Τα πρώτα φαινόμενα δημιουργίας ταουμασίτη στην Αμερική ανακαλύφθηκαν περίπου τη δεκαετία του 1960. Στην αρχή, λόγω της ομοιότητας της δομής του με αυτή του ετρινγκίτη, είχαν γίνει πολλές παρανοήσεις. Ύστερα από μελέτη 28 κατασκευών, για σχηματισμό ταουμασίτη, λόγω της επίδρασης των θειικών ιόντων, τα αποτελέσματα συνέβαλαν στην κατανόηση του φαινομένου, στην αναγνώριση των συνθηκών, που το ευνοούν, και στον εντοπισμό άλλων παρόμοιων συμβάντων, ενώ παράλληλα δημιουργήθηκε η άποψη ότι η σύνθεση του ταουμασίτη δεν εξαρτάται από το είδος του τσιμέντου [84,85].

3.3.6.1. Εργαστηριακές έρευνες

Οι συνθήκες, οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό του ταουμασίτη, έχουν απασχολήσει πολλούς ερευνητές και ιδιαίτερο πεδίο έρευνας έχει αποτελέσει η θερμοκρασία και το διαβρωτικό περιβάλλον. Όσον αφορά στη θερμοκρασία, σύμφωνα με τις πρώτες μελέτες, απαραίτητη προϋπόθεση για την προσβολή από τα θειικά ιόντα και το σχηματισμό του ταουμασίτη ήταν η χαμηλή θερμοκρασία ($<15^{\circ}C$). Σε κάποιες, όμως, μελέτες αναφέρεται ότι ο σχηματισμός του ταουμασίτη ευνοείται ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($20-25^{\circ}C$) [28,41,44,86-88]. Πάντως, ο ρυθμός σχηματισμού και, κατά συνέπεια, ο χρόνος εμφάνισης της φθοράς διαφέρει, καθώς στους $5^{\circ}C$ οι φθορές εντοπίζονται μόλις μετά από 3-4 μήνες στο διαβρωτικό περιβάλλον, ενώ στους $25^{\circ}C$ χρειάζονται 8-10 μήνες [88,89].

Μεγάλο ενδιαφέρον έχει προκαλέσει και ο ρόλος του pH και έχει βρεθεί ότι το αλκαλικό pH, με τιμές μεγαλύτερες από 10.5, είναι αυτό που ευνοεί την προσβολή από τα θειικά ιόντα και τη δημιουργία ταουμασίτη. Πρόσφατες εργασίες των Zhou et al. επιβεβαιώνουν τα

παραπάνω, αλλά αποδεικνύεται, επίσης, ότι ο ταουμασίτης δεν σχηματίζεται σε όξινες συνθήκες [62,72,90].

Εργαστηριακές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τη μελέτη της επίδρασης του είδους του αλκαλικού διαλύματος, ως διαβρωτικό περιβάλλον, και τα αποτελέσματα για τη δραστηριότητα του MgSO_4 έναντι του Na_2SO_4 είναι αντικρουόμενα. Υπάρχουν πολλές εργασίες, ωστόσο, οι οποίες υποστηρίζουν ότι το θεικό μαγνήσιο είναι πολύ πιο επιβλαβές από το θεικό νάτριο, κάτι το οποίο έχει επιβεβαιωθεί και από πειράματα, όπου σύνθετα τσιμέντα διατηρήθηκαν σε διαλύματα των παραπάνω αλάτων. Μάλιστα, τα τσιμέντα χαμηλού αργλικού τριασβεστίου (C_3A), τα οποία θεωρούνται ανθεκτικά έναντι της προσβολής από το θεικό νάτριο (Na_2SO_4), μπορούν να υποστούν φθορές κατά την έκθεση σε διάλυμα θεικού μαγνησίου (MgSO_4) ή θεικού οξέος, επειδή οι επικρατούσες συνθήκες χαμηλού pH οδηγούν σε απευθείας προσβολή του C-S-H. Το διάλυμα του θεικού μαγνησίου μπορεί να προκαλέσει φθορά του σκυροδέματος, λόγω του σχηματισμού ένυδρων ενώσεων, που περιέχουν Mg (π.χ. M-S-H), καθώς επίσης και γύψου και ταουμασίτη. Ο σχηματισμός του ταουμασίτη οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίδραση του θεικού μαγνησίου με τον πορτλαντίτη παράγει υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων ασβεστίου και θεικών ιόντων στα εξωτερικά στρώματα του κονιάματος, τα οποία είναι απαραίτητα για το σχηματισμό του. Το διάλυμα θεικού νατρίου, από την άλλη μεριά, μπορεί να είναι υπεύθυνο για τη φθορά του σκυροδέματος από την αντίδραση των SO_4^{2-} . Βέβαιο είναι ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλύματος οδηγεί και σε μεγαλύτερη ένταση φθοράς. Όμως, συγκεκριμένο επίπεδο φθοράς επιτυγχάνεται με μικρότερη συγκέντρωση διαλύματος θεικού μαγνησίου σε σχέση με τη συγκέντρωση διαλύματος θεικού νατρίου [24,28,41,62,68,72,78,86,91-96].

Ένας από τους απαραίτητους παράγοντες για την προσβολή από τα θεικά ιόντα είναι η ύπαρξη ανθρακικών ιόντων. Από έρευνες διαπιστώθηκε ότι ακόμα και δοκίμια, τα οποία δεν περιείχαν ασβεστόλιθο ως πρόσθετο ή ως αδρανές, παρουσίασαν φθορά, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό ταουμασίτη. Σε αυτή την περίπτωση, η πηγή των ανθρακικών ιόντων είναι είτε το ατμοσφαιρικό CO_2 ή τα υπόγεια ύδατα, τα οποία μπορούν να περιέχουν CO_2 . Όσον αφορά στο ατμοσφαιρικό CO_2 , τα απαιτούμενα ανθρακικά ιόντα παρέχονται από αυτό, μέσω του ενδιάμεσου σχηματισμού των διττανθρακικών ιόντων. Ο ταουμασίτης μπορεί να σχηματιστεί μόνο όταν είναι παρόντα όλα τα χημικά είδη και αυτό συμβαίνει σε μια διεπιφάνεια αντίδρασης κάτω από την εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων. Η διεπιφάνεια της αντίδρασης συμπίπτει με το βάθος της ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης, όπου είναι παρόντα τα διττανθρακικά ιόντα, ενώ τα θεικά ιόντα παρέχονται από το περιβάλλον διάλυμα και τα υδροξυλιόντα από τον εσωτερικό πυρήνα του κονιάματος. Συνεπώς, απαιτείται μια κατάλληλη πορώδης δομή, για να προαχθεί η βέλτιστη ανάπτυξη του ταουμασίτη. Πάντως, αξίζει να σημειωθεί ότι η ενανθράκωση μιας επιφάνειας σκυροδέματος, πριν την έκθεσή της σε θεικά ιόντα, «ελαττώνει τη συγκέντρωση των θεικών ιόντων μέσα στο σκυρόδεμα» [62,97-99].

Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και για το ρόλο των τσιμέντων με ανθεκτικότητα στα θεικά ιόντα και βρέθηκε ότι ο ταουμασίτης σχηματίζεται ακόμα και στα SRPC τσιμέντα. Διαπιστώθηκε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του Al, τόσο πιο επιρρεπές γίνεται το τσιμέντο στην προσβολή από τα θεικά ιόντα, ενώ όσο μικρότερο είναι, τόσο μικρότερη η ένταση της φθοράς, καθυστερώντας το φαινόμενο. Σύμφωνα με κάποιες μελέτες, δεν παρουσιάστηκε φθορά σε SRPC τσιμέντα, τα οποία εκτέθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες [28,44,62,63,100-109].

Ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει, επίσης, και ο ρόλος του ασβεστόλιθου στην εξέλιξη του φαινομένου. Βρέθηκε ότι η χρήση του ασβεστόλιθου ενισχύει το φαινόμενο, κάνοντας το σκυρόδεμα πιο ευάλωτο στην προσβολή από τα θεικά ιόντα και οδηγώντας το σε

αποσάθρωση. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του σχηματιζόμενου ταουμασίτη [41,43,45,86,88,89,97,99,110-112].

Τα σύνθετα τσιμέντα βρίσκουν όλο και μεγαλύτερο πεδίο εφαρμογής και ο ρόλος τους στην εξέλιξη του φαινομένου παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον. Ένα από τα πρόσθετα συστατικά, που έχει μελετηθεί, είναι η ιπτάμενη τέφρα, η χρήση της οποίας οδηγεί σε αντικρουόμενα αποτελέσματα. Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, η ιπτάμενη τέφρα προσφέρει μεγαλύτερη αντοχή στην προσβολή από τα θειικά ιόντα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε αργίλιο, ενώ σύμφωνα με άλλους, η επίδραση της είναι μικρή. Έχει βρεθεί ότι μεγάλα ποσοστά αυτής μπορούν είτε να προάγουν είτε να περιορίσουν το σχηματισμό ταουμασίτη, ανάλογα με το είδος του τσιμέντου που χρησιμοποιείται. Επίσης, έχει βρεθεί ότι η ιπτάμενη τέφρα αποδίδει καλύτερα από τη φυσική ποζολάνη, παρ' ότι η φυσική ποζολάνη αυξάνει κατά πολύ την αντοχή έναντι των θειικών ιόντων. Επιπλέον, η δραστηριότητα της ιπτάμενης τέφρας αυξάνεται με την αύξηση της λεπτότητάς της [101,103,113-116].

Θετική θεωρείται η χρήση της σκωρίας υψικαμίνου στο τσιμέντο, καθώς αυτό βρέθηκε να έχει υψηλές αντοχές έναντι των θειικών ιόντων, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη ανθεκτικότητα και μικρότερη φθορά [68,87,90,109,117,118]. Πολύ σημαντικό για την απόδοση της σκωρίας, είναι η περιεκτικότητά της σε αλούμινα, η οποία πρέπει να είναι χαμηλή, για να προσφέρει επαρκή προστασία έναντι των θειικών ιόντων [78].

Για τον μετακαολίνη βρέθηκε ότι η χρήση του σε μικρό ποσοστό αναστέλλει τη διαδικασία σύνθεσης του ταουμασίτη, ενώ η αύξηση του ποσοστού επηρεάζει αρνητικά την αντίσταση κονιαμάτων έναντι των θειικών ιόντων. Ακόμη, τα κονιάματα που περιέχουν υψηλότερο ποσοστό αντικατάστασης μετακαολίνη επέδειξαν βελτιωμένη αντίσταση έναντι της προσβολής από το θειικό νάτριο, λόγω της σημαντικής κατανάλωσης του υδροξειδίου του ασβεστίου και της λεπτότερης πορώδους δομής, λόγω της ποζολανικής αντίδρασης του μετακαολίνης. Ενώ, λοιπόν, αναφέρεται ότι ο μετακαολίνης βελτιώνει την αντοχή έναντι της προσβολής από το θειικό νάτριο, άλλοι ερευνητές ισχυρίζονται ότι ο μετακαολίνης δεν παρέχει προστασία, όταν το σκυρόδεμα εκτίθεται σε θειικό μαγνήσιο. Η αρνητική επίδραση του μετακαολίνης στην αντοχή έναντι του θειικού μαγνησίου αποδίδεται μερικώς στο σχηματισμό γύψου, αλλά όχι ετρινγκίτη και ταουμασίτη. Η προσβολή της μήτρας του τσιμέντου από το θειικό μαγνήσιο γίνεται ως εξής. Εξαιτίας της ποζολανικής αντίδρασης του μετακαολίνης, μειώνεται το υδροξείδιο του ασβεστίου και αυξάνεται το δευτερογενές C-S-H στη μήτρα του τσιμέντου. Το γεγονός αυτό παρέχει την ευκαιρία να μετατραπεί το πρωτογενές και το δευτερογενές C-S-H σε M-S-H (ή M-C-S-H) (απομάκρυνση του CaO από το συνολικό C-S-H) [18,21,22,24,118].

Η χρήση της πυριτικής παιπάλης έχει βρεθεί ότι είναι επίσης επωφελής για την προστασία των τσιμεντοειδών υλικών έναντι της προσβολής από τα θειικά ιόντα. Το βέλτιστο ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου με πυριτική παιπάλη έχει προταθεί να είναι μεταξύ 5-10% [17,23,24,49,51,64,76,77,79,81,95,113,119-123].

Σε πρόσφατες εργασίες αναφέρεται ότι η χρήση φυσικής ποζολάνης, ιπτάμενης τέφρας, σκωρίας υψικαμίνων και μετακαολίνης, παρεμπόδισε την προσβολή από τα θειικά ιόντα και επιβράδυνε το σχηματισμό ταουμασίτη σε κονιάματα ασβεστολιθικού τσιμέντου. Από τα υλικά αυτά, ο μετακαολίνης και η σκωρία βελτίωσαν την αντοχή των κονιαμάτων έναντι της προσβολής από τα θειικά ιόντα. Η ιπτάμενη τέφρα επιβράδυνε την εν λόγω προσβολή, ενώ η φυσική ποζολάνη παρουσίασε τη μικρότερη βελτιωτική δράση. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην πιο αργή ποζολανική αντίδραση αυτού του υλικού σε σχέση με τα υπόλοιπα [124,125].

Η προσβολή από τα θειικά ιόντα και ο σχηματισμός του ταουμασίτη ερευνήθηκε και θερμοδυναμικά. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί υποδηλώνουν ότι οι φάσεις C-S-H με λόγο $\text{Ca/Si} = 1.7$, οι οποίες συνήθως σχηματίζονται κατά την παρουσία του πορτλαντίτη, μπορούν να μετασχηματιστούν σε ταουμασίτη σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων. Αντιθέτως, κατά την απουσία του πορτλαντίτη, απαιτούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων. Αν ο λόγος Ca/Si στις φάσεις C-S-H μειωθεί περίπου στο 1.1 με την προσθήκη ποζολανικών ή λανθανουσών υδραυλικών υλικών, αυτές οι φάσεις μπορούν να αντισταθούν σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων χωρίς να οδηγήσουν στο σχηματισμό ταουμασίτη. Συνεπώς, προτείνεται ότι ο σχηματισμός του ταουμασίτη, σε χαμηλές και μέτριες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων στο διαβρωτικό διάλυμα, μπορεί να αποφευχθεί χαμηλώνοντας το λόγο Ca/Si στις φάσεις του C-S-H. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ποζολανικών και λανθανουσών υδραυλικών υλικών. Κατά την αντίδραση αυτών των υλικών, καταναλώνεται ο πορτλαντίτης και μειώνεται ο λόγος Ca/Si των φάσεων C-S-H. Από τη θερμοδυναμική έρευνα προέκυψε, επίσης, ότι ο ταουμασίτης σχηματίζεται όταν το αργίλιο έχει καταναλωθεί κατά το σχηματισμό του ετρινγκίτη, δηλαδή όταν ισχύει $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$. Ακόμα πιστοποιήθηκε ότι η χαμηλή θερμοκρασία ευνοεί το σχηματισμό του ταουμασίτη [86,115].

Όσον αφορά στο μηχανισμό σχηματισμού, πολλές απόψεις έχουν διατυπωθεί. Σύμφωνα με κάποιους, ο σχηματισμός του ταουμασίτη, γίνεται μέσω στερεών διαλυμάτων, και όχι με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, ενώ κατά άλλους, ο σχηματισμός του ετρινγκίτη είναι απαραίτητος για το σχηματισμό του ταουμασίτη, ο οποίος στη συνέχεια εξελίσσεται αυτόνομα. Υποστηρικτές βρίσκει και η άποψη ότι η σύνθεση του ταουμασίτη γίνεται από τις ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις με ανθρακικά και θειικά ιόντα, ιόντα ασβεστίου και περίσσεια νερού [31,41,44,45,61,68,72,88,96,126,127].

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ασφαλής ταυτοποίηση του ταουμασίτη, κυρίως λόγω της όμοιας δομής του με αυτή του ετρινγκίτη. Έτσι, πολλές αναλυτικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί όπως XRD, SEM, TEM, DSC, TG, SAED, NMR. Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, αξιόπιστη μέθοδος ταυτοποίησης αποτελεί η SAED, αφού κατά την επίδραση κενού και ακτινοβολίας ο ετρινγκίτης παρουσιάζει αποσύνθεση δομής σε αντίθεση με τον ταουμασίτη. Σύμφωνα με άλλους, και η χρήση NMR μπορεί να οδηγήσει σε ασφαλή αποτελέσματα και να ανιχνεύσει πολύ μικρές ποσότητες ταουμασίτη. Τρεις τύποι ταουμασίτη ταυτοποιήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με πιο κοινή μορφή αυτή των τυχαία προσανατολισμένων βελονοειδών κρυστάλλων, οι οποίοι αναπτύσσονται γύρω από τα αδρανή [65,88,126,128-130].

3.3.6.2. Έρευνες σε κατασκευές

Τα τελευταία χρόνια, τα κρούσματα προσβολής από τα θειικά ιόντα και δημιουργίας ταουμασίτη, παγκοσμίως, αυξάνονται συνεχώς. Στις περισσότερες περιπτώσεις, φθορές, που είχαν αποδοθεί στον ετρινγκίτη, επανεξετάστηκαν και ανακαλύφθηκε ότι η κύρια αιτία ήταν τελικά ο ταουμασίτης.

Πολλά τέτοια κρούσματα εντοπίστηκαν στην Αγγλία και πιο συγκεκριμένα σε θεμέλια σηράγγων και γεφυρών και άλλων κατασκευών αυτοκινητοδρόμων, καθώς τα υπόγεια ύδατα παίζουν καθοριστικό ρόλο στη σύνθεση του ταουμασίτη. Η Υπηρεσία Αυτοκινητοδρόμων του Ηνωμένου Βασιλείου διεξήγαγε μια έρευνα σχετικά με το σχηματισμό ταουμασίτη στις κύριες οδικές αρτηρίες της περιοχής του Gloucestershire. Προέκυψε ότι κύριο λόγο σχηματισμού του ταουμασίτη δεν αποτελούσε η χαμηλή θερμοκρασία, αλλά το είδος των υπογείων υδάτων, δηλαδή οι φθορές αποδόθηκαν στην αφθονία και στη χημική σύστασή τους. Από τις μελέτες αυτές, διαπιστώθηκε ότι ο ασβεστόλιθος ενισχύει το φαινόμενο, ενώ το

κανονικό τσιμέντο Portland παρουσιάζει την ίδια ευαισθησία με το SR και ότι η κατασκευή προστατεύεται από τη σύνθεση ταουμασίτη μόνο στην περίπτωση που το τσιμέντο έχει πολύ μικρή διαπερατότητα. Επίσης, προέκυψε ότι ο ταουμασίτης δεν δημιουργείται σε ξηρό σκυρόδεμα, αλλά είναι σε κάθε περίπτωση απαραίτητη η παρουσία νερού. Το Thaumacite Expert Group, που συστάθηκε για τη μελέτη των κατεστραμμένων κατασκευών, συμπέρανε, ότι εκεί όπου το οπλισμένο σκυρόδεμα, που είχε επηρεαστεί από το σχηματισμό ταουμασίτη, εκτέθηκε σε εξωτερικά θειικά ιόντα, υπήρξε αυξημένος κίνδυνος διάβρωσης του οπλισμού. Στα μικρά βάθη (0-5 mm, 5-25 mm) το σκυρόδεμα προσφέρει μικρή αντίσταση έναντι της εισόδου των χλωριόντων, ενώ στα βάθη 25-30 mm και >30 mm συμβαίνει η αναμενόμενη δέσμευση των χλωριόντων από το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο. Συνεπώς, η περιοχή του σκυροδέματος, που παρουσιάζει φθορά, λόγω σχηματισμού του ταουμασίτη, δεν παρέχει αντίσταση έναντι της εισόδου των χλωριόντων [63,131,132]. Κρούσματα σχηματισμού ταουμασίτη, εντοπίστηκαν και στη νότια Ουαλία. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε λιμάνι της, διαπιστώθηκε προσβολή από τα θειικά ιόντα, της οποίας η κύρια αιτία ήταν το θαλασσινό νερό. Μετά από επεξεργασία του δείγματος, ταυτοποιήθηκε ταουμασίτης, ετρινγκίτης και μπρουσίτης [133]. Ο ταουμασίτης, ως προϊόν προσβολής από τα θειικά ιόντα, μελετήθηκε και σε εκκλησία στη Βενετία και διαπιστώθηκε φθορά στους περιμετρικούς τοίχους (κατεστραμμένες άκρες), ιδιαίτερα στη βόρεια εσωτερική πλευρά της εκκλησίας. Αυτό συνέβη, λόγω της αυξημένης υγρασίας και του μειωμένου φωτισμού, συνθήκες που ευνοούν τη δημιουργία του ταουμασίτη [134].

Τις τελευταίες δεκαετίες, φθορά είχε εντοπιστεί και στο Όσλο, η οποία αρχικά πιστοποιήθηκε ως ετρινγκίτης. Το 2000, σε επανεξέταση κατασκευής ηλικίας 13 ετών, η οποία είχε κατασκευαστεί με εκτοξευόμενο σκυρόδεμα από SRPC με 5-10% πυριτική παιπάλη, διαπιστώθηκε ότι αιτία της φθοράς ήταν ο ταουμασίτης. Όμοια αποτελέσματα εντοπίστηκαν σε γέφυρες και τούνελ και διαπιστώθηκε ότι το θαλασσινό νερό ενισχύει το φαινόμενο της προσβολής και μειώνει το χρόνο ζωής της κατασκευής περισσότερο από 50% [105]. Φθορά εντοπίστηκε και σε τούνελ της Ελβετίας και προέκυψε ότι η χαμηλή θερμοκρασία δεν είναι απαραίτητη για τη δημιουργία του ταουμασίτη, καθώς στην περιοχή η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από τους 20°C. Σε αυτή την περίπτωση, η σύσταση και η ποσότητα του νερού, καθώς και το πορώδες του σκυροδέματος έπαιξαν ρόλο στο σχηματισμό του ταουμασίτη [135]. Κρούσμα εμφανίστηκε και σε μηχανοστάσιο ύδρευσης στην Κοπεγχάγη, το οποίο χτίστηκε την περίοδο 1932-1934. Το τμήμα, που εμφάνισε φθορά, ήταν συνεχώς σε επαφή με νερό, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου η θερμοκρασία διατηρούνταν στους 5-8°C. Η επιφάνεια εμφάνισε φθορά σε βάθος 10-12 mm, τμήματα αποκολλήθηκαν και αιτία ήταν ο ταουμασίτης [136]. Μελέτες για τη δημιουργία ταουμασίτη λόγω της προσβολής από τα θειικά ιόντα έγιναν, επίσης, στο στάδιο Ferenc Puskás στη Βουδαπέστη. Πράγματι, είχε σχηματιστεί ταουμασίτης, αλλά το γεγονός αυτό δεν είχε σχέση με την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο, αλλά με τους ρύπους του αέρα. Κοντά στο στάδιο υπήρχε σιδηροδρομικός σταθμός και οι ζημιές, που είχε υποστεί το κτήριο, οφείλονταν στις εκπομπές των καυσαερίων, που περιείχαν άνθρακα και θείο [137]. Αντίστοιχη περίπτωση αποτελεί και η διάβρωση ασβεστοκονιάματος σε τούνελ στη Σλοβενία. Παλαιότερα, τα καυσαέρια των ατμομηχανών και τώρα τα καυσαέρια των μηχανών ντήζελ, αποτέλεσαν την κύρια πηγή ιόντων θείου και το προϊόν φθοράς πιστοποιήθηκε ως ταουμασίτης [138].

Φθορά εντοπίστηκε και σε σύραγγα του φράγματος Baranxia στη βορειοδυτική Κίνα, στον Κίτρινο ποταμό. Λόγω της χαμηλής διαπερατότητας του υποστρώματος, επιτρεπόταν η διείσδυση του νερού και η διάλυση των αλάτων (χλωριούχων, θεικών, ανθρακικών). Μεγάλη φθορά εντοπίστηκε στις γωνίες των καναλιών αποχέτευσης, ενώ η ανάλυση ταυτοποίησε ότι τα προϊόντα φθοράς ήταν και πάλι ο ετρινγκίτης και ο ταουμασίτης [73]. Δεύτερο κρούσμα στην Κίνα εντοπίστηκε στο φράγμα Yongan ένα χρόνο μετά την κατασκευή του, στα σημεία

επαφής με το θαλασσινό νερό [139]. Διάβρωση σε γέφυρα εντοπίστηκε και στην Κορέα, 65 χρόνια μετά από την κατασκευή της. Το θαλασσινό νερό αποτέλεσε το διαβρωτικό περιβάλλον, το οποίο περιείχε διαλυμένα άλατα μαγνησίου, χλωρίου, νατρίου, καλίου και θεικών ιόντων. Μικρότερη αντοχή σε θλίψη, λόγω ανάπτυξης κρυσταλλικών αλάτων, οπότε και μεγαλύτερη φθορά, εντοπίστηκε στην περιοχή, στο ύψος της στάθμης του νερού, στο οποίο, κατά τον παφλασμό του κύματος, υπήρχε εναλλαγή υγρού και ξηρού περιβάλλοντος σε περίσσεια οξυγόνου και αέρα. Τα προϊόντα φθοράς πιστοποιήθηκαν ως ετρινγκίτης και ταουμασίτης και η φθορά αυτή είχε ως συνέπεια τη μείωση της μάζας και την αποσάθρωση του σκυροδέματος [140]. Ταουμασίτης και ετρινγκίτης ανακαλύφθηκαν και σε δείγματα σκυροδέματος στα θεμέλια μιας κατασκευής στη νότια Καλιφόρνια. Το σκυρόδεμα δεν περιείχε ασβεστόλιθο, ούτε ως συστατικό του τσιμέντου ούτε ως αδρανές, και πηγή ανθρακικών και θεικών ιόντων αποτελούσαν τα υπόγεια ύδατα. Εντοπίστηκε ταουμασίτης και σε κάποιες περιπτώσεις ταουμασίτης και ετρινγκίτης, καθώς και οι ενδιάμεσες φάσεις, γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η δημιουργία ετρινγκίτη είναι απαραίτητη για το σχηματισμό ταουμασίτη [141].

3.4. Επίδραση των χλωριόντων στην καταστροφική δράση των θεικών ιόντων

Έχουν λάβει χώρα αρκετές μελέτες σχετικά με την επίδραση των χλωριόντων στην καταστροφική δράση των θεικών ιόντων στο σκυρόδεμα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχουν τρεις σχολές σκέψης σχετικά με το ρόλο των χλωριόντων κατά την προσβολή του αμιγούς τσιμέντου από τα θειικά ιόντα, οι οποίες είναι οι εξής [142]:

- 1) τα χλωριόντα εντείνουν την προσβολή από τα θειικά ιόντα,
- 2) η παρουσία χλωριόντων μετριάξει την προσβολή από τα θειικά ιόντα,
- 3) η επίδραση των χλωριόντων στην καταστροφική δράση των χλωριόντων είναι ασήμαντη.

Πιο συγκεκριμένα, μερικοί ερευνητές ανακοίνωσαν ότι τα χλωριόντα, που εισάγονται κατά το στάδιο της ανάμιξης, μέσω επιταχυντικών προσθέτων, επιμολυσμένων αδρανών ή του νερού ανάμιξης, μετριάζουν την προσβολή από τα θειικά ιόντα και αυξάνουν την αντίσταση έναντι αυτών. Όμως, σύμφωνα με άλλους ερευνητές τα χλωριόντα αυξάνουν την προσβολή από τα θειικά ιόντα και μειώνουν την αντίσταση του σκυροδέματος έναντι αυτών [93,143]. Με την πρώτη άποψη συμφωνούν και τα ευρήματα άλλων ερευνών, όπου η παρουσία χλωριόντων στο σύνθετο διάλυμα μειώνει την καταστροφή του σκυροδέματος, που προκαλείται από τα θειικά ιόντα, εφόσον η φθορά βρέθηκε να είναι σοβαρότερη σε διάλυμα 5% Na_2SO_4 συγκρινόμενη με εκείνη σε σύνθετο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων. Αυτό δείχνει ότι η παρουσία των χλωριόντων στο σύνθετο διάλυμα επιβραδύνει τη φθορά που προκαλείται από τα θειικά ιόντα [83]. Οι Al-Amoudi et al. έδειξαν ότι η φθορά από τα θειικά ιόντα στα αμιγή τσιμέντα μετριάστηκε από την παρουσία των χλωριόντων, ενώ στα σύνθετα τσιμέντα, ιδιαίτερος σε εκείνα που παρασκευάστηκαν με πυριτική παιπάλη και σκωρία υψικαμίνων, η ωφέλιμη επίδραση των χλωριόντων ήταν μόλις οριακή [92,143]. Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξε και μελέτη των Lee et al [144]. Ο επωφελής ρόλος των χλωριόντων στην παρεμπόδιση της φθοράς του σκυροδέματος λόγω της προσβολής από τα θειικά ιόντα έχει, επίσης, ανακοινωθεί, και κατά τη συντήρηση δοκιμίων σε θαλασσινό νερό, που περιέχει υψηλή συγκέντρωση σε χλωριόντα.

Συνοπτικά, ο περιορισμός της προσβολής από τα θειικά ιόντα κατά την παρουσία χλωριόντων (συνδυασμένο διάλυμα) αποδίδεται στους παρακάτω λόγους:

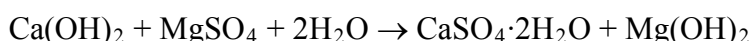
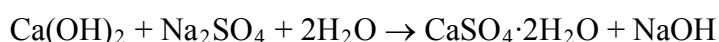
- 1) στην αυξημένη διαλυτότητα των ένυδρων ασβεσταργιλικών φάσεων, οι οποίες οδηγούν στην κρυστάλλωση ετρινγκίτη, δηλαδή ο σχηματιζόμενος ετρινγκίτης δεν προκαλεί αξιόλογη διόγκωση εφόσον είναι διαλυτός σε αυτές τις συνθήκες. Έχει βρεθεί ότι η διαλυτότητά του

είναι τρεις φορές μεγαλύτερη σε διάλυμα χλωριόντων από ότι στο νερό και, γενικότερα, ότι οι φάσεις που περιέχουν θειικά έχουν αυξημένη διαλυτότητα σε διαλύματα χλωριόντων.

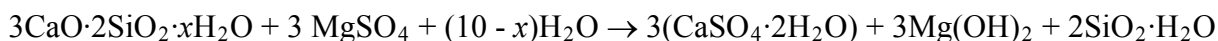
2) Στην ελάττωση της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του ασβεστίου στο διάλυμα των πόρων, η οποία οδηγεί σε μετατροπή των αδιάλυτων και έντονα βασικών ένυδρων αργλικών φάσεων σε διαλυτές και ελαφρώς βασικές ενώσεις. Έτσι σχηματίζεται ετρινγκίτης σε υγρή φάση, ο οποίος δεν είναι διογκωτικός στη μορφή αυτή.

3) Στον υψηλότερο ρυθμό διάχυσης των χλωριόντων σε σχέση με τα θειικά ιόντα στην τσιμεντόπαστα. Αυτό επιτρέπει στα χλωριόντα να εισέλθουν σε αυτήν ταχύτερα από τα θειικά ιόντα και να αντιδράσουν με το C_3A προς σχηματισμό χλωροαργλικών ενώσεων, όπως το άλας του Friedel. Έτσι ελαττώνεται η συμβατική προσβολή από τα θειικά ιόντα, που οδηγεί στο σχηματισμό ετρινγκίτη και γύψου, εφόσον περιορίζεται η διαθέσιμη ποσότητα του C_3A , για να αντιδράσει με τα θειικά ιόντα.

Ο Al-Amoudi απέδωσε την οξυμένη φθορά από τα θειικά ιόντα στα τσιμέντα με πυριτική παιπάλη και σκωρία υψικαμίνων, όταν αυτά εκτέθηκαν τόσο στο περιβάλλον θεικών ιόντων όσο και σε εκείνο των θεικών ιόντων – χλωριόντων, στην παρουσία μαγνησίου στα θειικά άλατα και, ως εκ τούτου, στον προσανατολισμένο στο μαγνήσιο τύπο προσβολής από τα θειικά ιόντα. Αυτός ο τύπος φθοράς ήταν πιο δραστικός στα σύνθετα τσιμέντα, εξαιτίας της απουσίας του υδροξειδίου του ασβεστίου (καταναλώθηκε κατά την ποζολανική αντίδραση). Σε αντίθεση με τους προσανατολισμένους στη δημιουργία γύψου και ετρινγκίτη τύπους προσβολής από τα θειικά ιόντα, αυτός ο τύπος προσβολής δεν παρεμποδίστηκε από την παρουσία των χλωριόντων. Βάσει της συγκεκριμένης θεώρησης, τα ιόντα μαγνησίου αντιδρούν με τη φάση του C-S-H. Λόγω της απουσίας του $Ca(OH)_2$, που έχει καταναλωθεί κατά την ποζολανική αντίδραση, το μαγνήσιο αντιδρά απ' ευθείας με το C-S-H μετατρέποντάς το σε μη συνεκτικό πορώδες πλέγμα M-S-H. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι σε δοκίμια παστών, που περιείχαν πυριτική παιπάλη ή σκωρία υψικαμίνων στη σύνθεσή τους, δεν μπορούσε να ανιχνευθεί μπρουσίτης, όταν αυτά διατηρήθηκαν σε περιβάλλον θεικού μαγνησίου. Ο μπρουσίτης είναι σχετικά αδιάλυτος στο νερό και είναι γνωστό ότι φράσσει τους πόρους της τσιμεντόπαστας. Ως εκ τούτου, αποτελεί ένα προστατευτικό εμπόδιο στην είσοδο των θεικών ιόντων. Στα αμιγή τσιμέντα, που εκτίθενται σε περιβάλλον μικτών θεικών αλάτων, το θεικό νάτριο και το θεικό μαγνήσιο αντιδρούν με το υδροξείδιο του ασβεστίου σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Όταν περιέχονται ποζολανικά υλικά, τότε λόγω έλλειψης του υδροξειδίου του ασβεστίου, το θεικό μαγνήσιο αντιδρά απ' ευθείας με το C-S-H, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Τέλος, σχετικά με την επίδραση του κατιόντος που είναι συνδεδεμένο με το θεικό ανιόν βρέθηκε ότι η συγκέντρωση των θεικών ιόντων στα τσιμέντα που αναμείχθηκαν με χλωριούχο νάτριο και θεικό νάτριο ήταν μεγαλύτερη από αυτή στα δοκίμια που αναμείχθηκαν μόνο με χλωριούχο νάτριο ή με χλωριούχο νάτριο και θεικό μαγνήσιο [92,120,142,144,145].

Πέραν της καταστροφικής δράσης των θεικών ιόντων στα τσιμεντοειδή υλικά, έχει βρεθεί, από μερικούς ερευνητές, ότι τα θειικά ιόντα ενδέχεται να προκαλούν, επίσης, διάβρωση στον οπλισμό των κατασκευών, κατά τρόπο ανάλογο, όπως και τα χλωριόντα. Στο προηγούμενο

κεφάλαιο περιγράφηκε η διαβρωτική δράση των χλωριόντων στο χαλύβδινο οπλισμό. Όμως, έχουν δημοσιευθεί εργασίες, τα αποτελέσματα των οποίων έδειξαν ότι τα θειικά ιόντα είναι, επίσης, διαβρωτικά προς το χαλύβδινο οπλισμό, αλλά η διαβρωτικότητά τους είναι μικρότερη από αυτή των χλωριόντων. Ειδικά στην περίπτωση που δοκίμια έχουν βυθιστεί σε διάλυμα, που περιέχει μόνο θειικά ιόντα, τότε η διαβρωτική δραστηριότητα τους είναι πολύ μικρή. Έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός διάβρωσης των επιμολυσμένων με χλωριόντα δοκιμίων σκυροδέματος είναι 23-35% υψηλότερος από εκείνον των επιμολυσμένων με θειικά ιόντα δοκιμίων [146,147]. Σε εργασία των Al-Tayyib et al. ανακοινώθηκε ότι η συνδυαστική δράση των θεικών ιόντων και των υψηλών θερμοκρασιών οδηγεί σε πολύ μεγάλη αύξηση (700%) του ρυθμού διάβρωσης του οπλισμού, εν συγκρίσει με εκείνον των χλωριόντων σε κανονική θερμοκρασία, που εκτέθηκε σε διαλύματα υδροξιδίου του ασβεστίου (απιονισμένο νερό με υδροξίδιο του ασβεστίου, $\text{pH} \sim 12.5$, προσομοίωση του διαλύματος των πόρων). Τα αποτελέσματα των δοκιμών δείχνουν ότι τα θειικά ιόντα συμμετέχουν ενεργά στη διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού στο σκυρόδεμα. Κατά την παρουσία των θεικών ιόντων, η ενεργός διάβρωση έρχεται ως αποτέλεσμα της μετατροπής του προστατευτικού παθητικού φιλμ σε ένα φιλμ θεικών ιόντων, το οποίο είναι λιγότερο προστατευτικό από εκείνο το φιλμ, που προέρχεται από το οξίδιο του σιδήρου [148]. Η πλειονότητα των μελετών συμφωνούν σε κάθε περίπτωση, ότι τα χλωριόντα προσβάλλουν περισσότερο τις χαλύβδινες ράβδους στο σκυρόδεμα απ' ό,τι τα θειικά ιόντα [143].

3.5. Η διαβρωτική δράση των χλωριόντων

Η δέσμευση των χλωριόντων από το τσιμέντο στο σκυρόδεμα μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό εισόδου τους, καθώς και το οριακό τους επίπεδο, τα οποία με τη σειρά τους καθορίζουν το χρόνο έναρξης της διάβρωσης του οπλισμού, που προκαλείται από αυτά. Ενώ η δέσμευση των χλωριόντων μειώνει την περιεκτικότητα σε ελεύθερα χλωριόντα μέσα στο σκυρόδεμα, εν τούτοις μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει τη συνολική περιεκτικότητα σε χλωριόντα, σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια του σκυροδέματος. Η συνολική περιεκτικότητα σε χλωριόντα εξαρτάται από την περίοδο της διάχυσης και από την τιμή του συντελεστή διάχυσης [149].

Επειδή στις αντιδράσεις διάβρωσης παίρνει μέρος μάλλον η ποσότητα των ελεύθερων χλωριόντων παρά τα συνολικά χλωριόντα, που είναι παρόντα στο διάλυμα των πόρων του σκυροδέματος, οι χρόνοι έναρξης της διάβρωσης εξαρτώνται από παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα του σκυροδέματος για δέσμευση των χλωριόντων. Για παράδειγμα, έχει δειχθεί ότι ο χρόνος έναρξης της διάβρωσης του χάλυβα σε τσιμέντα με διαφορετικά C_3A είναι ισχυρή συνάρτηση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C_3A . Για μια αύξηση της περιεκτικότητας σε C_3A από 2% σε 14% και της περιεκτικότητας των συνολικών χλωριόντων κατά 1.2%, η ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων και ο χρόνος έναρξης της διάβρωσης του οπλισμού αυξήθηκαν κατά 2.43 και 2.45 φορές, αντιστοίχως. Άλλοι παράγοντες, που επηρεάζουν την ικανότητα δέσμευσης χλωριόντων του τσιμέντου, είναι η περιεκτικότητά του σε αλκάλια, το επίπεδο μόλυνσης από θειικά ιόντα, η θερμοκρασία έκθεσης, ο βαθμός ενανθράκωσης κ.α.. Όλοι αυτοί οι παράγοντες με τη σειρά τους επηρεάζουν την οριακή περιεκτικότητα σε χλωριόντα για την έναρξη της διάβρωσης [150].

Εκτός, όμως, από τα ελεύθερα χλωριόντα, τα δεσμευμένα χλωριόντα μπορούν, επίσης, να συμμετάσχουν στην έναρξη της διάβρωσης, όταν λαμβάνουν χώρα μεταβολές του pH , οι οποίες οδηγούν στην κατάρρευση του παθητικού φιλμ του οπλισμού. Οι φάσεις, που περιέχουν δεσμευμένα χλωριόντα, είναι πολύ όμοιες με εκείνες του υδροξιδίου του ασβεστίου

και οι διαλυτότητές τους εξαρτώνται από το pH. Συνεπώς, η πλειονότητα των δεσμευμένων χλωριόντων απελευθερώνεται με μία σχετικά μικρή ελάττωση του pH. Τουλάχιστον δύο φάσεις του ενυδατωμένου αμιγούς τσιμέντου Portland (PC) απελευθερώνουν δεσμευμένα χλωριόντα πριν το pH πέσει στο 11. Με αυτόν τον τρόπο οι εν λόγω φάσεις επιδρούν στη χημεία του διαλύματος των πόρων. Η απελευθέρωση των χλωριόντων σε τόσο υψηλή τιμή του pH, συγκρινόμενη με εκείνη που απαιτείται για την καταστροφή του παθητικού φιλμ, δείχνει ότι ο κίνδυνος για διάβρωση, που παρουσιάζεται από τα δεσμευμένα χλωριόντα, μπορεί να είναι ο ίδιος με αυτόν που παρουσιάζεται από τα ελεύθερα χλωριόντα στο σκυρόδεμα. Έτσι, εξαιτίας της απαραίτητης πτώσης του τοπικού pH για την ανάπτυξη σταθερών κοιλωμάτων στον παθητικό χάλυβα, πολλά από τα χλωριόντα που είναι δεσμευμένα στο σκυρόδεμα συμμετέχουν στην έναρξη της διάβρωσης. Συνεπώς, σε μερικές περιπτώσεις, ο χρόνος έναρξης της διάβρωσης μπορεί να ελαττωθεί από μια αύξηση στη δέσμευση, λόγω του πιθανού κινδύνου διάβρωσης, που παρουσιάζεται από τα δεσμευμένα χλωριόντα [149,151].

3.5.1. Επίδραση του C_3A στη δέσμευση και στη δράση των χλωριόντων

Έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες μελέτες, τα αποτελέσματα των οποίων αποδεικνύουν ότι το αργιλικό τριασβέστιο (C_3A) του τσιμέντου παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση της διάβρωσης του χάλυβα, για τσιμέντο που εκτίθεται σε μέσα, που περιέχουν χλωριόντα ή θειικά ιόντα, και έχει βρεθεί ότι υπάρχει γενικά καλή συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε C_3A και της ικανότητας δέσμευσης των χλωριόντων [143,152].

Έχει παρατηρηθεί ότι, κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, τα χλωριόντα εξαφανίζονται πολύ γρήγορα εξαιτίας χημικών αντιδράσεων με τα συστατικά του. Η χρήση φασματοσκοπίας για τα ^{27}Al και ^{29}Si αποδεικνύει ότι μόνο το αργίλιο αλληλεπιδρά με τα χλωριόντα και ότι η έκθεση του σκυροδέματος σε διάλυμα $NaCl$ οδηγεί κυρίως στην επανενυδάτωση του υπολειπόμενου τσιμέντου χωρίς να επηρεάζει τη δομή του προϊόντος C-S-H. Η φασματοσκοπία για το ^{35}Cl έχει δείξει την απουσία ιονισμένων χλωριόντων, όταν το υλικό είναι στεγνό και μόνο στερεά ή προσροφημένα χλωριόντα παρατηρήθηκαν σε αυτό, που είχε προηγουμένως υποστεί επεξεργασία με χλωριόντα [153].

Η σημαντική επωφελής επίδραση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C_3A στην οριακή περιεκτικότητα σε χλωριόντα και στην αντίσταση έναντι της διάβρωσης του οπλισμού έχει αποδειχθεί από πειράματα, όπου, με αύξηση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C_3A από 2.43% σε 14%, ανεβαίνει το όριο των χλωριόντων για την έναρξη της διάβρωσης κατά 2.85 φορές [150]. Σε άλλη μελέτη βρέθηκε ότι το I_{corr} μειώθηκε με την αύξηση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C_3A . Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στην αυξημένη δέσμευση χλωριόντων από τα τσιμέντα υψηλού C_3A , το οποίο οδηγεί σε αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση στα συνήθη τσιμέντα Portland συγκρινόμενα με τα τσιμέντα Portland με αντοχή στα θειικά ιόντα (χαμηλού C_3A) [154]. Σε συγκριτική μελέτη θειοασβεσταργιλικού (AL) τσιμέντου έναντι άλλων τσιμέντων βρέθηκε ότι το πρώτο έχει πολύ υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης χλωριόντων [155]. Άλλη έρευνα επανεπιβεβαίωσε τη σημαντικότητα της φάσης του C_3A του τσιμέντου σε σχέση με τις διεργασίες δέσμευσης των χλωριόντων, αφού το PC, που έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε C_3A , δέσμευσε μεγαλύτερα ποσά ελεύθερων χλωριόντων από ό,τι το SRPC, χαμηλότερης περιεκτικότητας σε C_3A , υπό όμοιες συνθήκες. Το φαινόμενο αυτό συνέβη ακόμα και όταν ο λόγος W/C του μείγματος διατηρήθηκε στο 0.70, οπότε τα κονιάματα με τσιμέντο υψηλού C_3A παθητικοποίησαν τον χάλυβα ακόμα και όταν η παρουσία των χλωριόντων ήταν 1% κ.β. του τσιμέντου, παρά την ύπαρξη στα δοκίμια εσωτερικών χλωριόντων. Υπό όμοιες συνθήκες, αντιθέτως, ο χάλυβας σε κονίαμα, που παρασκευάστηκε με τσιμέντο χαμηλής περιεκτικότητας σε C_3A , δεν παθητικοποιήθηκε από αυτό [156].

Η φάση C_3A στα ενυδατωμένα τσιμέντα Portland (PC) είναι γνωστό ότι δεσμεύει τα χλωριόντα, κατά την αντίδρασή της με αυτά, προς παραγωγή της χλωροαργιλικής φάσης AFm $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ή $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ή αλλιώς του άλατος του Friedel. Με τη χρήση SEM, το άλας του Friedel φαίνεται ότι αποτελείται από εξαγωνικά πλακίδια. Το ενυδατωμένο τσιμέντο με αντοχή στα θειικά ιόντα (SRPC) δεσμεύει επίσης τα χλωριόντα, αλλά λιγότερο αποτελεσματικά (μέτριες ποσότητες αυτών). Η δέσμευση γίνεται με το σχηματισμό μιας σιδηρούχου ένωσης (Fe^{3+}) $\text{C}_3\text{F}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ή $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), η οποία είναι ανάλογη με το άλας του Friedel και η οποία στο SEM φαίνεται ότι αποτελείται, επίσης, από εξαγωνικά πλακίδια. Για το σχηματισμό της χλωροφερριτικής αυτής φάσης, υπεύθυνο είναι το περιεχόμενο C_4AF του SRPC. Πιστεύεται ότι στα τσιμέντα με αντοχή στα θειικά ιόντα ο ρόλος αυτού του συστατικού στην αδρανοποίηση των χλωριόντων θεωρείται σημαντικός. Υπάρχει, επίσης, μια άλλη AFm φάση, η $\text{C}_6\text{A}\cdot\text{CS}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, που θεωρείται ότι περιέχει εναλλασσόμενα στρώματα χλωριόντων και θεικών ιόντων. Τέλος, αποτελέσματα εργασιών έχουν δείξει ότι τα χλωριόντα δεσμεύονται πιθανόν στα διαστρωματικά κενά του C-S-H. Όμως, εργασία, που διεξήχθη χρησιμοποιώντας, τεχνικές εξαγωγής του διαλύματος των πόρων, διαψεύδει την παραπάνω υπόθεση [151,152,156,157].

Από τα παραπάνω, είναι φανερό ότι η παραγωγή τσιμέντων υψηλού C_3A προσφέρει κάποιου είδους λύση στο πρόβλημα της δέσμευσης των χλωριόντων, με απώτερο σκοπό την παρεμπόδιση της διάβρωσης του οπλισμού από αυτά. Ένα τέτοιο τσιμέντο είναι το CAC (calcium aluminate cement), το οποίο αναμένεται να εμποδίσει τη διάβρωση του χάλυβα στα περιβάλλοντα που περιέχουν χλωριόντα, εξαιτίας της ικανότητάς του να αντιδρά με αυτά και να τα αδρανοποιεί ως χλωροαργιλικές ενώσεις (άλας του Friedel: $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Σε αυτή την περίπτωση, η σταθερότητα αυτού του άλατος είναι πρωταρχικής σημασίας από την άποψη της μεταγενέστερης ανάπτυξης της διεργασίας της διάβρωσης, που προκαλείται από τα χλωριόντα. Όμως, ο ρυθμός διάβρωσης εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία διατήρησης. Αυτό επιβεβαιώνεται από συγκεκριμένη έρευνα, που έδειξε ότι ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται απότομα από τους 20°C ($i_{\text{corr}} \sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) στους 60°C ($i_{\text{corr}} \sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), ως αποτέλεσμα της διεργασίας μετατροπής, που παρατηρείται στην πάστα του τσιμέντου. Μια τέτοια απώλεια αντοχής εγείρεται, όταν οι εξαγωνικές φάσεις του τσιμέντου (CAH_{10} και C_2AH_8 – κύριες φάσεις στους 20°C) υφίστανται μια αντίδραση μετατροπής και παράγουν την κυβική φάση (C_3AH_6 – κύρια φάση στους 60°C), οδηγώντας σε μια αύξηση του πορώδους. Επομένως, ακόμα και ένα καλής ποιότητας κονίαμα ή σκυρόδεμα, παρασκευασμένο από CAC, μπορεί να χαλάσει με το χρόνο, λόγω της διεργασίας μετατροπής και της απορρέουσας αύξησης του πορώδους. Επιπλέον, το pH του διαλύματος των πόρων δεν αλλάζει κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας μετατροπής. Στα δοκίμια οπλισμένου κονιάματος της εν λόγω έρευνας, βρέθηκαν χλωροαργιλικές ενώσεις. Ωστόσο, παρά την ικανότητα των ένυδρων αργιλικών ενώσεων να δεσμεύουν μερικώς τα χλωριόντα, το όριο της συγκέντρωσης των χλωριόντων, που απαιτείται για την έναρξη της διάβρωσης, μπορεί να επιτευχθεί με το χρόνο. Έτσι, από την άποψη της διάβρωσης του οπλισμού, η μικροδομή του υλικού παίζει ρυθμιστικό ρόλο [158].

Σε άλλη εργασία, η ανάλυση των διαλυμάτων των πόρων, που εξήχθησαν από πάστες τσιμέντου, που περιείχαν αναμεμιγμένα χλωριόντα, απέδειξε την εξάρτηση της ικανότητας δέσμευσης των χλωριόντων από το pH. Όσο το pH αυξάνεται, η ικανότητα δέσμευσης αρχικά αυξάνεται και κατόπιν φθίνει [152].

3.5.2. Δέσμευση των χλωριόντων από τα σύνθετα τσιμέντα

Στη βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλος αριθμός εργασιών, οι οποίες ασχολούνται με τη βελτίωση της συμπεριφοράς του τσιμέντου έναντι της διάβρωσης του οπλισμού από τα χλωριόντα, με

τη χρήση διαφόρων φυσικών ή τεχνητών ποζολανικών υλικών. Στη συνέχεια αυτής της παραγράφου γίνεται μια ανασκόπηση της χρήσης υλικών, όπως η φυσική ποζολάνη, η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία υψικαμίνων, ο μετακαολίνης, η πυριτική παιπάλη και ο φυσικός ζεόλιθος. Γενικά, η ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων στα προϊόντα ενυδάτωσης των σύνθετων τσιμεντών είναι μεγαλύτερη από εκείνη του αμιγούς PC, οδηγώντας σε χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ελεύθερα χλωριόντα στο διάλυμα των πόρων [159].

Η θετική επίδραση, έναντι της διάβρωσης, της χρήσης *φυσικών ποζολανών* υποστηρίζεται από διάφορους ερευνητές. Πιο συγκεκριμένα τα αποτελέσματα μιας εργασίας, όπου χρησιμοποιήθηκε σύνθετο τσιμέντο με μια ελληνική φυσική ποζολάνη (θηραϊκή γη), δείχνουν ότι η χρήση της οδήγησε σε σαφή μείωση του ρυθμού διάβρωσης του οπλισμού, ειδικά μετά από μακροχρόνια περίοδο έκθεσης στο θαλασσινό νερό [159].

Σε σχέση με την *ιπτάμενη τέφρα*, έχει βρεθεί ότι η χρήση της στα σύνθετα τσιμέντα οδηγεί σε σημαντική μείωση του ρυθμού διάβρωσης, ενώ η πιο αποτελεσματική προστασία του οπλισμού φαίνεται ότι προσφέρεται από μείγμα τσιμέντου, που περιέχει 30% ιπτάμενη τέφρα. Από άλλη εργασία προέκυψε ότι, όταν γίνει προσθήκη κατάλληλης ποσότητας ιπτάμενης τέφρας και όταν χρησιμοποιηθεί χαμηλός λόγος νερού προς συνδετικά υλικά (W/B), τότε μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά η αντίσταση έναντι της εισόδου των χλωριόντων στο εσωτερικό των σκυροδεμάτων. Η ιπτάμενη τέφρα αύξησε την είσοδο των χλωριόντων μέσα στα σκυροδέματα κατά την πρώιμη περίοδο έκθεσης, αλλά τη μείωσε κατά την τελευταία περίοδο [83]. Σε άλλη εργασία, το σκυρόδεμα, που παράχθηκε από σύνθετα τσιμέντα (ανάμιξη 20-60% τσιμέντο ASTM τύπου I με συνδυασμό ιπτάμενης τέφρας κλάσης C και καθαρής τέφρας άνθρακα και προσθήκη 2-4% ανυδρίτη θεικού νατρίου ως χημικού ενεργοποιητή) αύξησε κατά πολύ την αντίσταση έναντι της διείσδυσης και της διάχυσης των χλωριόντων μέσα στο σκυρόδεμα, κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και όταν το τσιμέντο αντικαταστάθηκε μερικώς απλά μόνο από ιπτάμενη τέφρα. Σε εργασία σχετικά με τη διάχυση των χλωριόντων στο εσωτερικό σκυροδέματος υψηλής απόδοσης (High Performance Concrete – HPC) προέκυψε ότι ο συντελεστής διάχυσης του εν λόγω σκυροδέματος μπορεί να μειωθεί με την αύξηση της περιεκτικότητάς του σε ιπτάμενη τέφρα [17,160,161]. Έχει παρατηρηθεί, επίσης, ότι η ανάμιξη του τσιμέντου με ιπτάμενη τέφρα είναι ωφέλιμη όσον αφορά στην καθυστέρηση της έναρξης της διάβρωσης και μεταγενέστερα περιορίζοντας την έντασή της. Το τσιμέντο με ιπτάμενη τέφρα δείχνει αυξημένη ειδική αντίσταση συγκρινόμενο με το τσιμέντο Portland ήδη από τις πρώτες οχτώ εβδομάδες [159,162].

Η ενεργοποίηση ή μη των ιπταμένων τεφρών αποτελεί, επίσης, σημαντικό παράγοντα όσον αφορά στη βελτίωση, που προσφέρουν, στην αντίσταση έναντι της εισόδου των χλωριόντων. Πράγματι, ο χάλυβας, που χρησιμοποιήθηκε σε PC και σε τσιμέντο με ενσωματωμένη μη ενεργοποιημένη ιπτάμενη τέφρα, υπέστη σοβαρή διάβρωση, αλλά το σκυρόδεμα με PC, που περιείχε χημικά ενεργοποιημένες ιπτάμενες τέφρες, βελτίωσε τις ιδιότητες της αντοχής έναντι της διάβρωσης κατά 25 φορές. Οι μελέτες με SEM επιβεβαίωσαν ότι η χημικά ενεργοποιημένη ιπτάμενη τέφρα έχει μικρότερο μέγεθος σωματιδίων, το οποίο είναι περισσότερο υπεύθυνο για την πυκνή δομή του σκυροδέματος. Το όριο ανοχής του επιπέδου αντικατάστασης για τις διάφορες ενεργοποιημένες ιπτάμενες τέφρες, που επιτεύχθηκε από τις διαφορετικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, βρέθηκε να είναι 20-30% [163]. Σε άλλη εργασία, όπου χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, δύο τσιμέντα με ενεργοποιημένες ιπτάμενες τέφρες, προέκυψε ότι τα κονιάματά τους, στα οποία δεν εισήχθησαν χλωριόντα στο στάδιο της ανάμιξης, παθητικοποιούν τον χαλύβδινο οπλισμό τόσο γρήγορα και αποτελεσματικά όσο και τα κονιάματα του τσιμέντου Portland. Η ενεργοποίηση των δύο ιπταμένων τεφρών έγινε με διάλυμα NaOH και με διάλυμα waterglass+NaOH, αντίστοιχα [164].

Πολλοί ερευνητές έχουν επισημάνει τη θετική επίδραση της χρήσης της *σκωρίας υψικαμίνων* στην αντίσταση του σκυροδέματος έναντι της διάβρωσης του οπλισμού του. Πιο συγκεκριμένα η ανάμιξη του τσιμέντου με σκωρία υψικαμίνων συμβάλλει στην καθυστέρηση της έναρξης της διάβρωσης και περιορίζει μεταγενέστερα την έντασή της. Σε μελέτη, όπου δοκίμια σύνθετου τσιμέντου με σκωρία υψικαμίνων υπέστησαν μακροχρόνια έκθεση σε θαλασσίνο νερό βρέθηκε ότι η χρήση της σκωρίας οδήγησε σε μείωση του ρυθμού διάβρωσης [159]. Γενικά, έχει βρεθεί ότι το τσιμέντο με υψηλό ποσοστό σε σκωρία αναπτύσσει σημαντικά υψηλότερη αντίσταση μετά από μία εβδομάδα [162]. Παρόμοιο συμπέρασμα έχει προκύψει και από μια εργασία, στην οποία βρέθηκε ότι ο συντελεστής διάχυσης χλωριόντων του σκυροδέματος υψηλής απόδοσης (HPC) μπορεί να μειωθεί με την αύξηση της ποσότητας της σκωρίας υψικαμίνων [161]. Σε μελέτη, όπου χρησιμοποιήθηκε σκυρόδεμα σύνθετου τσιμέντου, που περιέχει σκωρία σε ποσοστό 30% και $W/B = 0.45$, βρέθηκε ότι η σκωρία δεν επηρέασε το ρυθμό διάχυσης των χλωριόντων, εν συγκρίσει με το σκυρόδεμα χωρίς σκωρία, για σκυροδέματα ηλικίας 108 ημερών. Όμως, πιστεύεται ότι ο ρυθμός διάχυσης των χλωριόντων, για το σκυρόδεμα του σύνθετου τσιμέντου με σκωρία, θα μειώνεται με την ηλικία του σκυροδέματος [165]. Έχει δειχθεί ότι η αντικατάσταση αμιγούς τσιμέντου Portland με σκωρία υψικαμίνων αυξάνει σημαντικά την ικανότητα δέσμευσης χλωριόντων [166]. Λεπτομερέστερα, η ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων από πάστες με σκωρία βρέθηκε να αυξάνεται με την αύξηση των επιπέδων αντικατάστασης με σκωρία και με τη συγκέντρωση έκθεσης στα χλωριόντα. Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης έδειξαν ότι η μεγάλη βελτίωση στην ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων (ιδιαίτερος στη χημική ικανότητα δέσμευσής τους) είναι αποτέλεσμα των υψηλών επιπέδων αργιλίου της σκωρίας (συνεπώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των παστών σε αργλικές φάσεις), που οδηγούν στην παραγωγή υψηλότερων ποσοτήτων άλατος του Friedel σε σχέση με το αμιγές PC. Όταν χρησιμοποιούνται μείγματα σκυροδέματος με σχετικά όμοιες διαπερατότητες, η ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων της μήτρας του τσιμέντου γίνεται κύριος παράγοντας καθορισμού του πόσο ανθεκτικό είναι το σκυρόδεμα έναντι της διαπερατότητας από τα χλωριόντα. Η σκωρία είναι ένα ποζολανικό υλικό που μπορεί να βελτιώσει την πορώδη δομή του σκυροδέματος με PC (ή με άλλο τσιμέντο) και να μειώσει κατά πολύ τον συντελεστή διάχυσης των χλωριόντων [152,167].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι εμφανής ο βελτιωτικός ρόλος της σκωρίας υψικαμίνων όσον αφορά στη δέσμευση των χλωριόντων, στη μείωση της διάχυσής τους και στην παρεμπόδιση της διάβρωσης του οπλισμού. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει εργασία στην οποία αναφέρεται ότι η αύξηση στην αντικατάσταση του τσιμέντου PC με σκωρία, προκάλεσε μείωση στην ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων [155]. Επίσης, σε μια έρευνα κατά την οποία πάστες σύνθετου τσιμέντου, που παρασκευάστηκαν από SRPC με σκωρία υψικαμίνων έως 30%, εμφάνισαν χαμηλότερες τιμές συνολικών χλωριόντων σε όλες τις ηλικίες συντήρησης, κατά τη βύθισή τους σε νερό της λίμνης Caron στην Αίγυπτο [168].

Σε πειράματα που έγιναν σε πάστες, στις οποίες είχε ενσωματωθεί *μετακαολίνη*, βρέθηκε ότι η χρήση του προκάλεσε μακροχρόνια ελάττωση της συγκέντρωσης των υδροξυλιόντων στο διάλυμα των πόρων. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη 10% και 20% μετακαολίνη σε PC με μέτριο περιεχόμενο σε αλκάλια (0.63% ισοδύναμο Na_2O) μειώνει σημαντικά το pH του διαλύματος των πόρων. Αυτή η συνέπεια της ποζολανικής δραστηριότητας του μετακαολίνη θεωρείται ότι έχει πολύ μικρή απ' ευθείας επίδραση στη σταθερότητα του παθητικού φιλμ, το οποίο παρέχει προστασία έναντι της διάβρωσης στο χάλυβα. Η παρουσία του μετακαολίνη βρέθηκε, επίσης, να οδηγεί σε αύξηση της δέσμευσης των χλωριόντων, που εισήχθησαν μέσω του νερού ανάμιξης [19]. Άλλες εργασίες προτείνουν, ότι, για το μετακαολίνη, το βέλτιστο ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου με αυτόν φαίνεται να είναι μεταξύ 10% και 15%, όσον αφορά στην παρεμπόδιση της διάχυσης των

χλωριόντων. Η διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού μειώθηκε για προσθήκη μετακαολίνη έως 15% και ο ρυθμός διάβρωσης βρέθηκε να είναι μικρότερος για το ίδιο ποσοστό. Αντιθέτως, για πάνω από 20% έδειξε ελαφρώς υψηλότερες τιμές. Επιπροσθέτως, ο χαλύβδινος οπλισμός βρίσκεται σε παθητική κατάσταση για προσθήκη μετακαολίνη έως 15%, αλλά είναι σε ενεργή κατάσταση για ποσοστό 20% [18,22]. Σε άλλη εργασία βρέθηκε ότι η χρήση του μετακαολίνη είτε ως αντικαταστάτη της άμμου σε ποσοστό έως 20% είτε του τσιμέντου έως 10%, βελτιώνει τη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης του οπλισμού. Υψηλότερα ποσοστά μετακαολίνη μειώνουν την αντίσταση έναντι αυτής [169]. Τέλος, σε έρευνα, όπου χρησιμοποιήθηκε μετακαολίνης υψηλής δραστηριότητας (High Reactivity Metakaolin – HRM), βρέθηκε ότι η αντοχή του σκυροδέματος έναντι της διείσδυσης των χλωριόντων, καθώς και η αντίσταση στη μετανάστευσή τους αυξήθηκαν σε όλες τις ηλικίες με τη μείωση του W/C και την αύξηση της περιεκτικότητας σε HRM. Οι δύο αυτοί παράγοντες μείωσαν τη διάχυση, τη διαπερατότητα και την αγωγιμότητα και αύξησαν την ηλεκτρική αντίσταση. Οι μακροχρόνιες δοκιμές της συνολικής διάχυσης έδειξαν τη συνεχή βελτίωση της αντίστασης έναντι των χλωριόντων, όταν χρησιμοποιείται ο HRM [20].

Η χρήση της *πυριτικής παιπάλης*, ως υλικό μερικής αντικατάστασης του τσιμέντου, έδειξε ότι προσέφερε υψηλή αντίσταση έναντι της διείσδυσης των χλωριόντων [160].

Το τελευταίο υλικό που παρουσιάζεται στην παράγραφο αυτή είναι ο *ζεόλιθος*. Σχετικά με αυτόν έχει προκύψει από έρευνες ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός αντικατάστασης του τσιμέντου με ζεόλιθο τόσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση των χλωριόντων, για το ίδιο βάθος. Τα αποτελέσματα πειραμάτων δείχνουν ότι ο ζεόλιθος έχει παρόμοια επίδραση με την κονιοποιημένη τέφρα καυσίμου, όσον αφορά στη βελτίωση της αντίστασης έναντι της εισόδου των χλωριόντων. Ο ζεόλιθος είναι πιο αποτελεσματικός από την παραπάνω τέφρα, όσον αφορά στη μείωση της διάχυσης των χλωριόντων, αλλά ήταν λιγότερο αποτελεσματικός από την πυριτική παιπάλη [82].

Υπάρχουν εργασίες που προτείνουν τη χρήση *τριαδικών μειγμάτων* για την παρεμπόδιση της επιβλαβούς επίδρασης των χλωριόντων στο χαλύβδινο οπλισμό. Πειράματα διάχυσης έχουν δείξει, ότι το σκυρόδεμα που παρασκευάστηκε με τριαδικά τσιμεντοειδή μείγματα (σχετικά μικρά επίπεδα πυριτικής παιπάλης (π.χ. 3 έως 6%) και μέτρια επίπεδα ιπτάμενης τέφρας υψηλού ασβεστίου (20 έως 30%)) έχει πολύ υψηλή αντίσταση έναντι της διείσδυσης των χλωριόντων. Περαιτέρω, έδειξαν ότι ο ρυθμός διάχυσης μέσω του σκυροδέματος από τριαδικά μείγματα, συνεχίζει να μειώνεται με το χρόνο. Η ελάττωση είναι πολύ σημαντική και επιδρά στην προβλεπόμενη διάρκεια ζωής των στοιχείων οπλισμένου σκυροδέματος, που εκτίθενται σε περιβάλλοντα χλωριόντων [80]. Σε άλλη εργασία αναφέρεται ότι η μακρά αρχική συντήρηση σε συνδυασμό με σκυροδέματα σύνθετου τσιμέντου παρέχει την καλύτερη προστασία από την άλμη. Το σκυρόδεμα με 32% τσιμέντο τύπου I, 65% σκωρία και 3% πυριτική παιπάλη (28 ημέρες ενυδάτωση) επέδειξε τον χαμηλότερο συνολικό ρυθμό υποβάθμισης και την καλύτερη συνολική ανθεκτικότητα έναντι της άλμης [170].

3.5.3. Διάχυση των χλωριόντων και παράγοντες που την επηρεάζουν

Στη βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μοντέλα για την περιγραφή της δέσμησης των χλωριόντων στο σκυρόδεμα, τα οποία είναι: η διάχυση των χλωριόντων, οι ισόθερμες δέσμησης των χλωριόντων και το αριθμητικό μοντέλο. Γενικά, τα υπολογιζόμενα προφίλ χλωριόντων εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από τη θεωρούμενη σχέση δέσμησης, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση. Συνεπώς, η κατανόηση των ιδιοτήτων δέσμησης ενός δεδομένου τσιμεντοειδούς συστήματος και η χρήση της κατάλληλης σχέσης δέσμησης στους αριθμητικούς υπολογισμούς δίνει τη δυνατότητα να εκτιμηθούν καλύτερα τα βάθη διείσδυσης των χλωριόντων και, επομένως, ο χρόνος αποπαθητικοποίησης του οπλισμού [171].

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαπενταετίας, έχει γίνει μοντελοποίηση της διάχυσης των χλωριόντων βάσει του τροποποιημένου 2^{ου} νόμου του Fick. Πρόσφατα, ερευνητές υπέδειξαν ένα όριο σε αυτή την προσέγγιση: αυτά τα μοντέλα δεν λαμβάνουν υπόψη την εξέλιξη της συγκέντρωσης άλλων ιοντικών ειδών, τα οποία βρίσκονται στα διαμερίσματα του κελιού διάχυσης και στο διάλυμα των πόρων του δείγματος. Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε από αυτούς τους ερευνητές, η οποία λαμβάνει υπόψη όλα τα ιοντικά είδη, χρειάζεται μια ομάδα εξισώσεων, που συνεπάγεται μια σύνθετη λύση, λόγω του μεγάλου αριθμού μεταβλητών. Η χρήση των μοντέλων αυτών για προσεγγιστικό προσδιορισμό είναι, επίσης, περίπλοκη, επειδή οι είσοδοι των εξισώσεων είναι πολυάριθμες και όχι καλά γνωστές. Έτσι, από άλλους ερευνητές προτείνεται μια απλή μέθοδος, που βασίζεται στην εξίσωση Nernst-Planck και στη θεώρηση ηλεκτροουδετερότητας, η οποία λαμβάνει υπόψη την πολλαπλότητα των ιοντικών ειδών. Σε αυτό το πλαίσιο εργασιών, οι εξισώσεις είναι απλές και η επίλυσή τους είναι ταχύτερη. Ο προσδιορισμός του ενεργού συντελεστή διάχυσης βασίζεται στη χρονοαμπερομετρία, αποφεύγοντας το χειρισμό σφαλμάτων και τους χρονοβόρους εργαστηριακούς προσδιορισμούς των χλωριόντων [172]. Κάποιοι ερευνητές, θεωρώντας ανεπαρκή τα υπάρχοντα μοντέλα για τη μετανάστευση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα, ανέπτυξαν μια νέα μέθοδο για την περιγραφή της μεταφοράς τους υπό μία βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού. Η εν λόγω προσέγγιση θεωρεί ότι τα ιόντα δεν ταξιδεύουν μέσω ενός αραιού διαλύματος, αλλά μέσω μιας πορώδους μήτρας (θεωρεί ότι το σκυρόδεμα επιδρά μάλλον όντας ένα πορώδες μέσο, παρά ως ένα υδατικό διάλυμα, όπως θεωρείται στους συνήθεις νόμους, π.χ. με την εξίσωση Nernst-Planck). Η σημασία αυτού υποδηλώνεται από τα προφίλ συγκέντρωσης χλωριόντων, που έχουν βρεθεί πειραματικά. Η νέα αυτή μέθοδος λαμβάνει υπόψη τη μεταβολή στην αντίσταση, που προκαλείται από την πορώδη δομή, και προτείνει μια λογαριθμική (lognormal) διασπορά, για να μοντελοποιηθεί η προκύπτουσα μεταβολή στις διεισδυτικότητες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα δύο παραμέτρους: τη μέση τιμή της διεισδυτικότητας και τη μεταβολή αυτής [173,174]. Σε άλλη εργασία έχει προταθεί ότι ο συντελεστής διάχυσης των χλωριόντων μπορεί να προσδιοριστεί γρήγορα, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Nernst-Einstein. Οι συντελεστές διάχυσης χλωριόντων σκυροδέματος με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία υψικαμίνων προκύπτουν χαμηλότεροι από $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, όταν υπολογίζονται με την ανωτέρω εξίσωση [161].

Σε πειράματα που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό της διάχυσης απιονισμένου νερού και υδατικού διαλύματος χλωριόντων παρατηρήθηκε ότι το νερό στο υδατικό διάλυμα χλωριόντων κινείται βραδύτερα, έναντι του απιονισμένου νερού. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα χλωριόντα και τα ιόντα νατρίου προσροφώνται στα τοιχώματα των πόρων ταχύτερα από τα μόρια του νερού. Αυτό το εύρημα θα πρέπει να συμπεριλαμβάνεται στα μαθηματικά μοντέλα προσδιορισμού της διάχυσης των χλωριόντων, χρησιμοποιώντας ισόθερμες δέσμευσης αυτών [175]. Μια άλλη μέθοδος προτείνει την αντικατάσταση του προσδιορισμού του φαινομένου συντελεστή διάχυσης των χλωριόντων, D_{app} , ο οποίος προκύπτει με προσαρμογή των προφίλ χλωριόντων, ως αποτέλεσμα χρονοβόρων δοκιμών, με τη χρήση ενός μοντέλου προσδιορισμού του συντελεστή ταχείας μετανάστευσης χλωριόντων στο σκυρόδεμα (RCM – rapid chloride migration coefficient of concrete), D_{RCM} , ο οποίος γίνεται υπό ηλεκτρικά επιταχυνόμενες συνθήκες. Για να ξεπεραστούν τα προβλήματα μέτρησης του D_{RCM} σε υπάρχουσες κατασκευές, όπου υπάρχει ενανθράκωση (CaCO_3), που ενδέχεται να παρεμβληθεί στην ανάγνωση του βάθους διείσδυσης, η μέθοδος έχει τροποποιηθεί, χρησιμοποιώντας το ιώδιο ως ιόν διείσδυσης και το ακετυλικό οξύ ιωδικού αμύλου ως δείκτη. Η συσχέτιση που βρέθηκε μεταξύ της απλής δοκιμής RCM και της δοκιμής της ταχείας μετανάστευσης ιωδίου (RIM – rapid iodide migration test) είναι γραμμική. Τα ενανθρακωμένα δοκίμια μπορούν να μετρηθούν, χρησιμοποιώντας τη δοκιμή RIM, χωρίς επιπρόσθετη παρεμβολή. Έτσι, η νέα μέθοδος κάνει δυνατή την ποσοτικοποίηση της πραγματικής ποιότητας του σκυροδέματος [176].

Μια εύκολη και γρήγορη μέθοδος ψεκασμού υδατικού διαλύματος AgNO_3 0.1 M σε μια εγκάρσια διατομή θραυσμένου σκυροδέματος, για τον προσδιορισμό του βάθους διείσδυσης των χλωριόντων, έχει γίνει πολύ ελκυστική. Αυτή η μέθοδος συχνά καλείται χρωμομετρική, επειδή ο ψεκασμός του διαλύματος AgNO_3 0.1 M, σε μια επιφάνεια προσφάτως σπασμένου σκυροδέματος, οδηγεί στο σχηματισμό λευκών και μαύρων περιοχών με ευκρινή όρια. Η λευκή περιοχή οφείλεται στην καθίζηση του AgCl , και έτσι, αντιπροσωπεύει την περιοχή, που περιέχει χλωριόντα. Η μαύρη περιοχή θεωρείται ότι ανταποκρίνεται στη ζώνη, που δεν περιέχει χλωριόντα. Το λευκό χρωμομετρικό μέτωπο φαίνεται να αντιστοιχεί στα ελεύθερα και στα υδατοδιαλυτά χλωριόντα και η μέτρηση του βάθους του λευκού μετώπου δίνει μια ιδέα για το πόσο μακριά έχουν διεισδύσει τα χλωριόντα μέσα στο σκυρόδεμα. Η ευαισθησία αυτής της μεθόδου αποτελεί ακόμη ερωτηματικό, εφόσον δεν υπάρχει ομοφωνία στη συγκέντρωση των χλωριόντων, που αντιστοιχούν στο όριο αλλαγής του χρώματος [177]. Σε άλλη έρευνα πραγματοποιήθηκε σύγκριση των συντελεστών διάχυσης (D) των χλωριόντων από μετρήσεις μετανάστευσης μόνιμης κατάστασης, μετανάστευσης μη μόνιμης κατάστασης και ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η συσχέτιση που επετεύχθη μεταξύ όλων αυτών των συντελεστών διάχυσης ήταν πολύ καλή, αλλά η δοκιμή μετανάστευσης μη σταθερής κατάστασης έδωσε ρυθμό διάχυσης χλωριόντων που ήταν περίπου 10 φορές υψηλότερος από εκείνον της μετανάστευσης σταθερής κατάστασης και πολλές φορές υψηλότερος από εκείνον της μεθόδου αγωγιμότητας. Η συσχέτιση ήταν, επίσης, καλή μεταξύ της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του ρυθμού διάχυσης, που προέκυψε και από τις δύο μεθόδους μετανάστευσης, της μόνιμης και της μη μόνιμης κατάστασης. Για δεδομένο σύστημα συνδετικού υλικού και τύπο σκυροδέματος, οι μετρήσεις της αρχικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας φαίνεται να παρέχουν μια καλή βάση για την εκτίμηση του ρυθμού διάχυσης των χλωριόντων και για τον έλεγχο ρουτίνας της ποιότητας του σκυροδέματος [178].

Έχουν ανακοινωθεί πολυάριθμες εργασίες, όσον αφορά στους παράγοντες, που επηρεάζουν τη διάχυση των χλωριόντων στα τσιμεντοειδή υλικά. Οι εργασίες αυτές επικεντρώνονται στην επίδραση του λόγου W/B, των αδρανών, της παρουσίας του ασβεστόλιθου, των συνθηκών έκθεσης και του λόγου των χλωριόντων προς τα υδροξυλιόντα.

Διάφορες εργασίες έχουν γίνει για την αξιολόγηση της επίδρασης του λόγου W/C (ή W/B) στη διάχυση των χλωριόντων στο εσωτερικό κατασκευών από τσιμέντο και φαίνεται ότι η αναλογία αυτή, καθώς και η περιεκτικότητα σε τσιμέντο, επηρεάζουν σημαντικά τόσο τη διάχυση των χλωριόντων, όσο και την αντοχή του σκυροδέματος στα θειικά ιόντα. Έχει αποδειχτεί ότι η αύξηση του λόγου W/C οδηγεί σε υψηλότερο ρυθμό εισόδου των χλωριόντων, όχι μόνο από την εκτεθειμένη επιφάνεια, αλλά, επίσης, και γύρω από τις ρωγμές. Γενικά, η επίδραση του λόγου W/C του σκυροδέματος είναι περιορισμένη για τιμές 0.40 και 0.45. Ωστόσο, για τιμές του λόγου 0.55 και πάνω, η διείσδυση των χλωριόντων αυξάνεται, όπως και ο συντελεστής διάχυσης, ενώ η ειδική αντίσταση ελαττώνεται. Σε σχέση με τις ρωγμές, βρέθηκε ότι το βάθος διείσδυσης από την επιφάνεια των ρωγμών ήταν ίσο ή ελαφρώς υψηλότερο από εκείνο από την εκτεθειμένη επιφάνεια για μείγματα με W/C υψηλότερο από 0.45 και 0.65. Τα παραπάνω είναι πιο σαφή για τσιμέντα υψηλού ποσοστού αντικατάστασης από σκωρία. Ο συντελεστής διάχυσης χλωριόντων του σκυροδέματος υψηλής απόδοσης αυξάνεται, επίσης, με την αύξηση του W/C [161,162,165,179,180].

Ένας άλλος παράγοντας, που επιδρά στην είσοδο των χλωριόντων στο σκυρόδεμα είναι τα **αδρανή**. Πολλοί συγγραφείς θεωρούν ότι η επίδραση αυτή οφείλεται, κυρίως, στην παρουσία μιας ζώνης μετάβασης (ITZ – interfacial transition zone), η οποία είναι το αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αδρανών και της πάστας του τσιμέντου. Τα αποτελέσματα πειραμάτων υποδηλώνουν, ότι τα αδρανή τροποποιούν την πορώδη δομή της πάστας του τσιμέντου, καθώς και τις ιδιότητες μεταφοράς, και ότι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης μπορεί να δοθεί ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε ITZ και της στρεβλότητας

(tortuosity) T . Η περιεκτικότητα σε ITZ εξαρτάται από το κλάσμα όγκου των αδρανών, από τη διασπορά του μεγέθους τους και από το πάχος της ITZ. Η στρεβλότητα εξαρτάται από το κλάσμα όγκου των αδρανών και δεν εξαρτάται από τη διασπορά μεγέθους των σωματιδίων των αδρανών. Αυτή η παράμετρος χαρακτηρίζεται από αύξηση της πορείας των διαχεόμενων ουσιών εξαιτίας της στρεβλής (ελικοειδούς) διαδρομής, που προκαλείται από τα αδρανή [181]. Σε μια ερευνητική εργασία το υγρό των πόρων εξήχθη υπό πίεση από σκυρόδεμα, το οποίο περιείχε ασβεστολιθικά ή χαλαζιακά χονδρόκοκκα αδρανή και είχε εκτεθεί σε εξωτερικά χλωριόντα, και βρέθηκε ότι το σκυρόδεμα με ασβεστολιθικά αδρανή περιείχε έως 2% χλωριόντα συγκρινόμενα με τα λιγότερο από 0.1% του σκυροδέματος με τα χαλαζιακά αδρανή. Οι συγγραφείς συμπέραναν ότι στο σκυρόδεμα με ασβεστολιθικά αδρανή τα χλωριόντα μπορούν να μεταφερθούν μέσω των αδρανών, όπως, επίσης, και μέσω της περιβάλλουσας πάστας του τσιμέντου. Δεδομένα ενανθράκωσης και υδατοδιαπερατότητας δείχνουν ότι τα αδρανή παίζουν σημαντικό ρόλο στην είσοδο των χλωριόντων στο σκυρόδεμα. Αγνοώντας τις διεπιφανειακές επιδράσεις μεταξύ της πάστας του τσιμέντου και των αδρανών, δείχτηκε ότι αν ο συντελεστής διάχυσης των χλωριόντων στα αδρανή κυμαίνεται από 0.2 έως 10 φορές αυτού της τσιμεντόπαστας, τότε αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα διακυμάνσεις στο συντελεστή διάχυσης χλωριόντων του σκυροδέματος έως 10:1. Μια τέτοια διακύμανση είναι ισοδύναμη με μια μεταβολή στο λόγο ελεύθερου W/C από 0.77 έως 0.45. Μειώσεις στην περιεκτικότητα του σκυροδέματος σε τσιμέντο, σε συνάρτηση με το συντελεστή διάχυσης χλωριόντων στα αδρανή, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση ή μια μείωση στο συντελεστή διάχυσης των χλωριόντων στο σκυρόδεμα [182].

Η προσθήκη του *ασβεστόλιθου* υπό τη μορφή ασβεστολιθικού τσιμέντου στο σκυρόδεμα έχει βρεθεί ότι επηρεάζει τη διάχυση των χλωριόντων και μάλιστα την αυξάνει σε συνάρτηση βέβαια από το επίπεδο προσθήκης [42]. Σε πρόσφατη εργασία έχει βρεθεί ότι για περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο έως 15%, το σκυρόδεμα παρουσιάζει βελτιωμένη αντίσταση έναντι της εισόδου των χλωριόντων. Για περιεκτικότητα πάνω από 20%, όσο αυξάνεται το ποσοστό του ασβεστόλιθου, τόσο ευκολότερα διαχέονται τα χλωριόντα στο σκυρόδεμα [183].

Οι *συνθήκες έκθεσης* (π.χ. έκθεση στην ατμόσφαιρα), κατά τη διάρκεια της περιόδου ενυδάτωσης του σκυροδέματος, επηρεάζουν σοβαρά τη συγκέντρωση των υδροξυλίων στο διάλυμα των πόρων, ενώ δεν επιδρούν στη συγκέντρωση των ελεύθερων χλωριόντων σε αυτό. Τα αποτελέσματα άλλων εργασιών δείχνουν ότι στις πρώιμες περιόδους έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία και σε χαμηλή υγρασία, η αρχική διατήρηση έχει ουσιαστική επίδραση στη διεξόδυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα. Η επίδραση αυτή μειώνεται κατά πολύ μετά από μακρά περίοδο έκθεσης. Η βύθιση σε νερό για 9 και 18 ημέρες παρείχε την καλύτερη συνθήκη αρχικής συντήρησης για τη μείωση του ρυθμού διάχυσης των χλωριόντων στο σκυρόδεμα με ή χωρίς προσθήκη 30% σκωρίας ψυκαμίνων [156,160,165].

Πολλές φορές, για την εκτίμηση του κινδύνου του οπλισμού έναντι της διάβρωσης από τα χλωριόντα, προσδιορίζεται ο *λόγος Cl^-/OH^-* . Έρευνες έχουν δείξει ότι ακόμη και με αρκετή διαθεσιμότητα οξυγόνου, ο ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού αυξάνεται απότομα με το λόγο Cl^-/OH^- , ενώ δεν βρέθηκε να υπάρχει τέτοια συσχέτιση όταν οι συνθήκες έκθεσης μειώνουν τη διαθεσιμότητα του οξυγόνου. Πάντως, ο *λόγος Cl^-/OH^-* δεν αποτελεί από μόνος του τον κατάλληλο δείκτη για την πρόβλεψη της διάβρωσης του οπλισμού υπό όλες τις συνθήκες έκθεσης. Άλλες παράμετροι, όπως η αρχική περιεκτικότητα σε χλωριόντα και η διάχυση του οξυγόνου, παίζουν σημαντικό ρόλο. Για σκυρόδεμα με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε τσιμέντο και χαμηλό λόγο αδρανών/τσιμέντο, η διάβρωση είναι πιθανή μόνο υπό έκθεση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, όταν η αρχική περιεκτικότητα σε χλωριόντα είναι της τάξης των 1000 ppm κ.β. του σκυροδέματος. Για σκυρόδεμα με υψηλό λόγο αδρανών/τσιμέντο, ο ρυθμός διάβρωσης βρέθηκε να έχει γραμμική σχέση με το λόγο Cl^-/OH^- [184].

3.5.4. Επίδραση των θεικών ιόντων στη δράση και στη δέσμευση των χλωριόντων

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες σχετικά με την επίδραση των θεικών ιόντων στη δράση και στη δέσμευση των χλωριόντων στα τσιμεντοειδή υλικά. Αναφέρεται ότι η ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων από το τσιμέντο μειώνεται ταχέως με την αύξηση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων, ανεξαρτήτως του συνδεδεμένου κατιόντος με τα θεικά ιόντα [166]. Άλλες μελέτες έδειξαν, επιπροσθέτως, ότι η συγκέντρωση των υδροξυλιόντων αυξήθηκε σημαντικά λόγω της ύπαρξης των θεικών ιόντων σε σύγκριση με την αλκαλικότητα του διαλύματος των πόρων παστών τσιμέντου, που επιμολύνθηκαν με όμοιες ποσότητες χλωριούχων αλάτων. Αυτό αποδίδεται στο σχηματισμό υδροξιδίου του νατρίου, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ του θεικού νατρίου και του υδροξιδίου του ασβεστίου, το οποίο απελευθερώνεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Επίσης, σε άλλη εργασία βρέθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης σε θεικά ιόντα του διαλύματος των πόρων οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης σε υδροξυλιόντα του εν λόγω διαλύματος. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από άλλες εργασίες, όπου η συγκέντρωση των χλωριόντων στο διάλυμα των πόρων τόσο σε απλά όσο και σε σύνθετα τσιμέντα αυξήθηκε σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του θεικού νατρίου. Στα δοκίμια που προσμείχθηκαν με θεικό μαγνήσιο σημειώθηκε αύξηση της συγκέντρωσης των Cl^- για συγκέντρωση SO_4^{4-} έως 1%, πέρα από την οποία σημειώθηκε μείωση της συγκέντρωσής τους. Τα αποτελέσματα μετρήσεων με DTA δείχνουν ότι η προσθήκη θεικών ιόντων μειώνει το σχηματισμό του άλατος του Friedel, κάτι το οποίο πιθανόν να οδηγεί σε μια αύξηση της συγκέντρωσης των χλωριόντων στο διάλυμα των πόρων. Συνεπώς, επειδή κατά την ταυτόχρονη παρουσία των θεικών ιόντων μαζί με τα χλωριόντα μειώνεται η ικανότητα δέσμευσης αυτών, αυξάνεται η συγκέντρωση των ελεύθερων χλωριόντων στο διάλυμα των πόρων. Αυτό, όμως, ενέχει τον κίνδυνο διάβρωσης του οπλισμού. Πράγματι, η διάβρωση του οπλισμού βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη για δοκίμια που βυθίστηκαν σε διαλύματα χλωριόντων – θεικών ιόντων εν συγκρίσει με άλλα που βυθίστηκαν σε διάλυμα, που περιείχε μόνο χλωριόντα. Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός διάβρωσης διπλασιάστηκε, όταν η συγκέντρωση των θεικών ιόντων, σε διάλυμα με 15.7% Cl^- , αυξήθηκε από 0.55 σε 2.1% [77,120,147,185].

Υπάρχουν μελέτες, όμως, που έχουν δείξει ότι η παρουσία θεικών ιόντων σε σύνθετο διάλυμα αύξησε την αντίσταση έναντι της εισόδου των χλωριόντων και μείωσε το ρυθμό διάχυσής τους στα σκυροδέματα στην πρώιμη περίοδο έκθεσής τους, αλλά το αντίθετο παρατηρήθηκε για προχωρημένη περίοδο έκθεσης. Παρόμοια επίδραση φάνηκε να έχει και η εισαγωγή CO_2 στο διάλυμα θεικών ιόντων – χλωριόντων με τη μορφή φυσαλίδων [83,186]. Ακόμη, έχει βρεθεί ότι η παρουσία των θεικών ιόντων στο διάλυμα χλωριόντων δεν επηρέασε το χρόνο έναρξης της προκαλούμενης από τα χλωριόντα διάβρωσης του οπλισμού, αλλά ο ρυθμός διάβρωσης και το I_{corr} αυξήθηκαν με την αύξηση του χρόνου έκθεσης και της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων [154]. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι η παρουσία των θεικών ιόντων έχει μέτρια επίδραση στις οριακές τιμές των χλωριόντων. Σε συνάρτηση, όμως, με τη χημική σύσταση του τσιμέντου, η παρουσία των θεικών ιόντων μπορεί είτε να αυξάνει ή να μειώνει μετρίως την οριακή περιεκτικότητα σε χλωριόντα. Υιοθετώντας μια συντηρητική προσέγγιση, η παρουσία των θεικών ιόντων μαζί με τα χλωριόντα στο σκυρόδεμα, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι μείωσε τις οριακές τιμές των χλωριόντων κατά περίπου 25% [150].

Από τα παραπάνω, είναι φανερό ότι η ταυτόχρονη παρουσία θεικών ιόντων και χλωριόντων καθιστά τον οπλισμό πιο επιρρεπή στη διάβρωση. Παρ' όλα αυτά, σε μια εργασία προέκυψε ότι, όταν το θεικό βάριο προστέθηκε κατά τη φάση της παρασκευής του κονιάματος συνήθους τσιμέντου (κατά την ενυδάτωση του C_3A), στο σκληρυμένο κονίαμα μπορούν να δεσμευθούν μεγαλύτερες ποσότητες χλωριόντων και μπορεί να επιτευχθεί υψηλότερη αντίσταση έναντι της διάχυσης (μικρότερη διαπερατότητα από τα χλωριόντα) [187]. Η ομάδα

των Cheng et al. ερεύνησε τις επιδράσεις των χλωριόντων και των θεικών ιόντων στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του χαλύβδινου οπλισμού και βρήκε ότι η ενεργός διάβρωση έρχεται ως αποτέλεσμα της μετατροπής του προστατευτικού παθητικού φιλμ του χάλυβα σε ένα φιλμ θεικών ιόντων, το οποίο είναι λιγότερο προστατευτικό από το αρχικό φιλμ του οξειδίου του σιδήρου. Συνεπώς, η παρουσία των θεικών ιόντων θα μπορούσε να τροποποιήσει τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του οπλισμού [188].

Γενικά, έχει βρεθεί ότι ο λόγος, για τον οποίο τα θεικά ιόντα και η αλκαλικότητα που προκύπτει από την επίδρασή τους, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, επηρεάζουν τη δέσμευση των χλωριόντων, είναι ο ανταγωνισμός μεταξύ των θεικών ιόντων, των υδροξυλιόντων και των χλωριόντων κατά τη διάρκεια σχηματισμού του άλατος του Friedel [167]. Πιο συγκεκριμένα, θεωρείται ότι τα θεικά ιόντα αντιδρούν κατά προτίμηση με το C_3A προς σχηματισμό δύο αδιάλυτων ενώσεων ένυδρου θειο-αργιλικού ασβεστίου και, ειδικότερα, του ένυδρου τρι-θειο-αργιλικού ($\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{aqueous}$) και του ένυδρου μονοθειοαργιλικού ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot\text{aqueous}$) ασβεστίου. Έτσι, προκύπτει μια ουσιαστική μείωση στην ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων από τα τσιμέντα, όταν τα θεικά ιόντα ήταν ταυτόχρονα παρόντα μαζί με τα χλωριόντα [92,93]. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι, όταν τα θεικά ιόντα και τα χλωριόντα συνυπήρχαν, ο σχηματισμός του άλατος του Friedel έχει ένα ενδιάμεσο προϊόν, που είναι το $\text{C}_3\text{A}\cdot 1/2(\text{CaSO}_4\cdot\text{CaCl}_2)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [187].

Λόγω της προαναφερθείσας προνομακικής αντίδρασης των θεικών ιόντων με τη φάση του C_3A , είναι φανερό ότι η αύξηση της δέσμευσης των χλωριόντων και, συνεπώς, η μείωση της διάβρωσης του οπλισμού, μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση τσιμεντοειδών υλικών που περιέχουν μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε αργιλούχες φάσεις (βλ. C_3A). Πράγματι, σε μια έρευνα βρέθηκε ότι σε διάλυμα χλωριόντων (5% NaCl), όσο το ποσοστό του C_3A αυξανόταν στο τσιμέντο, η διάβρωση του χάλυβα μειωνόταν αναλογικά. Ο ρυθμός διάβρωσης στο διάλυμα 5% MgSO_4 μειωνόταν όσο το ποσοστό του C_3A αυξανόταν από 2% έως 6%. Από 6% έως 10% ο ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα επιταχύνθηκε πάρα πολύ. Τα θεικά ιόντα προσβάλλουν το τσιμέντο για περισσότερο από 6% C_3A , σχηματίζοντας ένα ασθενές προστατευτικό φιλμ. Το βέλτιστο ποσοστό του C_3A , για να ελεγχθεί η διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού και στα δύο μέσα, που περιέχουν χλωριόντα και θεικά ιόντα, είναι 6% [143]. Πάντως, τα μεγέθη που αφορούν στη διάβρωση του οπλισμού του σκυροδέματος έχουν βρεθεί υψηλότερα για τα δοκίμια που εκτέθηκαν σε διαλύματα NaCl μαζί με MgSO_4 , συγκρινόμενα με εκείνα που εκτέθηκαν σε διαλύματα NaCl με Na_2SO_4 . Επίσης, έχει προκύψει ότι οι αναμεμειγμένες με CaSO_4 πάστες έχουν μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης χλωριόντων απ' ό,τι εκείνες με NaCl . Αυτό δείχνει ότι δεν επηρεάζει μόνο η παρουσία των SO_4^{4-} τη δράση των Cl^- , αλλά και το κατιόν, που είναι συνδεδεμένο με τα SO_4^{4-} [154,166].

Τέλος, στην περίπτωση που σκυρόδεμα με σκωρία υψικαμίνων συντηρείται σε συνδυασμένο διάλυμα Cl^- και SO_4^{4-} , έχει προκύψει ότι τα SO_4^{4-} δεν μπορούν να βελτιώσουν την πορώδη δομή του εν λόγω σκυροδέματος και αυξάνουν το συντελεστή διάχυσης των Cl^- σε αυτό. Παρ' όλα αυτά, η είσοδος των Cl^- είναι πάντα σημαντικά μικρότερη στο σκυρόδεμα με σκωρία σε σχέση με το σκυρόδεμα αμιγούς τσιμέντου. Επίσης, το σκυρόδεμα από τσιμέντο με σφαιροποιημένη σκωρία (pelletized slag), ενώ επιτυγχάνει ελαφρώς χαμηλότερες θλιπτικές αντοχές από το αντίστοιχο σκυρόδεμα από τσιμέντο με κοκκοποιημένη σκωρία (granulated slag), έδειξε οριακά χαμηλότερο ρυθμό μεταφοράς χλωριόντων [78,167,186].

4. ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό προτύπο EN 197-1 (2000), προδιαγράφονται τέσσερις τύποι ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland, που περιέχουν τον ασβεστόλιθο ως κύριο συστατικό σε ποσοστά 6-20% (τύποι II/A-L και II/A-LL) και 21-35% (τύποι II/B-L και II/B-LL) αντίστοιχα. Επιπλέον, επιτρέπεται η χρησιμοποίηση του ασβεστόλιθου ως δευτερεύοντος συστατικού, σε όλους τους τύπους τσιμέντου, σε ποσοστό έως 5%. Στην Ελλάδα, αλλά και διεθνώς, παρατηρείται αυξανόμενη παραγωγή και χρήση των συγκεκριμένων τσιμέντων, τα οποία παρουσιάζουν πολλά τεχνικά και οικονομικά πλεονεκτήματα, ενώ ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται, ακόμη, ως λεπτόκοκκο και, σχεδόν αποκλειστικά, ως χονδρόκοκκο αδρανές.

Η έρευνα στο χώρο των ασβεστολιθικών τσιμέντων εντοπίζεται σε τρεις περιοχές. Η πρώτη αφορά στην επίδραση του ασβεστόλιθου στις ιδιότητες του τσιμέντου και του αντίστοιχου σκυροδέματος. Η ανταγωνιστική συμπεριφορά των ασβεστολιθικών τσιμέντων αποδίδεται στη δράση του ασβεστόλιθου ως filler, στη βελτίωση του ρυθμού ενυδάτωσης του τσιμέντου, σε διαφοροποιήσεις της μικροδομής του και στο σχηματισμό των carboaluminates. Η δεύτερη ερευνητική περιοχή αφορά στη συμμετοχή του ασβεστόλιθου στις αντιδράσεις ενυδάτωσης του κλίνκερ, ενώ η τρίτη στη διαδικασία παραγωγής των ασβεστολιθικών τσιμέντων και, ειδικότερα, στη συνάλωση του κλίνκερ και του ασβεστόλιθου. Παρά τις διαφορετικές απόψεις μεταξύ των ερευνητών σε επιμέρους θέματα, το επίπεδο γνώσεων στην περιοχή των ασβεστολιθικών τσιμέντων θεωρείται ικανοποιητικό και συνεχώς διευρυνόμενο.

Το πρόβλημα που σχετίζεται με τη χρήση του ασβεστόλιθου ως κύριου συστατικού του τσιμέντου και/ή ως αδρανούς στο σκυροδέμα είναι η ενδεχόμενη σημαντική απώλεια της ανθεκτικότητάς του λόγω της επίδρασης των θεικών ιόντων και του σχηματισμού του ταουμασίτη (thaumasite form of sulfate attack – TSA), ως προϊόντος φθοράς σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο ταουμασίτης είναι μια σύνθετη ενυδατωμένη φάση με τύπο $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Θεωρείται ότι σχηματίζεται σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών (0-5°C), υψηλής υγρασίας και όταν στο περιβάλλον (π.χ. έδαφος, νερό) υπάρχουν θεικά ιόντα, τα οποία έρχονται σε επαφή με τη φάση του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H), με τα ανθρακικά ιόντα και με τα ιόντα ασβεστίου. Η εν λόγω προσβολή διαφέρει από την τυπική προσβολή, κατά την οποία σχηματίζεται ετρινγκίτης, λόγω της αντίδρασης των θεικών ιόντων με τις ένυδρες ασβεσταργλικές φάσεις (C-A-H).

Τα ασβεστολιθικά τσιμέντα είναι επιρρεπή στη δημιουργία ταουμασίτη μόλις μερικούς μήνες μετά την έκθεσή τους σε διαλύματα θεικών αλάτων, σε θερμοκρασία 5°C. Ειδικότερα, δοκίμια παστών, κονιαμάτων και σκυροδέματος με ασβεστολιθικά τσιμέντα περιεκτικότητας 35% σε ασβεστόλιθο παρουσιάζουν σημαντικές φθορές μετά από έκθεση σε περιβάλλον θεικών ιόντων σε θερμοκρασία 5°C. Ακόμα και στην περίπτωση συμμετοχής του ασβεστόλιθου σε ποσοστό 15%, είναι υπαρκτός ο κίνδυνος προσβολής από θεικά ιόντα, στην περίπτωση μακράς έκθεσης στο περιβάλλον αυτό. Το ποσοστό συμμετοχής του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο, καθώς και η ύπαρξη ιόντων μαγνησίου στο περιβάλλον συμβάλλουν στη δημιουργία ταουμασίτη. Ο σχηματισμός του ταουμασίτη, συνοδεύεται από την παραγωγή μπρουσίτη και δευτερογενούς γύψου. Η δημιουργία του ταουμασίτη απαιτεί χρονικό διάστημα μερικών μηνών, ενώ η ελάττωση του pH ευνοεί τη δημιουργία του, συμβάλλοντας στην προσβολή του C-S-H από τα θεικά ιόντα. Η εξέλιξη των φθορών μπορεί να είναι ταχύτατη, αιφνιδιαστική και χωρίς προειδοποίηση.

Οι επιπτώσεις στο σκυρόδεμα κατά την προσβολή από τα θειικά ιόντα οφείλονται στην καταστροφή των φάσεων C-S-H και C-A-H (κύρια προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου). Ένας τρόπος αποτελεσματικής μείωσης των ασβεστοπυριτικών και των ασβεσταργλικών φάσεων είναι η αντικατάσταση, με κάποιο ποζολανικό υλικό, του κλινκερ στο τσιμέντο ή του τσιμέντου στο σκυρόδεμα. Με τον τρόπο αυτό ελαττώνεται η περιεκτικότητα σε κλινκερ και, επομένως, οι φάσεις αυτές. Επιπλέον, τα ποζολανικά υλικά αντιδρούν με $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ελαττώνοντας την ποσότητά του και σχηματίζοντας ένυδρες ασβεστοπυριτικές φάσεις (ποζολανική αντίδραση).

Πέραν των θεικών ιόντων μία άλλη παράμετρος, που παίζει σημαντικό ρόλο στην αξιοπιστία ενός δομικού έργου είναι η ανθεκτικότητά του έναντι της δράσης των χλωριόντων. Ως γνωστόν, η ύπαρξη χλωριόντων στο εσωτερικό του σκυροδέματος μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση του οπλισμού των κατασκευών. Τα χλωριόντα εισέρχονται στο σκυρόδεμα είτε ως επιμολύνσεις, προερχόμενες από τα υλικά που το αποτελούν, είτε κατά τη διάρκεια ζωής των κατασκευών με τη μεταφορά τους από ένα περιβάλλον που τα περιέχει. Η ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο τσιμέντο. Πιο συγκεκριμένα, θεωρείται ότι οι αργλικές φάσεις παίζουν κύριο ρόλο στη δέσμευση των χλωριόντων (σχηματισμός του άλατος του Friedel), ενώ οι πυριτικές φάσεις έχουν πολύ μικρή συνεισφορά. Τα ελεύθερα χλωριόντα θεωρείται ότι αποτελούν την κύρια απειλή για τον οπλισμό του σκυροδέματος, εφόσον αυτά μπορούν να επιδράσουν σε αυτόν και να τον διαβρώσουν. Κατά την παρουσία χλωριόντων, η αποπαθητικοποίηση του χάλυβα μπορεί να αρχίσει σε υψηλότερες από τις κανονικές τιμές pH του διαλύματος των πόρων του σκυροδέματος με τη μορφή βελονισμών (pitting corrosion). Για να γίνει αυτό πρέπει ο λόγος $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ να πάρει τιμές μεγαλύτερες από 0.6, οπότε τα ελεύθερα χλωριόντα φθάνουν, λόγω διάχυσης, στην επιφάνεια του οπλισμού, όπου δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά στοιχεία.

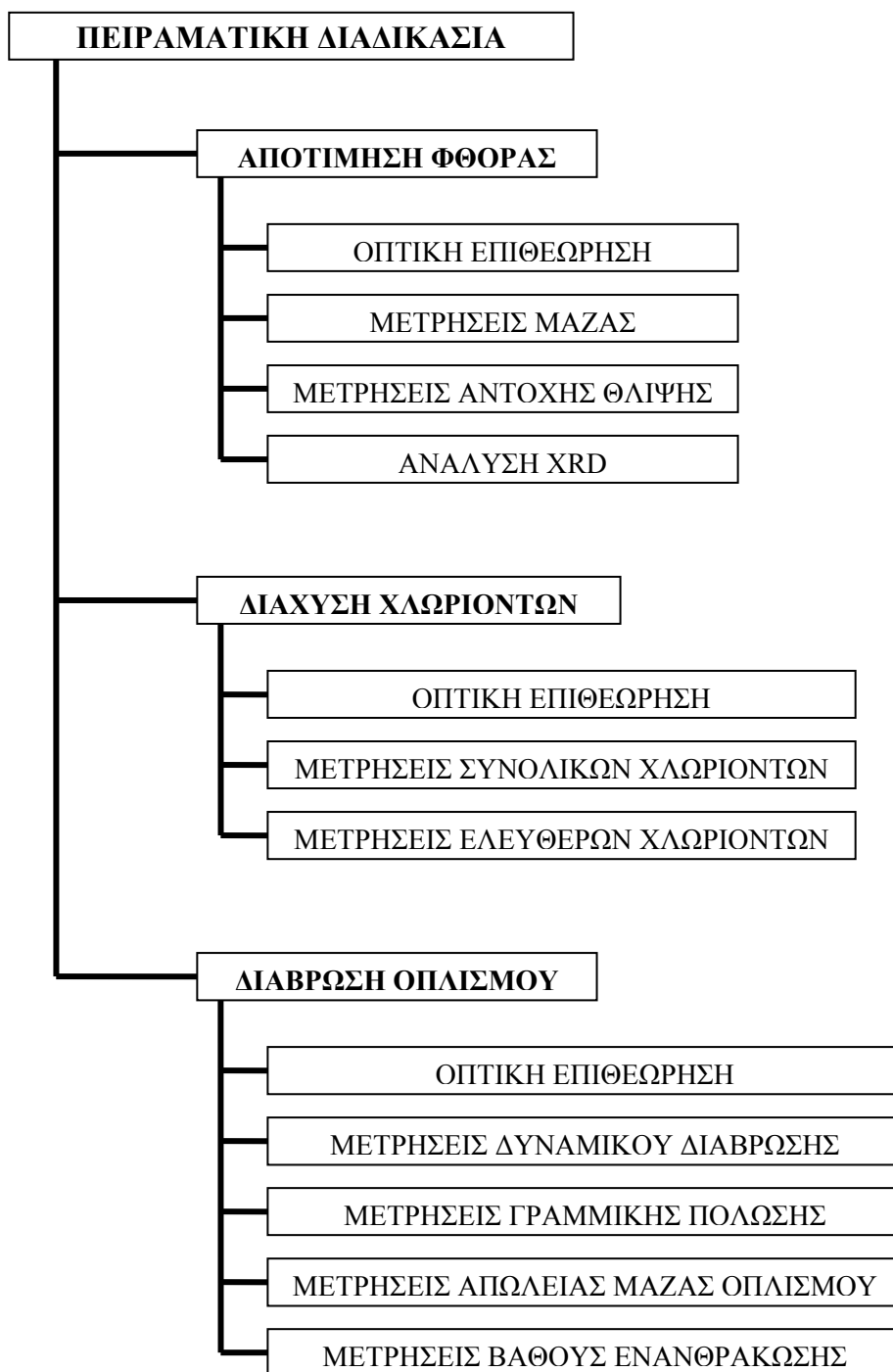
Σχετικά με την επίδραση της ταυτόχρονης παρουσίας χλωριόντων και θεικών ιόντων, ως προς τη φθορά του σκυροδέματος και τη διάβρωση του οπλισμού, έχουν υπάρξει διαφορετικές απόψεις. Κάποιοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι τα χλωριόντα περιορίζουν την καταστροφική δράση των θεικών ιόντων, ενώ άλλοι ότι την ενισχύουν. Επίσης, έχει βρεθεί ότι η παρουσία θεικών ιόντων περιορίζει τη δέσμευση των χλωριόντων από το σκυρόδεμα, με αποτέλεσμα να υπάρχουν περισσότερα ελεύθερα χλωριόντα, που οδηγούν σε εντονότερη διάβρωση του οπλισμού. Σε κάθε περίπτωση, η βιβλιογραφία είναι περιορισμένη όσον αφορά στη συμπεριφορά του σκυροδέματος σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων. Οι περισσότερες εργασίες επικεντρώνονται στην έρευνα του αμιγούς τσιμέντου και όχι των ασβεστολιθικών, ενώ δεν εξετάζονται συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών, όπου υπάρχει ο κίνδυνος σχηματισμού του ταουμασίτη.

Δεδομένου ότι μεγάλο μέρος των δομικών έργων στη χώρα μας βρίσκεται σε περιοχές κοντά στη θάλασσα, όπου υπάρχουν υπόγεια ύδατα, που περιέχουν σημαντικά ποσοστά χλωριόντων και θεικών ιόντων (υφαλμύρωση υπογείων υδάτων), παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη και η αντιμετώπιση τόσο του «προβλήματος του ταουμασίτη» όσο και της διάχυσης των χλωριόντων και της διάβρωσης του οπλισμού, που προκαλούνται, σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων. Σκοπός της διατριβής είναι η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στη φθορά του σκυροδέματος, στη διάχυση των χλωριόντων και στη διάβρωση του οπλισμού. Οι παράμετροι που εξετάζονται είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο, ο ρόλος των ποζολανικών υλικών στη συμπεριφορά των ασβεστολιθικών τσιμεντών, η περιεκτικότητα των διαλυμάτων συντήρησης σε θειικά ιόντα, καθώς και η αλληλεπίδραση χλωριόντων και θεικών ιόντων.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1. Γενική περιγραφή των πειραμάτων

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως στόχο να διερευνηθεί και να ερμηνευτεί η συμπεριφορά σκυροδέματος ασβεστολιθικών τσιμέντων σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων και χαμηλές θερμοκρασίες (5°C). Γενικά, κατασκευάστηκαν δοκίμια σκυροδέματος 7 διαφορετικών συνθέσεων, τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάφορα διαλύματα διαφορετικής σύστασης σε χλωριόντα και θειικά ιόντα. Με τον τρόπο αυτό, επιδιώχθηκε αφενός η σύγκριση της συμπεριφοράς του σκυροδέματος διαφόρων συνθέσεων στις εν λόγω συνθήκες, αφετέρου η μελέτη της επίδρασης των διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων στη φθορά του σκυροδέματος. Ειδικότερα, συγκρίθηκε η συμπεριφορά του σκυροδέματος με αμιγές τσιμέντο έναντι αυτού που παρασκευάστηκε από δύο ασβεστολιθικά τσιμέντα, τα οποία είχαν διαφορετική περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο. Επιπλέον, έγινε σύγκριση της συμπεριφοράς του σκυροδέματος με το ένα από τα ανωτέρω ασβεστολιθικά τσιμέντα (μικρότερης περιεκτικότητας σε ασβεστόλιθο) σε σχέση με τα σκυροδέματα που παράγονται με το ίδιο ασβεστολιθικό τσιμέντο, με τη διαφορά ότι κατά την παρασκευή αυτών έγινε αντικατάσταση μέρους του τσιμέντου από μια σειρά ποζολανικών υλικών σε συγκεκριμένο ποσοστό αντικατάστασης. Για να λάβουν χώρα οι προαναφερθείσες συγκρίσεις και να γίνει αντιληπτή η επίδραση της σύνθεσης του σκυροδέματος καθώς και του περιβάλλοντος συντήρησης, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις και παρατηρήσεις. Σε τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνταν οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων, μέτρηση της μάζας τους, μέτρηση της αντοχής τους σε θλίψη, καθώς και έλεγχος με την αναλυτική μέθοδο XRD των προϊόντων φθοράς από τα φθαρμένα τμήματα των δοκιμίων. Επιπροσθέτως, έγιναν μετρήσεις που στόχευαν στη μέτρηση της διάχυσης των χλωριόντων στο εσωτερικό των δοκιμίων σκυροδέματος (μέτρηση ελεύθερων και δεσμευμένων χλωριόντων). Για να διασαφηνιστεί περαιτέρω η επίδραση των διαφορετικών υλικών και του περιβάλλοντος διατήρησης των δοκιμίων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διάβρωσης σε δοκίμια κονιαμάτων με τη χρησιμοποίηση όμοιων υλικών και αναλογιών με αυτά των δοκιμίων σκυροδέματος (όμοιες συνθέσεις). Τα δοκίμια ήταν κατάλληλα οπλισμένα με ράβδο σιδηροπλισμού. Οι συγκεκριμένες δοκιμές, που γίνονταν επίσης σε τακτά χρονικά διαστήματα, αφορούσαν σε μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης του οπλισμού, σε μετρήσεις γραμμικής πόλωσης (μέτρηση ρεύματος διάβρωσης και ρυθμού διάβρωσης), στη μέτρηση της απώλειας βάρους του σιδηροπλισμού και τέλος στη μέτρηση του βάθους ενανθράκωσης των δοκιμίων. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικά τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, οι αναλογίες τους για την κατασκευή των δοκιμίων και οι διαστάσεις αυτών, οι συστάσεις των διαλυμάτων συντήρησης, καθώς και αναλυτική περιγραφή των πειραματικών μετρήσεων. Στο Σχήμα 5-1, που ακολουθεί, δίνονται τα βασικά σημεία της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 5-1: Σκιαγράφιση της πειραματικής διαδικασίας.

5.2. Υλικά

Για την κατασκευή των απαραίτητων δοκιμίων, για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκαν βιομηχανικό κλίνκερ τσιμέντου Portland (Πίνακας 5-1), ασβεστόλιθος με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη (CaCO_3 : 97.5%) και ποζολανικά υλικά (φυσική ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, μετακαολίνης) (Πίνακας 5-2), καθώς και ασβεστολιθικά αδρανή. Η χημική ανάλυση των υλικών έχει γίνει με την αναλυτική μέθοδο XRF.

Πίνακας 5-1: Χημική και ορυκτολογική σύνθεση του κλίνκερ.

Χημική σύσταση (%)		Ορυκτολογική σύσταση (%)	
SiO ₂	21.92	C ₃ S	48.4
Al ₂ O ₃	5.68	C ₂ S	26.3
Fe ₂ O ₃	3.29	C ₃ A	9.5
CaO	63.35	C ₄ AF	10.0
MgO	1.44	Δείκτες	
K ₂ O	1.32		
Na ₂ O	0.84	Βαθμός κορεσμού σε άσβεστο (LSF)	0.92
SO ₃	1.25	Πυριτικός δείκτης (SR)	2.44
TiO ₂	0.27	Αργλικός δείκτης (AR)	1.73
P ₂ O ₅	0.08	Υδραυλικός δείκτης (HM)	2.05
LOI (wet)	0.91		
Σύνολο	100.33		
<i>fCaO</i>	<i>1.15</i>		

Πίνακας 5-2: Χημική ανάλυση ασβεστόλιθου και ποζολανικών υλικών.

Συστατικό	Ασβεστόλιθος (L)	Φυσική Ποζολάνη (P)	Ιπτάμενη Τέφρα (F)	Σκωρία Υψικαμίνων (S)	Μετακαολίνης (M)
SiO ₂	0.57	65.30	50.11	39.49	54.41
Al ₂ O ₃	0.33	13.94	18.20	10.14	43.94
Fe ₂ O ₃	0.19	3.72	8.67	0.89	0.35
CaO	54.60	4.01	10.47	39.97	0.37
MgO	1.64	1.40	2.64	6.75	-
K ₂ O	0.04	2.29	2.02	0.30	0.31
Na ₂ O	0.00	2.46	0.07	0.00	-
SO ₃	0.02	0.84	2.38	0.49	-
TiO ₂	0.03	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0.02	-	-	-	-
LOI (wet)	42.76	5.32	4.36	0.16	-
Σύνολο	100.20	99.28	98.92	98.19	99.38

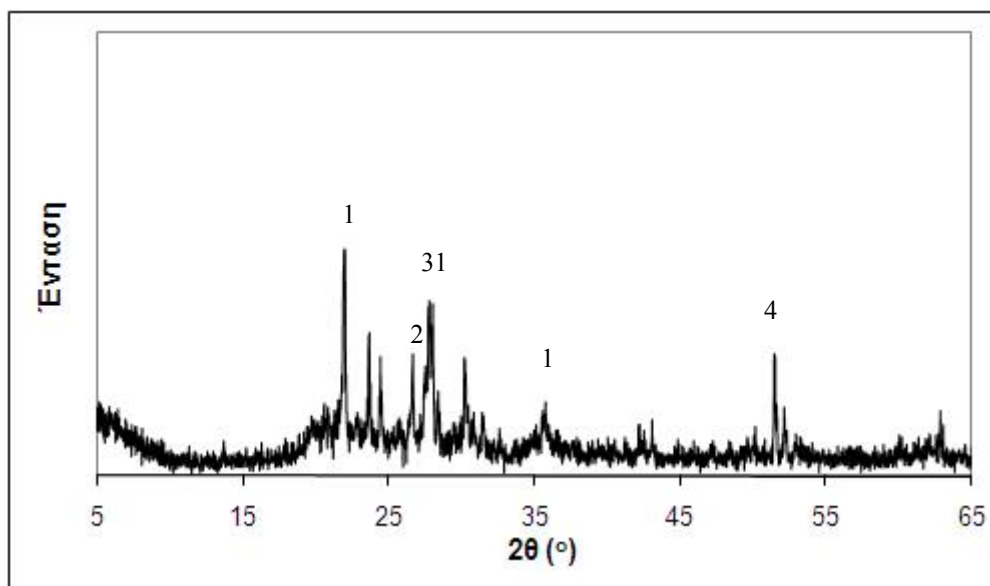
Στον Πίνακα 5-2 το αναφερόμενο ως φυσική ποζολάνη υλικό είναι μηλαϊκή γη (TITAN), η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από τη Μεγαλόπολη και είναι υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο (ASTM τύπου C), η σκωρία υψικαμίνων είναι ιταλικής προέλευσης, ενώ ο μετακαολίνης είναι εμπορικό προϊόν εισαγωγής.

Στον Πίνακα 5-3 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της κοκκομετρικής κατανομής των ποζολανικών υλικών του παραπάνω πίνακα. Επιπροσθέτως, στα Σχήματα 5-1, 5-2, 5-3 και 5-4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των εν λόγω υλικών.

Πίνακας 5-3: Χαρακτηριστικά κοκκομετρικής κατανομής ποζολανικών υλικών.

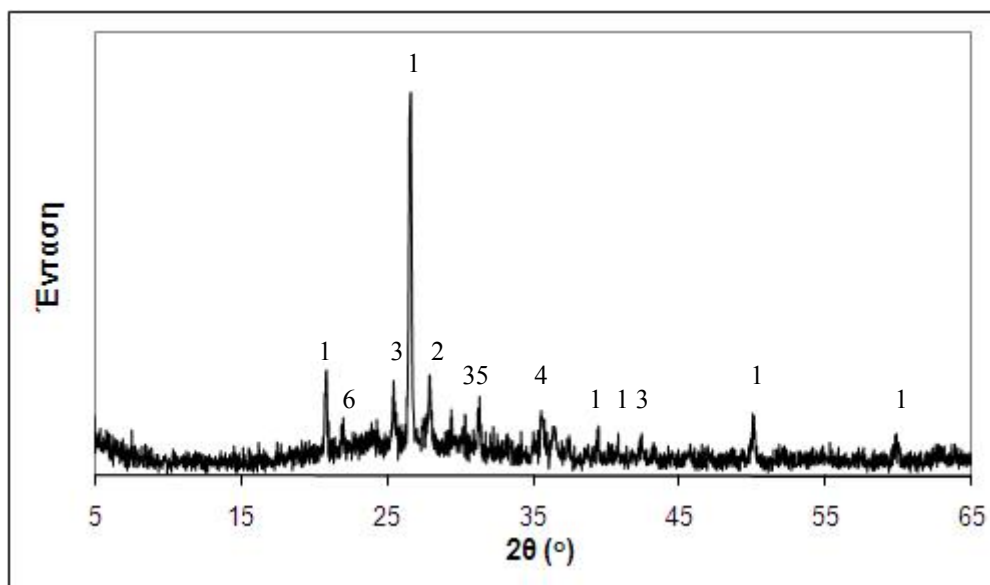
Ποζολανικό υλικό	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Φυσική ποζολάνη	2.10	18.86	72.39
Ιπτάμενη τέφρα	2.59	20.72	69.28
Σκωρία υψικαμίνων	2.09	24.17	74.08
Μετακαολίνης	0.95	5.1	12.93

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5-2, η μηλαϊκή γη αποτελείται από χριστοβαλίτη ($d=4.04 \text{ \AA}$), χαλαζία ($d=3.34 \text{ \AA}$) και άστριους ($d=3.19 \text{ \AA}$), ενώ περιέχει και μικρές ποσότητες Κ-αλουνίτη ($d= 1.77 \text{ \AA}$).



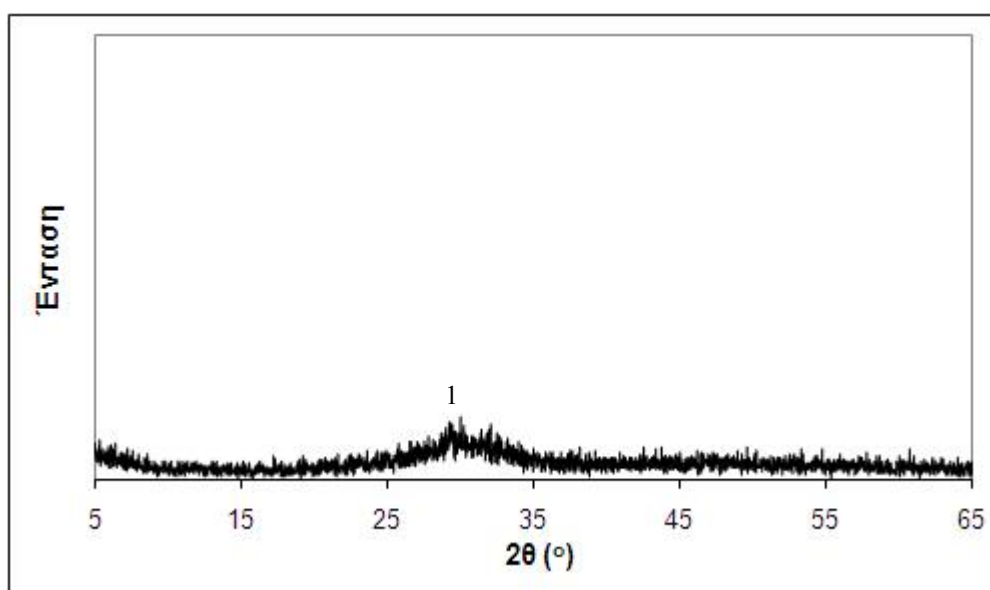
Σχήμα 5-2: Διάγραμμα XRD της φυσικής ποζολάνης (μηλαϊκή γη)
(1: χριστοβαλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι, 4: Κ-αλουνίτης).

Στο Σχήμα 5-3 φαίνεται ότι, οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις, που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, είναι ο χαλαζίας ($d=3.34 \text{ \AA}$), ο χριστοβαλίτης ($d=4.04 \text{ \AA}$), οι άστριοι ($d=3.19 \text{ \AA}$), ο γκελενίτης ($d=2.85 \text{ \AA}$) και ο μαγγελμίτης ($d=2.52 \text{ \AA}$). Εντοπίστηκαν επίσης και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του ανυδρίτη ($d= 3.49 \text{ \AA}$). Η ευρεία καμπύλη μεταξύ 20° και 40° υποδεικνύει ότι το συγκεκριμένο υλικό περιέχει μεγάλο ποσοστό άμορφης φάσης.



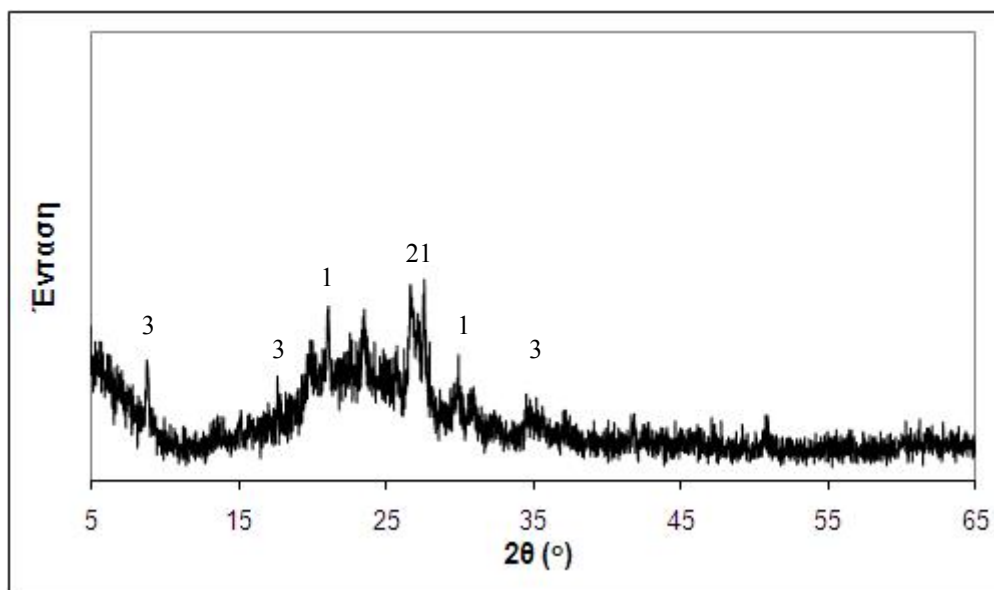
Σχήμα 5-3: Διάγραμμα XRD της ιπτάμενης τέφρας
(1: χαλαζίας, 2: άστριοι, 3: ανυδρίτης, 4: μαγγελίτης, 5: γκελενίτης, 6: χριστοβαλίτης).

Στο Σχήμα 5-4 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα της σκωρίας υψικαμίνων. Η ευρεία ζώνη περίθλασης, της οποίας η μέγιστη ένταση βρίσκεται περίπου στις 30°, υποδηλώνει την άμορφη φύση του υλικού αυτού. Η μοναδική κορυφή του διαγράμματος, η οποία και ανιχνεύεται στις 29°, αποδίδεται στον ασβεστίτη ($d=3.04 \text{ \AA}$).



Σχήμα 5-4: Διάγραμμα XRD της σκωρίας υψικαμίνων
(1: ασβεστίτης).

Από το Σχήμα 5-5 γίνεται αντιληπτό ότι ο μετακαολίνης, που χρησιμοποιήθηκε, είναι ένα άμορφο υλικό. Αυτό πιστοποιείται από την ευρεία ζώνη περίθλασης μεταξύ 15° και 40°. Ο μετακαολίνης βρέθηκε ότι αποτελείται από άστριους ($d=3.19 \text{ \AA}$), χαλαζία ($d=3.34 \text{ \AA}$) και ιλλίτη ($d=10.0 \text{ \AA}$, $d=3.33 \text{ \AA}$).



Σχήμα 5-5: Διάγραμμα XRD του μετακαολίνη
(1: άστριοι, 2: χαλαζίας, 3: ιλλίτης).

Για την κατασκευή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι εργαστηριακών τσιμέντων. Το αμιγές τσιμέντο (σύνθεση PC) παρασκευάστηκε με συνάλεση κλίνκερ και γύψου, ενώ τα δύο ασβεστολιθικά τσιμέντα, διαφορετικής περιεκτικότητας σε ασβεστόλιθο (συνθέσεις LC1 και LC2) παρασκευάστηκαν με συνάλεση κλίνκερ γύψου και ασβεστόλιθου. Η συνάλεση έγινε σε σφαιρόμυλο pro-pilot plant δυναμικότητας 5 kg. Η ειδική επιφάνεια του τσιμέντου ήταν 3010, 3980 και 5040 cm^2/g , σύμφωνα με τη μέθοδο Blaine, για τα τσιμέντα PC, LC1 και LC2 αντίστοιχα. Στον Πίνακα 5-4 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των εργαστηριακών τσιμέντων, ενώ στον Πίνακα 5-5 οι κωδικοί και οι συνθέσεις των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των διαφόρων δοκιμών. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι παρασκευάστηκαν τσιμέντα με διαφορετικούς χρόνους άλεσης και έγιναν δοκιμές αντοχής θλίψης, ώστε να επιτευχθεί ο χρόνος άλεσης και κατ' επέκταση η λεπτότητα των τσιμέντων, που αντιστοιχεί στις επιθυμητές αντοχές θίψης του Πίνακα 5-4.

Πίνακας 5-4: Χαρακτηριστικά εργαστηριακών τσιμέντων.

Κωδικός	Σύνθεση*	Αντοχή θλίψης 28 ημερών
PC	κλίνκερ: 100% κ.β.	43.0
LC1	κλίνκερ: 85% κ.β., ασβεστόλιθος: 15% κ.β.	41.3
LC2	κλίνκερ: 65% κ.β., ασβεστόλιθος: 35% κ.β.	32.4

*γύψος 5% κατά βάρος επί του κλίνκερ

Πίνακας 5-5: Κωδικοί και σύνθεση των υλικών.

Κωδικός	Σύνθεση
PC	κλίνκερ: 100% κ.β. (γύψος: 5% κ.β. επί του κλίνκερ)
LC1	κλίνκερ: 85% κ.β., ασβεστόλιθος: 15% κ.β. (γύψος: 5% κ.β. επί του κλίνκερ)
LC2	κλίνκερ: 65% κ.β., ασβεστόλιθος: 35% κ.β. (γύψος: 5% κ.β. επί του κλίνκερ)
LPC	70% LC1 + 30% Φυσική Ποζολάνη (P)
LFC	70% LC1 + 30% Ιπτάμενη Τέφρα (F)
LSC	50% LC1 + 50% Σκωρία (S)
LMC	90% LC1 + 10% Μετακαολίνης (M)

Τα αδρανή υλικά, που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δοκιμίων σκυροδέματος, ήταν γαρμπίλι και άμμος προερχόμενα από το λατομείο Ξηρορέματος της εταιρείας TITAN. Η ίδια άμμος χρησιμοποιήθηκε, επίσης, και για την κατασκευή των δοκιμίων κονιάματος, που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις διάβρωσης οπλισμού. Στους επόμενους Πίνακες 5-6 και 5-7 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ειδικού βάρους-υδατοαπορροφητικότητας (μέθοδος ελέγχου ΣΚ-301) και της κοκκομετρικής κατανομής για το γαρμπίλι (κατά το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 933-1). Στους Πίνακες 5-8 έως 5-10 παρουσιάζονται για την άμμο τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του ποσοστού παιπάλης (κατά το πρότυπο ASTM C117), της δοκιμής ισοδύναμου (πρότυπο ASTM D2419), καθώς και η κοκκομετρική της κατανομή (ΕΛΟΤ EN 933-1). Επίσης, στον Πίνακα 5-11 καταγράφεται η χημική ανάλυση των αδρανών (ΕΛΟΤ EN 933-1).

Πίνακας 5-6: Ειδικό βάρος – Υδατοαπορροφητικότητα χονδρόκοκκου αδρανούς υλικού (γαρμπίλι).

Ξηρό Υλικό (A) (g)	1301.5
Επιφανειακώς Στεγνό Υλικό (B) (g)	1312.8
Υδατοαπορρόφηση (B-A) (g)	11.3
Εμβαπτισμένο (μετά από μούσκεμα) (Γ) (g)	823.4
Εκτοπισθέν νερό (φαινόμενο) (A-Γ) (g)	478.1
Εκτοπισθέν νερό (φαινόμενο) (B-Γ) (g)	489.4
% Υδατοαπορροφητικότητα (B-A)×100/A	0.87
Φαινόμενο Ειδικό Βάρος A/(A-Γ)	2.72
Μεικτό Φαινόμενο Ειδικό Βάρος A/(B-Γ)	2.66
Μεικτό Φαινόμενο Ειδικό Βάρος εν κορεσμού B/(B-Γ)	2.68

Πίνακας 5-7: Κοκκομετρική ανάλυση χονδρόκοκκου αδρανούς υλικού (γαρμπίλι).

Αρχική ξηρή μάζα δείγματος M1 (g)	3748.6		
Άνοιγμα κοσκίνου (mm)	Αθροιστικά συγκρατούμενη μάζα Ri (g)	Αθροιστικά συγκρατούμενη μάζα Ri/M1 (%)	Αθροιστικά ποσοστά % διερχόμενων μαζών 100 - (Ri/M1 x 100)
16	0.0	0.0	100
8	2572.2	69	31
4	3680.7	98	2
2	3696.1	99	1
1	3700.2	99	1
Μάζα στη βάση (g)	436		
Ποσοστό απώλειας (%)	0.13		

Πίνακας 5-8: Προσδιορισμός ποσοστού παιπάλης λεπτόκοκκου αδρανούς υλικού (άμμος).

Μάζα δείγματος ξηρού προ έκπλυσης (A) (g)	527.1
Μάζα υλικού ξηρού (φούρνος 105±5°C) μετά την έκπλυση στο κόσκινο των 0.75 mm (B) (g)	450.5
Μάζα διερχόμενου υλικού (A-B) (g)	76.6
Διερχόμενο ποσοστό ((A-B)/Ax100) (%)	14.5

Πίνακας 5-9: Δοκιμή ισοδύναμου λεπτόκοκκου αδρανούς υλικού (άμμος).

A/A	Στάθμη Αργίλου (H)	Δείκτης Άμμου (Δ.Α.)	Στάθμη Άμμου (h=Δ.Α.-25.4)	S.E.=h/H*100
1	12.8	33.6	8.2	65
2	12.6	33.8	8.4	67

Πίνακας 5-10: Κοκκομετρική ανάλυση λεπτόκοκκου αδρανούς υλικού (άμμος).

Αρχική ξηρή μάζα δείγματος M1 (g)	3748.6		
Άνοιγμα κοσκίνου (mm)	Αθροιστικά συγκρατούμενη μάζα Ri (g)	Αθροιστικά συγκρατούμενη μάζα Ri/M1 (%)	Αθροιστικά ποσοστά % διερχόμενων μαζών 100 - (Ri/M1 x 100)
8	0.0	0.0	100
4	33.0	5	95
2	196.1	28	72
1	346.6	50	50
0.5	453.5	65	35
0.25	523.4	75	25
0.063	601.7	87	
Μάζα στη βάση (g)	4.6		
Παιπάλη (%)	13.4		
Ποσοστό απώλειας (%)	0.03		

Πίνακας 5-11: Χημική ανάλυση αδρανών.

Συστατικό	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	LOI
Περιεκτικότητα (%)	1.40	0.64	0.48	54.60	0.34	0.08	42.2

5.3. Παρασκευή και συντήρηση των δοκιμίων

5.3.1. Δοκίμια σκυροδέματος

Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν με συνδετικά υλικά (Binder): 350 kg/m³, λόγο νερού προς συνδετικά υλικά W/B = 0.60 ($W_{\text{efficient}}/B = 0.52$), ενώ χρησιμοποιήθηκαν χονδρόκοκκα αδρανή (μέγιστου κόκκου 16 mm) και ασβεστολιθική άμμος. Η ποσότητα του μίγματος για την κάθε σύνθεση ήταν 40 L. Για την κάθε μία από τις συνθέσεις του Πίνακα 5-5 παρασκευάστηκαν 32 κυβικά δοκίμια διαστάσεων 100x100x100 mm και 4 κυλινδρικά δοκίμια διαμέτρου 100 mm και ύψους 200 mm. Τα δοκίμια διατηρήθηκαν στη μήτρα για 24 ώρες. Στη συνέχεια συντηρήθηκαν σε νερό για 6 ημέρες σε θερμοκρασία εργαστηρίου και κατόπιν παρέμειναν στο εργαστηριακό περιβάλλον για 21 ημέρες (25±2°C).

Την 28η ημέρα από την κατασκευή τους τα κυβικά δοκίμια εμβαπτίστηκαν στα διαλύματα συντήρησης, που φαίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 5-12, και τοποθετήθηκαν σε βιομηχανικό ψυγείο με τη θερμοκρασία να διατηρείται σταθερή στους 5±1°C. Τα διαλύματα του συγκεκριμένου πίνακα ανανεώνονταν κάθε δύο μήνες, ενώ η παραμονή των δοκιμίων σε αυτά διήρκεσε 24 μήνες. Για την παρασκευή των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν NaCl και MgSO₄·7H₂O του εμπορίου.

Πίνακας 5-12: Κωδικοί και σύνθεση των διαλυμάτων συντήρησης των κυβικών δοκιμίων.

Διάλυμα	Κωδικός	SO ₄ ²⁻ (g/L)	Cl ⁻ (g/L)
Νερό	W	-	-
Θαλασσινό νερό*	SW	2.8	21.14
Διάλυμα SO ₄ ²⁻ & Cl ⁻	SC10	10.0	21.14
Διάλυμα SO ₄ ²⁻ & Cl ⁻	SC20	20.0	21.14
Διάλυμα SO ₄ ²⁻	S	20.0	-

*Τεχνητό διάλυμα με περιεκτικότητες σε SO₄²⁻ και Cl⁻ αντίστοιχες του θαλασσινού νερού.

Τα κυλινδρικά δοκίμια, που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις διάχυσης χλωριόντων, παρέμειναν επί 3 μήνες στο περιβάλλον του εργαστηρίου πριν εισαχθούν στα διαλύματα, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-13. Της εισαγωγής τους σε αυτά προηγήθηκε κοπή των 28 δοκιμίων στη μέση (4 κυλινδρικά δοκίμια για κάθε μία από τις 7 συνθέσεις), ώστε αυτά να έχουν ύψος 90 mm (απώλεια 10 mm από τη βάση κάθε κυλινδρικού δοκιμίου κατά την κοπή) και συντήρησή τους σε διάλυμα Ca(OH)₂ περιεκτικότητας 1 g/L στους 23°C. Τα 56 πλέον δοκίμια τοποθετήθηκαν σε λεκάνες γεμάτες ως το χείλος με το ανωτέρω διάλυμα και κλειστές, ώστε να αποφευχθεί η απορρόφηση ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα από το διάλυμα. Η παραμονή των δοκιμίων στο εν λόγω διάλυμα διακόπηκε ύστερα από 5 ημέρες, όταν επήλθε κορεσμός τους σε Ca(OH)₂. Στη συνέχεια τα δοκίμια μονώθηκαν πλην της μίας βάσης τους, με σκοπό η διάχυση των χλωριόντων να γίνεται μόνο από τη μία κυκλική επιφάνεια του κάθε δοκιμίου, δεδομένου εμβαδού. Η μόνωση έγινε με στεγανωτικό δομικών επιφανειών (Dryproof masonry waterproofer – Adelpro). Κατόπιν, συντηρήθηκαν σε νερό για 3 ημέρες και ακολούθως εμβαπτίστηκαν στα διαλύματα του Πίνακα 5-13, τα οποία τοποθετήθηκαν επίσης στο βιομηχανικό ψυγείο στη σταθερή θερμοκρασία των 5±1°C. Τα διαλύματα αυτά αντικαθίσταντο κάθε 4 μήνες, ενώ 28 από τα δοκίμια απομακρύνθηκαν ύστερα από 9 μήνες συντήρησης και τα υπόλοιπα μετά από 18 μήνες, για τη μέτρηση της διάχυσης των χλωριόντων σε αυτά.

Πίνακας 5-13: Κωδικοί και σύνθεση των διαλυμάτων συντήρησης των κυλινδρικών δοκιμίων.

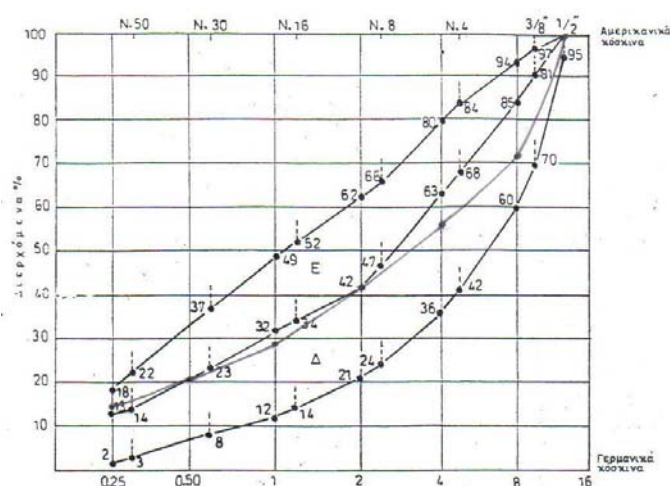
Διάλυμα	Κωδικός	SO ₄ ²⁻ (g/L)	Cl ⁻ (g/L)
Θαλασσινό νερό*	SW	2.8	21.14
Διάλυμα SO ₄ ²⁻ & Cl ⁻	SC10	10.0	21.14
Διάλυμα SO ₄ ²⁻ & Cl ⁻	SC20	20.0	21.14
Διάλυμα Cl ⁻	C	-	21.14

*Τεχνητό διάλυμα με περιεκτικότητες σε SO₄²⁻ και Cl⁻ αντίστοιχες του θαλασσινού νερού.

Στον Πίνακα 5-14 παρουσιάζονται οι υπολογισμοί των υλικών για τις συνθέσεις σκυροδέματος, ενώ στον Πίνακα 5-15 παρατίθενται οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του παρασκευασθέντος σκυροδέματος για κάθε σύνθεση, καθώς και οι αντοχές 28 ημερών των δοκιμίων της κάθε σύνθεσης. Επιπλέον, στο Σχήμα 5-6 δίνεται το διάγραμμα της συνολικής κοκκομετρικής διαβάθμισης του μίγματος αδρανών, που χρησιμοποιήθηκε κατά την κατασκευή των δοκιμίων σκυροδέματος (μέγιστος κόκκος αδρανών 16 mm).

Πίνακας 5-14: Υπολογισμοί υλικών για τις συνθέσεις σκυροδέματος.

Σύνθεση	PC	LC1	LC2	LPC	LFC	LSC	LMC
Συνδετικό υλικό (B) (kg/m ³)	350						
Χονδρόκοκκα αδρανή, γαρμπίλι: 16 mm (kg/m ³)	800						
Άμμος (kg/m ³)	1010						
Ρευστοποιητής CHEM SPL 24 (kg/m ³)	0.83	0.83	1.40	2.50	2.50	1.71	3.00
Νερό (kg/m ³)	210						
W _{effective} /C	0.52	0.52	0.52	0.86	0.86	1.20	0.67
W _{effective} /B	0.52						
Σύνολο (kg/m ³)	2370.83	2370.83	2371.40	2372.50	2372.50	2371.71	2373.0



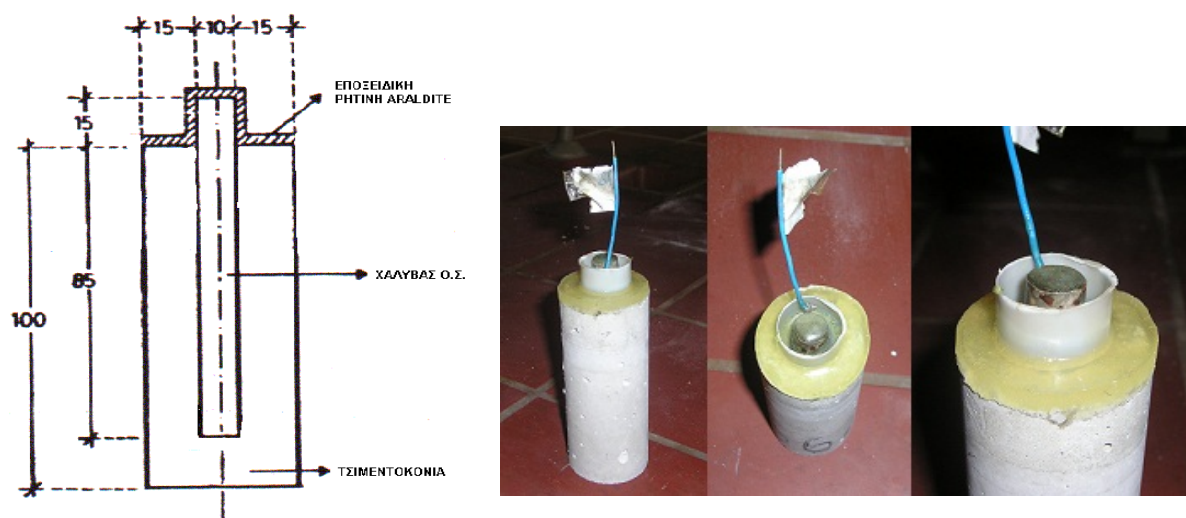
Σχήμα 5-6: Διάγραμμα της συνολικής κοκκομετρικής διαβάθμισης του μίγματος αδρανών επί της διαβάθμισης των κανονισμών.

Πίνακας 5-15: Ιδιότητες σκυροδέματος και αντοχές 28 ημερών των δοκιμών διαφόρων συνθέσεων.

Σύνθεση	Κάθιση (mm)	Μοναδιαίο βάρος (kg/m ³)	Air content (%)	Αντοχή θλίψης (MPa)
PC	110	2379.0	1.6	42.7
LC1	110	2354.5	2.2	40.0
LC2	100	2347.3	1.9	31.7
LPC	110	2334.8	1.9	32.6
LFC	110	2348.8	1.3	41.5
LSC	130	2355.0	1.7	31.7
LMC	100	2341.0	2.3	49.0

5.3.2. Δοκίμια κονιάματος

Τα δοκίμια κονιάματος παρασκευάστηκαν με λόγο άμμου προς συνδετικά υλικά $S/B=3$, λόγο νερού προς συνδετικά υλικά $W/B = 0.57$ ($W_{\text{efficient}}/B = 0.50$) (η άμμος παρουσιάζει απορρόφηση νερού 2.30%) και ασβεστολιθική άμμο. Για την κάθε μία από τις συνθέσεις του Πίνακα 5-5 κατασκευάστηκαν 12 κυλινδρικά δοκίμια διαμέτρου 40 mm και ύψους 100 mm. Κατά την κατασκευή των δοκιμίων γινόταν τοποθέτηση στο εσωτερικό της μήτρας, που είχε ήδη πληρωθεί με φρέσκο κονίαμα, προζυγισμένου, με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, χαλύβδινου οπλισμού διαμέτρου 10 mm και ύψους 100 mm. Η εισαγωγή του οπλισμού στη μήτρα γινόταν μέχρι το σημείο, όπου εκτός κονιάματος βρισκόταν μήκος οπλισμού ίσο με 15 mm. Πριν την εισαγωγή του οπλισμού είχε προηγηθεί περιέλιξη χάλκινου σύρματος στο τμήμα αυτού, που θα παρέμενε εκτός του κονιάματος, με σκοπό τη χρήση του κατά τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Τα δοκίμια διατηρήθηκαν στη μήτρα για 24 ώρες. Στη συνέχεια συντηρήθηκαν σε νερό για 6 ημέρες σε θερμοκρασία εργαστηρίου ($25 \pm 2^\circ C$) και κατόπιν παρέμειναν στο εργαστηριακό περιβάλλον για 40 ημέρες. Κατά τη διάρκεια της παραμονής τους στο εργαστηριακό περιβάλλον, για την προστασία από τη διάβρωση του τμήματος του οπλισμού που εξέιχε από το κάθε δοκίμιο, έγινε η εξής διαδικασία. Στο άνω τμήμα του κάθε δοκιμίου τοποθετήθηκε πλαστικός σωλήνας διαμέτρου 20 mm και ύψους 15 mm έτσι ώστε να περιβάλλει το εξέχον τμήμα του οπλισμού. Κατόπιν ο οπλισμός, καθώς και το κενό μεταξύ του οπλισμού και του πλαστικού σωλήνα, καλύφθηκε με κόλλα (μείγμα της ρητίνης Araldite AW και του σκληρυντή Hardener HV 953U Araldite) με αποτέλεσμα να μη μπορεί να έρθει ο αέρας σε επαφή με το τμήμα αυτό του οπλισμού. Στο Σχήμα 5-7 απεικονίζεται η τομή του δοκιμίου, καθώς, επίσης, και φωτογραφίες διαφόρων όψεων αυτού.



Σχήμα 5-7: Τομή δοκιμίου οπλισμένου τσιμεντοκονιάματος και όψεις αυτού.

Ύστερα από 40 ημέρες από την κατασκευή τους τα δοκίμια κονιάματος εμβαπτίστηκαν στα διαλύματα συντήρησης, που φαίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 5-16, και τοποθετήθηκαν σε βιομηχανικό ψυγείο με τη θερμοκρασία να διατηρείται σταθερή στους $5 \pm 1^\circ C$. Τα διαλύματα του συγκεκριμένου πίνακα ανανεώνονταν κάθε δύο μήνες και για την παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα εμπορίου, που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Πίνακας 5-16: Κωδικοί και σύνθεση των διαλυμάτων συντήρησης των δοκιμίων κονιάματος.

Διάλυμα	Κωδικός	SO ₄ ²⁻ (g/L)	Cl ⁻ (g/L)
Διάλυμα SO ₄ ²⁻ & Cl ⁻	SC20	20.0	21.14
Διάλυμα Cl ⁻	C	-	21.14

Από τα δοκίμια της κάθε σύνθεσης, έξι (6) είχαν τοποθετηθεί στο διάλυμα SC20 και έξι (6) στο διάλυμα C. Ύστερα από 5 μήνες συντήρησης των δοκιμίων στα διαλύματα, τρία (3) δοκίμια από την κάθε σύνθεση για το κάθε διάλυμα (συνολικά 6) χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της απώλειας μάζας του οπλισμού και για τον προσδιορισμό του βάθους ενανθράκωσης. Τα υπόλοιπα παρέμειναν μέχρι τους 10 μήνες.

Οι χαλύβδινοι οπλισμοί, που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν τύπου Tempcore S500s (πρότυπο ISO/DIS 8407.3), διαμέτρου 10 mm και μήκους 100 mm. Η χημική τους σύσταση φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα 5-17.

Πίνακας 5-17: Χημική ανάλυση χαλύβδινων ράβδων τύπου Tempcore S500s.

Συστατικό	C	Mn	S	P	Si	Ni	Cr	Cu	V	Mo
Περιεκτικότητα (%)	0.18	0.99	0.047	0.023	0.15	0.09	0.09	0.21	0.002	0.021

5.3.3. Γενική κωδικοποίηση

Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται χρήση, σε κάποιους πίνακες, μιας κωδικοποίησης των συνθέσεων των δοκιμίων, των διαλυμάτων συντήρησής τους και του χρόνου παραμονής τους σε αυτά. Η εν λόγω κωδικοποίηση γίνεται χάριν συντομίας και για την ευκολότερη και ταχύτερη αντίληψη του σχολιαζόμενου δοκιμίου. Αναλυτικότερα, χρησιμοποιείται η κωδικοποίηση X-Y-Z, όπου:

X: η σύνθεση του δοκιμίου, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 5-5.

Y: τα διαλύματα συντήρησης των δοκιμίων, όπως προκύπτουν από τους Πίνακες 5-12, 5-13 και 5-16.

Z: ο χρόνος (σε μήνες) παραμονής του δοκιμίου σε συγκεκριμένο διάλυμα.

Κατ' αυτό τον τρόπο το δοκίμιο, για παράδειγμα, με τον κωδικό LFC-SC10-18 είναι αυτό, που στη σύνθεση του περιέχει ιπτάμενη τέφρα και έχει συντηρηθεί στο διάλυμα SC10 για 18 μήνες. Ο παράγοντας Z της κωδικοποίησης χρησιμοποιείται σε πίνακες του Κεφαλαίου 8.

5.4. Πειραματικές μετρήσεις

Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια, που παρασκευάστηκαν, σύμφωνα με τις παραπάνω παραγράφους. Στόχους τους ήταν η αποτίμηση της φθοράς των δοκιμίων σκυροδέματος στα διαβρωτικά περιβάλλοντα, η μελέτη της διάχυσης των χλωριόντων στα δοκίμια σκυροδέματος κατά την παραμονή τους στα εν λόγω διαλύματα, καθώς και η μελέτη της διάβρωσης του οπλισμού κονιαμάτων που βρίσκονταν, επίσης, σε διαλύματα θεικών ιόντων και χλωριόντων.

5.4.1. Αποτίμηση της φθοράς των δοκιμίων σκυροδέματος

Οι δοκιμές έλαβαν χώρα στα κυβικά δοκίμια σκυροδέματος και περιελάμβαναν την οπτική επιθεώρησή τους, τις μετρήσεις της μάζας τους, τις μετρήσεις της αντοχής τους σε θλίψη και τέλος την ανάλυση υλικού από τα φθαρμένα τμήματα των δοκιμίων με τη μέθοδο XRD. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη ανάλυση των μεθόδων, που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.

Οπτική επιθεώρηση

Η οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων γινόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα (κάθε μήνα) μέχρι συνολικό χρόνο 24 μηνών. Όλες οι τροποποιήσεις, όπως αλλαγή του χρώματος, της υφής των επιστρωμάτων, ρωγμές, διόγκωση και σπάσιμο, καταγράφηκαν αναλυτικά. Επιπλέον, η λήψη φωτογραφιών σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές της πειραματικής διαδικασίας (ύστερα από 4, 10, 18 και 24 μήνες παραμονής των δοκιμίων στα διαλύματα) συνετέλεσε στην οπτικοποίηση των παρατηρήσεων. Γενικά, η οπτική επιθεώρηση δίνει μια πρώτη εκτίμηση της φύσης και της έκτασης των ανωμαλιών και των φθορών [189].

Μετρήσεις μάζας

Οι μετρήσεις της μάζας των δοκιμίων έλαβαν χώρα, επίσης, κάθε μήνα για την περίοδο των 24 μηνών και είχαν ως στόχο να αποδοθεί ποσοτικά η φθορά των δοκιμίων.

Αντοχή σε θλίψη

Οι μετρήσεις των αντοχών των δοκιμίων πραγματοποιήθηκαν σε τρεις χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η πρώτη έγινε στις 28 ημέρες από την κατασκευή τους, η δεύτερη ύστερα από 9 μήνες συντήρησης των δοκιμίων στα διάφορα διαλύματα και η τρίτη ύστερα από 18 μήνες συντήρησής τους σε αυτά.

Η αντοχή (strength) του σκυροδέματος σε μηχανική καταπόνηση θεωρείται ως η πιο σημαντική ιδιότητά του, παρόλο που σε μερικές περιπτώσεις άλλα χαρακτηριστικά του, όπως η ανθεκτικότητα (durability) και η διαπερατότητα (permeability), μπορεί να είναι σημαντικότερα. Σε κάθε περίπτωση πάντως, η αντοχή δίνει μια συνολική εικόνα της ποιότητας του σκυροδέματος, επειδή συνδέεται άμεσα με τη δομή της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας. Επιπροσθέτως, η αντοχή του σκυροδέματος είναι μια αναντικατάστατη μεταβλητή στο σχεδιασμό των κατασκευών και κατά κανόνα προδιαγράφεται και από τους κανονισμούς.

Η αντοχή του σκυροδέματος, σε συγκεκριμένη ηλικία, συντήρηση και θερμοκρασία, θεωρείται ότι εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες: το λόγο W/C (ή W/B) και το βαθμό συμπίκνωσης (degree of compaction). Γενικά η σχέση αντοχών – λόγου W/C ($S=f(W/C)$) έχει τη μορφή υπερβολής και κατ' επέκταση μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ αντοχών (S) και του $1/(W/C)$, δηλαδή του λόγου C/W . Η γραμμική αυτή συσχέτιση ισχύει για λόγους W/C μεγαλύτερους από 0.38. Ο λόγος W/C είναι προφανές ότι επηρεάζει άμεσα το πορώδες της σκληρυμένης τσιμεντόπαστας σε κάθε ηλικία. Όμως, εξίσου προφανής είναι και η επίδραση του βαθμού συμπίκνωσης στο πορώδες του σκυροδέματος και σε καλά συμπεκνωμένα σκυροδέματα το ποσοστό των κενών μειώνεται σημαντικά. Με βάση τα παραπάνω είναι λογικό να αποτελεί θεμελιώδη αρχή ότι η αντοχή του σκυροδέματος είναι συνάρτηση του όγκου των κενών χώρων του (voids). Υπάρχουν διάφορες εμπειρικές σχέσεις που συνδέουν την αντοχή (S) με το πορώδες (p) και συνήθως είναι εκθετικής μορφής, δηλαδή $S=k(1-p)^n$, όπου k και n σταθερές [2].

Το σκυρόδεμα, βάσει της συμπεριφοράς του σε μηχανική καταπόνηση, κατατάσσεται στην κατηγορία των ψαθυρών υλικών. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν πολύ μικρές παραμορφώσεις μέχρι τη θραύση τους, αν αυτές συγκριθούν με τις παραμορφώσεις των όλκιμων υλικών

(σημαντικές παραμορφώσεις μέχρι τη θραύση τους). Τα ψαθυρά υλικά παρουσιάζουν εν γένει πολύ μικρή περιοχή αναλογίας στα διαγράμματα τάσεων – παραμορφώσεων (σ.ε) και η αντοχή θραύσης τους σε θλίψη είναι κατά κανόνα πολλαπλάσια της αντοχής θραύσης σε εφελκυσμό. Η θραύση των ψαθυρών υλικών σε εφελκυσμό επέρχεται απότομα με αποχωρισμό του υλικού, χωρίς σχηματισμό λαιμού, ενώ σε θλίψη επέρχεται με ολίσθηση, υπό γωνία ως προς τη διεύθυνση φόρτισης, που ποικίλει, ανάλογα με το υλικό, μεταξύ 25° και 35° και αφού το δοκίμιο πάρει μορφή ελαφρώς βαρελοειδή [190].

Αναλυτική μέθοδος περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Η μέθοδος XRD χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση υλικού από τα φθαρμένα τμήματα των δοκιμίων, το οποίο ελήφθη από δοκίμια που είχαν συντηρηθεί 9, 18 και 24 μήνες στα διαβρωτικά διαλύματα. Σκοπός των μετρήσεων αυτών ήταν να προσδιοριστεί οποιαδήποτε χημική ένωση σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια της παραμονής των δοκιμίων στα διαλύματα αυτά. Το όργανο, που χρησιμοποιήθηκε, είναι το Siemens D-5000 X-ray diffractometer με NICKEL FILTERED Cu Kα1 ακτινοβολία ($\lambda=1.5405$ nm). Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων έγινε με H/Y και η αξιολόγησή τους μέσω του λογισμικού DIFFRAC. A.T. Search Program (SIEMENS).

Σκοπός της μεθόδου είναι η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών χημικών ενώσεων σε ανόργανα υλικά. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό, μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots \text{ η τάξη περίθλασης})$$

Η παραπάνω προσέγγιση του Bragg εστιάζεται στην παραδοχή ότι ο κρύσταλλος αποτελείται από επίπεδα ή στρώματα, το καθένα από τα οποία συμπεριφέρεται ως ημιδιαφανές κάτοπτρο. Κάποιες από τις ακτίνες X «ανακλώνται» από ένα επίπεδο με γωνία ίση με τη γωνία πρόσπτωσης, ενώ οι υπόλοιπες μεταβιβάζονται για να ανακλασθούν διαδοχικά από τα επόμενα διαδοχικά επίπεδα. Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, περίθλαση (ή ενισχυτική συμβολή) συμβαίνει μόνο αν σε έναν κρύσταλλο η διαφορά πορείας μεταξύ των ακτίνων που ανακλώνται από τα διαδοχικά επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους λ της ακτινοβολίας που προκύπτει. Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων, που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ [191].

5.4.2. Διάχυση χλωριόντων στα δοκίμια σκυροδέματος

Οι μετρήσεις της διάχυσης των χλωριόντων έγιναν στα κυλινδρικά δοκίμια σκυροδέματος. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των συνολικών και των ελεύθερων χλωριόντων, που περιέχονταν σε αυτά, σε δύο χρονικές στιγμές, ύστερα από 9 και 18 μήνες συντήρησής τους στα διαβρωτικά διαλύματα. Κατόπιν, με προσαρμογή των προφίλ των χλωριόντων στο 2° νόμο του Fick, υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσής τους για τα δοκίμια των διαφόρων συνθέσεων στα διάφορα διαλύματα χλωριόντων και θεικών ιόντων.

Πιο συγκεκριμένα, μετά την παραμονή των δοκιμίων για 9 και 18 μήνες στα διαλύματα, τα δοκίμια εξήλθαν από αυτά, αφέθησαν να στεγνώσουν και στη συνέχεια με τη βοήθεια τρυπανιών διαμέτρου 12 mm, 10 mm και 8 mm ελήφθη υλικό από το εσωτερικό των

δοκιμίων σε έξι (6) βάθη. Με το τρυπάνι των 12 mm συλλέχθηκε δείγμα από τα βάθη 0-3 mm και 3-6 mm. Με το τρυπάνι των 10 mm από τα βάθη των 6-9 mm και 9-12 mm, και τέλος με το τρυπάνι των 8 mm ελήφθη υλικό από τα βάθη 12-15 mm και 15-18 mm. Για τη λήψη του υλικού ανοίγονταν 9 τρύπες στη μη μονωμένη κυκλική επιφάνεια του κάθε δοκιμίου. Με αυτόν τον τρόπο συλλέχθηκαν δείγματα από τα 56 δοκίμια (28 στους 9 μήνες και άλλα 28 στους 18 μήνες) για 6 διαφορετικά βάθη του κάθε δοκιμίου. Στο παρακάτω Σχήμα 5-8 παρουσιάζονται φωτογραφίες με όψεις της επιφάνειας κυλινδρικού δοκιμίου πριν και μετά την παραλαβή υλικού από το εσωτερικό του.



Σχήμα 5-8: Μονωμένο κυλινδρικό δοκίμιο και όψεις της επιφάνειάς του πριν και μετά την παραλαβή του προς μέτρηση υλικού.

Προσδιορισμός συνολικών χλωριόντων

Για τη μέτρηση των συνολικών χλωριόντων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του προτύπου ΕΛΟΤ – EN 196-02:2005, ενώ για τον προσδιορισμό των ελεύθερων χλωριόντων ακολουθήθηκε ένας συνδυασμός της παραπάνω μεθόδου με τη μέθοδο του προτύπου ASTM C128/C 1218M-99.

Ο προσδιορισμός των συνολικών χλωριόντων βάσει του προτύπου ΕΛΟΤ – EN 196-02 έγινε ακολουθώντας την παρακάτω πειραματική διαδικασία.

Αρχικά, ζυγίζεται με ακρίβεια μια ποσότητα τσιμέντου κοντά στην περιοχή των 5 g και ρίχνεται σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL. Ακολούθως, προστίθενται σε αυτό 50 mL απιονισμένου νερού και, υπό σύγχρονη ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα, προστίθενται 50 mL αραιού νιτρικού οξέος 1:2. Εν συνεχεία θερμαίνεται το μείγμα μέχρι βρασμού, υπό ανάδευση κατά διαστήματα, και βράζεται για ένα λεπτό.

Προστίθεται, ανάλογα με το δείγμα, μια ποσότητα διαλύματος AgNO_3 0.1 M (για τα 2 πρώτα βάθη, για το κάθε δοκίμιο, προστίθενται 15 mL AgNO_3 , ενώ για τα υπόλοιπα 4 βάθη γίνεται προσθήκη 10 mL AgNO_3). Ο όγκος του AgNO_3 , που χρησιμοποιείται κατά περίπτωση, σημειώνεται ως V_{AgNO_3} . Ο βρασμός συνεχίζεται το πολύ για ένα λεπτό ακόμα και το διάλυμα διηθείται σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL με ηθμό, ο οποίος προηγουμένως έχει πλυθεί με αραιό νιτρικό οξύ 1:100. Έπειτα πλένεται το ποτήρι, η υάλινη ράβδος και ο ηθμός με αραιό νιτρικό οξύ 1:100 μέχρι τα υγρά διήθησης και έκπλυσης να φθάσουν τον όγκο των 200 mL. Τα υγρά αυτά ψύχονται σε θερμοκρασία μικρότερη των 25°C . Ακολουθεί προσθήκη 5 mL διαλύματος δείκτη στυπτηρίας ($\text{H}_4\text{FeNO}_8\text{S}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) και ογκομέτρηση με διάλυμα NH_4SCN 0.1 M υπό ισχυρή ανάδευση μέχρι το διάλυμα να χρωματιστεί ερυθροφαίο. Σημειώνεται ο όγκος $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$, που απαιτείται για να επέλθει αυτή η αλλαγή χρώματος στο διάλυμα. Ο υπολογισμός των περιεχόμενων χλωριόντων γίνεται βάσει της ακόλουθης εξίσωσης:

$$\%Cl^- = \Delta V \cdot 0.01 \cdot \left(\frac{MB_{Cl}}{m_{\text{δείγματος}}} \right) \quad (1)$$

όπου:

$$\Delta V = V_{AgNO_3} - V_{NH_4SCN}$$

$$MB_{Cl} = 35.5 \text{ g/mol}$$

$m_{\text{δείγματος}}$: η μάζα του δείγματος από το κάθε βάθος

Προσδιορισμός ελεύθερων χλωριόντων

Όπως αναφέρθηκε, ο προσδιορισμός των ελεύθερων χλωριόντων έγινε χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό των μεθόδων από τα πρότυπα ASTM C128/C 1218M-99 και ΕΛΟΤ – EN 196-02. Πιο συγκεκριμένα, η διαλυτοποίηση των χλωριόντων πραγματοποιήθηκε βάσει της μεθόδου του προτύπου ASTM C128/C 1218M-99 και ο προσδιορισμός τους έγινε βάσει της μεθόδου του προτύπου ΕΛΟΤ – EN 196-02. Η ποσότητα του δείγματος για τον προσδιορισμό των ελεύθερων Cl^- ήταν γ για το κάθε δοκίμιο και προερχόταν από τα τρία πρώτα βάθη του δοκιμίου (1.5 g δείγματος από το κάθε βάθος). Με τον τρόπο αυτό το εν λόγω μείγμα από τα τρία πρώτα βάθη κάθε δοκιμίου είχε αναλογία μαζών 1:1. Η ποσότητα των 4.5 g τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL, προστίθενται 50 mL απιονισμένου νερού και το παραγόμενο διάλυμα κλείνεται με ύαλο ωρολογίου. Έπειτα, τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα και αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα, παραμένοντας σε κατάσταση βρασμού επί 5 λεπτά. Κατόπιν, το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί σε ηρεμία και μετά από 24 ώρες διηθείται και στο διήθημα προστίθενται 3 mL διαλύματος HNO_3 1:1 καθώς και 3 mL διαλύματος H_2O_2 (30%). Το προκύπτον διάλυμα σκεπάζεται με ύαλο ωρολογίου και αφήνεται για περίπου 2 λεπτά σε ηρεμία. Εν συνεχεία, τοποθετείται πάλι σε θερμαντική πλάκα με μαγνητικό αναδευτήρα και παραμένει εκεί μέχρι βρασμού. Ακολούθως, προστίθεται στο διάλυμα ποσότητα 10 mL διαλύματος $AgNO_3$ 0.1 M. Ο βρασμός συνεχίζεται το πολύ για ένα λεπτό ακόμα και το διάλυμα διηθείται σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL με χάρτινο ηθμό, ο οποίος προηγουμένως έχει πλυθεί με αραιό νιτρικό οξύ 1:100. Έπειτα πλένεται το ποτήρι, η υάλινη ράβδος και ο ηθμός με αραιό νιτρικό οξύ 1:100 μέχρι τα υγρά διήθησης και έκπλυσης να φθάσουν τον όγκο των 200 mL. Τα υγρά αυτά ψύχονται σε θερμοκρασία μικρότερη των 25°C. Ακολουθεί προσθήκη 5 mL διαλύματος δείκτη στυπτηρίας ($H_4FeNO_8S_2 \cdot 12H_2O$ ή $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) και ογκομέτρηση με διάλυμα NH_4SCN 0.1 M υπό ισχυρή ανάδευση μέχρι το διάλυμα να χρωματιστεί ερυθροφαίο. Σημειώνεται ο όγκος V_{NH_4SCN} , που απαιτείται, για να επέλθει αυτή η αλλαγή χρώματος στο διάλυμα. Ο υπολογισμός των περιεχόμενων ελεύθερων χλωριόντων γίνεται βάσει της εξίσωσης (1), που αναφέρθηκε παραπάνω.

Ο βασικός νόμος που ορίζει τη μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης είναι ο νόμος του Fick, αντίστοιχος του νόμου του Newton για το ιξώδες και του νόμου του Fourier στην αγωγή θερμότητας. Ο νόμος του Fick, όπως και οι δύο άλλοι προαναφερθέντες νόμοι, είναι φαινομενολογικός, δηλαδή βασίζεται σε παρατηρήσεις και όχι σε κάποια φυσική αρχή διατήρησης. Δέχεται μια γραμμική σχέση μεταξύ της βαθμίδας συγκέντρωσης και του ρυθμού διάχυσης και υπολογίζει το ρυθμό μεταφοράς σε σχέση με παρατηρητή, που κινείται με τη μέση ταχύτητα του ρευστού. Αυτή η μέση ταχύτητα θα προσδιορίζεται από την κίνηση όλων των συστατικών ενός μίγματος.

Για ένα διμερές μίγμα A και B ο ρυθμός γραμμομοριακής διάχυσης σε κάποια κατεύθυνση z είναι ανάλογος της βαθμίδας συγκέντρωσης στην κατεύθυνση αυτή:

$$J_{A,z} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (2)$$

Ο συντελεστής αναλογίας D_{AB} ονομάζεται συντελεστής διάχυσης του συστατικού A στο συστατικό B . Στο σύστημα μονάδων SI έχει διαστάσεις m^2s^{-1} , τις ίδιες με το κινηματικό ιξώδες ν και το συντελεστή θερμικής διαχυτότητας α . Η εξίσωση (2) ισχύει για σύστημα που βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, που έχει δηλαδή σταθερή ολική συγκέντρωση. Μια γενικότερη μορφή της εξίσωσης Fick χωρίς αυτόν τον περιορισμό είναι:

$$J_{A,z} = -cD_{AB} \frac{dx_A}{dz} \quad (3)$$

Όπου x_A είναι το μοριακό κλάσμα και c η ολική συγκέντρωση.

Χαρακτηριστικό της διάχυσης σε στερεά είναι η μικρή τιμή του συντελεστή διάχυσης και οι μεγάλες διαφορές, που εμφανίζονται, ανάλογα με το είδος του στερεού και το μέγεθος του διαχεόμενου συστατικού. Ανάλογα με το είδος του στερεού και της διαχεόμενης ουσίας διακρίνονται τρεις βασικοί μηχανισμοί διάχυσης στα στερεά: (α) διάχυση σε κρυσταλλικό στερεό, δηλαδή η διάχυση γίνεται σε μία στερεή φάση, (β) διάχυση ενός αερίου ή υγρού μέσα από τους πόρους ενός στερεού, όπου το διαχεόμενο ρευστό διατηρείται σε ξεχωριστή φάση από το στερεό και (γ) διάχυση σε άμορφο στερεό (π.χ. σε πλαστικό πολυμερές).

Η περίπτωση της διάχυσης των χλωριόντων στο σκυρόδεμα είναι εκείνη της διάχυσης υγρού σε πορώδες στερεό. Όταν οι πόροι του στερεού, μέσα από το οποίο περνάει το ρευστό, είναι μεγαλύτεροι από τη μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων, τότε η διάχυση ακολουθεί το νόμο του Fick, δηλαδή το ρευστό μίγμα περνάει μέσα από τους πόρους, όπως θα περνούσε μέσα από ένα λεπτό σωλήνα. Πρέπει να σημειωθεί, ότι ο συντελεστής διάχυσης δίνει το ρυθμό μεταφοράς ανά m^2 επιφάνειας στερεού (και όχι της ελεύθερης διατομής των πόρων) ως συνάρτηση της βαθμίδας συγκέντρωσης που εφαρμόζεται στο στερεό (και όχι κατά μήκος των διόδων) [192]. Η συνήθης τακτική για την εκτίμηση του ρυθμού διεύθυνσης των χλωριόντων στο σκυρόδεμα είναι μέσω του υπολογισμού των τιμών του συντελεστή διάχυσης των χλωριόντων (D). Για το σκοπό αυτό γίνεται προσαρμογή των προφίλ χλωριόντων στο 2^ο νόμο του Fick. Για συνθήκες μη μόνιμης κατάστασης και μονοαξονική ροή κατά την κατεύθυνση x ο 2^{ος} νόμος του Fick είναι [193]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4)$$

όπου:

$C_{(x,t)}$: η περιεκτικότητα (%) σε Cl^- σε βάθος x , μετά από χρόνο t

Θεωρώντας ότι ο συντελεστής διάχυσης D παραμένει σταθερός, καθώς και τις παρακάτω οριακές συνθήκες:

αρχική συνθήκη: $C_{(x,0)} = x > 0$ και οριακή συνθήκη: $C_{(0,t)} = C_s, t \geq 0$

η λύση του προβλήματος οριακών τιμών είναι:

$$C_{(x,t)} = C_s \left(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (5)$$

όπου:

$C_{(x,t)}$: η περιεκτικότητα (%) σε Cl^- σε βάθος x , μετά από χρόνο t

C_s : η περιεκτικότητα (%) σε Cl^- στην επιφάνεια του δοκιμίου

x : το βάθος (m)

erf : η συνάρτηση σφάλματος (error function)

D : ο συντελεστής διάχυσης (m^2/s)

t : ο χρόνος συντήρησης του δοκιμίου στο διάλυμα NaCl (s)

Οπτική επιθεώρηση

Στις χρονικές στιγμές των 9 και 18 μηνών παραμονής των δοκιμίων στα διαβρωτικά διαλύματα καταγράφηκαν οι εξωτερικές φθορές τους.

5.4.3. Διάβρωση οπλισμού στα δοκίμια κονιάματος

Στα δοκίμια κονιάματος γίνονταν μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης και μετρήσεις γραμμικής πόλωσης του οπλισμού τους, υπολογισμός της απώλειας μάζας του οπλισμού, καθώς και μέτρηση του βάθους ενανθράκωσης των δοκιμίων. Για τη μακροσκοπική εκτίμηση της φθοράς των δοκιμίων έλαβε χώρα, επιπλέον, οπτική επιθεώρησή τους. Παρακάτω γίνεται μια ανάλυση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.

Δυναμικό διάβρωσης

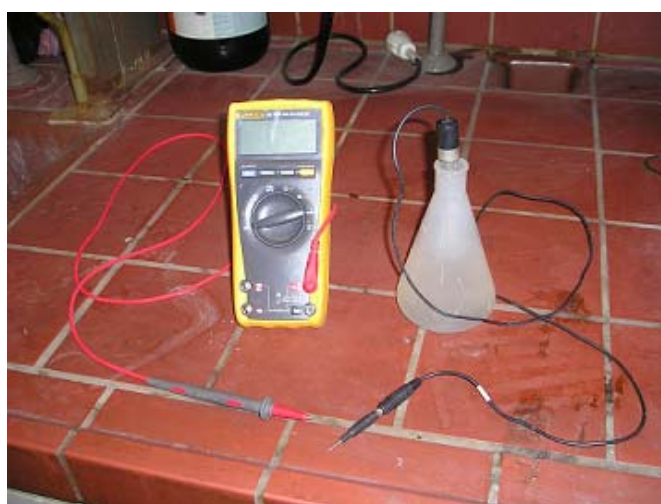
Όταν ένα μέταλλο βρίσκεται σε διαβρωτικό περιβάλλον, το δυναμικό που αναπτύσσεται ανάμεσα σε αυτό και το περιβάλλον του, ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης, E_{corr} . Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το δυναμικό διάβρωσης είναι αποτέλεσμα της ποσότητας του σιδήρου που διαλύεται και εξαρτάται από το βαθμό στον οποίο ο χάλυβας αποπαθητικοποιείται, από το παθητικό στρώμα, από το βαθμό ενανθράκωσης και από την παρουσία ιόντων χλωρίου και οξυγόνου. Με τη χρήση ψηφιακού βολτόμετρου και πρότυπου ηλεκτροδίου αναφοράς (ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα SCE) μετριέται η διαφορά δυναμικού (E_{corr}) ανάμεσα στο πρότυπο ημιστοιχείο και το χάλυβα, που είναι εγκλεισμένος μέσα στο δοκίμιο. Η μετακίνηση του πρότυπου ηλεκτροδίου αναφοράς επάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων από τσιμεντοκονία μπορεί να μεταβάλλει την τιμή του E_{corr} (διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος). Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή που ο χαλύβδινος οπλισμός είναι παθητικοποιημένος προκύπτει δυναμικό διάβρωσης στην περιοχή 0 mV με -200 mV, ενώ, όπου το παθητικό στρώμα είναι πολύ λεπτό και η διάβρωση του χάλυβα βρίσκεται σε αρχικό στάδιο, το δυναμικό διάβρωσης κινείται προς τα -350 mV. Για τιμές μικρότερες των -350 mV ο χάλυβας διαβρώνεται έντονα. Για λόγους σύμβασης, ο θετικός πόλος του βολτόμετρου συνδέεται με το χάλυβα και ο αρνητικός πόλος με το πρότυπο ημιστοιχείο. Για το λόγο αυτό, το βολτόμετρο «διαβάζει» αρνητικές τιμές δυναμικού. Πολύ αρνητικά δυναμικά προκύπτουν σε κορεσμένες συνθήκες περιβάλλοντος, όπου, λόγω απουσίας οξυγόνου, δεν σχηματίζεται παθητικό στρώμα· αλλά και χωρίς οξυγόνο δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί διάβρωση. Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτή η αδυναμία της μεθόδου για ακριβή συμπεράσματα, καθώς, με αυτό τον τρόπο, προσεγγίζεται η θερμοδυναμική της διάβρωσης και δεν εκτιμάται ο ρυθμός διάβρωσης. Επειδή, η δημιουργία δυναμικού δεν είναι αποκλειστικά αποτέλεσμα των συνθηκών διάβρωσης, αλλά οφείλεται και σε άλλους παράγοντες, οι τιμές του E_{corr} , που αναγράφονται στο βολτόμετρο, μπορούν να είναι παραπλανητικές. Όπως αναφέρθηκε, λόγω απουσίας οξυγόνου, ο σίδηρος θα διαλυθεί στο διάλυμα, αλλά θα παραμείνει σταθερός μέσα σε αυτό, καθώς δεν λαμβάνει χώρα καθοδική αντίδραση. Έτσι, αν και το δυναμικό διάβρωσης θα έχει πολύ αρνητικές τιμές, ο ρυθμός διάβρωσης θα είναι χαμηλός. Επομένως, είναι εμφανές ότι τέτοιου είδους μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης δίνουν απλά μια ένδειξη της πιθανότητας διάβρωσης του χάλυβα [189].

Στον παρακάτω Πίνακα 5-18 εμφανίζεται η κατάσταση του οπλισμού του σκυροδέματος για συγκεκριμένες τιμές δυναμικού διάβρωσης με πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C876-09 [194].

Πίνακας 5-18: Κατάσταση οπλισμού σκυροδέματος για συγκεκριμένες τιμές δυναμικού διάβρωσης με πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE (πρότυπο ASTM C876-09).

Δυναμικό διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος (mV) για SCE	Βαθμός διάβρωσης
$E_{corr} > -126 \text{ mV}$	Χαμηλός (10% πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης)
$-276 \text{ mV} < E_{corr} < -126 \text{ mV}$	Μη προσδιορισμός
$E_{corr} < -276 \text{ mV}$	Υψηλός (90% πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης)
$E_{corr} < -426 \text{ mV}$	Σοβαρή διάβρωση

Η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης των οπλισμών των δοκιμίων γινόταν τρεις φορές την εβδομάδα, κατά τη διάρκεια του πρώτου μήνα παραμονής των δοκιμίων στα διαβρωτικά διαλύματα, με σκοπό να διαπιστωθεί η τιμή σταθεροποίησής του. Κατόπιν, κατά το δεύτερο μήνα, η μέτρηση λάμβανε χώρα μία φορά την εβδομάδα, ενώ στη συνέχεια και μέχρι το πέρας της πειραματικής διαδικασίας (περίοδος 10 μηνών) η μέτρηση λαμβανόταν γενικά κάθε δύο εβδομάδες. Οι μετρήσεις γίνονταν με τη χρήση ηλεκτροδίου αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα (SCE). Πιο συγκεκριμένα, η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης των οπλισμών γινόταν με τη χρήση πολυμέτρου, ενώ η χρησιμοποιούμενη διάταξη φαίνεται στη φωτογραφία του ακόλουθου Σχήματος 5-9.



Σχήμα 5-9: Διάταξη μέτρησης του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις – Γραμμική πόλωση

Η γραμμική πόλωση ανήκει στις μη καταστροφικές ηλεκτροχημικές μεθόδους εκτίμησης της κατάστασης του οπλισμού στο σκυρόδεμα, δηλαδή του ρυθμού διάβρωσής του. Με τη μέθοδο αυτή, πολώνεται ο χάλυβας, μέσω της διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος, και σημειώνεται η επίδρασή του στο δυναμικό του πρότυπου ημιστοιχείου. Η πειραματική διάταξη στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία περιελάμβανε τα εξής:

- πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς (κορεσμένος καλομέλανας SCE),
- βοηθητικό ηλεκτρόδιο (ράβδοι υαλώδους άνθρακα σε επαφή με το δοκίμιο τσιμεντοκονιάματος),
- ηλεκτρόδιο εργασίας (χαλύβδινος οπλισμός εγκλωβισμένος στο δοκίμιο τσιμεντοκονιάματος),

- κελί ηλεκτρόλυσης υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας,
- ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη της E.G&G Model 263 συνδεδεμένο με υπολογιστή για την καταγραφή των πειραματικών δεδομένων,
- λογισμικό Softcorr III της εταιρείας E.G&G Princeton Research για την επεξεργασία των ηλεκτροχημικών αποτελεσμάτων.

Αρχικά, σημειώνεται η τιμή του δυναμικού ισορροπίας E_{eq} , και στη συνέχεια ρεύμα μικρής έντασης διέρχεται μέσω του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Η μεταβολή στο δυναμικό, που παρατηρείται, σε σχέση με την αρχική του τιμή, σχετίζεται με το ρεύμα διάβρωσης, I_{corr} μέσω της γραμμικής σχέσης:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (6)$$

όπου:

B : σταθερά με τιμές από 26 mV έως 52 mV για το σκυρόδεμα ανάλογα με τη φυσική κατάσταση του χάλυβα και

R_p : αντίσταση πόλωσης (ohms) ($R_p = (\text{μεταβολή δυναμικού})/(\text{εφαρμοζόμενο ρεύμα})$)

Στη συγκεκριμένη τεχνική πραγματοποιείται σάρωση του δυναμικού σε μια περιοχή από -25 mV μέχρι +25 mV από το δυναμικό ισορροπίας, E_{eq} , όπου ισχύει η γραμμικότητα της σχέσης (4). Η πτώση iR είναι η τάση που παρατηρείται εξαιτίας της διέλευσης του ρεύματος μέσα από το σκυρόδεμα, το οποίο έχει μια ορισμένη ηλεκτρική αντίσταση. Η διέλευση του ρεύματος συνήθως διακόπτεται κατά τη διάρκεια της μέτρησης προκειμένου να μετρηθεί και το δυναμικό χωρίς την πτώση iR . Μέσω H/Y λαμβάνεται διάγραμμα μεταβολής του ρεύματος συναρτήσει της μεταβολής του δυναμικού, καθώς και ο ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού στα δοκίμια. Οι τιμές του δυναμικού κυμαίνονται από $E_{eq}-25$ mV έως $E_{eq}+25$ mV [189].

Στους παρακάτω Πίνακες 5-19 και 5-20 φαίνονται τα κριτήρια, σύμφωνα με τα οποία γίνεται η εκτίμηση της διάβρωσης του οπλισμού, με βάση τις μεθόδους Broomfield και Clear, αντίστοιχα.

Πίνακας 5-19: Εκτίμηση διάβρωσης βάσει πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (μέθοδος Broomfield).

Πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Εκτίμηση διάβρωσης
$i_{corr} < 0.1$	Παθητική κατάσταση
$0.1 < i_{corr} < 0.5$	Χαμηλή προς μέτρια διάβρωση
$0.5 < i_{corr} < 1.0$	Μέτρια προς υψηλή διάβρωση
$i_{corr} > 1.0$	Υψηλός ρυθμός διάβρωσης

Πίνακας 5-20: Εκτίμηση διάβρωσης βάσει πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (μέθοδος Clear).

Πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Εκτίμηση διάβρωσης
$i_{corr} < 0.2$	Καμία πιθανότητα διάβρωσης
$0.2 < i_{corr} < 1.0$	Πιθανότητα διάβρωσης σε 10 έως 15 χρόνια
$1.0 < i_{corr} < 10.0$	Αναμενόμενη διάβρωση σε 2 έως 10 χρόνια
$i_{corr} > 10.0$	Αναμενόμενη διάβρωση σε λιγότερο από 2 χρόνια

Ανάλογα με τη μέθοδο που ακολουθείται η σταθερά B (εξίσωση 6) λαμβάνει τιμή 26 mV για τη μέθοδο Broomfield και 52 mV για τη μέθοδο Clear. Η δεύτερη μέθοδος, λόγω της απλής της διάταξης, μπορεί να δείξει υψηλότερους ρυθμούς διάβρωσης σε σχέση με την πρώτη για ίδια δοκίμια, καθώς μπορεί να περιλάβει μεγαλύτερο τμήμα του οπλισμού στη μέτρηση.

Οι μετρήσεις με τη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης επηρεάζονται από τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται τα παραπάνω όρια και η ευκολία εκτίμησης της διάβρωσης.

Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα το ρυθμό διάβρωσης. Ο ρυθμός της αντίδρασης της οξείδωσης επηρεάζεται από το ποσό της θερμότητας που απαιτείται προκειμένου να λάβει χώρα η αντίδραση. Η αντίσταση του σκυροδέματος μειώνεται όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, καθώς τα ιόντα αποκτούν μεγαλύτερη κινητικότητα και το άλας διαλύεται ευκολότερα. Η θερμοκρασία επηρεάζει, επίσης, τη σχετική υγρασία στο σκυρόδεμα, μειώνοντάς την όταν η πρώτη αυξάνει. Στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία (κάτω των $0^\circ C$) η διάβρωση θα σταματήσει, καθώς τα ιόντα δεν θα μπορούν να κινηθούν.

Η σχετική υγρασία RH αναφέρεται στην ποσότητα του νερού, που είναι εγκλωβισμένη στους πόρους και που διευκολύνει ή δυσχεραίνει τη διάβρωση. Η διάβρωση του οπλισμού αποδίδεται στα χλωριόντα, όταν η υγρασία στο σκυρόδεμα φθάνει το 90-95%. Για τα ίδια ποσοστά υγρασίας λαμβάνει χώρα η ενανθράκωση. Όταν οι πόροι είναι κορεσμένοι με νερό, η διάβρωση επιβραδύνεται λόγω έλλειψης οξυγόνου. Αντιστρόφως, όταν δεν υπάρχει υγρασία στο σκυρόδεμα, ο οπλισμός, που βρίσκεται μέσα σε αυτό, είναι αδύνατο να διαβρωθεί. Ωστόσο, όταν το σκυρόδεμα βρίσκεται πολύ κοντά σε κορεσμό, ο χάλυβας μπορεί να διαβρωθεί με υψηλή ταχύτητα χωρίς να σημειωθεί θραύση. Αυτό οφείλεται στην περιορισμένη ποσότητα οξυγόνου, που διατίθεται, καθώς τα ιόντα σιδήρου παραμένουν στο διάλυμα χωρίς να σχηματίζεται στερεή σκουριά, που μπορεί να εξαπλωθεί και να προκαλέσει θραύση στον οπλισμό. Σε πλήρως κορεσμένη κατάσταση μπορούν να σημειωθούν πολύ αρνητικά δυναμικά διάβρωσης, αποκλειστικά λόγω έλλειψης οξυγόνου. Στις περιπτώσεις που το οξυγόνο έχει άμεση πρόσβαση στο χάλυβα, ο ρυθμός διάβρωσης είναι πάρα πολύ υψηλός, καθώς δεν θα υπάρχει παθητικό στρώμα οξειδίου για να το προστατεύσει.

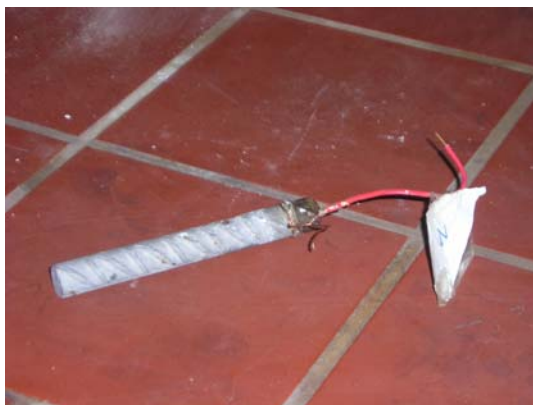
Στη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί:

1. Προκύπτει ο στιγμιαίος ρυθμός διάβρωσης, που μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τη θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία και άλλους παράγοντες. Αν και επιδιώκεται η γνώση του ρυθμού διάβρωσης από την έναρξη της διεργασίας της διάβρωσης, αυτό είναι αδύνατο. Γι' αυτό λαμβάνονται πολλές μετρήσεις, από τις οποίες προκύπτει ο μέσος ρυθμός διάβρωσης.
2. Σφάλματα των διατάξεων, που μπορούν να επηρεάσουν την περιοχή των μετρήσεων. Τα σφάλματα κατά την εκτίμηση της σταθεράς B και που σχετίζονται με το τμήμα του χαλύβδινου οπλισμού, που είναι εκτεθειμένο στον αέρα, μπορούν να οδηγήσουν εξίσου σε υπερεκτίμηση ή σε υποεκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης [189].

Οι μετρήσεις της γραμμικής πόλωσης (μέτρηση ρεύματος διάβρωσης και ρυθμού διάβρωσης) πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερις χρονικές στιγμές, ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες παραμονής των δοκιμίων στα δύο διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Απώλεια μάζας του οπλισμού

Η συγκεκριμένη μέθοδος ανήκει στις καταστροφικές μεθόδους εκτίμησης της διάβρωσης, καθώς απαιτείται η θραύση των δοκιμίων, ύστερα από την παραμονή τους για ορισμένο χρονικό διάστημα στο διαβρωτικό περιβάλλον. Στο Σχήμα 5-10 απεικονίζεται, ενδεικτικά, η κατάσταση μίας ράβδου οπλισμού, όταν πραγματοποιήθηκε η θραύση των δοκιμίων, που παρέμειναν στο συνδυασμένο περιβάλλον θεικών ιόντων – χλωριόντων για 5 μήνες.



Σχήμα 5-10: Οπλισμός που παρέμεινε εγκλεισμένος σε δοκίμιο της συνθέσεως PC, το οποίο συντηρήθηκε στο διάλυμα SC20 για 5 μήνες.

Ο υπολογισμός της απώλειας μάζας του οπλισμού, όπως επίσης και η μέτρηση του βάθους ενανθράκωσης των δοκιμίων, που περιγράφεται παρακάτω, έλαβε χώρα σε δύο χρονικές στιγμές, ύστερα από 5 και 10 μήνες συντήρησης των δοκιμίων στα διαβρωτικά διαλύματα.

Ο υπολογισμός της απώλειας μάζας έγινε ως εξής: Οι χαλύβδινοι οπλισμοί ζυγίστηκαν με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων πριν τον εγκλεισμό τους στα δοκίμια κονιάματος, κατά την κατασκευή τους, και πριν την τοποθέτηση αυτών στα δύο διαβρωτικά διαλύματα του Πίνακα 5-17. Ύστερα από το χρονικό διάστημα των 5 και 10 μηνών, τα δοκίμια εξήλθαν από τα διαλύματα και θραύστηκαν, ώστε να ληφθεί από το εσωτερικό τους ο οπλισμός. Στη συνέχεια, όλοι οι χαλύβδινοι οπλισμοί καθαρίστηκαν ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία:

1. Εμβάπτιση των οπλισμών στο καθαριστικό διάλυμα Dreca.
2. Εμβάπτιση των καθαρισμένων οπλισμών σε νερό δικτύου και ξέπλυσμά τους με άφθονο νερό, για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα του καθαριστικού διαλύματος.
3. Εμβάπτιση των οπλισμών σε απιονισμένο νερό.
4. Εμβάπτιση των οπλισμών σε ακετόνη για την απομάκρυνση του νερού.
5. Περιτύλιξη του κάθε οπλισμού σε διηθητικό χαρτί και αποθήκευσή του σε ξηραντήρα έως την τελική ζύγιση.

Μετά το πέρας της παραπάνω διαδικασίας, μετρήθηκε το τελικό βάρος του κάθε οπλισμού με τη χρήση ζυγού ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Η διαφορά βάρους δίνεται ως εξής:

$$\Delta m_{\text{οπλ}} = m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}} \quad (7)$$

ή ως ποσοστό επί τοις εκατό:

$$\Delta m_{\text{οπλ}} (\%) = \frac{m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}}}{m_{\text{αρχ}}} \cdot 100 \quad (8)$$

όπου:

$m_{\text{αρχ}}$: η αρχική μάζα του οπλισμού πριν την εισαγωγή του στα δοκίμια κονιάματος και τη συντήρησή τους στα διαβρωτικά περιβάλλοντα

$m_{\text{τελ}}$: η τελική μάζα του οπλισμού μετά την έξοδο των δοκιμίων κονιάματος από τα διαβρωτικά περιβάλλοντα, τη θραύση τους και την παραλαβή του από αυτά

Μέσω της απώλειας μάζας του οπλισμού μπορεί να υπολογισθεί και ο ρυθμός διάβρωσης ως ακολούθως:

$$\text{Ρυθμός διάβρωσης} (\mu\text{m} / \text{y}) = 8.76 \cdot 10^7 \cdot \frac{\Delta m}{A \cdot D \cdot T} \quad (9)$$

όπου:

Δm : η διαφορά μάζας του οπλισμού (g)

A : η επιφάνεια του οπλισμού (cm^2), η οποία δίνεται από τον τύπο $A = 2\pi rh + \pi r^2$

T : ο χρόνος έκθεσης των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον (h)

D : η πυκνότητα του δομικού χάλυβα, η οποία δίνεται ίση με 7.8 g/cm^3

Βάθος ενανθράκωσης

Η συγκεκριμένη μέθοδος ανήκει στις καταστροφικές μεθόδους εκτίμησης της διάβρωσης, όπως και η προηγούμενη της μέτρησης της απώλειας μάζας του οπλισμού. Η ενανθράκωση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του αέριου διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας με τα αλκαλικά υδροξείδια, που βρίσκονται στο σκυρόδεμα. Το διοξείδιο του άνθρακα, καθώς διαλύεται στο νερό, που βρίσκεται στους πόρους του σκυροδέματος, σχηματίζει ανθρακικό οξύ, το οποίο, στη συνέχεια, αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου, που υπάρχει στους πόρους, σχηματίζοντας ανθρακικό ασβέστιο. Καθώς λαμβάνει χώρα η διεργασία της ενανθράκωσης, το pH διατηρείται στα συνήθη επίπεδά του γύρω στο 12 με 13. Όσο προχωρά η διεργασία και όλη η διαθέσιμη ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου έχει αντιδράσει, το ανθρακικό ασβέστιο που σχηματίζεται αρχίζει να καθιζάνει, το pH αρχίζει να ελαττώνεται, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται τέτοιες συνθήκες που επιτρέπουν τη διάβρωση του χάλυβα. Το βάθος της ενανθράκωσης μπορεί να μετρηθεί εύκολα, χρησιμοποιώντας διάλυμα δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Μέσω αυτής της μεθόδου μπορεί να υπολογισθεί σε τι βαθμό έχει πλησιάσει η ενανθράκωση τη χαλύβδινη ράβδο και να εκτιμηθεί ο ρυθμός ενανθράκωσης.

Η μέτρηση του βάθους ενανθράκωσης, που έλαβε χώρα στις ίδιες χρονικές στιγμές με τη μέτρηση της απώλειας μάζας του οπλισμού (ύστερα από 5 και 10 μήνες συντήρησης των δοκιμίων στα διαλύματα), πραγματοποιήθηκε στα θραύσματα των δοκιμίων, τα οποία προέκυψαν από την καταστροφή τους, για την παραλαβή του οπλισμού. Αρχικά απομακρύνθηκε η σκόνη, που βρισκόταν πάνω στα κομμάτια των θραυσμάτων, και κατόπιν με πινέλο διαβράχθηκε η εσωτερική επιφάνειά τους με διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης, για τον προσδιορισμό του βάθους ενανθράκωσης. Ο μωβ χρωματισμός της επιφάνειας δείχνει ότι δεν έλαβε χώρα η διεργασία της ενανθράκωσης και ότι το συγκεκριμένο τμήμα παραμένει αλκαλικό. Αντίθετα, ο σχηματισμός ενιαίου διαφανούς «μετώπου» ίσου πάχους, παράλληλο προς τον κάθετο άξονα του δοκιμίου, δείχνει ότι υπήρξε ενανθράκωση. Η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται πολύ ακριβής και αξιόπιστη. Για να είναι ευδιάκριτο το «μέτωπο» ενανθράκωσης, πρέπει να απομακρύνεται η σκόνη από τις ενανθρακωμένες επιφάνειες (προτού επικαλυφθούν με διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης), ώστε να μη «μολυνθούν» μη ενανθρακωμένες επιφάνειες.

Το διάλυμα της φαινολοφθαλεΐνης προέκυψε από διάλυση 1g δείκτη σε αλκοόλη και νερό σε αναλογία των τελευταίων 50:50. Ο συγκεκριμένος δείκτης είναι ο πιο αξιόπιστος και ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος στη συγκεκριμένη μέθοδο. Έτσι, μπορεί να εκτιμηθεί το τμήμα εκείνο του χάλυβα, το οποίο έχει αποπαθητικοποιηθεί. Η φαινολοφθαλεΐνη αλλάζει χρώμα, όταν το pH είναι ίσο με 9. Το παθητικό στρώμα διαρρηγνύεται σε pH 10 με 11. Εάν το «μέτωπο» της ενανθράκωσης έχει πάχος 5 με 10 mm, τότε ο χάλυβας μπορεί να αποπαθητικοποιηθεί 5 mm μακριά από την αλλαγή χρώματος του δείκτη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η φαινολοφθαλεΐνη μπορεί να αποχρωματιστεί σε πολύ υψηλό pH, π.χ. ύστερα από απομάκρυνση χλωριόντων. Εάν το δείγμα παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα σε επαφή με τον αέρα, τότε θα χρωματιστεί ολόκληρο διαφανές, ανεξάρτητα από το εάν έχει υποστεί ενανθράκωση [189].

Στο Σχήμα 5-11 απεικονίζεται το «μέτωπο» ενανθράκωσης που σχηματίζεται μετά από χρήση δείκτη φαινολοφθαλεΐνης σε δοκίμιο της σύνθεσης LC1, που παρέμεινε στο διάλυμα SC20 για 10 μήνες.



Σχήμα 5-11: «Μέτωπο» ενανθράκωσης σε δοκίμιο της σύνθεσης LC1, που παρέμεινε στο διάλυμα SC20 για 10 μήνες.

Οπτική επιθεώρηση

Στις χρονικές στιγμές των 5 και 10 μηνών παραμονής των δοκιμίων στα διαβρωτικά διαλύματα καταγράφηκαν οι εξωτερικές φθορές τους.











6. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΦΘΟΡΑΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων, που αφορούν στην αποτίμηση της φθοράς του σκυροδέματος και οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στα κυβικά δοκίμια σκυροδέματος, ενώ παράλληλα θα γίνει και η συζήτηση αυτών. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 5, οι μετρήσεις αυτές αποτελούνται από την οπτική επιθεώρηση των εν λόγω δοκιμίων, από μετρήσεις της μάζας τους, από μετρήσεις των αντοχών τους σε θλίψη και τέλος από ανάλυση του προερχόμενου από τα φθαρμένα τμήματα των δοκιμίων υλικού με την αναλυτική μέθοδο XRD. Με σκοπό την ευκολότερη και ουσιαστικότερη σύγκριση μεταξύ των διαφόρων τύπων δοκιμίων και των διαλυμάτων συντήρησής τους, η μέθοδος παρουσίασης και σχολιασμού των αποτελεσμάτων έχει την εξής μορφή: στις 5 πρώτες παραγράφους παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα για τα δοκίμια όλων των συνθέσεων με βάση το διάλυμα συντήρησης στο οποίο βρίσκονταν (W, SW, SC10, SC20, S). Σε κάθε μια από αυτές τις παραγράφους γίνεται σύγκριση δύο ομάδων δοκιμίων. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από τις συνθέσεις PC, LC1 και LC2 και η δεύτερη από τις συνθέσεις LC1, LPC, LFC, LSC και LMC. Σκοπός του διαχωρισμού είναι αφενός να φανεί η επίδραση στην ανθεκτικότητα του σκυροδέματος του ποσοστού του ασβεστόλιθου, που περιέχεται στα τσιμέντα και αφετέρου να διαπιστωθεί η ενισχυτική ή μη δράση της αντικατάστασης ποσοστού του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα χρησιμοποιούμενα ποζολανικά υλικά. Παράλληλα, από τη μελέτη των δύο παραπάνω ομάδων, προκύπτει και η επίδραση της περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα, καθώς και της ύπαρξης ή μη χλωριόντων στα διαβρωτικά διαλύματα, στη φθορά των δοκιμίων σκυροδέματος. Στις επόμενες 7 παραγράφους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δοκίμια της κάθε σύνθεσης (7 συνθέσεις) στα διάφορα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S. Στόχος της παρουσίασης των αποτελεσμάτων και με αυτόν τον τρόπο είναι να γίνει σαφέστερα αντιληπτή η επίδραση της περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα στη φθορά του σκυροδέματος, καθώς και της παρουσίας των χλωριόντων σε αυτή. Ακολουθεί μία παράγραφος, όπου παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα ευρήματα από τις μετρήσεις με την αναλυτική μέθοδο XRD. Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με την παράγραφο, όπου γίνεται η συζήτηση σχετικά με την επίδραση του ποσοστού του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο και σχετικά με την ενισχυτική δράση των ποζολανικών υλικών, αντίστοιχα, παράλλα με την επίδραση της περιεκτικότητας των θεικών ιόντων στα διαλύματα και της παρουσίας χλωριόντων σε αυτά. Στο τέλος του κεφαλαίου παρατίθενται με συνοπτικό τρόπο τα συμπεράσματα, που προέκυψαν.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι στα διαγράμματα, που ακολουθούν, οι τιμές που παρουσιάζονται αφορούν στη μέση τιμή των μετρήσεων μάζας και αντοχών θλίψης δύο δοκιμίων της κάθε σύνθεσης και του κάθε διαλύματος συντήρησης, για την κάθε χρονική στιγμή.

Σχετικά με τα αποτελέσματα της οπτικής επιθεώρησης, που παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους, έχει δημιουργηθεί μια δεκαβάθμια κλίμακα ενδείξεων από 0 έως 9, για να υποδηλωθεί ο βαθμός φθοράς των δοκιμίων. Η αντιστοιχία των βαθμών της κλίμακας με το είδος της φθοράς δίνεται στον επόμενο Πίνακα 6-1. Σημειώνεται ότι οι φωτογραφίες, που παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους του Κεφαλαίου 6, ελήφθησαν ύστερα από 4, 10, 18 και 24 μήνες συντήρησης των δοκιμίων των διαφόρων συνθέσεων στα διαβρωτικά διαλύματα.

Πίνακας 6-1: Αντιστοίχιση ένδειξης του βαθμού φθοράς των δοκιμίων με τα είδη φθοράς.

Βαθμός φθοράς	Είδος φθοράς	Οπτική αναπαράσταση
0	Καμία φθορά	
1	Αρχική ένδειξη φθορών περιοριζόμενη στις ακμές και στις γωνίες των δοκιμίων	
2	Φθορά ακμών και γωνιών, αποφλοιώση βάσης με εμφάνιση πολφώδους υλικού	
3	Σκάσιμο ακμών και γωνιών, αποφλοιώση βάσης	
4	Έντονο σκάσιμο ακμών και γωνιών, διόγκωση ακμών, έντονη αποφλοιώση βάσης	
5	Εκτεταμένο σκάσιμο ακμών και γωνιών, διόγκωση δοκιμίου	
6	Διόγκωση δοκιμίου, αποφλοιώση πλευρών, πολφώδης εμφάνιση δοκιμίου	
7	Έντονη διόγκωση και αποκόλληση διακριτών κομματιών	
8	Ρηγμάτωση δομής, αποκόλληση τμημάτων	
9	Κατάρρευση δοκιμίου	

6.1. Συμπεριφορά των δοκιμίων σκυροδέματος στο διάλυμα W

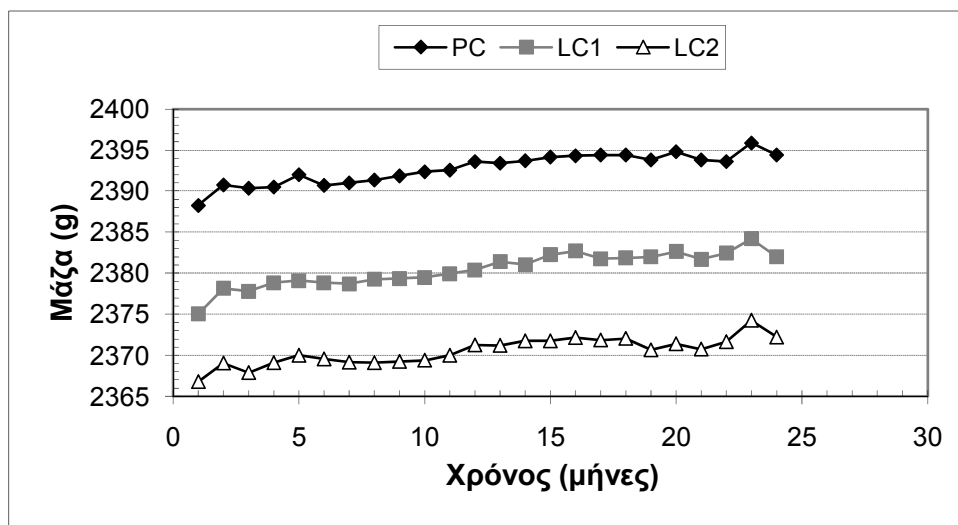
Τα δοκίμια όλων των συνθέσεων (PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC) που συντηρήθηκαν στο νερό (απιονισμένο) δεν παρουσίασαν κανενός είδους φθορά. Τα συγκεκριμένα δοκίμια χρησιμοποιήθηκαν ως δοκίμια αναφοράς. Στο Σχήμα 6-1 γίνεται παρουσίαση των συγκεκριμένων δοκιμίων. Η φωτογραφία ελήφθη στο ξεκίνημα των πειραμάτων και η εικόνα των δοκιμίων παρέμεινε ίδια καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 6-1: Φωτογραφίες των δοκιμίων όλων των συνθέσεων, που συντηρήθηκαν στο νερό (διάλυμα W) (αριστερά→δεξιά: PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC).

Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα W

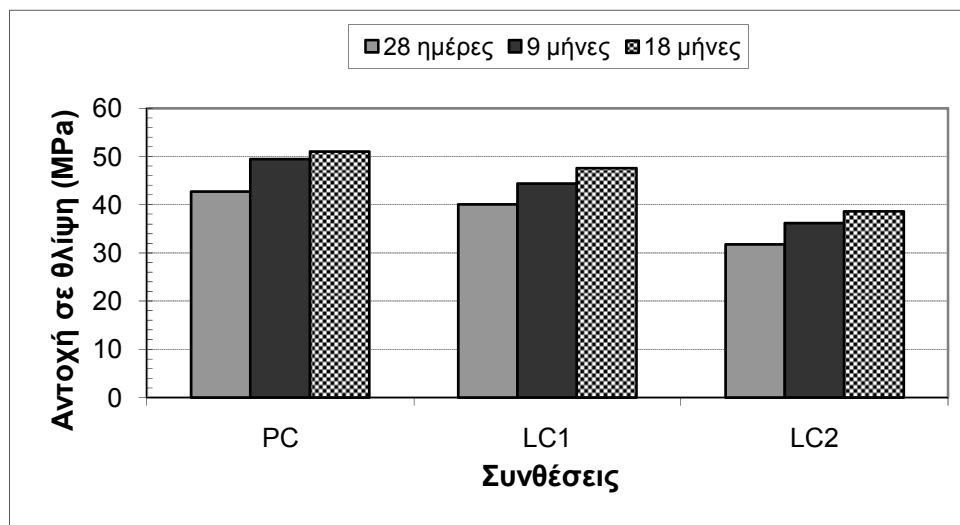
Στο διάγραμμα του Σχήματος 6-2 παρατηρείται ότι τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο νερό (απιονισμένο), παρουσίασαν μια μικρή άνοδο στη μάζα τους, αλλά η τιμή της γενικά μπορεί να χαρακτηριστεί ως σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Η σταθερότητα αυτή είναι αναμενόμενη εφόσον τα δοκίμια αυτά δεν υπέστησαν φθορές.



Σχήμα 6-2: Μάζα των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο W συναρτήσει του χρόνου.

Από το Σχήμα 6-3 φαίνεται ότι, γενικά, τα δοκίμια της σύνθεσης PC στο W παρουσίασαν μεγαλύτερες αντοχές σε σχέση με τα δοκίμια των άλλων συνθέσεων, ανεξαρτήτως της χρονικής στιγμής της μέτρησης. Η αντοχή σε θλίψη ήταν μικρότερη όσο αυξανόταν το ποσοστό του ασβεστόλιθου στο ασβεστολιθικό τσιμέντο. Σε όλα τα δοκίμια παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής τους με την πάροδο του χρόνου. Αυτό οφείλεται στην ολοκλήρωση των αντιδράσεων ενυδάτωσης και στη μη ύπαρξη φθοράς στη δομή τους. Η αύξηση της τιμής είναι μεγαλύτερη μεταξύ των μετρήσεων των 28 ημερών και των 9 μηνών και μικρότερη

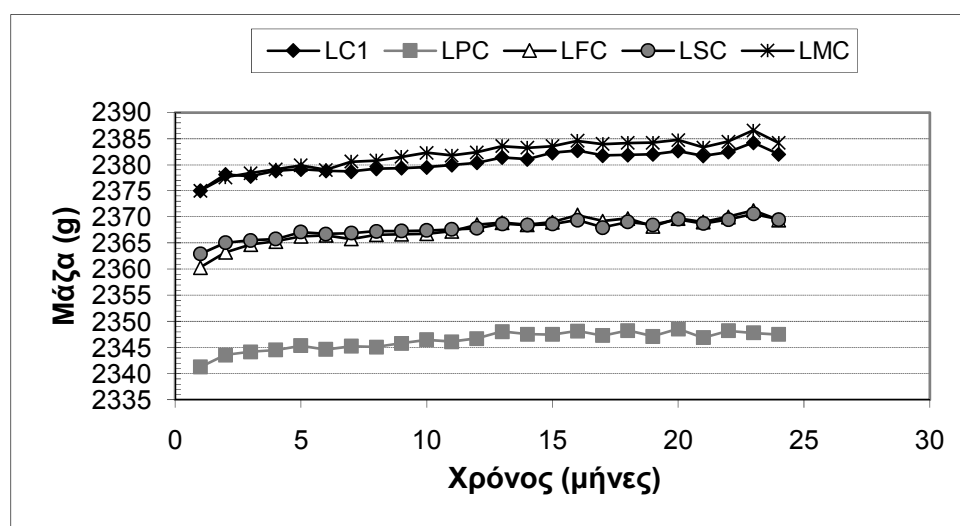
μεταξύ των 9 μηνών και των 18, κάτι αναμενόμενο, αφού οι αντιδράσεις ενυδάτωσης έχουν ολοκληρωθεί σε μεγάλο ποσοστό ύστερα από 9 μήνες διατήρησης των δοκιμίων στο νερό.



Σχήμα 6-3: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο W.

Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα W

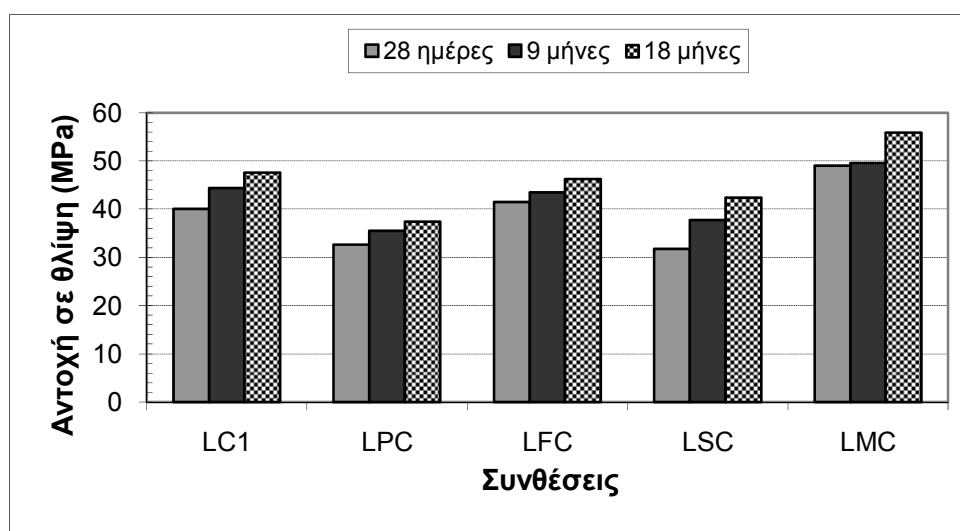
Στο διάγραμμα του Σχήματος 6-4 παρατηρείται ότι τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο νερό (απιονισμένο), παρουσίασαν μια μικρή άνοδο στη μάζα τους, αλλά η τιμή της γενικά μπορεί να χαρακτηριστεί ως σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Η σταθερότητα αυτή είναι αναμενόμενη, εφόσον τα δοκίμια αυτά δεν υπέστησαν φθορές.



Σχήμα 6-4: Μάζα των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο W συναρτήσει του χρόνου.

Από το Σχήμα 6-5 φαίνεται ότι, γενικά, τα δοκίμια της σύνθεσης LMC στο W, παρουσίασαν μεγαλύτερες αντοχές σε σχέση με τα δοκίμια των άλλων συνθέσεων ανεξαρτήτως της χρονικής στιγμής της μέτρησης. Οι τιμές για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LFC ήταν

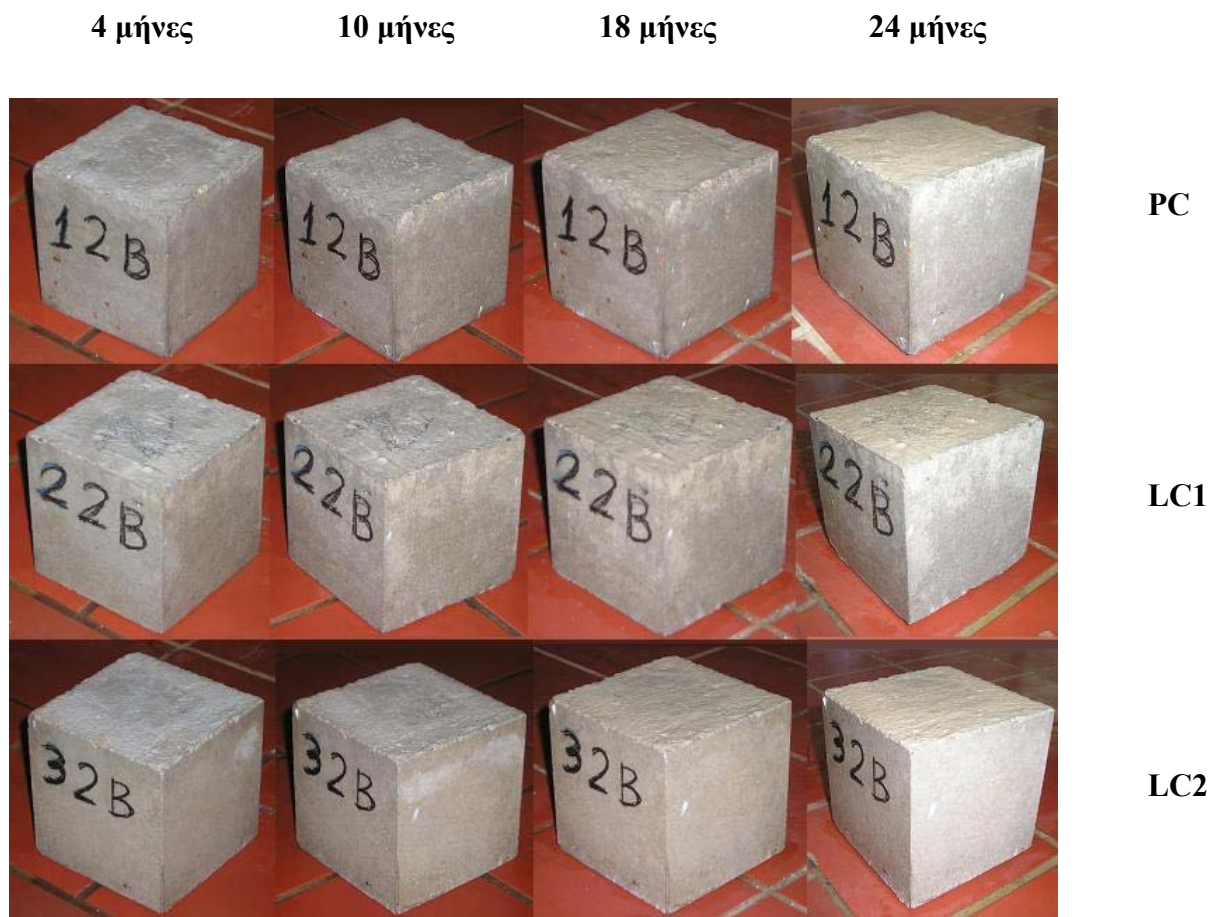
παραπλήσιες, ενώ οι μικρότερες καταγράφηκαν για εκείνα των συνθέσεων LPC και LSC, με πιο μικρές τις τιμές για την LPC. Στα δοκίμια όλων των συνθέσεων παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση των αντοχών τους με την πάροδο του χρόνου. Η αύξηση αυτή έχει παρόμοια τιμή μεταξύ των μετρήσεων των 28 ημερών και των 9 μηνών και μεταξύ των μετρήσεων των 9 μηνών και των 18 μηνών για τα δοκίμια των τεσσάρων πρώτων συνθέσεων, βάσει της σειράς τους στο Σχήμα 6-5. Μόνο στα δοκίμια της σύνθεσης LMC, διακρίνεται ότι η αύξηση αυτή ήταν πολύ μικρή από τις 28 ημέρες στους 9 μήνες και ότι σημαντική αύξηση επήλθε ύστερα από 18 μήνες. Η αύξηση της αντοχής των δοκιμίων όλων των συνθέσεων οφείλεται στην ολοκλήρωση των αντιδράσεων ενυδάτωσης αυτών και στην ανυπαρξία φθοράς στη δομή τους.



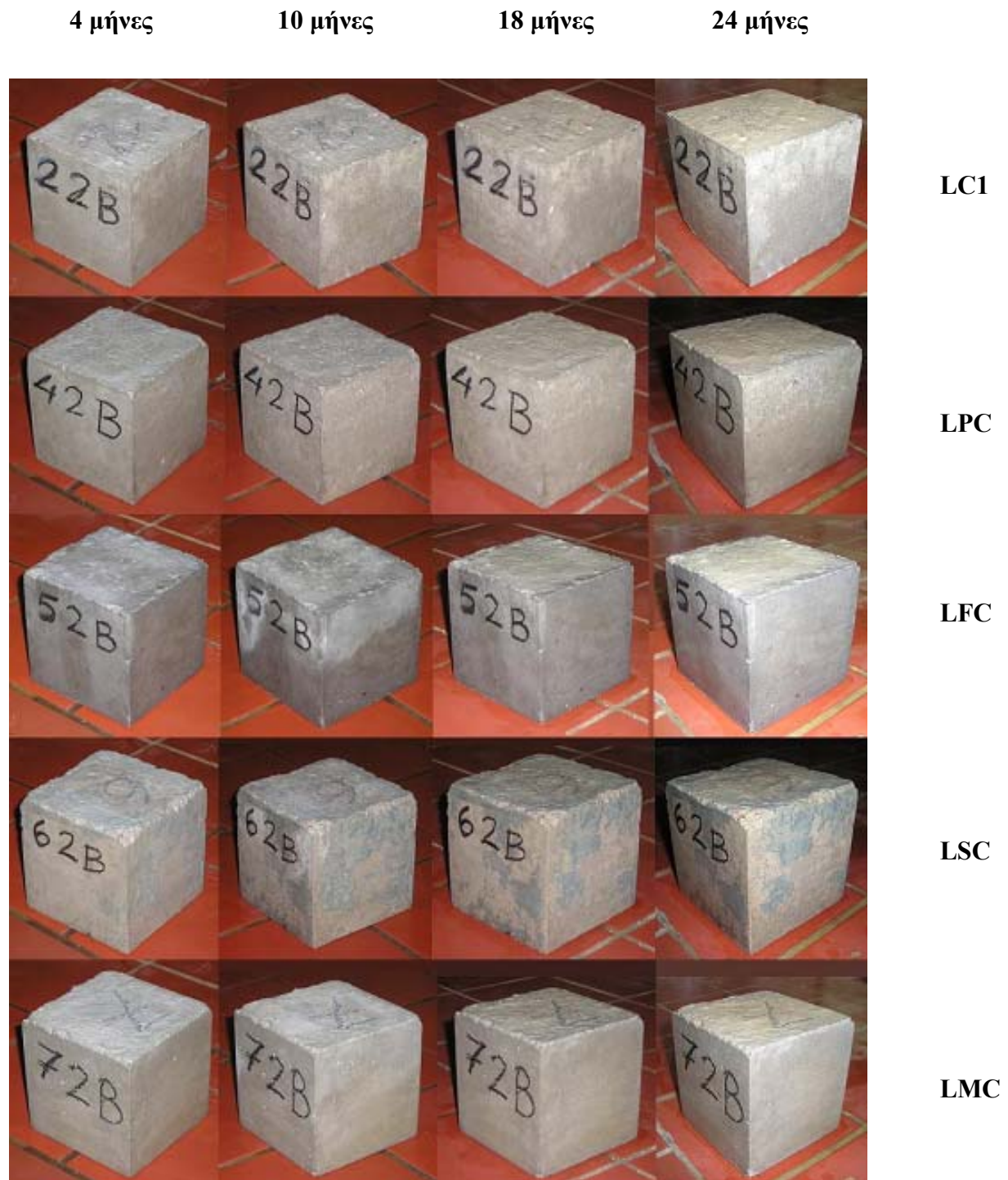
Σχήμα 6-5: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο W.

6.2. Συμπεριφορά των δοκιμίων σκυροδέματος στο διάλυμα SW

Στο Σχήμα 6-6 παρουσιάζονται τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα, που προσομοίαζε το θαλασσινό νερό (διάλυμα SW). Στην εικόνα του Σχήματος 6-7 παρουσιάζονται τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο ίδιο διάλυμα. Ο Πίνακας 6-2 παρουσιάζει τη φθορά των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SW για 24 μήνες.



Σχήμα 6-6: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SW.



Σχήμα 6-7: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SW.

Πίνακας 6-2: Βαθμός φθοράς* δοκιμίων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC στο διάλυμα SW.

Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμίων στο διάλυμα SW (μήνες)																
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
PC	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
LC1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
LC2	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
LPC	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LFC	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LSC	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LMC	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

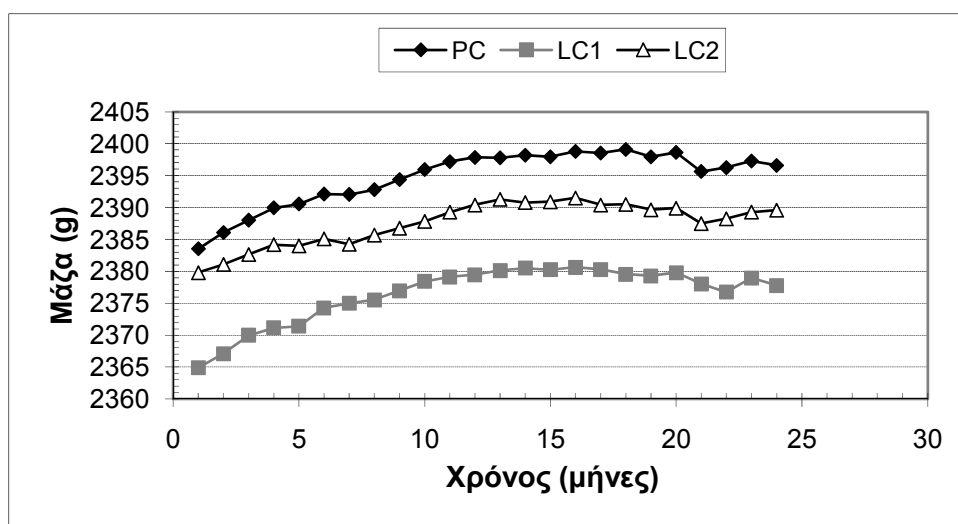
*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

Από τον Πίνακα 6-2 παρατηρείται ότι η φθορά και των τριών τύπων δοκιμίων (PC, LC1, LC2) ξεκίνησε τον 8^ο μήνα συντήρησής τους στο διάλυμα SW. Η φθορά αυτή αφορούσε σε αρχικές ενδείξεις φθοράς, όπως μικρές αλλοιώσεις των ακμών και των γωνιών τους, οι οποίες πιστοποιούσαν ότι τα δοκίμια βρίσκονταν σε διάλυμα, που περιείχε διαβρωτικά συστατικά. Η φθορά έγινε εντονότερη για τα δοκίμια LC2 στους 11 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα, ενώ για τους άλλους δύο τύπους δοκιμίων δύο μήνες αργότερα. Η επιδείνωση αυτή είχε ως χαρακτηριστικό τη φθορά των ακμών και των γωνιών των δοκιμίων, καθώς και την αποφλοίωση της βάσης τους με την αποκάλυψη πολφώδους υλικού. Η φθορά στα συγκεκριμένα δοκίμια, όμως, παρέμεινε σε αυτά τα επίπεδα για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα των πειραματικών μετρήσεων.

Από τον Πίνακα 6-2 παρατηρείται, ακόμη, ότι η φθορά των δοκιμίων των συνθέσεων LPC και LFC ξεκίνησε τον 8^ο μήνα συντήρησής τους στο διάλυμα SW, ενώ η φθορά για τα δοκίμια των συνθέσεων LSC, LMC τον 9^ο μήνα. Η φθορά αυτή αφορούσε σε αρχικά σημάδια φθοράς, όπως μικρές αλλοιώσεις των ακμών και των γωνιών τους, οι οποίες πιστοποιούσαν ότι τα δοκίμια βρίσκονταν σε διάλυμα που περιείχε διαβρωτικά συστατικά. Η φθορά έγινε εντονότερη για τα δοκίμια LC1 τον 13^ο μήνα παραμονής τους στο διάλυμα και παρέμεινε σταθερή μέχρι τους 24 μήνες. Τόσο στα δοκίμια της σύνθεσης LC1, όσο και σε εκείνα με ποζολανικά πρόσθετα δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω φθορά μέχρι και το πέρας των παρατηρήσεων.

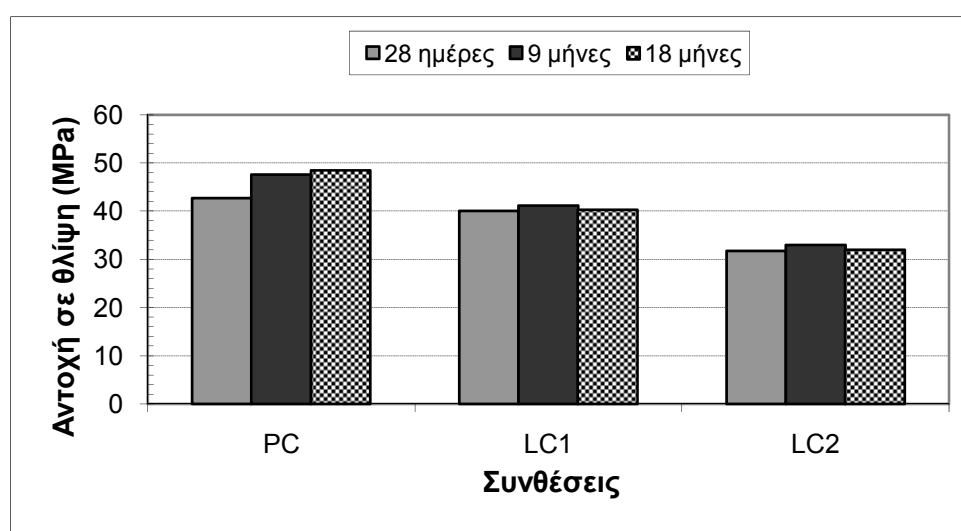
Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SW

Στο διάλυμα SW τα δοκίμια και των τριών συνθέσεων παρουσίασαν αρχικά ανοδική τάση στις τιμές της μάζας τους, λόγω προόδου της ενυδάτωσης. Κατόπιν, οι τιμές ουσιαστικά σταθεροποιήθηκαν, κάτι το οποίο δείχνει ότι η φθορά των δοκιμίων δεν ήταν τόσο σημαντική, ώστε να οδηγήσει σε μείωση της μάζας τους.



Σχήμα 6-8: Μάζα των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο SW συναρτήσει του χρόνου.

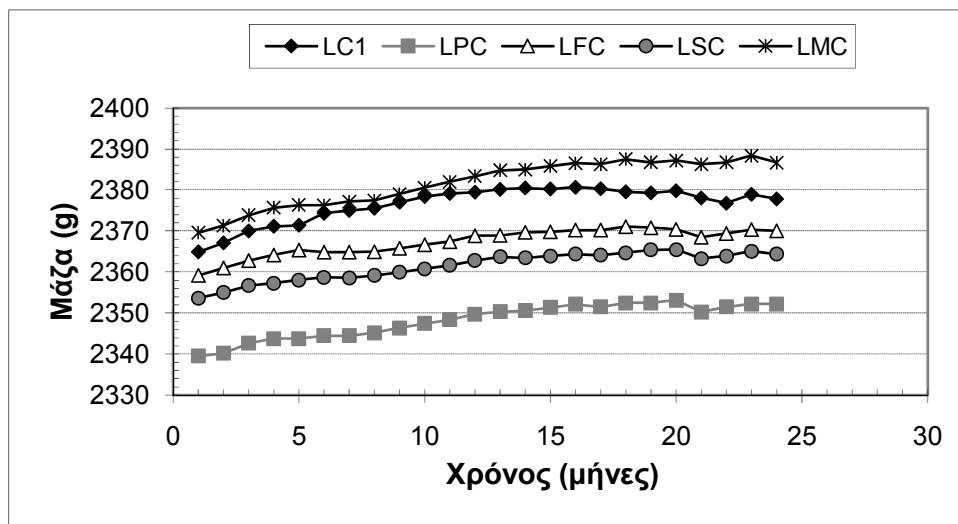
Σύμφωνα με το Σχήμα 6-9, τα δοκίμια του αμιγούς τσιμέντου παρουσίασαν αύξηση στην αντοχή τους, γενικά, με την πάροδο του χρόνου. Η αύξηση ήταν μεγαλύτερη στο χρονικό διάστημα από τις 28 ημέρες έως τους 9 μήνες και μικρότερη από τους 9 μήνες ως τους 18, λόγω του ότι η ενυδάτωση των δοκιμίων είχε ολοκληρωθεί σε μεγάλο ποσοστό ήδη από τους 9 μήνες. Στα δοκίμια των άλλων δύο συνθέσεων υπήρξε αύξηση από τις 28 ημέρες στους 9 μήνες, η οποία όμως ήταν πολύ μικρή σε σχέση με αυτή των δοκιμίων του αμιγούς τσιμέντου. Επιπλέον, η μέτρηση στους 18 μήνες, για τα δοκίμια αυτά, έδειξε ότι οι αντοχές τους μειώθηκαν λίγο έως τα επίπεδα των τιμών των 28 ημερών, κάτι το οποίο πιστοποιεί ότι το διάλυμα SW οδήγησε σε έστω και μικρή φθορά των συγκεκριμένων δοκιμίων, η οποία είχε αντίκτυπο στις αντοχές τους. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι οι αντοχές για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LC2 παρέμειναν σταθερές (Σχήμα 6-9).



Σχήμα 6-9: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SW.

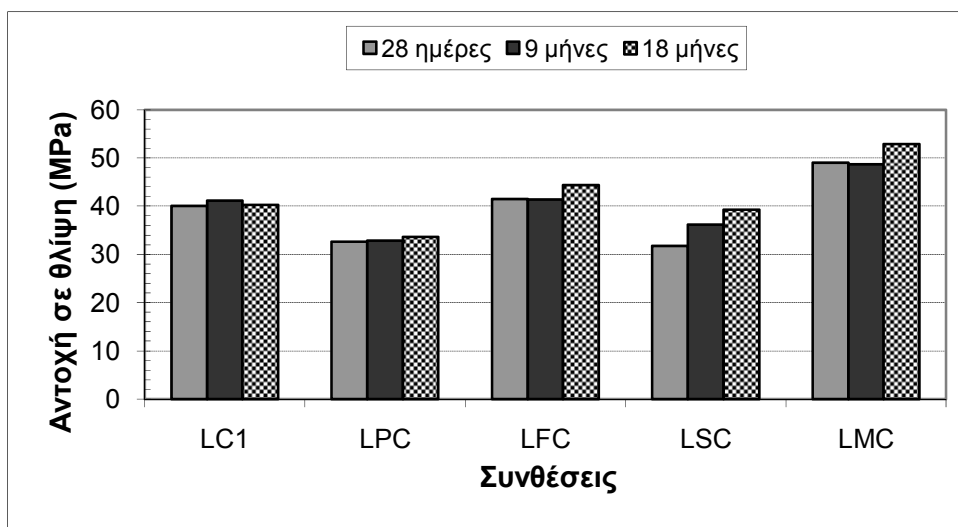
Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SW

Στο διάλυμα SW τα δοκίμια και των πέντε συνθέσεων παρουσίασαν αρχικά ανοδική τάση στις τιμές της μάζας τους, λόγω προόδου της ενυδάτωσης. Κατόπιν οι τιμές ουσιαστικά σταθεροποιήθηκαν, κάτι το οποίο δείχνει ότι η φθορά των δοκιμίων ήταν πολύ περιορισμένη για να οδηγήσει σε μείωση της μάζας τους.



Σχήμα 6-10: Μάζα των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο SW συναρτήσει του χρόνου.

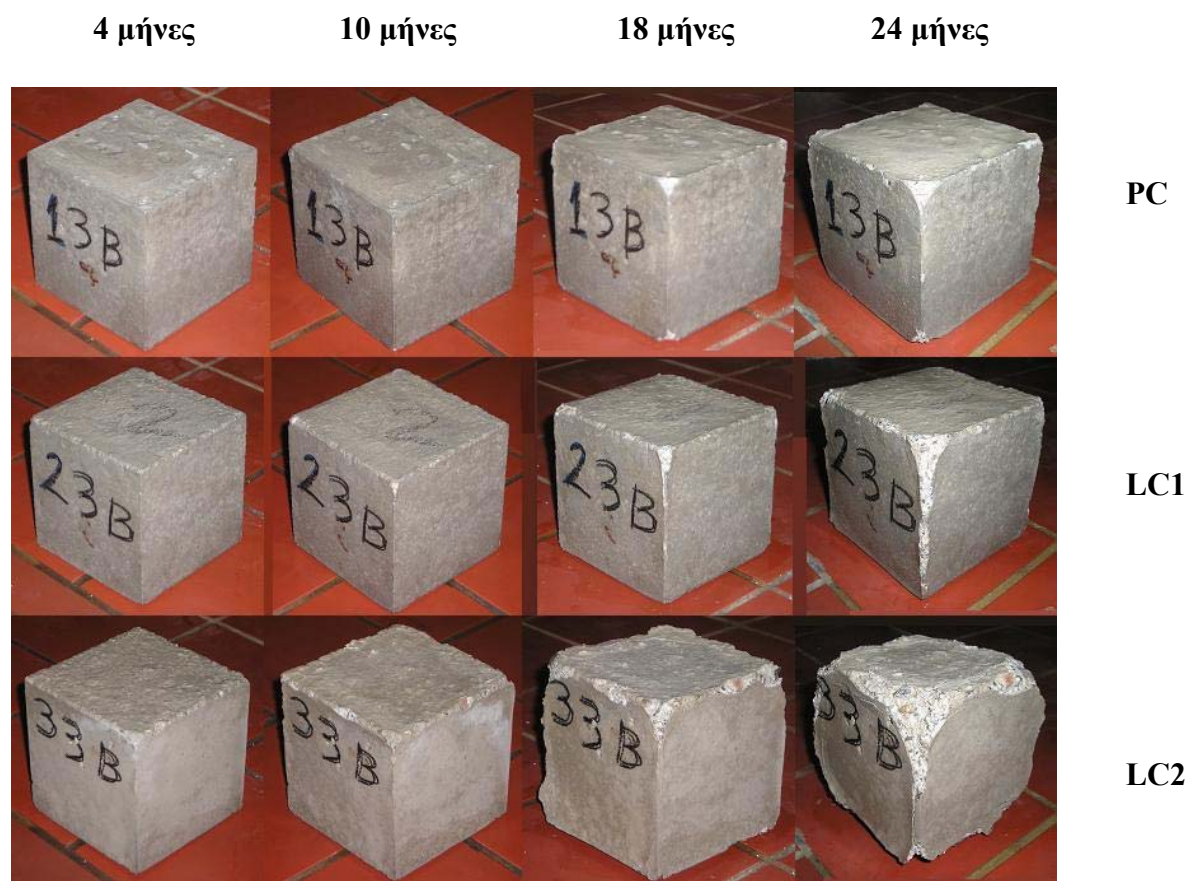
Από το Σχήμα 6-11 φαίνεται ότι μόνο στα δοκίμια της σύνθεσης LSC παρατηρείται σταδιακή αύξηση των αντοχών τους με την πάροδο του χρόνου. Τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 παρουσιάζουν μικρή αύξηση στους 9 μήνες σε σχέση με τις 28 ημέρες και κατόπιν μικρή πτώση στους 18 μήνες με τιμές αντίστοιχες αυτών των 28 ημερών. Στα δοκίμια των τύπων LPC, LFC και LMC, οι τιμές της αντοχής στις 28 ημέρες και στους 9 μήνες ήταν παραπλήσιες, ενώ παρουσίασαν αύξηση στους 18 μήνες, η οποία για τα δοκίμια της σύνθεσης LPC είναι πολύ μικρή, ενώ για εκείνα της LMC σημαντική. Η μικρή μείωση των αντοχών των δοκιμίων LC1 επιβεβαιώνει τις οπτικές παρατηρήσεις, που έδειξαν φθορά του σκυροδέματος εντονότερη, έστω και ελαφρώς, σε σχέση με αυτή των σκυροδεμάτων των άλλων τύπων δοκιμίων (Σχήμα 6-11).



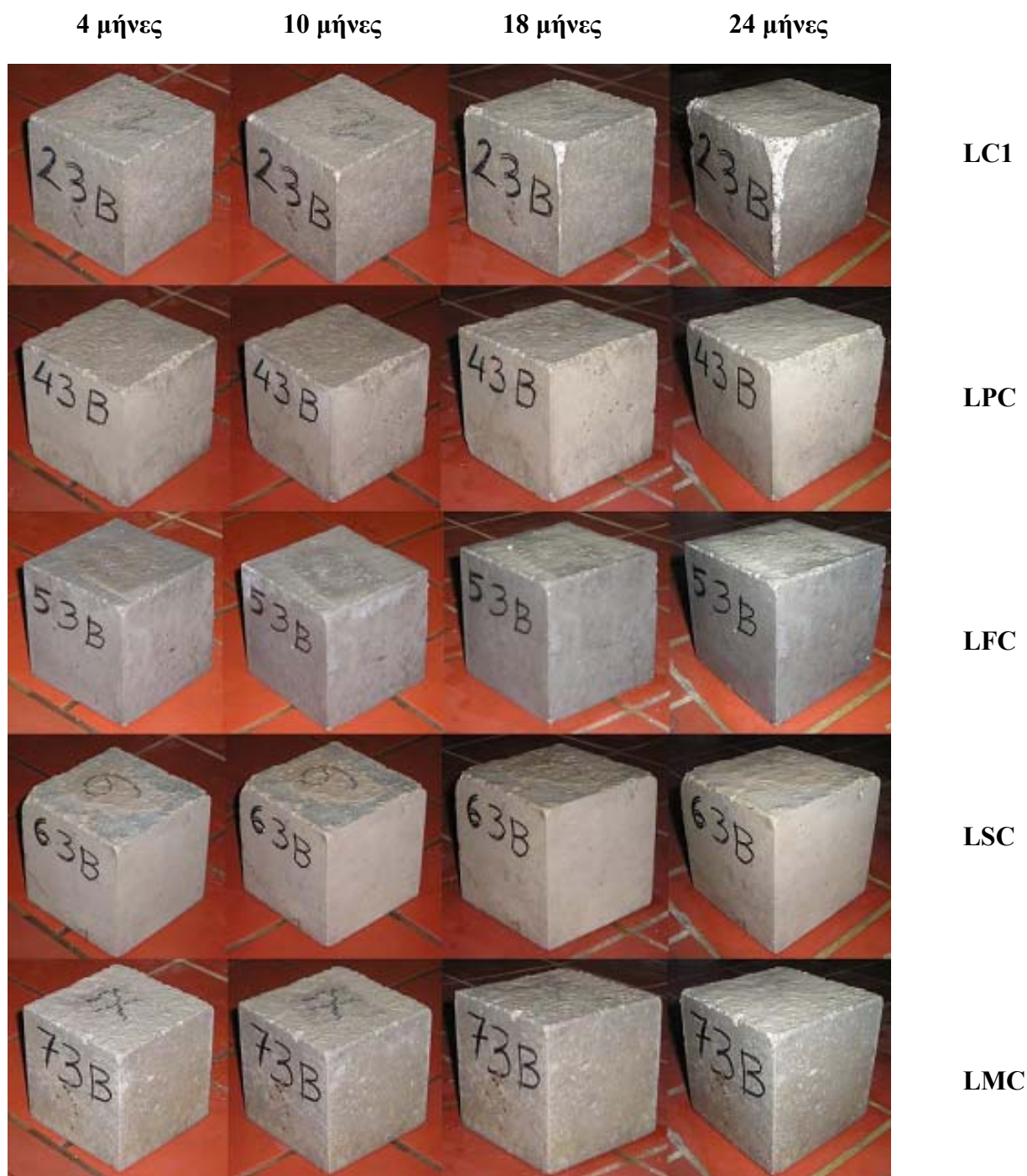
Σχήμα 6-11: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SW.

6.3. Συμπεριφορά των δοκιμών σκυροδέματος στο διάλυμα SC10

Στο Σχήμα 6-12 παρουσιάζονται τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων με χαμηλή περιεκτικότητα σε θειικά (διάλυμα SC10). Στο Σχήμα 6-13 παρουσιάζονται τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο ίδιο διάλυμα. Στον Πίνακα 6-3 παρουσιάζεται η φθορά των δοκιμών των συνθέσεων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC10 για 24 μήνες.



Σχήμα 6-12: Φωτογραφίες των δοκιμών των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC10.



Σχήμα 6-13: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC10.

Πίνακας 6-3: Βαθμός φθοράς* δοκιμίων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC στο διάλυμα SC10.

Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμίων στο διάλυμα SC10 (μήνες)																			
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
PC	0	0	1	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
LC1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4
LC2	1	1	2	2	2	3	3	3	4	5	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7
LPC	0	0	0	0	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
LFC	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
LSC	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
LMC	0	0	0	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

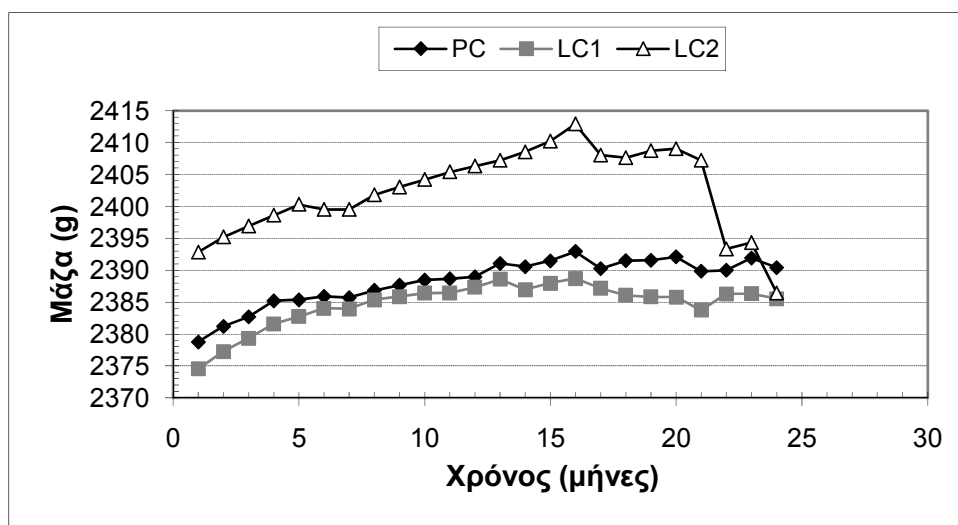
Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 6-3, η φθορά των δοκιμίων των δύο ασβεστολιθικών τσιμέντων ξεκίνησε τον 5^ο μήνα συντήρησής τους στο διάλυμα SC10, ενώ για τα δοκίμια της σύνθεσης με αμιγές τσιμέντο τον 7^ο. Και στο διάλυμα αυτό, η φθορά ξεκίνησε από αρχικές ενδείξεις φθορών των ακμών και των γωνιών των δοκιμίων. Η αύξηση, όμως, του βαθμού φθοράς σε αυτό το διάλυμα ήταν ταχύτερη σε σχέση με το διάλυμα SW (εκεί η φθορά αυξήθηκε 5 μήνες μετά από την εμφάνιση των αρχικών ενδείξεων δηλαδή στους 13 μήνες). Για τα εν λόγω δοκίμια, η αύξηση έγινε στους 7 μήνες για τα δοκίμια της σύνθεσης LC2 και στους 8 για τα δοκίμια των άλλων δύο συνθέσεων. Τα δοκίμια της σύνθεσης LC2 περνούσαν στα επόμενα στάδια φθοράς ταχύτερα από τα δοκίμια των συνθέσεων PC και LC1 και έφτασαν στο στάδιο της έντονης διόγκωσής τους και της αποκόλλησης από αυτά διακριτών κομματιών το 16^ο μήνα. Η φθορά τους, όμως, διατηρήθηκε στο στάδιο αυτό μέχρι το πέρας των μετρήσεων. Τα δοκίμια με αμιγές τσιμέντο έφτασαν στο στάδιο του σκασίματος των ακμών και των γωνιών τους και της αποφλοιώσης της βάσης τους το 13^ο μήνα, ενώ δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω αλλαγή τους έως τους 24 μήνες. Τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 πέρασαν στο στάδιο του σκασίματος των ακμών και των γωνιών τους τον 11^ο μήνα και σε εντονότερες φθορές το 17^ο μήνα. Από εκεί και πέρα, η κατάστασή τους παρέμεινε σταθερή.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 6-3, η φθορά στα δοκίμια με μετακαολίνη ξεκίνησε τον 8^ο μήνα και σε αυτά με φυσική ποζολάνη τον 9^ο. Τα δοκίμια των συνθέσεων που περιείχαν ιπτάμενη τέφρα και σκωρία άρχισαν να εμφανίζουν φθορά το 12^ο μήνα των παρατηρήσεων. Και στο διάλυμα αυτό, η φθορά ξεκίνησε από αρχικές ενδείξεις φθορών των ακμών και των γωνιών των δοκιμίων. Η αύξηση, όμως, του βαθμού φθοράς σε αυτό το διάλυμα ήταν ταχύτερη σε σχέση με το διάλυμα SW για όλα τα δοκίμια, αλλά ήταν αξιοσημείωτη μόνο για τα δοκίμια της σύνθεσης LC1. Αντίθετα, τα δοκίμια των υπόλοιπων τύπων, που περιείχαν στη σύνθεσή τους τα διάφορα ποζολανικά υλικά, έφτασαν τελικά μόλις στο επίπεδο (2) εμφανίζοντας φθορά ακμών και γωνιών. Τα δοκίμια με ποζολανικά υλικά δεν παρουσίασαν φθορά στη βάση τους σε κανένα διάλυμα.

Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC10

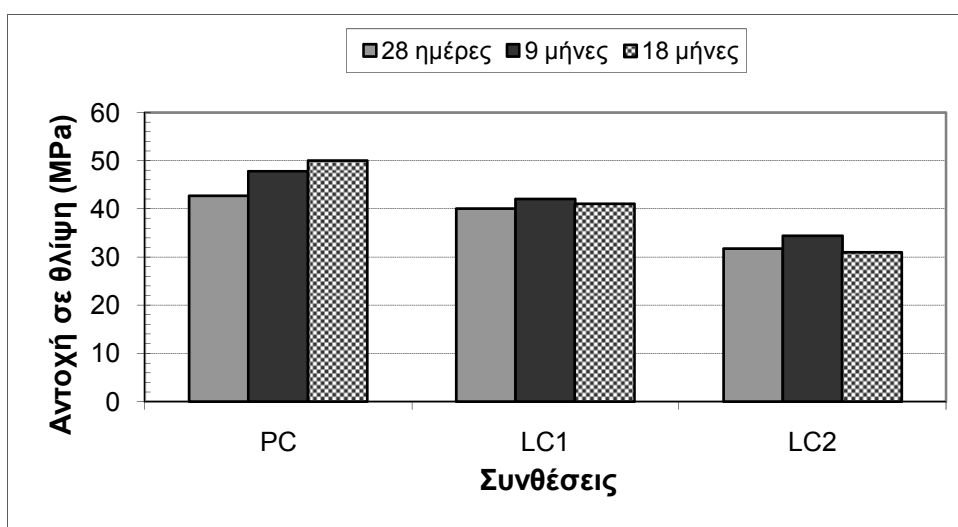
Από το Σχήμα 6-14 είναι φανερό ότι έως τους 16 μήνες οι τιμές της μάζας στα δοκίμια όλων των συνθέσεων αυξάνονται. Κατόπιν, η μάζα αρχίζει να μειώνεται σε όλα τα δοκίμια. Η μείωση είναι παράλληλη για όλα τα δοκίμια έως τους 21 μήνες, αλλά στη συνέχεια οι τιμές της μάζας των δοκιμίων των συνθέσεων PC και LC1 σταθεροποιούνται, ενώ αυτές των δοκιμίων της σύνθεσης LC2 μειώνονται απότομα και, έως τους 24 μήνες, τα δοκίμια της

συγκεκριμένης σύνθεσης χάνουν μάζα της τάξεως των 30 g ($\approx 1.2\%$ w/w). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την εξωτερικά παρατηρούμενη εντονότερη φθορά των δοκιμίων της σύνθεσης αυτής σε σχέση με τα δοκίμια των άλλων δύο συνθέσεων.



Σχήμα 6-14: Μάζα των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο SC10 συναρτήσει του χρόνου.

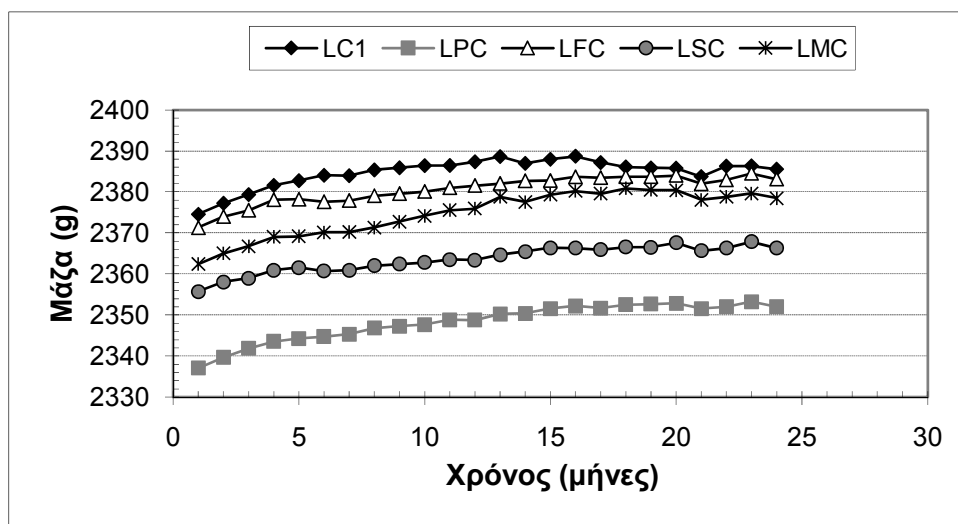
Βάσει του Σχήματος 6-15, στα δοκίμια με αμιγές τσιμέντο υφίσταται και πάλι η σταδιακή αύξηση της αντοχής τους με την πάροδο του χρόνου, με μεγαλύτερη αύξηση και εδώ από τις 28 ημέρες στους 9 μήνες, λόγω ολοκλήρωσης σε μεγάλο βαθμό των αντιδράσεων ενυδάτωσης του τσιμέντου. Στα δοκίμια των συνθέσεων των ασβεστολιθικών τσιμεντών παρατηρείται επίσης αύξηση των αντοχών στους 9 μήνες σε σχέση με τις 28 ημέρες, μόνο που είναι μικρότερη συγκρινόμενη με την αύξηση που μετρήθηκε στα δοκίμια της σύνθεσης PC. Στους 18 μήνες οι τιμές της αντοχής μειώνονται για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LC2 με τις αντοχές της πρώτης να φτάνουν λίγο πάνω από το επίπεδο των αρχικών αντοχών, ενώ της δεύτερης να υποχωρούν λίγο κάτω από αυτό. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι οι φθορές των δοκιμίων των συνθέσεων LC1 και LC2 είναι μεγαλύτερες από αυτές των δοκιμίων της σύνθεσης PC, και μάλιστα η φθορά στα δοκίμια LC2 είναι η μεγαλύτερη.



Σχήμα 6-15: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SC10.

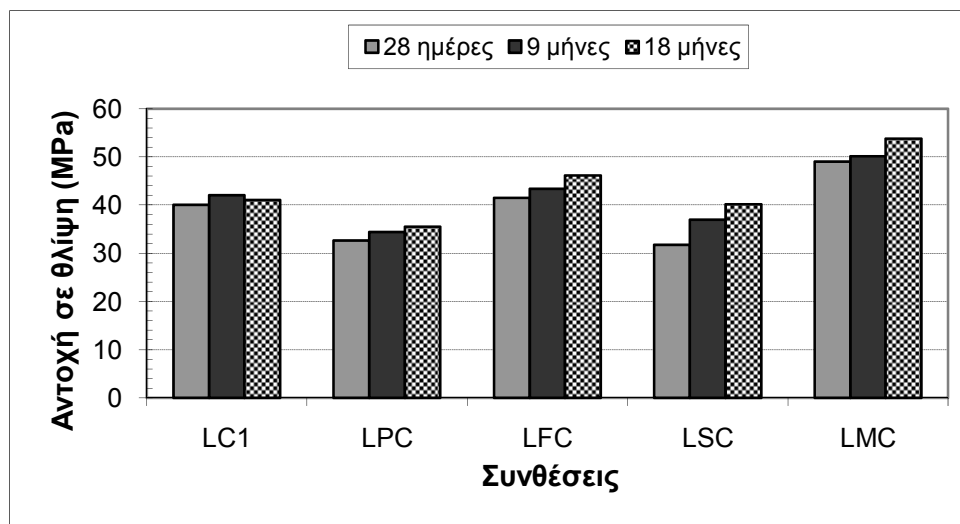
Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC10

Από το Σχήμα 6-16 είναι φανερό ότι, έως τους 16 μήνες, οι τιμές της μάζας στα δοκίμια όλων των συνθέσεων αυξάνονται. Κατόπιν, σταθεροποιούνται εν γένει για τα δοκίμια των συνθέσεων LPC, LFC, LSC και LMC, διαφοροποιούνται, όμως, για τα δοκίμια της σύνθεσης LC1. Σε αυτά, από το σημείο αυτό και μετά, ακολουθεί μικρή πτώση των τιμών της μάζας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την εξωτερικά παρατηρούμενη εντονότερη φθορά των δοκιμίων της σύνθεσης LC1, που δεν έχει προσθήκη ποζολανικών υλικών, σε σχέση με τα δοκίμια των άλλων τεσσάρων συνθέσεων, σε καθεμία από τις οποίες έχει γίνει προσθήκη διαφορετικού ποζολανικού υλικού.



Σχήμα 6-16: Μάζα των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο SC10 συναρτήσει του χρόνου.

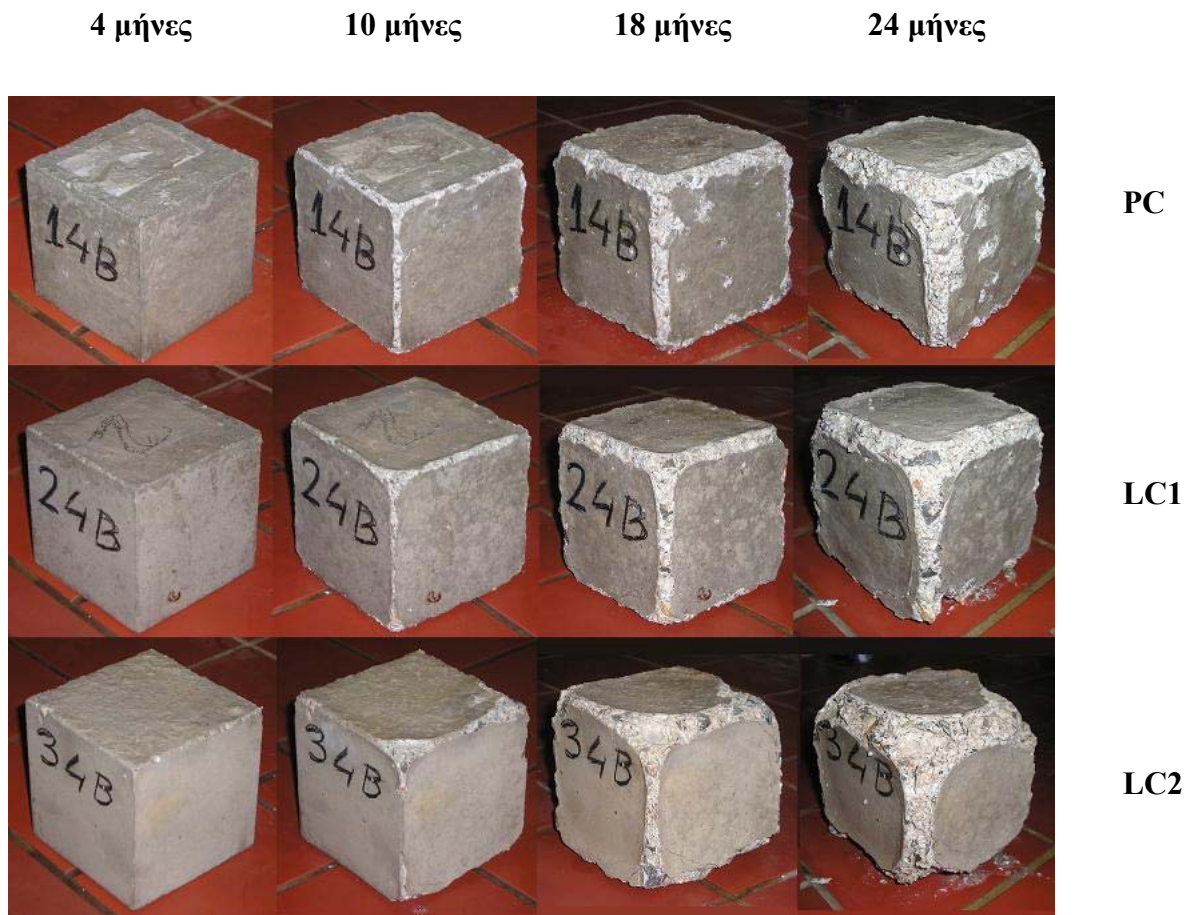
Από το Σχήμα 6-17 γίνεται αντιληπτό, ότι σε όλα τα δοκίμια υπήρξε σταδιακή αύξηση των τιμών της αντοχής τους με την πάροδο του χρόνου, με εξαίρεση τα δοκίμια της σύνθεσης LC1, στα οποία οι τιμές στους 18 μήνες είναι ελαφρώς χαμηλότερες από τις αντοχές των 9 μηνών και ελαφρώς υψηλότερες από αυτές των 28 ημερών. Στα δοκίμια της σύνθεσης LPC η αύξηση των τιμών είναι μικρή τόσο μεταξύ των 28 ημερών και των 9 μηνών όσο και μεταξύ των 9 και 18 μηνών. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρείται και για τις τιμές των δοκιμίων της LFC. Για τα δοκίμια της σύνθεσης LSC, η αύξηση είναι μεγαλύτερη, συγκρίνοντας τις τιμές της πρώτης και της ενδιάμεσης μέτρησης, απ' ότι αυτή μεταξύ των τιμών της ενδιάμεσης και της τελικής μέτρησης. Οι τιμές, για τα δοκίμια της LMC, εμφανίζονται ελαφρώς αυξημένες στους 9 μήνες σε σχέση με τις 28 ημέρες, αλλά η αύξηση είναι σημαντική για τη μέτρηση των 18 μηνών. Γενικά, η πρόοδος της ενυδάτωσης των δοκιμίων και η εξέλιξη της ποζολανικής αντίδρασης οδηγεί σε αύξηση των αντοχών των δοκιμίων με ποζολανικά υλικά. Αντιθέτως, η μείωση των αντοχών για τα δοκίμια της LC1 συμφωνεί με την εξωτερικά παρατηρούμενη μεγαλύτερη φθορά τους εν συγκρίσει με τα άλλα δοκίμια.



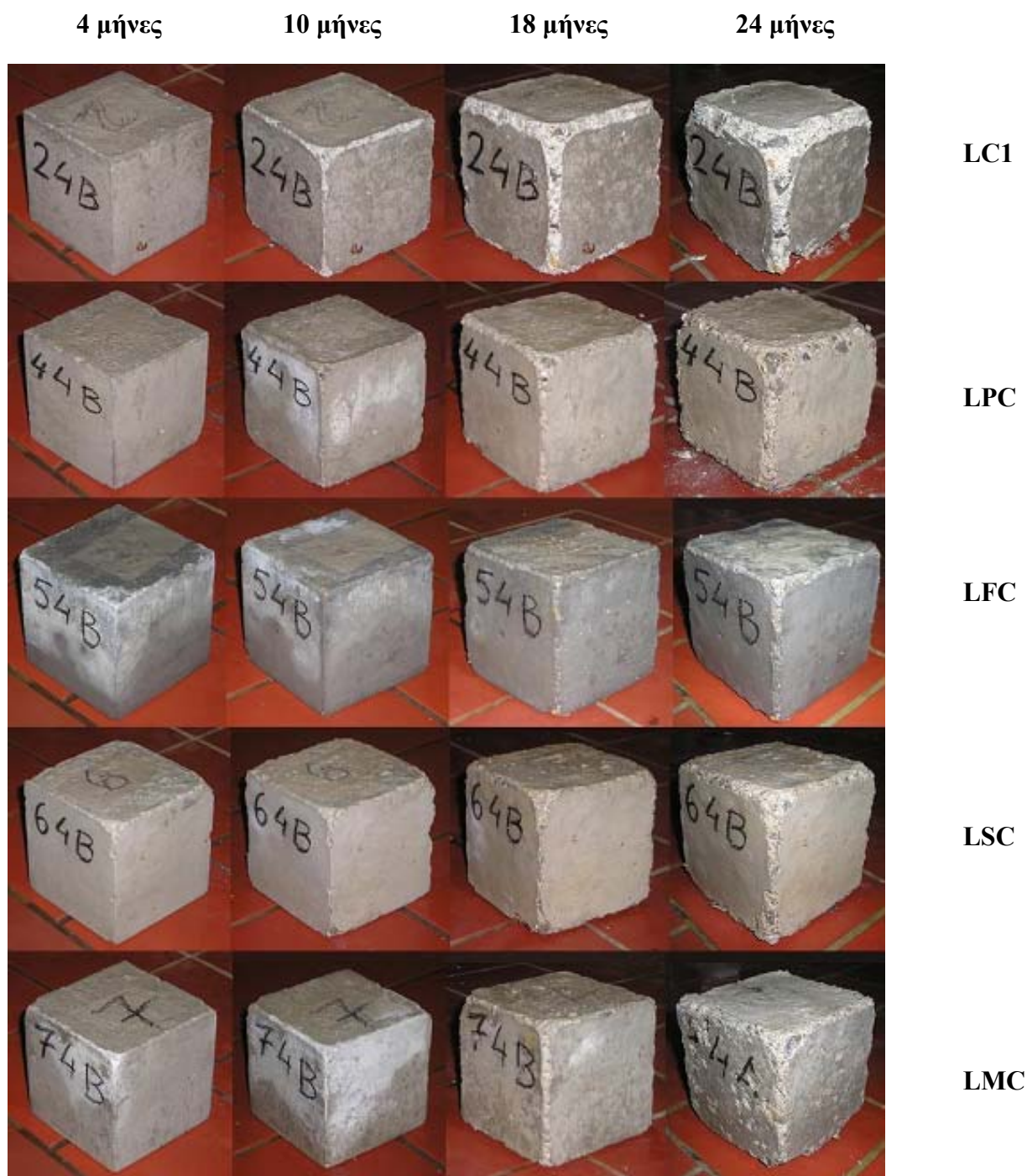
Σχήμα 6-17: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SC10.

6.4. Συμπεριφορά των δοκιμίων σκυροδέματος στο διάλυμα SC20

Στο Σχήμα 6-18 παρουσιάζονται τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων με υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά (διάλυμα SC20). Στο Σχήμα 6-19 παρουσιάζονται τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο ίδιο διάλυμα. Στον Πίνακα 6-4 παρουσιάζεται η φθορά των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC20 για 24 μήνες.



Σχήμα 6-18: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 6-19: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC20.

Πίνακας 6-4: Βαθμός φθοράς* δοκιμίων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC στο διάλυμα SC20.

Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμίων στο διάλυμα SC20 (μήνες)																			
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
PC	1	1	2	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6	6	6	6	6
LC1	1	1	2	2	3	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	6	6	7	7	7
LC2	1	1	2	2	3	4	5	6	6	6	6	7	7	8	8	8	8	9	9	9
LPC	0	1	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
LFC	0	0	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3
LSC	0	1	1	2	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
LMC	0	1	1	2	3	3	3	3	3	3	4	4	4	5	5	5	5	5	5	5

*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

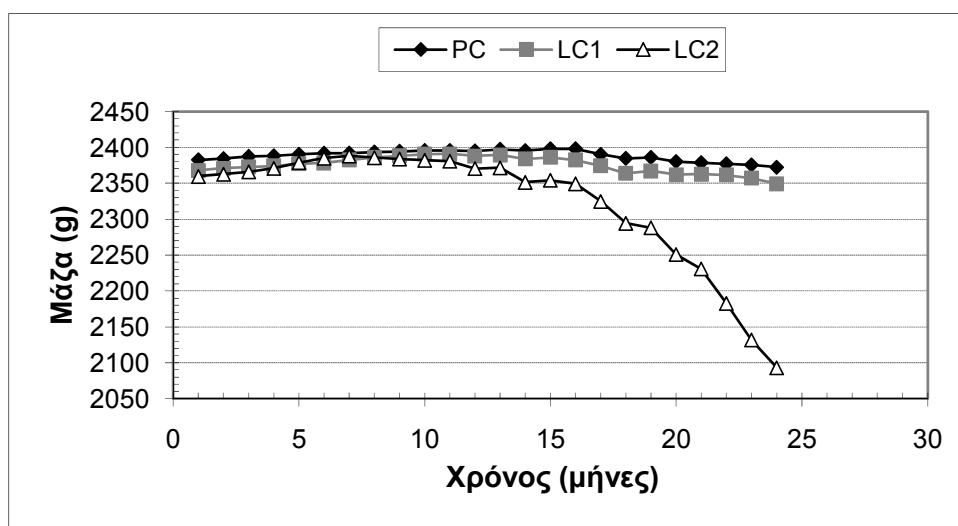
Στον παραπάνω Πίνακα 6-4 παρατηρείται ότι η φθορά για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 ξεκίνησε τον 5^ο μήνα. Η αύξηση του βαθμού φθοράς ήταν εμφανής, επίσης για όλα τα δοκίμια, ήδη από την παρατήρηση του 7^{ου} μήνα. Κατόπιν, όπως φαίνεται και από τον πίνακα, η εξέλιξη της φθοράς ήταν ταχύτερη και εντονότερη για τα ασβεστολιθικά τσιμέντα. Συγκρίνοντας τα δοκίμια των δύο συνθέσεων LC1 και LC2, γίνεται φανερή η βραδύτερη εξέλιξη και η λιγότερο έντονη φθορά των δοκιμίων LC1. Τα δοκίμια της σύνθεσης LC2 έφτασαν στο σημείο της κατάρρευσης τον 22^ο μήνα, ενώ αυτά της σύνθεσης LC1 στο βαθμό της έντονης διόγκωσης και της αποκόλλησης κομματιών από αυτά. Τα δοκίμια της σύνθεσης PC έφτασαν έως το επίπεδο της διόγκωσης, της αποφλοιώσης των πλευρών τους και της πολφώδους εμφάνισης.

Βάσει του Πίνακα 6-4 η εξέλιξη της φθοράς για τα δοκίμια των συνθέσεων, που είχαν ενισχυθεί με τα διάφορα ποζολανικά υλικά, ήταν βραδύτερη σε σχέση με εκείνη της σύνθεσης LC1. Επίσης, ο τελικός βαθμός φθοράς ήταν σημαντικά μεγαλύτερος για τα δοκίμια της LC1 σε σχέση με τα δοκίμια των υπόλοιπων συνθέσεων. Η φθορά για τα δοκίμια όλων των συνθέσεων, εκτός από τις LC1 και LFC, ξεκίνησε τον 6^ο μήνα. Για την LFC, οι πρώτες ενδείξεις φθοράς εμφανίστηκαν ένα μήνα αργότερα, τον 7^ο. Η αύξηση του βαθμού φθοράς ήταν εμφανής, επίσης για όλα τα δοκίμια, ήδη από την παρατήρηση του επόμενου μήνα (με εξαίρεση και πάλι τα δοκίμια των LC1 και LFC, για τα οποία το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε δύο μήνες μετά την έναρξη). Κατόπιν, όπως φαίνεται και από τον πίνακα, η εξέλιξη της φθοράς ήταν ταχύτερη και εντονότερη για το σκυρόδεμα της σύνθεσης LC1, η οποία στους 24 μήνες έφτασε στο στάδιο της έντονης διόγκωσης και της αποκόλλησης διακριτών κομματιών. Τα δοκίμια των υπόλοιπων συνθέσεων με τα διάφορα ποζολανικά υλικά στη σύνθεσή τους υπέστησαν εμφανείς φθορές, αλλά σημαντικά μικρότερες σε σχέση με αυτές της LC1. Τις πιο έντονες φθορές υπέστησαν τα δοκίμια LMC, οι οποίες αφορούσαν σε εκτεταμένο σκάσιμο ακμών και γωνιών, καθώς και σε διόγκωση των δοκιμίων. Ένα χαρακτηριστικό της φθοράς των συγκεκριμένων δοκιμίων ήταν η αποφλοιώση, με ταυτόχρονο σχηματισμό επιφανειακών οπών, των πλευρικών τους επιφανειών. Τα δοκίμια LSC παρουσίασαν ηπιότερες φθορές με έντονο σκάσιμο ακμών και γωνιών, διόγκωση ακμών και έντονη αποφλοιώση της βάσης. Στα δοκίμια των συνθέσεων LPC και LFC, οι φθορές έφτασαν μέχρι το στάδιο του σκασίματος των ακμών και των γωνιών τους (χωρίς αποφλοιώση της βάσης τους, όπως στα δοκίμια που δεν περιέχουν ποζολανικά υλικά), όμως τα δοκίμια με φυσική ποζολάνη (LPC) έφτασαν σε αυτό το στάδιο πολύ πιο γρήγορα από αυτά με ιπτάμενη τέφρα (LFC), ήδη από τον 9^ο μήνα σε αντίθεση με τα τελευταία, που παρουσίασαν τέτοιου είδους φθορά μόλις τον 20^ο μήνα των παρατηρήσεων. Από τα

παραπάνω επιβεβαιώνεται ο ενισχυτικός ρόλος των ποζολανικών υλικών, με την ιπτάμενη τέφρα να δίνει σαφώς τα καλύτερα αποτελέσματα.

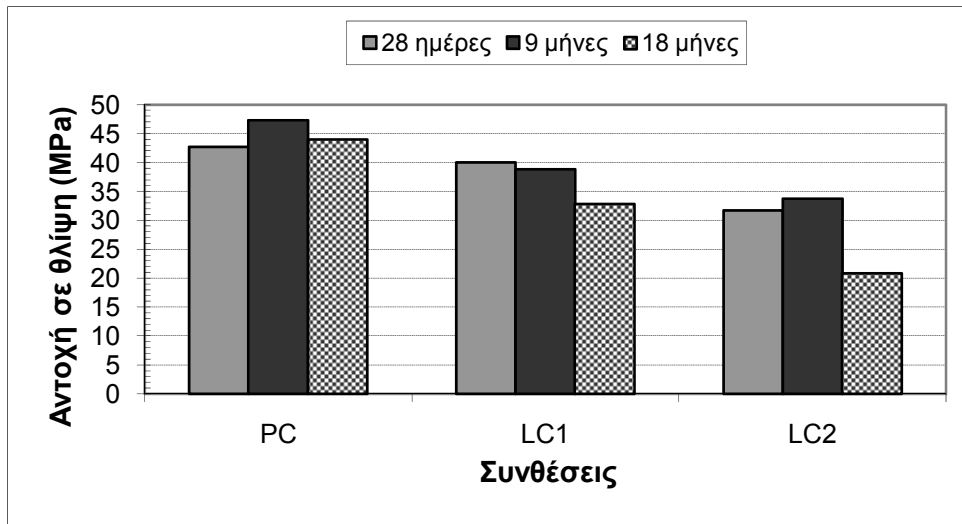
Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20

Στο Σχήμα 6-20 παρατηρείται αρχικά μια αύξηση στις τιμές της μάζας των δοκιμίων και των τριών συνθέσεων στο διάλυμα SC20. Η αύξηση αυτή συνεχίζεται για τα δοκίμια των PC και LC1 έως τον 11^ο μήνα, σε αντίθεση με τα δοκίμια της LC2 που φτάνει έως τον 7^ο μήνα. Στη συνέχεια, οι τιμές ελαττώνονται για τα δοκίμια όλων των συνθέσεων, με την ελάττωση να είναι πολύ σημαντική για τη σύνθεση LC2, η οποία ύστερα από 24 μήνες συντήρησης στο διάλυμα, φτάνει στα περίπου 300 g ($\approx 13\%$ w/w) απώλειας μάζας. Τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 δεν παρουσιάζουν τόσο μεγάλες απώλειες (απώλειες της τάξης των 40 g – $\approx 2\%$ w/w) όσο αυτά της LC2, αλλά είναι μεγαλύτερες συγκρινόμενες με αυτές των δοκιμίων της σύνθεσης PC (απώλειες της τάξης των 20 g – $\approx 0.8\%$ w/w).



Σχήμα 6-20: Μάζα των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο SC20 συναρτήσει του χρόνου.

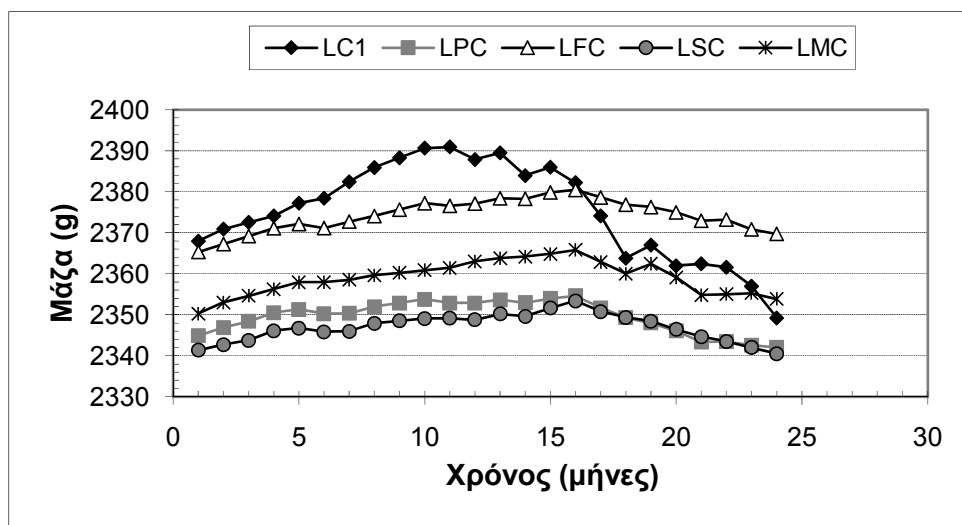
Σύμφωνα με το Σχήμα 6-21 τα δοκίμια της σύνθεσης PC παρουσίασαν αύξηση της αντοχής, ύστερα από 9 μήνες συντήρησης στο διαβρωτικό διάλυμα, σε σχέση με την αντοχή των 28 ημερών. Στους 18 μήνες, όμως, παρουσίασαν μείωση, η οποία έφτασε στο επίπεδο λίγο πάνω από τις αρχικές αντοχές. Τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 παρουσίασαν μείωση των αντοχών τους και στους 9 και στους 18 μήνες συγκριτικά με τις αντοχές των 28 ημερών, με τη μείωση να είναι εντονότερη στους 18 μήνες. Στα δοκίμια της σύνθεσης LC2 υπήρξε μικρή αύξηση της αντοχής στους 9 μήνες, αλλά ελάττωση στους 18 μήνες, η οποία ήταν εντονότερη σε αυτά τα δοκίμια σε σχέση με εκείνα της σύνθεσης LC1. Από τη μέτρηση των αντοχών γίνεται αντιληπτή, επίσης, η μεγαλύτερη φθορά των δοκιμίων των ασβεστολιθικών τσιμέντων εν συγκρίσει με αυτά του αμιγούς, η οποία είναι μεγαλύτερη για υψηλότερο ποσοστό συμμετοχής του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο.



Σχήμα 6-21: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SC20.

Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20

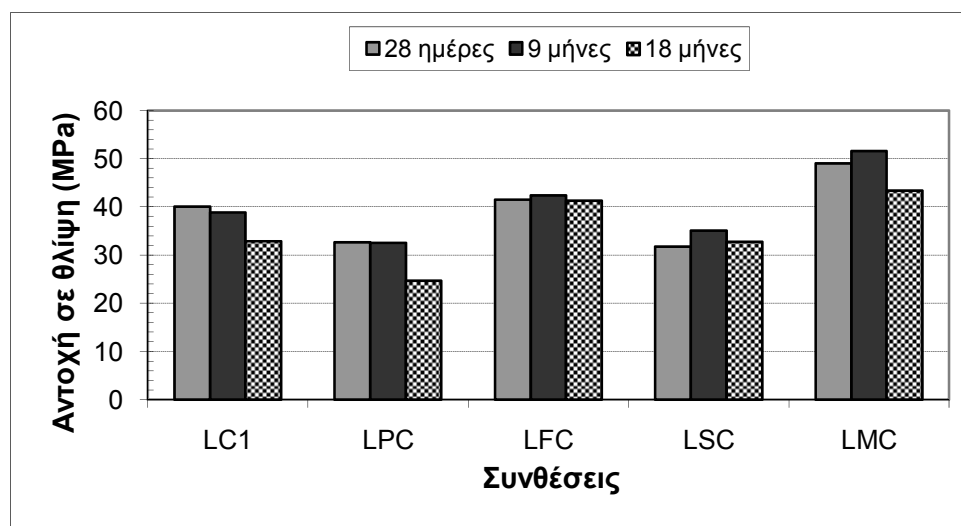
Στο Σχήμα 6-22 παρατηρείται αρχικά αύξηση στις τιμές της μάζας των δοκιμίων όλων των συνθέσεων στο διάλυμα SC20. Για τα δοκίμια της σύνθεσης LC1, η αύξηση είναι μεγαλύτερη και συνεχίζεται έως τον 11^ο μήνα. Στη συνέχεια, οι τιμές της μάζας παρουσιάζουν σημαντική πτώση και στους 24 μήνες φτάνουν σε επίπεδα περίπου 40 g κάτω από τη μέγιστη τιμή. Στα δοκίμια των συνθέσεων LPC και LSC οι τιμές της μάζας σταθεροποιούνται μετά το 10^ο μήνα, ενώ έχουν πτωτική τάση μετά το 16^ο. Η μείωση αυτή είναι της τάξης των 10 g στο τέλος των μετρήσεων. Για τα δοκίμια των LFC και LMC, η αύξηση της μάζας συνεχίζεται μέχρι το 16^ο μήνα και, στη συνέχεια, οι τιμές ελαττώνονται στα επίπεδα των 10 g και σε αυτήν την περίπτωση. Το μέγεθος της απώλειας μάζας για τα δοκίμια της LC1 είναι σαφώς μεγαλύτερο σε σχέση με τα δοκίμια των άλλων συνθέσεων και είναι ενδεικτικό της εντονότερης φθοράς που έχουν υποστεί.



Σχήμα 6-22: Μάζα των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο SC20 συναρτήσει του χρόνου.

Στο Σχήμα 6-23 φαίνεται ότι οι τιμές της αντοχής θλίψης, σε όλες τις χρονικές στιγμές μέτρησης, είναι μεγαλύτερες για τα δοκίμια της σύνθεσης LMC έναντι αυτών των υπόλοιπων συνθέσεων. Ακολουθούν τα δοκίμια της σύνθεσης LFC και κατόπιν της LC1. Τα δοκίμια των LSC και LPC παρουσίασαν τις μικρότερες αντοχές, ανεξαρτήτως χρονικής στιγμής, με αυτά της LPC να παρουσιάζουν σημαντική μείωση στους 18 μήνες. Πιο συγκεκριμένα, στα δοκίμια LMC, LFC και LSC οι τιμές των αντοχών είναι αυξημένες (έστω και λίγο για την LFC) στους 9 μήνες σε σχέση με τις 28 ημέρες, ενώ στα δοκίμια των LC1 και LPC ελαφρώς μειωμένες. Στους 18 μήνες οι τιμές της αντοχής είναι μειωμένες για τα δοκίμια όλων των συνθέσεων. Η ελάττωση αυτή είναι εντονότερη για τα δοκίμια LC1, LPC και LMC. Για τα δοκίμια LSC, η μείωση είναι μικρή, ενώ για τα δοκίμια LFC ακόμα μικρότερη. Για τα δοκίμια της τελευταίας σύνθεσης μπορεί να ειπωθεί ότι οι τιμές της αντοχής τους παρέμειναν γενικά σταθερές κατά τη διάρκεια των δοκιμών.

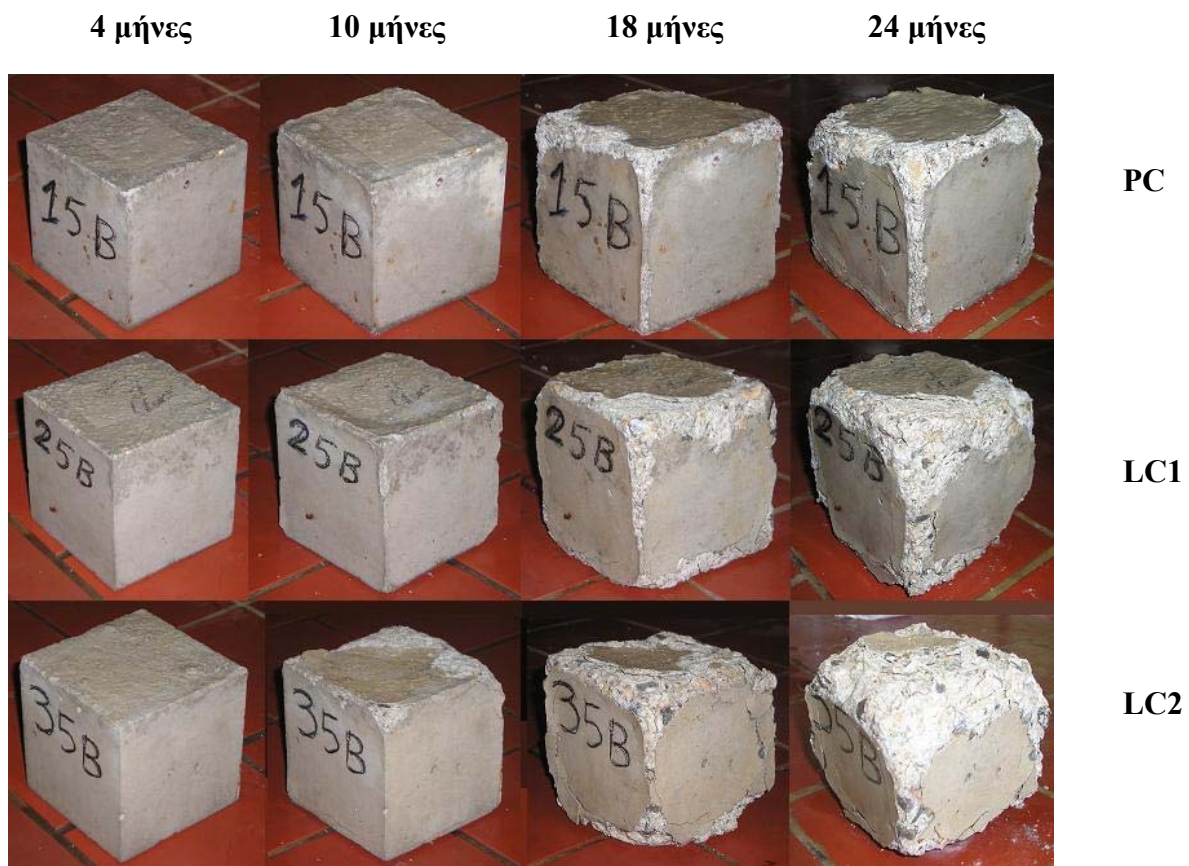
Οι τιμές της αντοχής επιβεβαιώνουν τις παρατηρήσεις για την εξωτερική φθορά των δοκιμίων. Πράγματι, η εξωτερική φθορά είναι εντονότερη για τα δοκίμια των LC1 και LMC, ενώ η φθορά των δοκιμίων LSC είναι αξιοσημείωτη. Τα δοκίμια της LFC παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά στο συγκεκριμένο διάλυμα σε σχέση με τις άλλες συνθέσεις. Εξαιρέση αποτελούν μόνο τα δοκίμια της σύνθεσης LPC, τα οποία παρουσιάζουν μείωση στις τιμές της αντοχής, η οποία, όμως, δεν συμβαδίζει με τις οπτικές παρατηρήσεις, οι οποίες δεν δείχνουν τόσο έντονη φθορά.



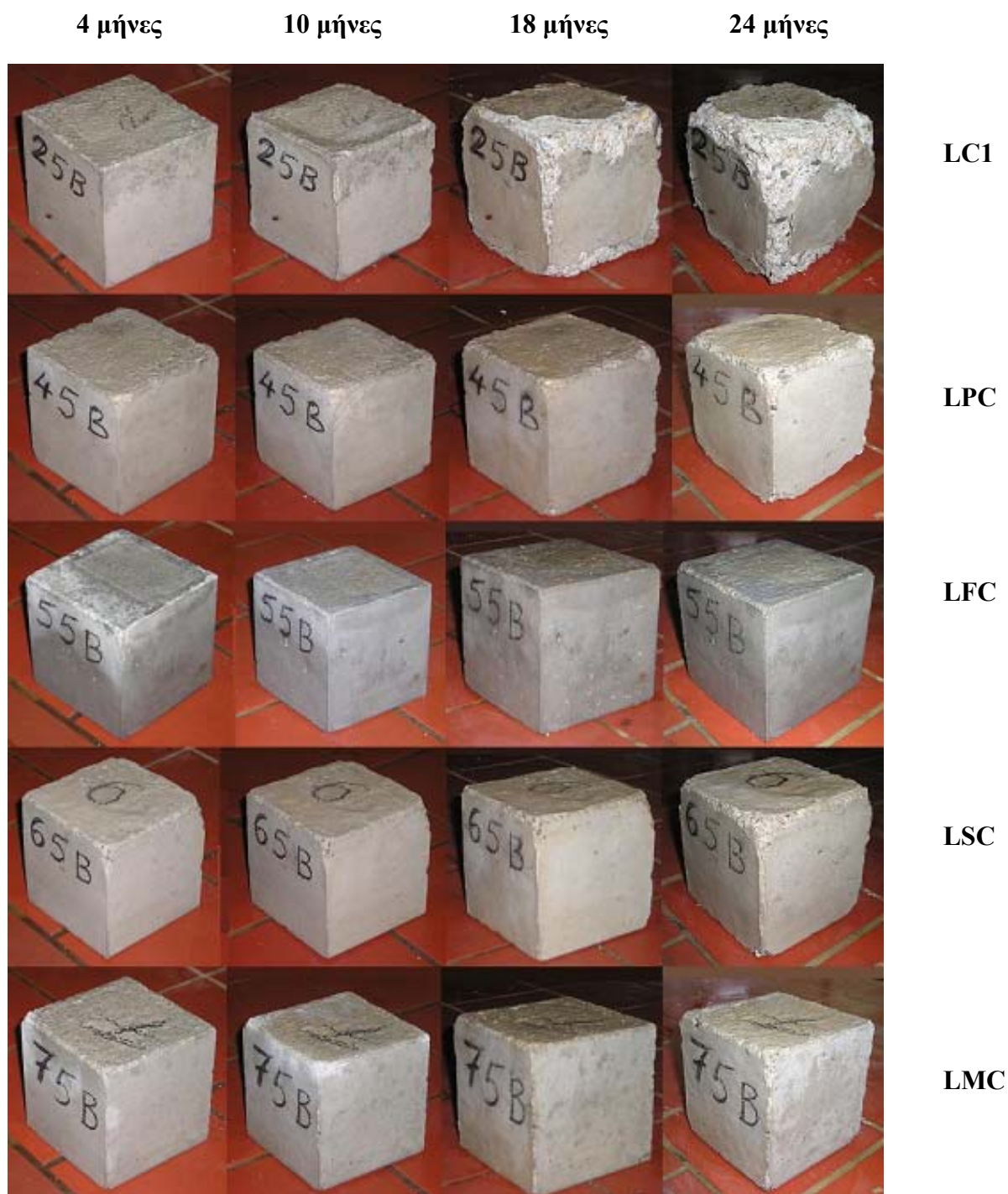
Σχήμα 6-23: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο SC20.

6.5. Συμπεριφορά των δοκιμίων σκυροδέματος στο διάλυμα S

Στο Σχήμα 6-24 παρουσιάζονται τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα θεικών ιόντων (διάλυμα S). Στο Σχήμα 6-25 παρουσιάζονται τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο ίδιο διάλυμα. Στον Πίνακα 6-5 παρουσιάζεται η φθορά των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα S για 24 μήνες.



Σχήμα 6-24: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα S.



Σχήμα 6-25: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα S.

Πίνακας 6-5: Βαθμός φθοράς* δοκιμίων PC, LC1, LC2, LPC, LFC, LSC, LMC στο διάλυμα S.

Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμίων στο διάλυμα S (μήνες)																			
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
PC	1	1	2	2	3	4	4	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
LC1	1	1	2	3	4	4	5	6	7	7	7	7	7	7	8	8	8	9	9	9
LC2	1	1	2	3	4	5	6	7	7	7	7	7	7	7	8	8	9	9	9	9
LPC	0	0	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
LFC	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
LSC	0	0	0	1	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
LMC	0	0	0	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

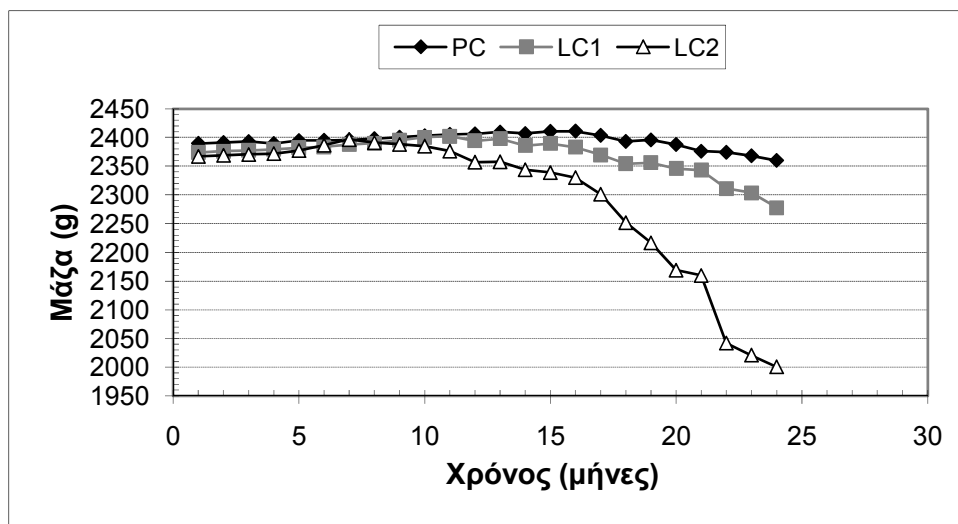
Στον Πίνακα 6-5 γίνεται αντιληπτό ότι αρχικές ενδείξεις φθοράς παρουσιάστηκαν στα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα S τον 5^ο μήνα. Η εξέλιξη της φθοράς είναι ταχεία και για τις τρεις αυτές συνθέσεις, με ταχύτερη αυτή των συνθέσεων LC1 και LC2, που, ήδη από το 13^ο και 12^ο μήνα αντίστοιχα, η φθορά τους έχει φτάσει στο στάδιο της έντονης διόγκωσης και της αποκόλλησης διακριτών κομματιών. Στον 21^ο μήνα τα δοκίμια της σύνθεσης LC2 και στον 22^ο τα δοκίμια της LC1 έφτασαν στο στάδιο της κατάρρευσής τους. Τα δοκίμια της σύνθεσης PC στο 14^ο μήνα παρουσίαζαν διόγκωση, αποφλοιώση των πλευρών τους και πολφώδη εμφάνιση, με τη διαφορά ότι η κατάστασή τους αυτή παρέμεινε μέχρι το πέρας των παρατηρήσεων.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6-5, τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 παρουσίασαν πολύ πιο ταχεία εξέλιξη της φθοράς τους σε σχέση με τα δοκίμια των συνθέσεων, που είχαν ενισχυθεί με ποζολανικά υλικά. Ακόμη, ο τελικός βαθμός φθοράς ήταν πολύ μεγαλύτερος για τα δοκίμια της LC1 σε σχέση με τα δοκίμια των υπόλοιπων συνθέσεων. Οι αρχικές ενδείξεις φθοράς παρουσιάστηκαν στα δοκίμια της σύνθεσης LPC στο διάλυμα S τον 7^ο μήνα. Η εξέλιξη της φθοράς είναι ταχεία για τα δοκίμια LC1, όπως ειπώθηκε και παραπάνω, και ήδη 2 μήνες πριν από το πέρας των μετρήσεων τα δοκίμια έχουν φτάσει στο στάδιο της κατάρρευσής τους. Τα δοκίμια LPC έφτασαν στο επίπεδο του σκασίματος των ακμών και γωνιών και της αποφλοιώσης της βάσης τους τον 9^ο μήνα των παρατηρήσεων, αλλά δεν παρουσίασαν περαιτέρω φθορά μέχρι τους 24 μήνες. Η φθορά για τα δοκίμια των τριών υπόλοιπων συνθέσεων LFC, LSC και LMC ξεκίνησε τον 8^ο μήνα των παρατηρήσεων και μπορεί να χαρακτηριστεί ως αργή και περιορισμένη για τα δοκίμια LFC και LMC, αφού η φθορά τους περιορίστηκε στις ακμές και στις γωνίες τους. Τα δοκίμια LMC έφτασαν σε αυτό το στάδιο τον 9^ο μήνα, ενώ αυτά της LFC πολύ αργότερα, μόλις τον 17^ο μήνα. Τα δοκίμια της LSC παρουσίασαν ανάλογη συμπεριφορά με αυτά της LPC όσον αφορά στο μέγιστο επίπεδο φθοράς τους, καθώς και στη χρονική εξέλιξη αυτής. Στο διάλυμα αυτό (S), τα δοκίμια των συνθέσεων με ποζολανικά υλικά εμφανίζουν σαφώς καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τα όμοια δοκίμια, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC20. Αντιθέτως, τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 υπέστησαν μεγαλύτερες φθορές στο διάλυμα S απ' ό,τι στο SC20.

Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα S

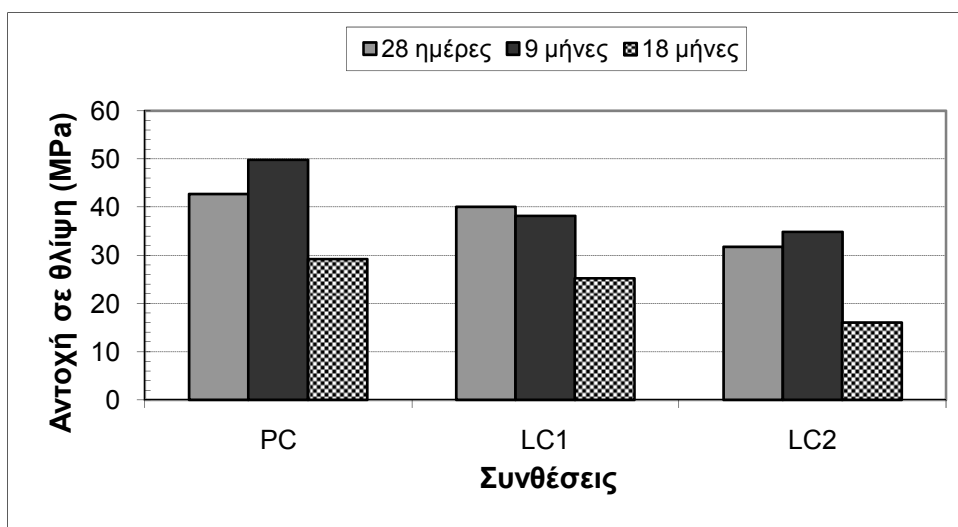
Στο Σχήμα 6-26 φαίνεται ότι η μάζα των δοκιμίων όλων των συνθέσεων αρχικά αυξανόταν λόγω προόδου της ενυδάτωσης. Η αύξηση αυτή διακόπηκε για τα δοκίμια της σύνθεσης PC τον 11^ο μήνα και η μάζα τους διατηρήθηκε σταθερή έως το 16^ο μήνα. Κατόπιν, ξεκίνησε μια

αξιοσημείωτη σταδιακή πτώση των τιμών της μάζας τους, που έφτασε περίπου τα 30 g ($\approx 1\%$ w/w). Τα δοκίμια LC1 έπαψαν να παρουσιάζουν αύξηση μάζας το 10^ο μήνα. Ακολούθησε έντονη πτώση, με τις απώλειες να κυμαίνονται στο επίπεδο των 120 g ($\approx 5\%$ w/w), ύστερα από τους 24 μήνες μετρήσεων. Τέλος, στα δοκίμια LC2, η μείωση της μάζας τους ξεκίνησε τον 8^ο μήνα και ήταν ραγδαία, αφού μετά την πάροδο δύο ετών είχαν απωλέσει περίπου 400 g ($\approx 17\%$ w/w) συγκριτικά με τη μέγιστη τιμή της μάζας τους. Η φθοροποιός επίδραση του διαλύματος S στα δοκίμια και των τριών συνθέσεων είναι εμφανής.



Σχήμα 6-26: Μάζα των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο S συναρτήσει του χρόνου.

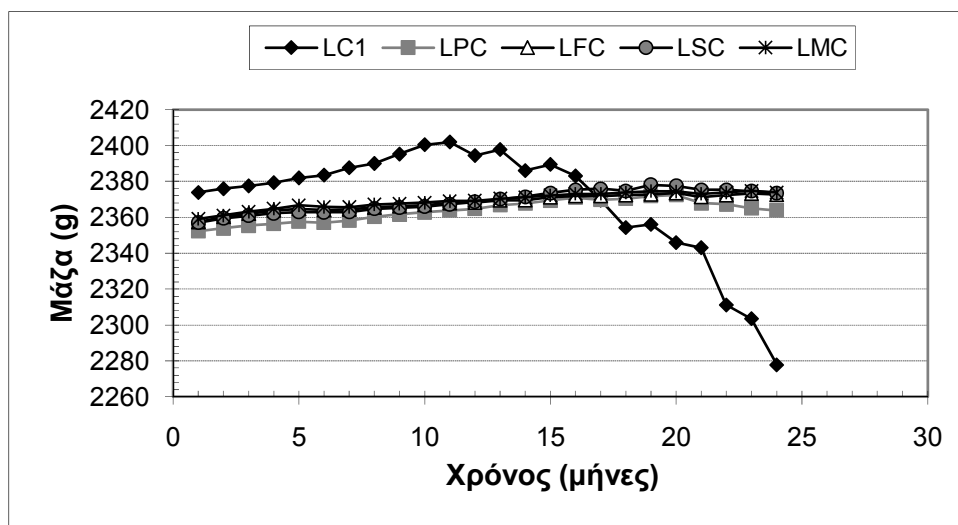
Από το Σχήμα 6-27 φαίνεται ότι στους 9 μήνες, σε σχέση με τις 28 ημέρες, αύξηση των τιμών της αντοχής παρουσιάζουν τα δοκίμια των συνθέσεων PC και LC2, ενώ αυτά της LC1 παρουσιάζουν μικρή μείωση. Η αύξηση είναι μεγαλύτερη για τα δοκίμια της σύνθεσης PC. Στους 18 μήνες, οι αντοχές των δοκιμίων όλων των συνθέσεων παρουσιάζουν έντονη πτώση με εκείνες των PC και LC1 να έχουν κοντινές τιμές. Οι αντοχή των δοκιμίων LC2 στους 18 μήνες είναι περίπου η μισή αυτής των 28 ημερών, κάτι το οποίο πιστοποιεί την πολύ έντονη υποβάθμιση του σκυροδέματος της σύνθεσης αυτής στις συγκεκριμένες συνθήκες.



Σχήμα 6-27: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο S.

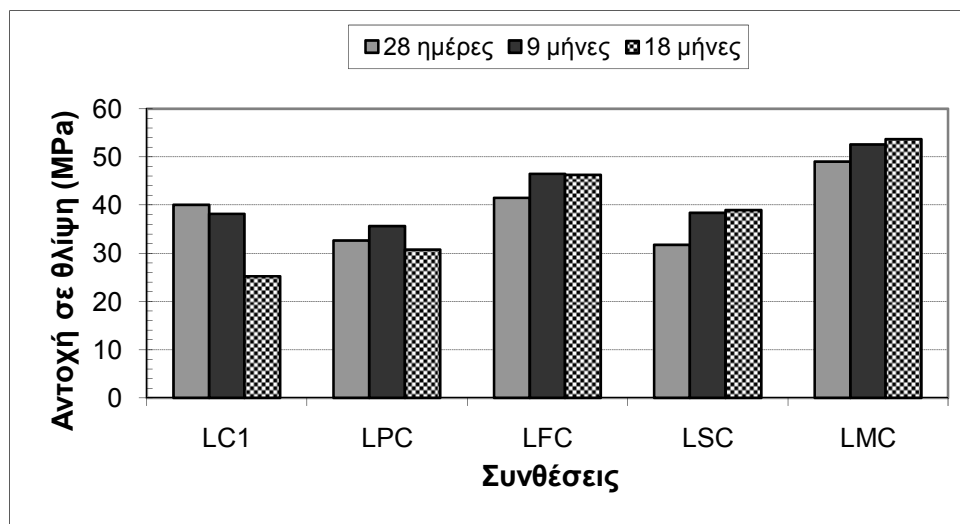
Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα S

Στο Σχήμα 6-28 φαίνεται ότι η μάζα των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 αυξανόταν αρχικά έως τον 11^ο μήνα λόγω προόδου της ενυδάτωσης, ενώ στη συνέχεια υπήρξε βαθμιαία πτώση των τιμών της. Στο τέλος των μετρήσεων, οι τιμές της μάζας είχαν μειωθεί κατά περίπου 120 g ($\approx 5\%$ w/w), σε σχέση με τη μέγιστη τιμή, κάτι το οποίο επιβεβαιώνει τις σημαντικές φθορές των εν λόγω δοκιμίων. Τα δοκίμια των υπόλοιπων τεσσάρων συνθέσεων παρουσίασαν αρχικά αύξηση της μάζας τους, η οποία κατόπιν διατηρήθηκε, γενικά, σταθερή. Εξαιρέση αποτελούν τα δοκίμια της σύνθεσης LPC, όπου είναι φανερή μια μικρή πτώση των τιμών της μάζας στο πέρας των μετρήσεων, σε σχέση με τις άλλες συνθέσεις, που περιέχουν ποζολανικά υλικά. Το φαινόμενο αυτό εναρμονίζεται με τις οπτικές παρατηρήσεις, που έδειξαν ότι τα εν λόγω δοκίμια δεν είχαν υποστεί σοβαρές ζημιές.



Σχήμα 6-28: Μάζα των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο S συναρτήσει του χρόνου.

Στο Σχήμα 6-29 φαίνεται ότι τα δοκίμια LMC αυξάνουν τις τιμές της αντοχής τους με την πάροδο του χρόνου. Η αύξηση αυτή είναι μεγαλύτερη μεταξύ των μετρήσεων των 28 ημερών και των 9 μηνών σε σχέση με εκείνη μεταξύ των 9 και 18 μηνών. Τα δοκίμια της σύνθεσης LSC παρουσιάζουν το ίδιο φαινόμενο, με τη διαφορά ότι οι τιμές είναι γενικά χαμηλότερες σε όλες τις χρονικές στιγμές και ότι η αύξηση μεταξύ 9 και 18 μηνών είναι τόσο μικρή, ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ότι τιμές παρέμειναν σταθερές. Στα δοκίμια LPC και LFC, στους 9 μήνες παρατηρείται αύξηση σε σχέση με τις 28 ημέρες, ενώ στους 18 μήνες πτώση σε σχέση με τους 9. Για τα δοκίμια της LFC, η πτώση είναι πολύ μικρή, τέτοια που να θεωρείται ότι δεν υπήρξε αλλαγή στις αντοχές στους 18 μήνες. Στα δοκίμια, όμως, LPC η ελάττωση στους 18 μήνες οδηγεί σε τιμές αντοχής μικρότερες από αυτές των 28 ημερών. Οι τιμές της αντοχής των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 παρουσιάζουν σταδιακή πτώση μεταξύ των μετρήσεων των διαφόρων χρονικών στιγμών. Η πτώση είναι μικρή στους 9 μήνες, αλλά είναι έντονη στους 18. Από τις μετρήσεις αυτές επιβεβαιώνεται ότι τα δοκίμια των συνθέσεων LFC, LSC και LMC παρέμειναν σε πολύ καλή κατάσταση μέχρι τους 18 μήνες, σε συμφωνία με την οπτική επιθεώρηση και τις μετρήσεις μάζας. Τα δοκίμια LPC παρουσίασαν μικρή μείωση των αντοχών τους, κάτι το οποίο δεν ήταν εμφανές από την οπτική παρατήρηση. Οι τιμές της αντοχής για τα δοκίμια LC1 απλά πιστοποιούν τα αποτελέσματα των υπόλοιπων μετρήσεων, που δείχνουν τη σοβαρή υποβάθμιση του σκυροδέματος της συγκεκριμένης σύνθεσης.



Σχήμα 6-29: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στο S.

6.6. Συμπεριφορά της σύνθεσης PC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S

Στο Σχήμα 6-30 παρουσιάζεται η κατάσταση των δοκιμίων της σύνθεσης PC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20, S. Ο Πίνακας 6-6 παρουσιάζει τη φθορά των δοκιμίων της σύνθεσης PC, που συντηρήθηκαν στα ίδια διαλύματα για 24 μήνες.



Σχήμα 6-30: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης PC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.

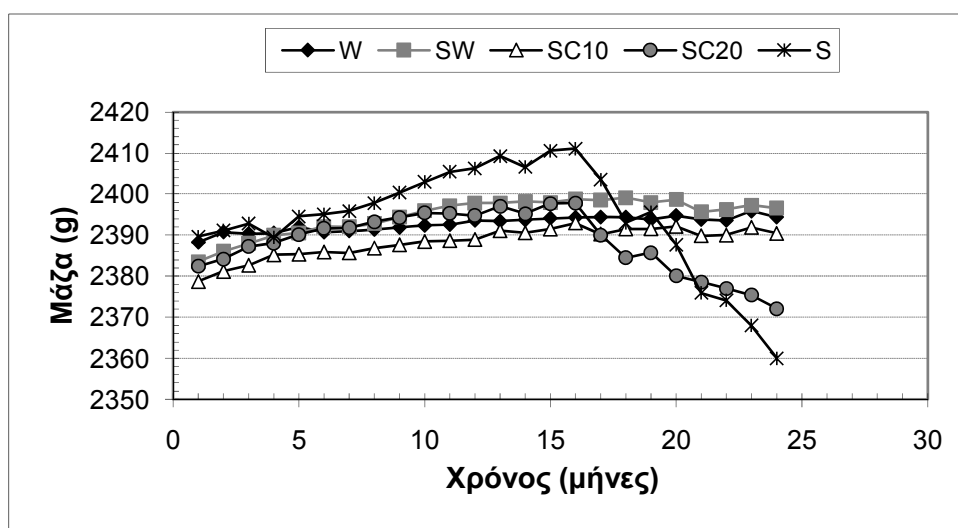
Πίνακας 6-6: Βαθμός φθοράς* δοκιμίων PC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.

Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμίων της σύνθεσης PC (μήνες)																			
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SW	0	0	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SC10	0	0	1	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
SC20	1	1	2	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6	6	6	6	6
S	1	1	2	2	3	4	4	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6

*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

Από τον Πίνακα 6-6 γίνεται φανερό ότι για τα δοκίμια της σύνθεσης PC, που βρίσκονταν στα διαλύματα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα (SC20, S), τα σημάδια φθοράς εμφανίστηκαν νωρίτερα (5^{ος} μήνας) σε σχέση με τα διαλύματα μικρότερης περιεκτικότητας σε θειικά (SW, SC10), όπου οι φθορές ξεκίνησαν 2 μήνες αργότερα. Παρατηρώντας συγκριτικά τον πίνακα φαίνεται ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θειικά οδήγησε τόσο σε ταχύτερη εξέλιξη τη φθοράς, όσο και σε μεγαλύτερο βαθμό αυτής. Στα διαλύματα SC20 και S ο τελικός βαθμός φθοράς ήταν ο ίδιος (διόγκωση δοκιμίου, αποφλοίωση πλευρών, πολφώδης εμφάνιση δοκιμίου). Η διαφορά, όμως, για τα δύο αυτά διαλύματα, με ίδια περιεκτικότητα σε θειικά, είναι ότι τα δοκίμια, που βρίσκονταν στο διάλυμα S, πέρασαν ταχύτερα από τα διάφορα στάδια της φθοράς. Αυτό υποδηλώνει ότι η παρουσία των χλωριόντων παρεμπόδισε την καταστρεπτική δράση των θειικών ιόντων.

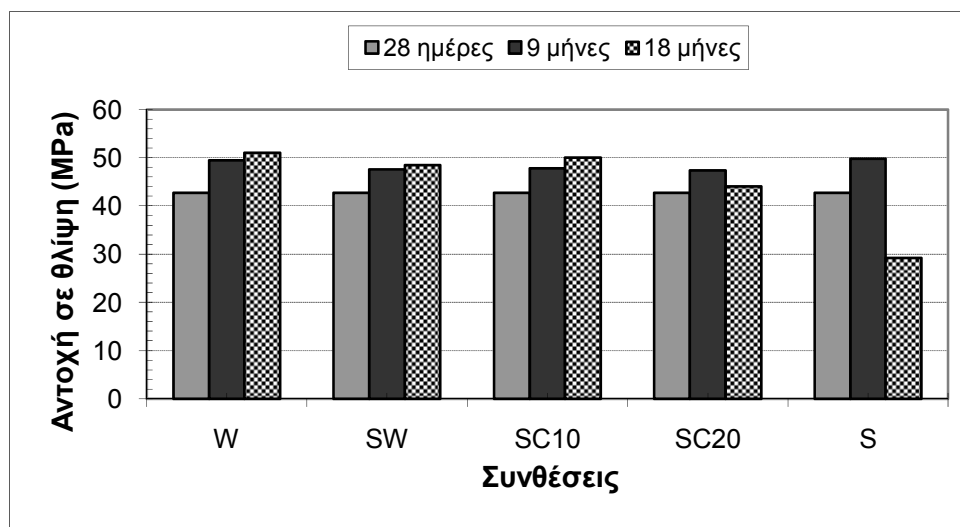
Στο διάγραμμα του Σχήματος 6-31 φαίνεται η αρχική αύξηση των τιμών της μάζας των δοκιμίων, που βρίσκονταν στα διάφορα διαλύματα, λόγω προόδου της ενυδάτωσής τους. Για τα δοκίμια, που βρίσκονταν στα διαλύματα W, SW και SC10, οι τιμές σταθεροποιήθηκαν ύστερα από το 12^ο μήνα. Για τα δοκίμια των διαλυμάτων SC20 και S, η αύξηση των τιμών μάζας σταμάτησε το 13^ο μήνα και κατόπιν άρχισε η πτώση τους, η οποία ήταν σημαντικότερη για τα δοκίμια που βρίσκονταν στο διάλυμα S. Σε αυτό το διάλυμα, η μείωση έφτασε περίπου τα 30 g σε σχέση με τη μέγιστη τιμή ($\approx 1\%$ w/w), ενώ στο διάλυμα SC20 περίπου τα 20 g ($\approx 0.8\%$ w/w). Από τα παραπάνω φαίνεται ότι οι φθορές για τα δοκίμια των SW και SC10 ήταν πολύ μικρές και δεν οδήγησαν σε ουσιαστικές απώλειες μάζας. Αντιθέτως, στα διαλύματα SC20 και S οι απώλειες είναι αξιόλογες, ενώ μπορεί να συναχθεί και το ότι η παρουσία χλωριόντων παρεμποδίζει την καταστρεπτική δράση των θειικών ιόντων.



Σχήμα 6-31: Μάζα των δοκιμίων PC στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.

Στα διαλύματα W, SW και SC10 οι τιμές της αντοχής θλίψης των δοκιμίων της σύνθεσης PC παρουσίασαν αύξηση με την πάροδο του χρόνου, η οποία είναι μεγαλύτερη μεταξύ των τιμών των 28 ημερών και των 9 μηνών σε σχέση με αυτή μεταξύ των 9 και 18 μηνών. Αυτό οφείλεται στο ότι από τους 9 έως τους 18 μήνες η ενυδάτωση των δοκιμίων είχε ολοκληρωθεί σε μεγάλο βαθμό και δεν έδωσε πολύ μεγαλύτερες αντοχές (Σχήμα 6-32). Επιπλέον, η αύξηση αυτή δείχνει τη μη ύπαρξη αξιόλογων φθορών των δοκιμίων στα διαλύματα SW και SC10. Η σύγκριση, όμως, των τιμών τους, ύστερα από συντήρηση 9 και 18 μηνών των δοκιμίων στα διαλύματα SW και SC10, φανερώνει μικρότερες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των δοκιμίων που βρίσκονταν στο νερό (W). Επομένως, η ύπαρξη έστω και

μικρής ποσότητας θεικών ιόντων οδήγησε σε υποβάθμιση του σκυροδέματος της εν λόγω σύνθεσης. Αύξηση των αντοχών μεταξύ των 28 ημερών και των 9 μηνών συνέβη και για τα διαλύματα SC20 και S. Στους 18 μήνες, όμως, υπήρξε μείωσή τους, η οποία ήταν μεγαλύτερη για τα δοκίμια του διαλύματος που περιείχε μόνο θειικά ιόντα. Στα δοκίμια του συγκεκριμένου διαλύματος η μείωση ήταν σημαντική, ενώ στα δοκίμια του SC20 οι τιμές έφτασαν λίγο πάνω από το επίπεδο των αρχικών αντοχών (28 ημερών).



Σχήμα 6-32: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων PC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.

Γενικά, για τα δοκίμια της σύνθεσης PC μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συνοπτικά συμπεράσματα. Στα διαλύματα θεικών ιόντων και χλωριόντων με χαμηλή, αλλά και διαφορετική περιεκτικότητα (SW, SC10) σε θειικά δεν υπήρξαν σοβαρές φθορές και αλλοιώσεις των δοκιμίων. Οι φθορές τους ήταν εντονότερες όσο μεγαλύτερη ήταν η περιεκτικότητα σε θειικά. Για τα δοκίμια των διαλυμάτων με αυξημένη, αλλά ίδια, περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα (SC20, S) οι φθορές είναι πολύ εντονότερες. Συνεπώς, η αύξηση της περιεκτικότητας σε θειικά ιόντα οδηγεί σε αύξηση της καταστροφικής δράσης τους και, συνεπώς, των παρατηρούμενων φθορών. Επιπροσθέτως, η φθορά στα δοκίμια του διαλύματος S εξελίχθηκε ταχύτερα σε σχέση με αυτή που παρατηρήθηκε στα δοκίμια του διαλύματος SC20, παρά το γεγονός ότι τα δύο διαλύματα είχαν τη ίδια περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα. Το φαινόμενο αυτό δείχνει ότι τα χλωριόντα παρεμποδίζουν τη φθοροποιό δράση των θεικών ιόντων στο σκυρόδεμα της συγκεκριμένης σύνθεσης. Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται τόσο από την οπτική επιθεώρηση όσο και από τις μετρήσεις μάζας και αντοχής θλίψης.

6.7. Συμπεριφορά της σύνθεσης LC1 στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S

Στο Σχήμα 6-33 παρουσιάζεται η κατάσταση των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20, S. Ο Πίνακας 6-7 παρουσιάζει τη φθορά των δοκιμίων της σύνθεσης LC1, που συντηρήθηκαν στα ίδια διαλύματα για 24 μήνες.



Σχήμα 6-33: Φωτογραφίες των δοκιμών της σύνθεσης LC1 ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.

Πίνακας 6-7: Βαθμός φθοράς* δοκιμών LC1 στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.

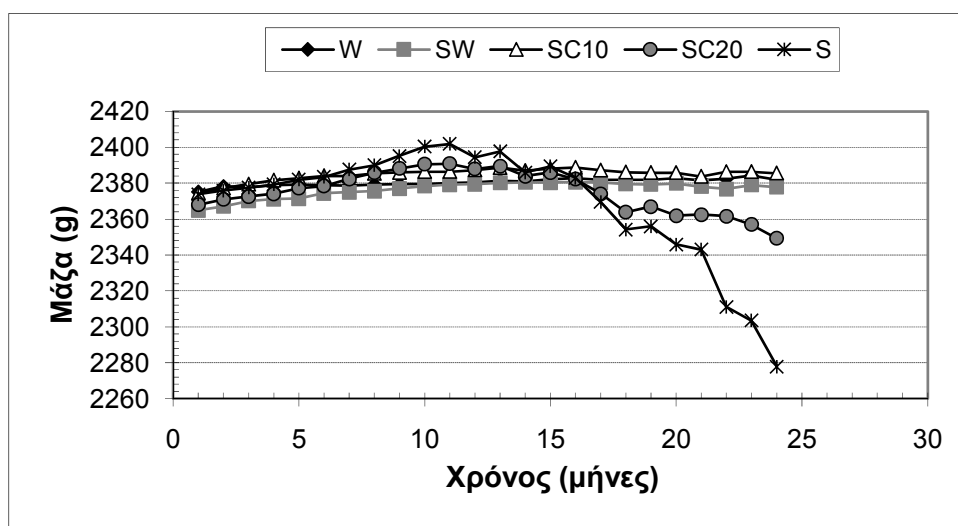
Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμών της σύνθεσης LC1 (μήνες)																			
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SW	0	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SC10	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4
SC20	1	1	2	2	3	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	6	6	7	7	7
S	1	1	2	3	4	4	5	6	7	7	7	7	7	7	8	8	8	9	9	9

*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

Στον Πίνακα 6-7 φαίνεται ότι στα δοκίμια της σύνθεσης LC1, που βρίσκονταν στα διαλύματα SC10, SC20 και S, η φθορά ξεκίνησε τον 5^ο μήνα, ενώ, στα δοκίμια που βρίσκονταν στο θαλασσινό νερό (SW), αυτή ξεκίνησε 3 μήνες αργότερα. Και για τη σύνθεση αυτή παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θειικά οδήγησε τόσο σε ταχύτερη εξέλιξη τη φθοράς, όσο και σε μεγαλύτερο βαθμό αυτής. Στο διάλυμα SW το 13^ο μήνα παρουσιάστηκε φθορά των ακμών και των γωνιών και αποφλοίωση της βάσης με εμφάνιση πολφώδους υλικού. Τα φαινόμενα αυτά διατηρήθηκαν μέχρι το πέρας των μετρήσεων. Η φθορά στο διάλυμα SC10 έφτασε στο σημείο του έντονου σκασίματος ακμών και γωνιών, της διόγκωσης των ακμών και της έντονης αποφλοίωσης της βάσης από το 17^ο μήνα και παρέμεινε έτσι μέχρι το τέλος. Η παραμονή των δοκιμών στο διάλυμα SC20 οδήγησε σε έντονη διόγκωση και αποκόλληση διακριτών κομματιών τον 22^ο μήνα και έμεινε έτσι μέχρι τον 24^ο. Στο διάλυμα S, η φθορά έφτασε στο μέγιστο βαθμό (κατάρρευση δοκιμίων), ήδη από τον 22^ο μήνα. Ενδεικτικό της μεγαλύτερης ταχύτητας στην εξέλιξη της φθοράς για τα δοκίμια του διαλύματος S, έναντι αυτών του διαλύματος SC20, είναι ότι το τελικό στάδιο φθοράς των δοκιμίων του SC20 επετεύχθη τον 22^ο μήνα, ενώ τα δοκίμια του διαλύματος S είχαν φτάσει στο ίδιο στάδιο ήδη από το 13^ο μήνα. Η παρεμποδιστική δράση των χλωριόντων έναντι των θεικών επιβεβαιώνεται και για το σκυρόδεμα της συγκεκριμένης σύνθεσης.

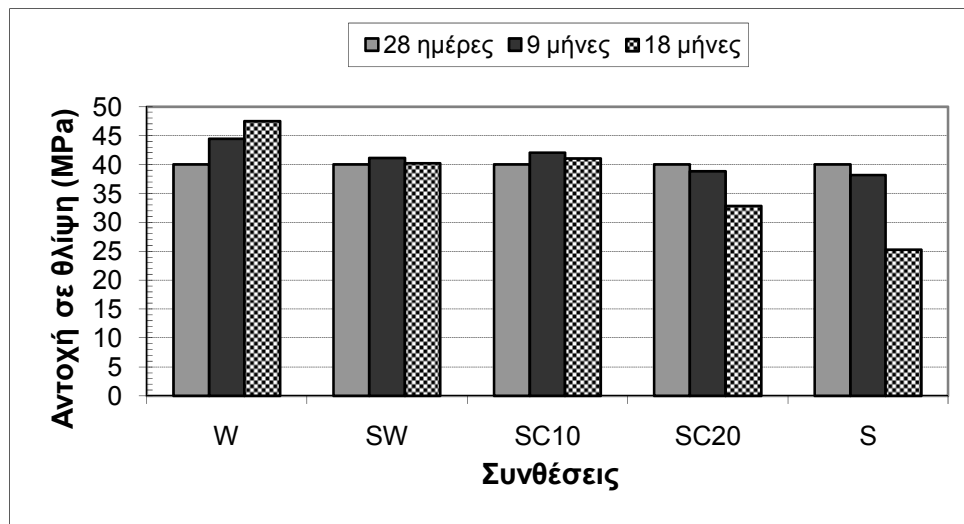
Από το Σχήμα 6-34 φαίνεται ότι η πρόοδος της ενυδάτωσης οδήγησε σε αρχική αύξηση των τιμών της μάζας των δοκιμίων στα διάφορα διαλύματα συντήρησής τους. Για τα δοκίμια που βρίσκονταν στα διαλύματα W και SW, οι τιμές σταθεροποιήθηκαν ύστερα από τον 11^ο μήνα. Τα δοκίμια του διαλύματος SC10 μετά τον 11^ο μήνα παρουσίασαν μικρή ελάττωση της μάζας τους. Στα δοκίμια των διαλυμάτων SC20 και S η αύξηση των τιμών μάζας σταμάτησε, επίσης, τον 11^ο μήνα. Στη συνέχεια, στα δοκίμια του διαλύματος SC20 οι τιμές της μάζας μειώνονταν σχετικά αργά έως το 16^ο μήνα και, κατόπιν, πιο απότομα έως τον 24^ο.

Σημειωτέον ότι μετά το 16^ο μήνα αυξήθηκε και το οπτικά παρατηρούμενο επίπεδο φθοράς των συγκεκριμένων δοκιμίων. Αντιθέτως, στα δοκίμια του διαλύματος S, οι τιμές παρουσίασαν απότομη πτώση μετά τον 11^ο μήνα, κάτι το οποίο επιβεβαιώνει την ταχύτερη εξωτερικά παρατηρούμενη φθορά. Η μείωση της μάζας για τα δοκίμια του διαλύματος SC20 ήταν περίπου 40 g ($\approx 2\%$ w/w) σε σχέση με τη μέγιστη τιμή της και για τα δοκίμια του διαλύματος S περίπου 120 g ($\approx 5\%$ w/w). Και οι μετρήσεις μάζας δείχνουν ότι η αυξημένη συγκέντρωση σε θεικά οδηγεί σε αύξηση της φθοράς των δοκιμίων, ενώ η ύπαρξη χλωριόντων την παρεμποδίζει.



Σχήμα 6-34: Μάζα των δοκιμίων LC1 στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.

Από το Σχήμα 6-35 φαίνεται ότι στο νερό (διάλυμα W), οι τιμές των αντοχών θλίψης των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 παρουσίασαν σταδιακή αύξηση με την πάροδο του χρόνου. Αυτό συνέβη μόνο για τα δοκίμια του συγκεκριμένου διαλύματος. Στα διαλύματα SW και SC10, οι τιμές των αντοχών στους 9 μήνες ήταν ελαφρώς αυξημένες σε σχέση με τις 28 ημέρες, ενώ στους 18 μήνες μειώθηκαν στα επίπεδα των αντοχών των 28 ημερών. Τόσο στα δοκίμια του διαλύματος SC20 όσο και σε αυτά του S συνέβη μείωση των αντοχών τους και στους 9, αλλά και στους 18 μήνες. Στους 9 μήνες, η μείωση είναι μικρή και περίπου ίδια για τα δοκίμια και των δύο διαλυμάτων. Στους 18 μήνες, οι τιμές εμφανίζουν σημαντική υποχώρηση και στα δύο διαλύματα, με αυτήν του διαλύματος S να είναι σαφώς μεγαλύτερη. Από το διάγραμμα είναι φανερό ότι η ύπαρξη έστω και μικρής ποσότητας θεικών ιόντων στο διάλυμα συντήρησης επηρεάζει την κατάσταση των δοκιμίων της εν λόγω σύνθεσης. Επίσης, για την ίδια περιεκτικότητα σε θεικά, η παρουσία χλωριόντων παρεμποδίζει τη δράση τους.



Σχήμα 6-35: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC1 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.

Γενικά, για τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συνοπτικά συμπεράσματα. Στο διάλυμα SW δεν υπήρξαν σοβαρές αλλοιώσεις των δοκιμίων. Στο διάλυμα SC10 οι φθορές ήταν εμφανώς μεγαλύτερες, ενώ στα διαλύματα υψηλής περιεκτικότητας σε θειικά ιόντα (SC20, S) οι ζημιές ήταν έντονες. Γενικά, οι φθορές των δοκιμίων ήταν εντονότερες όσο μεγαλύτερη ήταν η περιεκτικότητά των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα. Αξίζει να σημειωθεί ότι, για τα δοκίμια των διαλυμάτων SC20 και S, ίδιας περιεκτικότητας σε θειικά, οι φθορές έφτασαν σε διαφορετικό βαθμό και, επίσης, εξελίχθηκαν με διαφορετικό ρυθμό. Πιο συγκεκριμένα, οι ζημιές στα δοκίμια του διαλύματος S είναι πιο εκτεταμένες και, επίσης, το πέρασμα από τα διάφορα στάδια της φθοράς ήταν πολύ ταχύτερο σε σχέση με τα δοκίμια του διαλύματος SC20. Αυτό δείχνει ότι τα χλωριόντα παρεμποδίζουν την καταστροφική δράση των θεικών ιόντων και στο σκυρόδεμα της σύνθεσης LC1. Τα παραπάνω πιστοποιούνται τόσο από την οπτική επιθεώρηση όσο και από τις μετρήσεις μάζας και αντοχών θλίψης.

6.8. Συμπεριφορά της σύνθεσης LC2 στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S

Στο Σχήμα 6-36 παρουσιάζεται η κατάσταση των δοκιμίων της σύνθεσης LC2 ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20, S. Ο Πίνακας 6-8 παρουσιάζει τη φθορά των δοκιμίων της σύνθεσης LC2, που συντηρήθηκαν στα ίδια διαλύματα για 24 μήνες.



Σχήμα 6-36: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης LC2 ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.

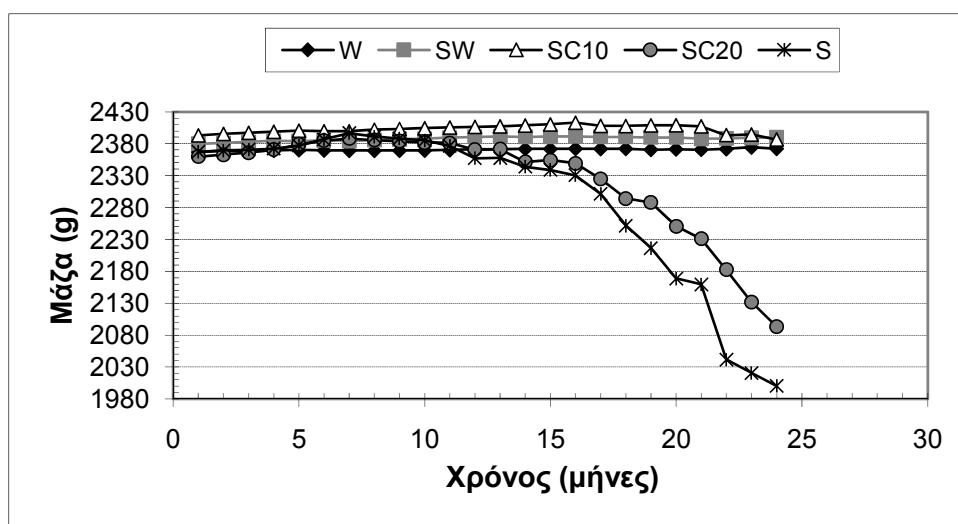
Πίνακας 6-8: Βαθμός φθοράς* δοκιμίων LC2 στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.

Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμίων της σύνθεσης LC2 (μήνες)																			
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SW	0	0	0	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SC10	1	1	2	2	2	3	3	3	4	5	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7
SC20	1	1	2	2	3	4	5	6	6	6	6	7	7	8	8	8	8	9	9	9
S	1	1	2	3	4	5	6	7	7	7	7	7	7	7	8	8	9	9	9	9

*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

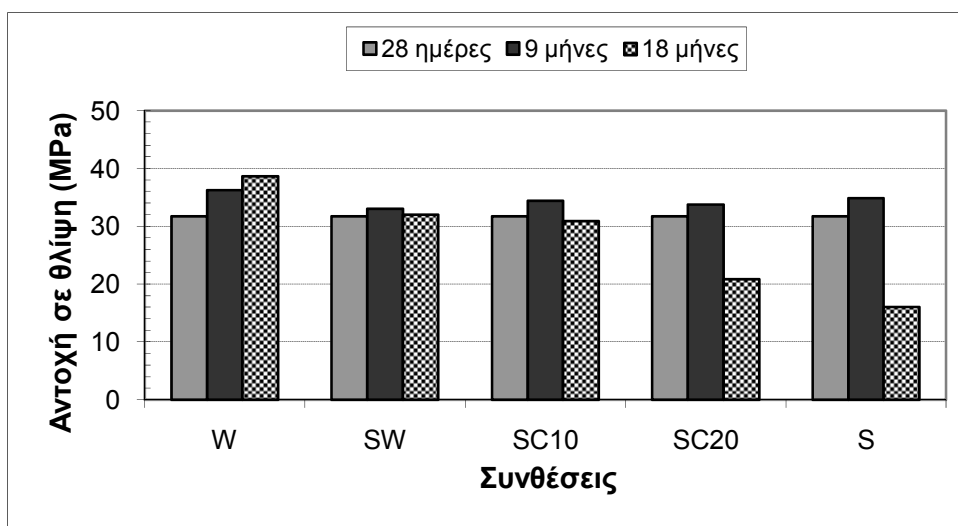
Ο Πίνακας 6-8 δείχνει ότι τα δοκίμια της σύνθεσης LC2, που βρίσκονταν στα διαλύματα SC10, SC20 και S παρουσίασαν σημάδια φθοράς τον 5^ο μήνα, ενώ τα δοκίμια του διαλύματος SW τρεις μήνες αργότερα. Από τον πίνακα προκύπτει ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θειικά οδήγησε τόσο σε ταχύτερη εξέλιξη της φθοράς, όσο και σε μεγαλύτερο βαθμό αυτής. Τα δοκίμια των διαλυμάτων SC20 και S υπέστησαν τις μεγαλύτερες φθορές και έφτασαν μέχρι το σημείο της κατάρρευσής τους. Η διαφορά μεταξύ των δύο διαλυμάτων είναι ότι τα δοκίμια, που βρίσκονταν στο διάλυμα S, πέρασαν ταχύτερα από τα διάφορα στάδια της φθοράς. Από το γεγονός αυτό φαίνεται ότι η ύπαρξη χλωριόντων παρεμπόδισε την καταστροφική δράση των θεικών ιόντων. Τα δοκίμια, που βρίσκονταν στο διάλυμα SW, δεν παρουσίασαν αξιόλογες φθορές, φτάνοντας μόνο στο στάδιο της φθοράς των ακμών και των γωνιών τους και της αποφλοιώσης της βάσης τους με εμφάνιση πολφώδους υλικού. Στα δοκίμια του διαλύματος SC10 οι φθορές ήταν σημαντικές και έφτασαν μέχρι την έντονη διόγκωση και αποκόλληση διακριτών κομματιών τους.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 6-37 φαίνεται αρχικά αύξηση των τιμών της μάζας των δοκιμίων των διαφόρων συνθέσεων, λόγω προόδου της ενυδάτωσής τους. Για τα δοκίμια που βρίσκονταν στα διαλύματα W και SW οι τιμές σταθεροποιήθηκαν ύστερα από το 13^ο μήνα. Στα δοκίμια του διαλύματος SC10 υπήρξε, επίσης, σταθεροποίηση των τιμών τους, οι οποίες όμως άρχισαν να υποχωρούν ελαφρώς από τον 23^ο μήνα και μέχρι το τέλος των μετρήσεων. Για τα δοκίμια των διαλυμάτων SC20 και S, η αύξηση των τιμών μάζας σταμάτησε μόλις τον 7^ο μήνα και κατόπιν άρχισε η πτώση τους. Η πτώση ήταν απότομη για τα δοκίμια και των δύο διαλυμάτων, αλλά και γι' αυτή τη σύνθεση η ελάττωση ήταν μεγαλύτερη στα δοκίμια του διαλύματος S, φτάνοντας περίπου τα 400 g ($\approx 17\%$ w/w). Στα δοκίμια του διαλύματος SC20 η μείωση έφτασε περίπου τα 300 g ($\approx 13\%$ w/w). Όπως προκύπτει από το διάγραμμα αυτό, σε συνδυασμό με τις οπτικές παρατηρήσεις, η ελάττωση στη μάζα των δοκιμίων ήταν έντονη και στα δύο αυτά διαλύματα, όμως οι απώλειες είναι μεγαλύτερες στο διάλυμα S, επειδή η φθορά εξελίχθηκε ταχύτερα στα δοκίμια αυτού του διαλύματος.



Σχήμα 6-37: Μάζα των δοκιμίων LC2 στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.

Μόνο για τα δοκίμια, που συντηρήθηκαν στο νερό (διάλυμα W) οι τιμές της αντοχής θλίψης των δοκιμίων της σύνθεσης LC2 παρουσίασαν σταδιακή αύξηση με την πάροδο του χρόνου (Σχήμα 6-38). Στα διαλύματα SW και SC10, οι τιμές της αντοχής στους 9 μήνες ήταν ελαφρώς μεγαλύτερες σε σχέση με τις 28 ημέρες (μικρότερη αύξηση για τα δοκίμια του SW), ενώ στους 18 μήνες μειώθηκαν στα επίπεδα των αντοχών των 28 ημερών. Τόσο στα δοκίμια του διαλύματος SC20, όσο και σε αυτά του S, συνέβη αύξηση των αντοχών τους στους 9 μήνες (μεγαλύτερη για εκείνα του διαλύματος S). Αντίθετα, στους 18 μήνες οι τιμές της αντοχής τους ελαττώθηκαν κατά πολύ, με τη μείωση να είναι μεγαλύτερη για τα δοκίμια του διαλύματος S, για τα οποία οι τιμές έπεσαν σε κάτω από το μισό των αντοχών των 28 ημερών. Η παρουσία θεικών ιόντων έχει βλαπτική παρουσία στις τιμές της αντοχής και της συγκεκριμένης σύνθεσης σκυροδέματος και η επίδραση της μεγιστοποιείται με την αύξηση της συγκέντρωσής τους.



Σχήμα 6-38: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LC2 στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.

Γενικά, για τα δοκίμια της σύνθεσης LC2 μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συνοπτικά συμπεράσματα. Στο διάλυμα SW δεν υπήρξαν σοβαρές αλλοιώσεις των δοκιμίων. Στο διάλυμα SC10 οι φθορές ήταν σαφώς εντονότερες και σημαντικότερες, αφού τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων και των παρατηρήσεων δείχνουν την αρκετά διαφορετική συμπεριφορά τους σε σχέση με τα δοκίμια του διαλύματος SW. Στα διαλύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα (SC20, S) οι ζημιές είναι πολύ έντονες, φτάνοντας έως τον μεγαλύτερο βαθμό της κλίμακας. Γενικά, για μεγαλύτερη περιεκτικότητά των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα, οι φθορές των δοκιμίων είναι εντονότερες. Τα δοκίμια των διαλυμάτων SC20 και S, ίδιας περιεκτικότητας σε θειικά, είχαν τον ίδιο βαθμό φθοράς στο πέρας των μετρήσεων, η εξέλιξη της φθοράς, όμως, ήταν διαφορετική. Στο διάλυμα SC20 η φθορά ήταν βραδύτερη, πράγμα που οφείλεται στην παρουσία των χλωριόντων, τα οποία καθυστέρησαν τη φθορά, αλλά τελικά αυτή έφτασε στο μέγιστο βαθμό, όπως και στο διάλυμα S. Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται από όλη τη σειρά μετρήσεων μάζας και αντοχών θλίψης, καθώς και από την οπτική επιθεώρηση.

6.9. Συμπεριφορά της σύνθεσης LPC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S

Στο Σχήμα 6-39 παρουσιάζεται η κατάσταση των δοκιμίων της σύνθεσης LPC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20, S. Ο Πίνακας 6-9 παρουσιάζει τη φθορά των δοκιμίων της σύνθεσης LPC, που συντηρήθηκαν στα ίδια διαλύματα για 24 μήνες.



Σχήμα 6-39: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης LPC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.

Πίνακας 6-9: Βαθμός φθοράς* δοκιμίων LPC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.

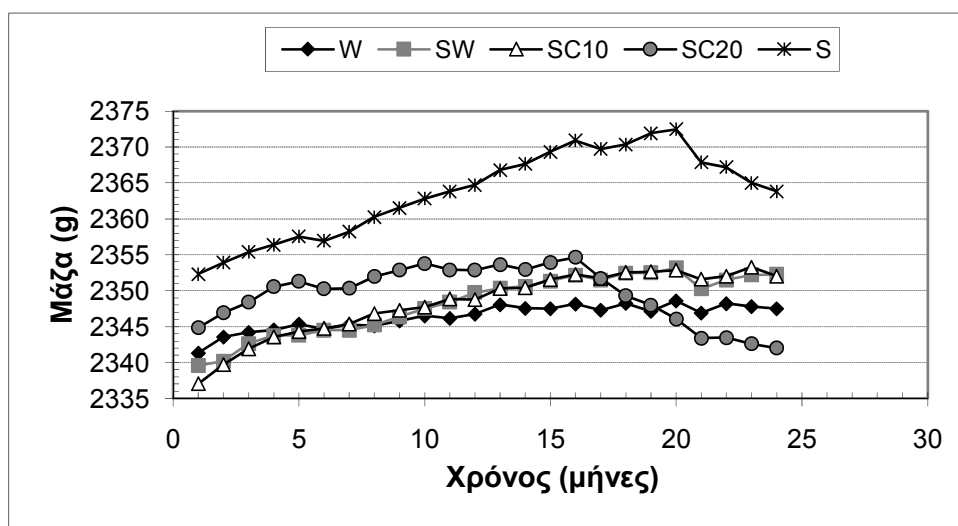
Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμίων της σύνθεσης LPC (μήνες)																		
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SW	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SC10	0	0	0	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SC20	1	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S	0	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

Από τον Πίνακα 6-9 γίνεται αντιληπτό ότι στα δοκίμια της σύνθεσης LPC, που βρίσκονταν στα διαλύματα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα (SC20, S), τα σημάδια

φθοράς εμφανίστηκαν νωρίτερα ($6^{\text{ος}}$ και $7^{\text{ος}}$ μήνας αντίστοιχα). Στα διαλύματα μικρότερης περιεκτικότητας σε θειικά (SW, SC10), οι φθορές ξεκίνησαν τους $8^{\text{ο}}$ και $9^{\text{ο}}$ μήνες αντίστοιχα. Βάσει των ενδείξεων του πίνακα μπορεί να ειπωθεί ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θειικά οδήγησε σε ταχύτερη εξέλιξη τη φθοράς και σε μεγαλύτερο βαθμό αυτής. Στα διαλύματα SC20 και S, ο τελικός βαθμός φθοράς των δοκιμίων ήταν ο ίδιος (σκάσιμο ακμών και γωνιών) και η εξέλιξή της επίσης η ίδια. Η μόνη διαφορά των δύο διαλυμάτων είναι ότι αυτή ξεκίνησε λίγο νωρίτερα στο διάλυμα SC20. Οι φθορές στα διαλύματα SW και SC10 ήταν πολύ μικρές και για το πρώτο περιορίστηκαν σε αρχικές ενδείξεις φθορών περιοριζόμενες στις ακμές και στις γωνίες των δοκιμίων, ενώ στο δεύτερο παρουσιάστηκε φθορά των ακμών και των γωνιών τους. Γενικά, οι φθορές των δοκιμίων σε όλα τα διαλύματα ήταν μικρές και μόνο στα δοκίμια των διαλυμάτων με αυξημένη περιεκτικότητα σε θειικά ήταν λίγο πιο έντονες από τα άλλα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η παρουσία των χλωριόντων δεν διαφοροποίησε την ταχύτητα εξέλιξης της φθοράς ούτε και το βαθμό αυτής, συγκρίνοντας τα διαλύματα SC20 και S, ίδιας περιεκτικότητας σε θειικά ιόντα.

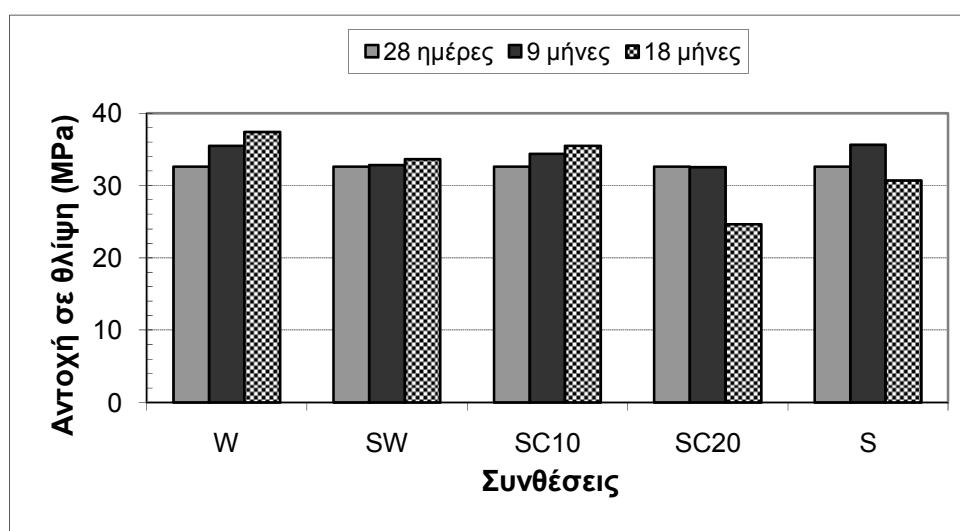
Από το Σχήμα 6-40 φαίνεται ότι οι τιμές της μάζας των δοκιμίων που βρίσκονταν στα διαλύματα W, SW και SC10 παρουσιάζουν αυξητική τάση έως το $16^{\text{ο}}$ μήνα και στη συνέχεια σταθεροποιούνται. Για τα δοκίμια του διαλύματος S, αρχίζει μείωση τον $21^{\text{ο}}$ μήνα, η οποία συμβαδίζει με τις παρατηρήσεις της οπτικής επιθεώρησης. Τα δοκίμια, που βρίσκονταν στο διάλυμα SC20, παρουσίασαν αύξηση της μάζας τους έως το $10^{\text{ο}}$ μήνα, κατόπιν σταθερότητα μέχρι το $16^{\text{ο}}$ και μετά ελάττωση, η οποία ήταν της τάξης των 10 g στο τέλος των μετρήσεων. Παρά το γεγονός ότι η ελάττωση αυτή είναι πολύ μικρή, εντούτοις διαφοροποιεί τη συμπεριφορά των δοκιμίων, που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC20, σε σχέση με τα δοκίμια των άλλων διαλυμάτων, αφού ήταν τα μοναδικά για τα οποία καταγράφηκε παρατεταμένη απώλεια της μάζας τους. Μπορεί να ειπωθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης σε θειικά ιόντα επιδεινώνει, έστω και λίγο, την κατάσταση των δοκιμίων, όμως η παρουσία χλωριόντων μάλλον έχει αρνητική επίδραση για τα δοκίμια της συγκεκριμένης σύνθεσης για την ίδια περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε θειικά.



Σχήμα 6-40: Μάζα των δοκιμίων LPC στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.

Από το Σχήμα 6-41 φαίνεται ότι στα διαλύματα W, SW και SC10, οι τιμές της αντοχής θλίψης των δοκιμίων της σύνθεσης LPC παρουσίασαν μικρή αύξηση με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα, τα δοκίμια του διαλύματος SW παρουσιάζουν πολύ μικρή αύξηση των αντοχών τους στους 9 και 18 μήνες συντήρησης στο εν λόγω διάλυμα και μπορεί να

ειπωθεί ότι οι αντοχές τους παραμένουν ουσιαστικά σταθερές. Η αύξηση των αντοχών στα διαλύματα αυτά οφείλεται στην πρόοδο της ενυδάτωσης των δοκιμίων τους. Επίσης, η αύξηση δείχνει τη μη ύπαρξη αξιόλογων φθορών των δοκιμίων στα διαλύματα SW και SC10. Οι τιμές της αντοχής, ύστερα από συντήρηση 9 και 18 μηνών των δοκιμίων στα διαλύματα SW και SC10, είναι μικρότερες σε σχέση με αυτές για τις αντίστοιχες τιμές των δοκιμίων που βρίσκονταν στο νερό (W). Επομένως, η ύπαρξη έστω και μικρής ποσότητας θεικών ιόντων οδήγησε σε υποβάθμιση του σκυροδέματος της σύνθεσης LPC. Στα δοκίμια του διαλύματος S υπήρξε αύξηση των αντοχών στους 9 μήνες σε σχέση με αυτές των 28 ημερών και μάλιστα στα επίπεδα των αντοχών των δοκιμίων αναφοράς. Στους 18 μήνες, όμως, συνέβη μείωση σε επίπεδο λίγο χαμηλότερο από την αντοχή των 28 ημερών. Στα δοκίμια του διαλύματος SC20, οι τιμές στους 9 μήνες είναι όμοιες με αυτές στις 28 ημέρες, ενώ στους 18 μήνες είναι αρκετά ελαττωμένες. Τα δοκίμια του διαλύματος με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα, που περιείχε και χλωριόντα, παρουσίασαν στους 18 μήνες τις μικρότερες αντοχές.



Σχήμα 6-41: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LPC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.

Γενικά, για τα δοκίμια της σύνθεσης LPC προκύπτουν τα παρακάτω συνοπτικά συμπεράσματα. Στα διαλύματα θεικών ιόντων και χλωριόντων με χαμηλή, αλλά και διαφορετική περιεκτικότητα (SW, SC10) σε θειικά δεν υπήρξαν σοβαρές φθορές και αλλοιώσεις των δοκιμίων. Οι φθορές τους ήταν εντονότερες όσο μεγαλύτερη ήταν η περιεκτικότητά τους σε θειικά. Για τα δοκίμια των διαλυμάτων με αυξημένη περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα (SC20, S), οι φθορές είναι εντονότερες σε σχέση με τις φθορές των δοκιμίων των προαναφερθέντων διαλυμάτων, αλλά όχι ιδιαίτερα σημαντικές. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι οι φθορές στα δοκίμια του διαλύματος S ήταν όμοιες εξωτερικά με αυτές που παρατηρήθηκαν στα δοκίμια του διαλύματος SC20, αλλά οι φθορές στο SC20 ξεκίνησαν λίγο νωρίτερα. Οι μετρήσεις μάζας και αντοχών θλίψης υποδηλώνουν μια σαφώς χειρότερη συμπεριφορά των δοκιμίων του διαλύματος SC20 εν συγκρίσει με δοκίμια του διαλύματος S. Αυτό σημαίνει ότι, για τη συγκεκριμένη σύνθεση, η παρουσία των χλωριόντων διευκόλυνε τη φθορά των δοκιμίων, για διαλύματα ίδιων συγκεντρώσεων σε θειικά ιόντα.

6.10. Συμπεριφορά της σύνθεσης LFC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S

Στο Σχήμα 6-42 παρουσιάζεται η κατάσταση των δοκιμών της σύνθεσης LFC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S. Ο Πίνακας 6-10 παρουσιάζει τη φθορά των δοκιμών της σύνθεσης LFC, που συντηρήθηκαν στα ίδια διαλύματα για 24 μήνες.



Σχήμα 6-42: Φωτογραφίες των δοκιμών της σύνθεσης LFC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.

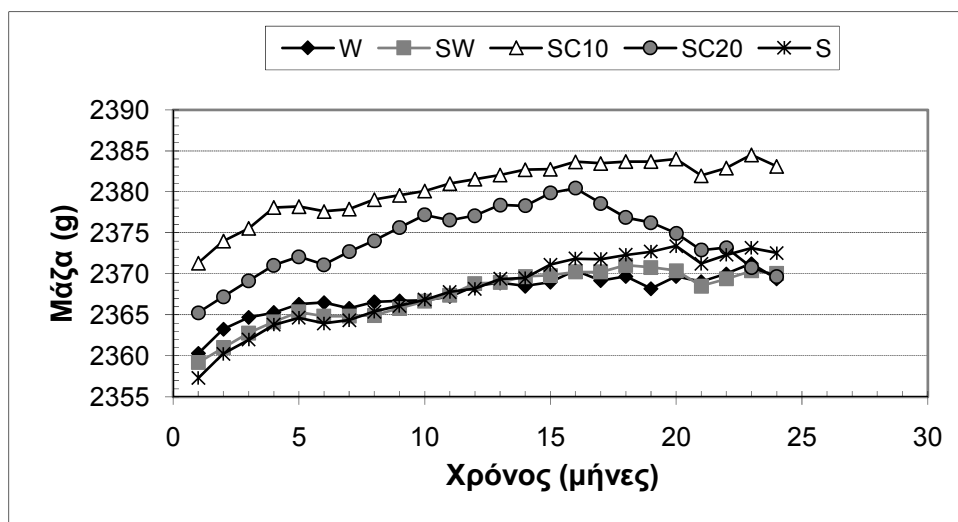
Πίνακας 6-10: Βαθμός φθοράς* δοκιμών LFC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.

Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμών της σύνθεσης LFC (μήνες)																	
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SW	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SC10	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SC20	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3
S	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2

*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

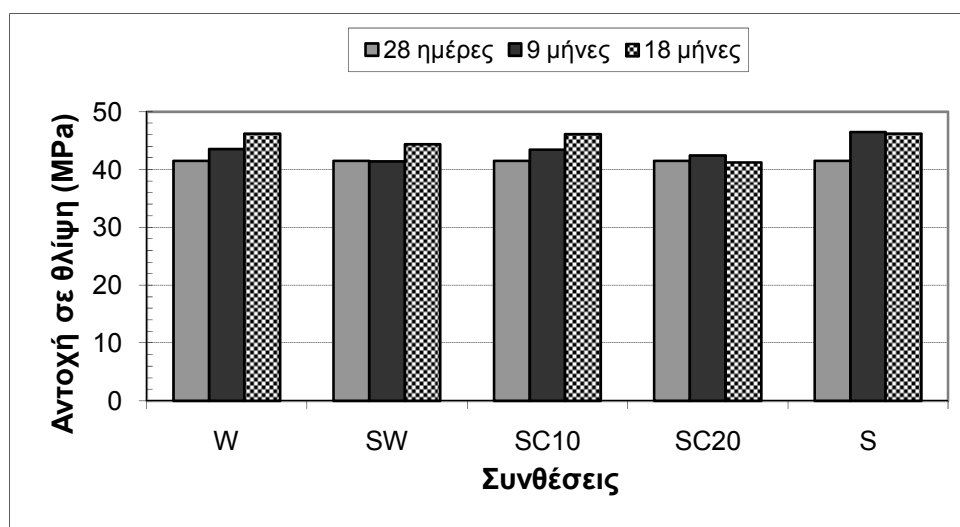
Από τον Πίνακα 6-10 γίνεται φανερό ότι στα δοκίμια της σύνθεσης LFC, που βρίσκονταν στα διάφορα διαβρωτικά διαλύματα, η φθορά ξεκίνησε στους 8 μήνες, με εξαίρεση τα δοκίμια που βρίσκονταν στο διάλυμα SC20, για τα οποία η φθορά ξεκίνησε τον 7^ο μήνα, καθώς και τα δοκίμια που βρίσκονταν στο διάλυμα SC10, όπου η φθορά ξεκίνησε το 12^ο μήνα. Οι φθορές στα δοκίμια της συγκεκριμένης σύνθεσης ήταν αρκετά περιορισμένες. Πιο συγκεκριμένα, τα δοκίμια του διαλύματος SW παρουσίασαν μόνο αρχικές ενδείξεις φθορών περιοριζόμενες στις ακμές και στις γωνίες τους. Τα δοκίμια των διαλυμάτων SC10 και S έφτασαν μέχρι το σημείο της φθοράς των ακμών και των γωνιών τους. Τα δοκίμια που υπέστησαν τις πιο σοβαρές, αν και περιορισμένες, ζημιές ήταν αυτά που βρίσκονταν στο διάλυμα SC20, τα οποία παρουσίασαν σκάσιμο των ακμών και των γωνιών τους. Στα δοκίμια της συγκεκριμένης σύστασης, η αύξηση της περιεκτικότητας σε θειικά επηρέασε σε μικρό βαθμό την κατάσταση τους. Τα εντονότερα αποτελέσματα της προσβολής τους από αυτά παρατηρήθηκαν στο ένα από τα δύο διαλύματα που περιείχε θειικά ιόντα και στο οποίο είχε γίνει προσθήκη χλωριόντων. Φαίνεται ότι και σε αυτήν την περίπτωση η ύπαρξη χλωριόντων συνετέλεσε στη μεγαλύτερη φθορά των δοκιμών που περιέχουν ποζολανικό υλικό (ιπτάμενη τέφρα) στη σύνθεσή τους.

Οι τιμές της μάζας των δοκιμίων που βρίσκονταν στα διαλύματα W, SW, SC10 και S παρουσιάζουν αυξητική τάση καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων (Σχήμα 6-43). Αυτό δείχνει ότι τα δοκίμια σε αυτά τα διαλύματα υπέστησαν ασήμαντες φθορές. Αντιθέτως, οι τιμές της μάζας για τα δοκίμια, που βρίσκονταν στο διάλυμα SC20, αυξάνονταν μέχρι το 16^ο μήνα και στη συνέχεια μειώνονταν μέχρι το τέλος των πειραματικών μετρήσεων. Οι απώλειες μάζας στους 24 μήνες ήταν μόλις της τάξης των 10 g ($\approx 0.4\%$ w/w).



Σχήμα 6-43: Μάζα των δοκιμίων LFC στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.

Στα διαλύματα W, SW και SC10, οι τιμές των αντοχών θλίψης των δοκιμίων της σύνθεσης LFC παρουσίασαν γενικά αύξηση με την πάροδο του χρόνου, η οποία είναι μεγαλύτερη μεταξύ των τιμών των 9 και 18 μηνών εν συγκρίσει με αυτή μεταξύ των 28 ημερών και των 9 μηνών. Τα δοκίμια των διαλυμάτων SC20 και S παρουσιάζουν αύξηση στις τιμές των αντοχών των 9 μηνών σε σχέση με τις 28 ημέρες. Στους 18 μήνες οι αντοχές για το διάλυμα SC20 υποχωρούν λίγο κάτω από τις αρχικές των 28 ημερών και στα δοκίμια του S λίγο κάτω από αυτές των 9 μηνών. Γενικά, εκτός από το διάλυμα SC20, οι τιμές των αντοχών στα άλλα διαλύματα έφτασαν σε υψηλές τιμές, παρά τη διαβάθμιση της περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα. Στο διάλυμα SC20, παρά την πτώση των τιμών των αντοχών στους 18 μήνες, μπορεί να ειπωθεί ότι αυτές παρέμειναν εν γένει σταθερές, αν και χαμηλότερες συγκριτικά με τις τιμές στα άλλα διαλύματα. Συνεπώς, και σε αυτήν τη σύνθεση, όπως και στην LPC, τα χλωριόντα, που βρίσκονταν στο ένα από τα δύο διαλύματα με την ίδια υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα, διευκόλυναν την καταστροφική δράση των θεικών.



Σχήμα 6-44: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LFC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.

Γενικά, για τα δοκίμια της σύνθεσης LFC προκύπτουν τα παρακάτω συνοπτικά συμπεράσματα. Σε όλα τα διαβρωτικά διαλύματα οι εξωτερικά παρατηρούμενες φθορές των δοκιμίων ήταν περιορισμένες. Ιδιαίτερα για τα δοκίμια του διαλύματος SW οι φθορές ήταν ελάχιστες, ενώ για τα δοκίμια των διαλυμάτων SC10, S ήταν πιο εμφανείς. Πιο σοβαρές φάνηκαν οι φθορές στα δοκίμια του διαλύματος SC20. Η διαβάθμιση της περιεκτικότητας σε θειικά ιόντα δεν είχε μεγάλη επίδραση στη φθορά των δοκιμίων εν γένει, όπως συνάχθηκε και από τις μετρήσεις μάζας και αντοχών θλίψης. Μόνο συγκρίνοντας τα δοκίμια των διαλυμάτων SC20 και S, που έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε θειικά, μπορεί να ειπωθεί ότι η ύπαρξη χλωριόντων στο διάλυμα συνετέλεσε στην εμφάνιση μεγαλύτερων φθορών στα δοκίμια, σε μεγαλύτερες απώλειες μάζας και σε διαφορετική συμπεριφορά ως προς όλα τα άλλα δοκίμια, όσον αφορά στις τιμές της αντοχής θλίψης. Δηλαδή, όπως και για τη σύνθεση LPC, η ταυτόχρονη ύπαρξη χλωριόντων και υψηλής περιεκτικότητας σε θειικά οδηγεί σε πιο καταστρεπτική επίδραση των θεικών στα δοκίμια.

6.11. Συμπεριφορά της σύνθεσης LSC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S

Στο Σχήμα 6-45 παρουσιάζεται η κατάσταση των δοκιμίων της σύνθεσης LSC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20, S. Ο Πίνακας 6-11 παρουσιάζει τη φθορά των δοκιμίων της σύνθεσης LSC, που συντηρήθηκαν στα ίδια διαλύματα για 24 μήνες.



Σχήμα 6-45: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης LSC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.

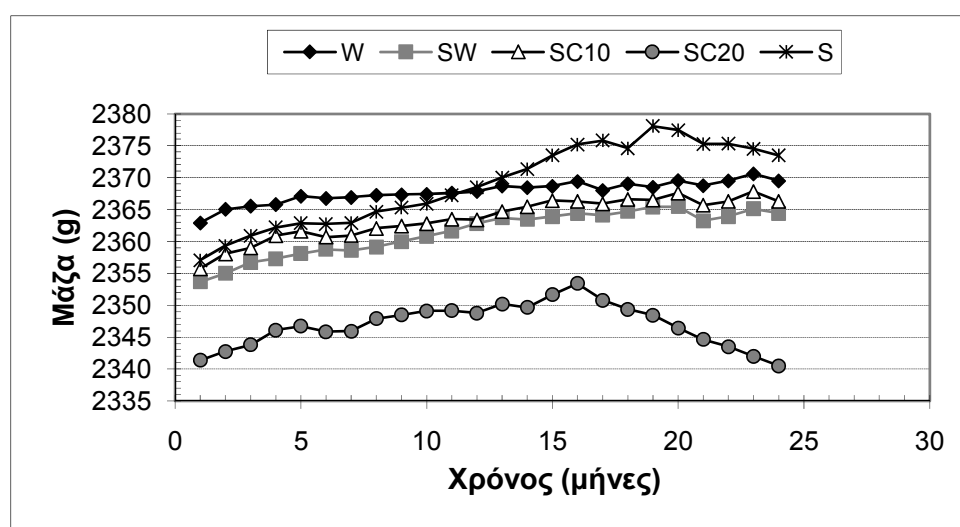
Πίνακας 6-11: Βαθμός φθοράς* δοκιμίων LSC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.

Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμίων της σύνθεσης LSC (μήνες)																		
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SW	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SC10	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SC20	1	1	2	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
S	0	0	1	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

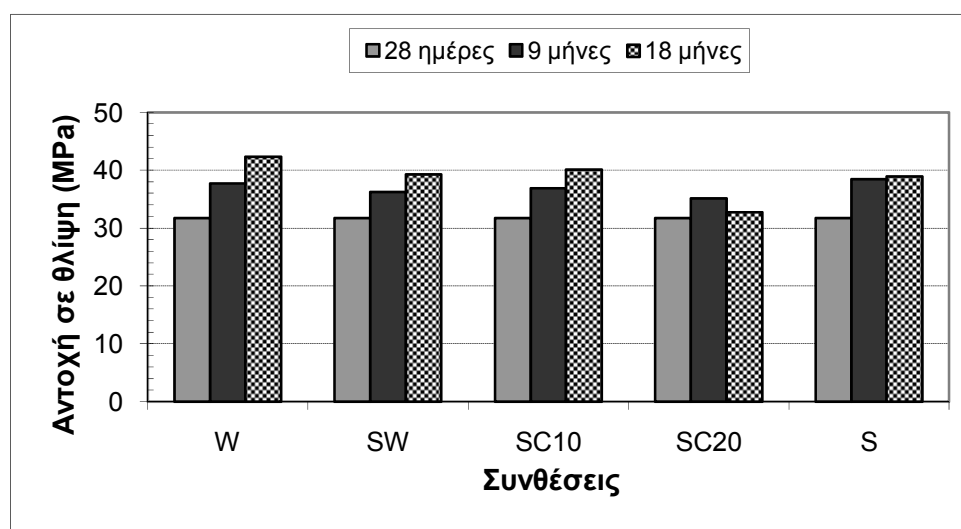
Ο Πίνακας 6-11 δείχνει ότι η φθορά ξεκίνησε νωρίτερα στα δοκίμια της σύνθεσης LSC που βρίσκονταν στο διάλυμα SC20 (6^{ος} μήνας) και μάλιστα εξελίχθηκε ταχύτερα από τη φθορά στα άλλα διαβρωτικά διαλύματα φτάνοντας στο βαθμό του έντονου σκασίματος ακμών και γωνιών και της διόγκωσης ακμών από το 15^ο μήνα. Η φθορά στα δοκίμια του διαλύματος S έφτασε στο προηγούμενο στάδιο του σκασίματος ακμών και γωνιών, ενώ ξεκίνησε τον 8^ο μήνα. Στο διάλυμα SC10 οι πρώτες ενδείξεις φθοράς ξεκίνησαν αρκετά αργότερα σε σχέση με τα προηγούμενα διαλύματα (12^{ος} μήνας) και έφτασε στον ακόμη χαμηλότερο βαθμό της φθοράς των ακμών και των γωνιών των δοκιμίων. Οι φθορές στα δοκίμια του διαλύματος SW άρχισαν τον 9^ο μήνα συντήρησης, αλλά περιορίστηκαν σε αρχικές ενδείξεις φθορών, που εντοπιζόνταν στις ακμές και στις γωνίες τους. Είναι φανερό ότι η παρουσία χλωριόντων για την ίδια σύσταση θεικών ιόντων οδηγεί σε, έστω και λίγο, μεγαλύτερη φθορά των δοκιμίων.

Από το Σχήμα 6-46 φαίνεται ότι οι τιμές της μάζας των δοκιμίων, που βρίσκονταν στα διαλύματα W, SW και SC10 παρουσιάζουν αυξητική τάση σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Αυτό δείχνει ότι τα δοκίμια των διαλυμάτων αυτών δεν υπέστησαν ικανές φθορές, που θα οδηγούσαν σε απώλεια μάζας. Οι τιμές της μάζας για τα δοκίμια που βρίσκονταν στο διάλυμα SC20 αυξάνονταν μέχρι το 16^ο μήνα και κατόπιν είχαν πτωτική τάση μέχρι τον 24^ο. Αυτό δείχνει ότι η εξωτερικά παρατηρούμενη φθορά οδήγησε και σε απώλειες μάζας, οι οποίες ήταν γενικά μικρές, της τάξης των 15 g. Στα δοκίμια που βρίσκονταν στο διάλυμα S οι τιμές της μάζας αυξάνονταν μέχρι το 19^ο μήνα και μετά υπήρξε πτώση τους, η οποία οδήγησε σε απώλειες της τάξης των 5 g.



Σχήμα 6-46: Μάζα των δοκιμίων LSC στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.

Από το Σχήμα 6-47 προκύπτει ότι στα διαλύματα W, SW, SC10 και S οι τιμές της αντοχής θλίψης των δοκιμίων της σύνθεσης LSC παρουσίασαν αύξηση με την πάροδο του χρόνου, η οποία κατανέμεται ισόποσα μεταξύ των 28 ημερών και των 9 μηνών αφενός και μεταξύ των 9 και 18 μηνών αφετέρου για τα δοκίμια των διαλυμάτων W, SW και SC10. Στα δοκίμια του S, η αύξηση μεταξύ των 9 και 18 μηνών είναι πολύ μικρή και ουσιαστικά μπορεί να ειπωθεί ότι οι αντοχές παραμένουν σταθερές, αλλά η αύξηση μεταξύ των 28 ημερών και των 9 μηνών είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για τα δοκίμια των άλλων διαλυμάτων. Στα δοκίμια του διαλύματος SC20, οι αντοχές αυξάνονται στους 9 μήνες σε σχέση με τις 28 ημέρες, όμως στους 18 μήνες υπάρχει μείωση, με τις τιμές να βρίσκονται λίγο πάνω από το επίπεδο των αρχικών αντοχών. Οι αντοχές στα δοκίμια του διαλύματος SC20 ήταν γενικά οι μικρότερες και οι μοναδικές στις οποίες παρουσιάστηκε ελάττωση στη μέτρηση των 18 μηνών. Η αρνητική επίδραση των χλωριόντων είναι εμφανής και στα δοκίμια της σύνθεσης LSC.



Σχήμα 6-47: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LSC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.

Γενικά, για τα δοκίμια της σύνθεσης LSC προκύπτουν τα παρακάτω συνοπτικά συμπεράσματα. Στα διαλύματα SW, SC10 και S, οι εξωτερικά παρατηρούμενες φθορές των δοκιμίων ήταν μικρές. Η διαβάθμισή τους ήταν σύμφωνη με την αύξηση της περιεκτικότητας σε θειικά ιόντα. Η φθορά ήταν σημαντικότερη στα δοκίμια του διαλύματος SC20. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε θειικά ιόντα δεν είχε μεγάλη επίδραση στις μετρήσεις μάζας και αντοχών θλίψης. Εξάιρεση αποτελεί η περίπτωση των δοκιμίων στο διάλυμα SC20, όπου όλες οι μετρήσεις έδειξαν χειρότερη συμπεριφορά. Η διαφορά της συμπεριφοράς μεταξύ των δοκιμίων των διαλυμάτων SC20 και S, της ίδιας περιεκτικότητας σε θειικά, δείχνει ότι η ύπαρξη των χλωριόντων διευκόλυνε και σε αυτή την περίπτωση τη ζημιογόνο δράση των θεικών ιόντων.

6.12. Συμπεριφορά της σύνθεσης LMC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S

Στο Σχήμα 6-48 παρουσιάζεται η κατάσταση των δοκιμίων της σύνθεσης LMC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S. Ο Πίνακας 6-12 παρουσιάζει τη φθορά των δοκιμίων της σύνθεσης LMC, που συντηρήθηκαν στα ίδια διαλύματα για 24 μήνες.



Σχήμα 6-48: Φωτογραφίες των δοκιμίων της σύνθεσης LMC ύστερα από 24 μήνες παραμονής τους στα διάφορα διαλύματα.

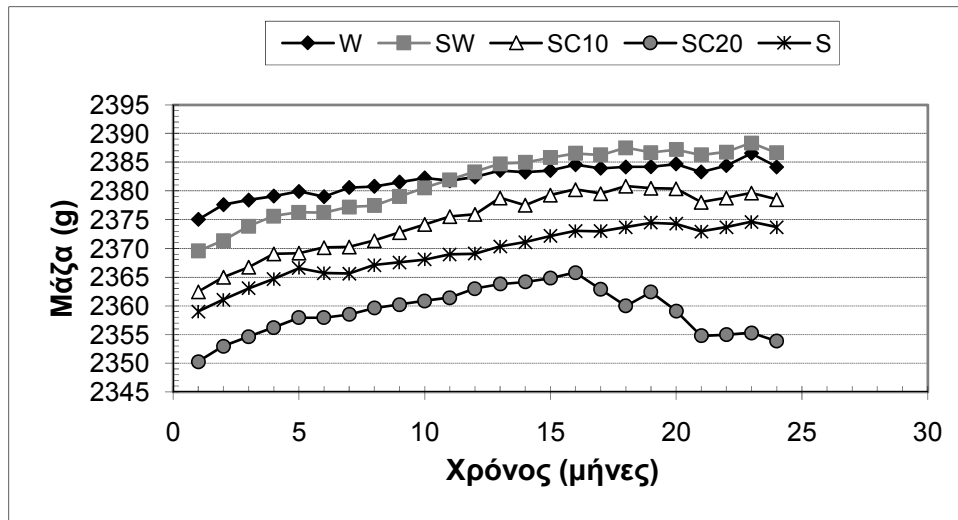
Πίνακας 6-12: Βαθμός φθοράς* δοκιμίων LMC στα διαλύματα W, SW, SC10, SC20 και S.

Σύνθεση	Χρόνος παραμονής των δοκιμίων της σύνθεσης LMC (μήνες)																		
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SW	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SC10	0	0	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SC20	1	1	2	3	3	3	3	3	3	4	4	4	5	5	5	5	5	5	5
S	0	0	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

*Η χρησιμοποιούμενη κλίμακα 0-9 του βαθμού φθοράς δίνεται στον Πίνακα 6-1.

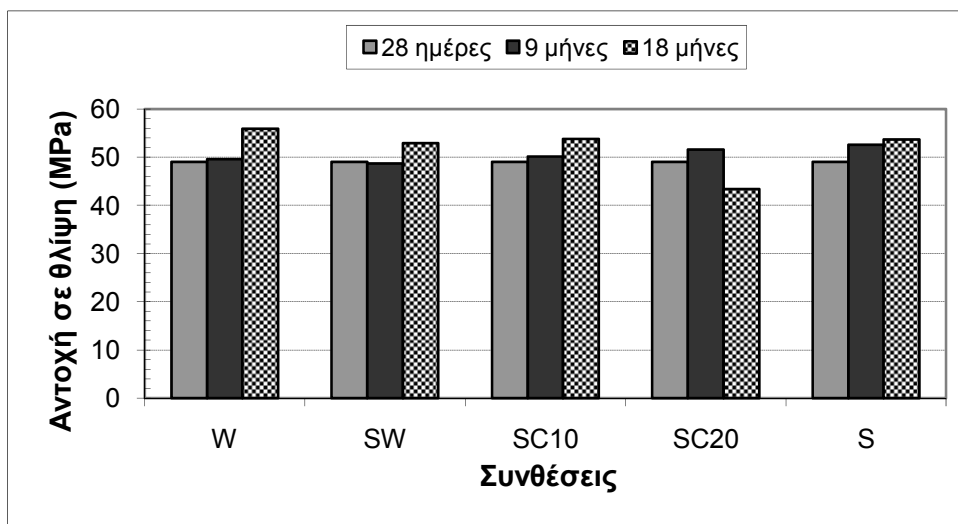
Στον Πίνακα 6-12 φαίνεται ότι η φθορά ξεκίνησε νωρίτερα στα δοκίμια της σύνθεσης LMC, που βρίσκονταν στο διάλυμα SC20, ήδη από τον 6^ο μήνα, εξελισσόμενη ταχύτερα και φτάνοντας σε μεγαλύτερο βαθμό (εκτεταμένο σκάσιμο ακμών και γωνιών, διόγκωση δοκιμίων) σε σχέση με τη φθορά των δοκιμίων των άλλων διαλυμάτων. Τα δοκίμια που βρίσκονταν στα διαλύματα SC10 και S είχαν ίδια εξωτερική συμπεριφορά. Άρχισαν να παρουσιάζουν φθορές ταυτόχρονα, τον 8^ο μήνα, και έφτασαν στο ίδιο επίπεδο φθοράς (φθορά ακμών και γωνιών) ακολουθώντας την ίδια πορεία εξέλιξης. Αυτό σημαίνει ότι, για την ίδια περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα των διαλυμάτων SC20 και S, η ύπαρξη χλωριόντων ενισχύει κατά πολύ τη φθοροποιό δράση των θεικών ιόντων στα δοκίμια της σύνθεσης αυτής. Επίσης, για μειωμένη κατά το ήμισυ περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα (διάλυμα SC10), η ύπαρξη χλωριόντων οδηγεί σε φθορές ίδιες με αυτές που παρατηρούνται στο διάλυμα με διπλάσια περιεκτικότητα σε θειικά και απουσία χλωριόντων (διάλυμα S). Τα δοκίμια που βρίσκονταν στο SW άρχισαν να παρουσιάζουν αρχική ένδειξη φθορών περιοριζόμενη στις ακμές και στις γωνίες τους τον 9^ο μήνα και παρέμειναν έτσι μέχρι τους 24 μήνες.

Από το Σχήμα 6-49 φαίνεται ότι οι τιμές της μάζας των δοκιμίων, που βρίσκονταν στα διαλύματα W, SW και S παρουσιάζουν, γενικά, αυξητική τάση έως το 17^ο μήνα και μετά σταθεροποιούνται. Στο διάλυμα SC10 παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά μόνο που μετά τον 20^ο μήνα υφίσταται μικρή πτώση των τιμών της μάζας των δοκιμίων. Οι μετρήσεις αυτές δείχνουν ότι τα δοκίμια των εν λόγω διαλυμάτων δεν υπέστησαν ικανές φθορές, που θα οδηγούσαν σε μεγάλη απώλεια μάζας. Στο διάλυμα SC20, οι τιμές της μάζας αυξάνονταν μέχρι το 16^ο μήνα και κατόπιν παρουσίασαν βαθμιαία πτώση, με τις απώλειες να είναι της τάξης των 10 g ($\approx 0.4\%$ w/w). Τα δοκίμια του διαλύματος αυτού ήταν τα μόνα που παρουσίασαν αξισημειώτες απώλειες μάζας.



Σχήμα 6-49: Μάζα των δοκιμίων LMC στα W, SW, SC10, SC20 και S συναρτήσει του χρόνου.

Από το Σχήμα 6-50 προκύπτει ότι στα διαλύματα W, SW, SC10 και S οι τιμές της αντοχής θλίψης των δοκιμίων της σύνθεσης LMC παρουσίασαν, γενικά, αύξηση με την πάροδο του χρόνου. Οι αντοχές στα δοκίμια του διαλύματος SC20 έδειξαν μικρή αύξηση στους 9 μήνες συγκριτικά με αυτές των 28 ημερών, αλλά στους 18 μήνες είχαν αξιοσημείωτη πτώση. Η επίδραση των διαβρωτικών διαλυμάτων στις αντοχές των δοκιμίων της σύνθεσης LMC είναι αναμφίβολη, εφόσον οι τιμές τους σε όλα τα διαλύματα στους 18 μήνες είναι μικρότερες απ' ό,τι στο νερό (W). Επιπλέον, οι τιμές της αντοχής στα διαλύματα SW, SC10 και S είναι παραπλήσιες, κάτι που επιβεβαιώνει τις ελάχιστες εξωτερικές φθορές που παρατηρήθηκαν. Η αρνητική επίδραση των χλωριόντων, συγκρίνοντας τα διαλύματα ίδιας περιεκτικότητας σε θειικά (SC20, S), είναι εμφανής και στα δοκίμια της σύνθεσης LMC.



Σχήμα 6-50: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων LMC στις 28 ημέρες και ύστερα από 9 και 18 μήνες παραμονής στα W, SW, SC10, SC20 και S.

Γενικά, για τα δοκίμια της σύνθεσης LMC προκύπτουν τα παρακάτω συνοπτικά συμπεράσματα. Στα διαλύματα SW, SC10 και S, οι εξωτερικά παρατηρούμενες φθορές των δοκιμίων ήταν πολύ μικρές. Οι φθορές ήταν μεγαλύτερες στα διαλύματα SC10 και S σε

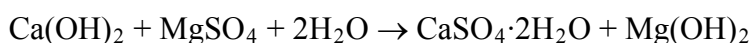
σύγκριση με αυτές στο SW. Η φθορά ήταν σημαντικότερη στα δοκίμια του διαλύματος SC20. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε θειικά ιόντα δεν είχε μεγάλη επίδραση στις μετρήσεις μάζας και αντοχής θλίψης. Εξαιρεση αποτελεί η περίπτωση των δοκιμίων στο διάλυμα SC20, όπου όλες οι μετρήσεις έδειξαν χειρότερη συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, η διαφορά της συμπεριφοράς μεταξύ των δοκιμίων των διαλυμάτων SC20 και S, της ίδιας περιεκτικότητας σε θειικά, δείχνει ότι η ύπαρξη των χλωριόντων διευκόλυνε, και στα δοκίμια της σύνθεσης LMC, τη ζημιογόνο δράση των θεικών ιόντων. Η αρνητική δράση των χλωριόντων φαίνεται και από το γεγονός ότι ο χρόνος εμφάνισης της φθοράς, η εξέλιξή της και ο μέγιστος βαθμός της είναι όμοια για τα δοκίμια των δύο διαλυμάτων SC10 και S, κάτι που υποδηλώνει ότι, παρά τη μικρότερη περιεκτικότητα σε θειικά, η παρουσία χλωριόντων στο διάλυμα SC10 οδηγεί σε παρόμοιες φθορές, έστω και μικρές, με το διάλυμα S.

6.13. Ανάλυση υλικού από τα φθαρμένα τμήματα των δοκιμίων με XRD

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 5.4.1., σε διάφορες χρονικές στιγμές (μετά από 9, 18 και 24 μήνες παραμονής των δοκιμίων στα διαβρωτικά διαλύματα) της πειραματικής διαδικασίας, ελήφθη υλικό από τα αποσαθρωμένα τμήματα των δοκιμίων και αναλύθηκε με την τεχνική XRD. Τα ευρήματα των συγκεκριμένων αναλύσεων είναι τα εξής.

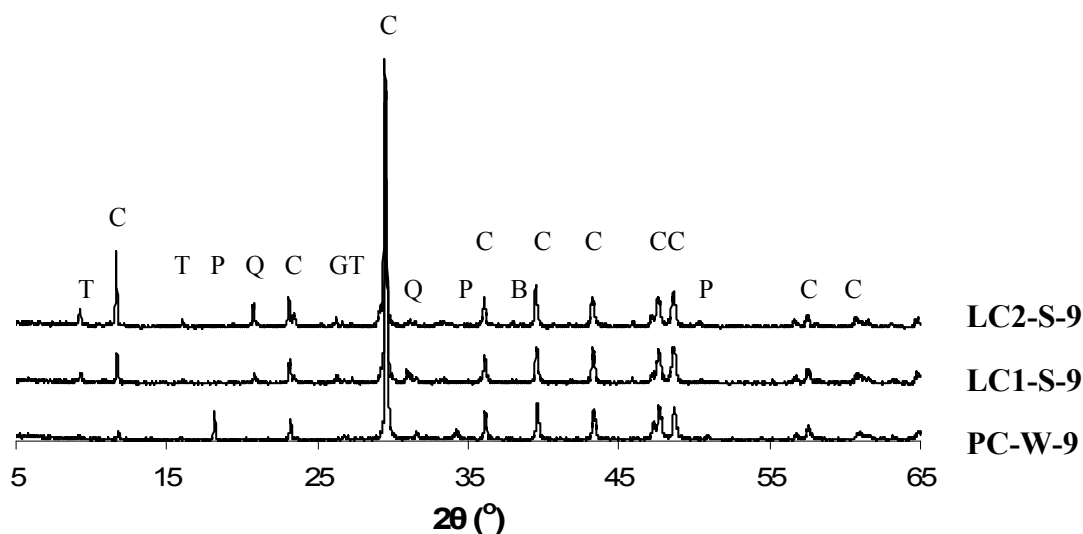
- Εντοπίστηκαν οι φάσεις των ταουμασίτη, γύψου και μπρουσίτη ως προϊόντων φθοράς.
- Δεν ανιχνεύτηκε η φάση του ετρινγκίτη και του πορτλαντίτη.
- Η χρησιμοποίηση ασβεστολιθικών αδρανών και ασβεστολιθικών τσιμέντων στις συνθέσεις σκυροδέματος είχε ως αποτέλεσμα την ανίχνευση της φάσης του ασβεστίτη.

Στα παρακάτω Σχήματα 6-51 έως 6-54, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα ακτινοδιαγράμματα, που αφορούν στις συνθέσεις σκυροδέματος του αμιγούς και των δύο ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland. Η επιλογή αυτή έγινε, γιατί είναι καλύτερα αντιληπτός ο σχηματιζόμενος ταουμασίτης. Σημειώνεται ότι η κύρια φάση του αποσαθρωμένου υλικού, που ελήφθη από όλα τα δοκίμια, είναι ο ασβεστίτης, ενώ δεν εντοπίστηκε καθόλου ετρινγκίτης και πορτλαντίτης. Είναι πιθανόν να αντέδρασε ο πορτλαντίτης με το θεικό μαγνήσιο και να δημιουργήθηκε γύψος και μπρουσίτης, προϊόντα που έχουν ήδη ταυτοποιηθεί, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



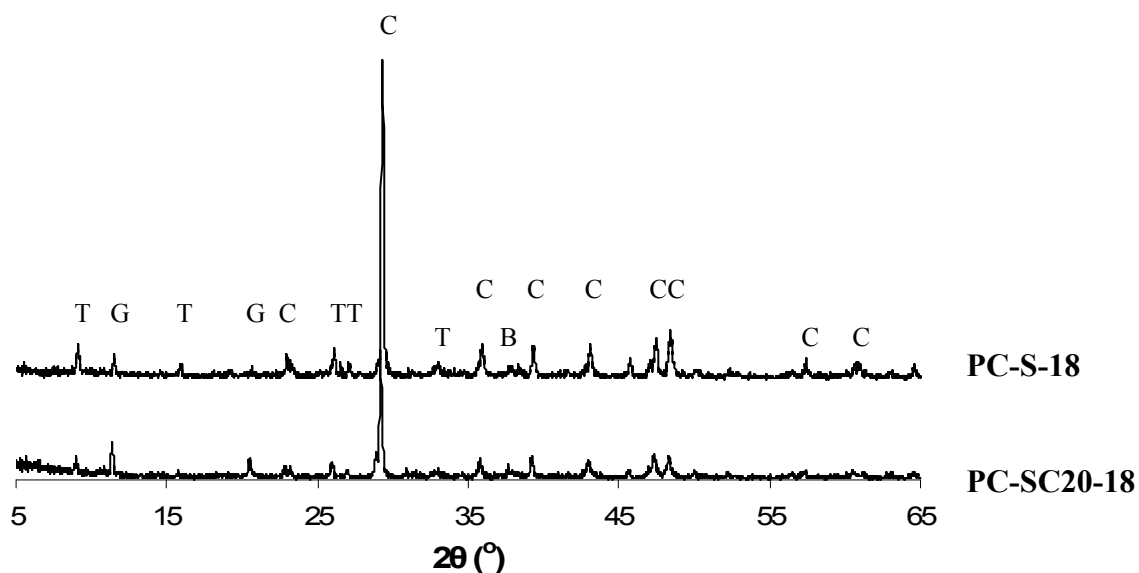
Η πολύ μικρή διαλυτότητα του μπρουσίτη ευνοεί την κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου. Αυτό έχει σαν συνέπεια τη μείωση του pH, με αποτέλεσμα το C-S-H να είναι ευάλωτο στην προσβολή από τα θειικά ιόντα.

Από το Σχήμα 6-51 φαίνεται ότι το δοκίμιο της σύνθεσης PC που είχε παραμείνει στο νερό δεν εμφάνισε ταουμασίτη, όπως ήταν αναμενόμενο. Επιπλέον, εντοπίστηκε ποσότητα πορτλαντίτη, που προέρχεται από την ενυδάτωση του τσιμέντου, και δεν καταναλώθηκε, λόγω της απουσίας θεικού μαγνησίου στο διάλυμα ή ποζολανικού υλικού στη σύνθεση του δοκιμίου. Το προς ανάλυση υλικό από το συγκεκριμένο δοκίμιο ελήφθη με θραύση μιας από τις γωνίες του, εφόσον δεν είχε υποστεί φθορά. Το διάλυμα θεικών ιόντων οδήγησε στο σχηματισμό ταουμασίτη στα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LC2, του οποίου η ποσότητα ήταν μεγαλύτερη για το δοκίμιο με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την οπτική επιθεώρηση και τις μετρήσεις μάζας και αντοχής θλίψης των συγκεκριμένων δοκιμίων. Στα δοκίμια και των δύο συνθέσεων ανιχνεύθηκαν γύψος, μικρές ποσότητες χαλαζία (οφείλεται στα αδρανή) και ίχνη μπρουσίτη.



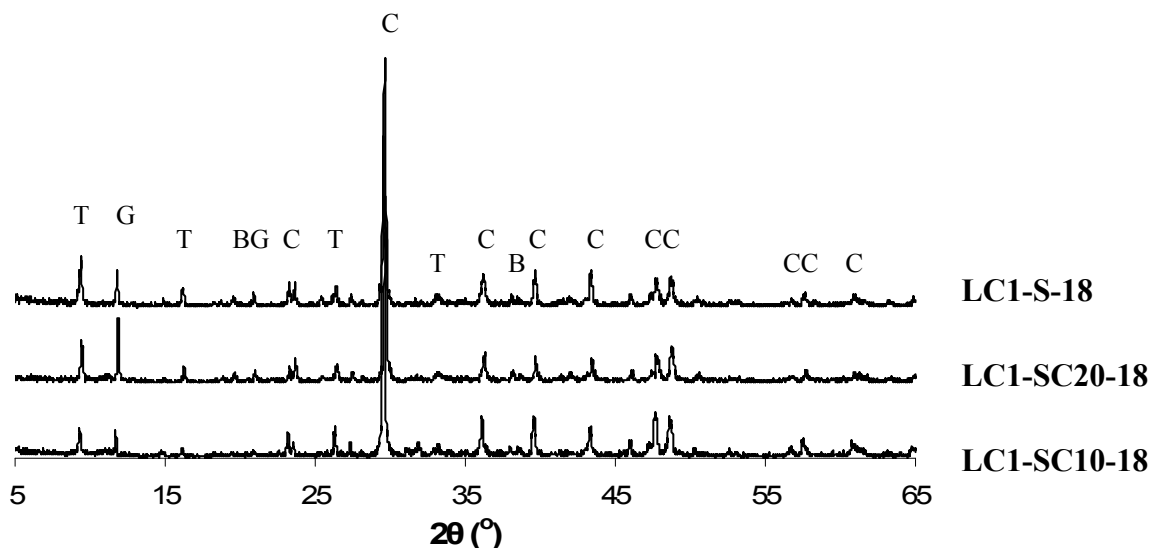
Σχήμα 6-51: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αποσθρωμένου τμήματος των δοκιμίων της σύνθεσης PC στο διάλυμα W και των LC1 και LC2 στο διάλυμα S ύστερα από 9 μήνες παραμονής τους σε αυτά (T: ταουμασίτης, C: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, G: γύψος, P: πορτλαντίτης, B: μπρουσίτης).

Από το Σχήμα 6-52 είναι φανερό ότι η παραμονή για 18 μήνες των δοκιμίων της σύνθεσης PC στα διαλύματα SC20 και S οδήγησε στο σχηματισμό ταουμασίτη, η ποσότητα του οποίου φαίνεται να είναι κάπως μεγαλύτερη για το δοκίμιο που συντηρήθηκε στο διάλυμα που περιείχε μόνο θειικά ιόντα. Η συγκεκριμένη παρατήρηση συμβαδίζει με τα αποτελέσματα των υπόλοιπων μετρήσεων. Πέραν του ταουμασίτη, εντοπίστηκε γύψος και μικρές ποσότητες μπρουσίτη.



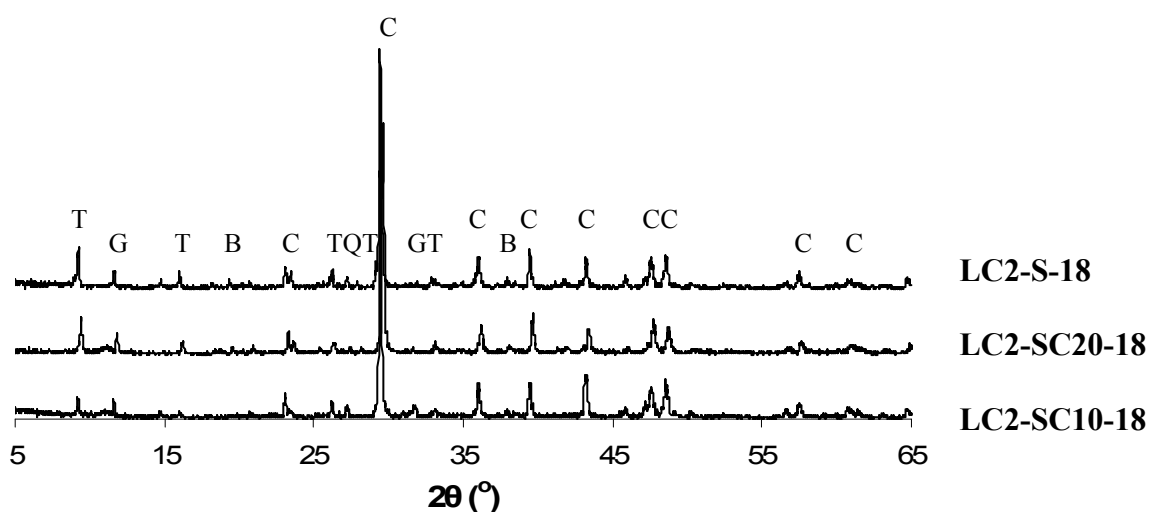
Σχήμα 6-52: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αποσθρωμένου τμήματος των δοκιμίων της σύνθεσης PC ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC20 και S (T: ταουμασίτης, C: ασβεστίτης, G: γύψος, B: μπρουσίτης).

Στο Σχήμα 6-53 παρατηρείται ότι η παραμονή για 18 μήνες των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 στα διαλύματα SC10, SC20 και S, οδήγησε στο σχηματισμό ταουμασίτη, η ποσότητα του οποίου φαίνεται να είναι μεγαλύτερη για υψηλότερη περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα. Επίσης, η μεγαλύτερη ποσότητά του φαίνεται να εντοπίζεται στο υλικό που ελήφθη από το δοκίμιο που συντηρήθηκε στο διάλυμα θεικών ιόντων. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης συμφωνούν με εκείνα των υπόλοιπων μετρήσεων. Εκτός του ταουμασίτη, ταυτοποιήθηκε γύψος και μπρουσίτης.



Σχήμα 6-53: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αποσαθρωμένου τμήματος των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC10, SC20 και S (T: ταουμασίτης, C: ασβεστίτης, G: γύψος, B: μπρουσίτης).

Στο Σχήμα 6-54 παρατηρείται ότι η παραμονή για 18 μήνες των δοκιμίων της σύνθεσης LC2 στα διαλύματα SC10, SC20 και S οδήγησε στο σχηματισμό ταουμασίτη, η ποσότητα του οποίου φαίνεται να είναι η μεγαλύτερη για το υλικό που ελήφθη από το δοκίμιο που συντηρήθηκε στο διάλυμα θεικών ιόντων. Επίσης, φαίνεται ότι η ποσότητά του είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα. Η ανάλυση με τη μέθοδο XRD επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα των υπόλοιπων μετρήσεων. Εκτός του ταουμασίτη, ταυτοποιήθηκε γύψος και μπρουσίτης.



Σχήμα 6-54: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αποσαθρωμένου τμήματος των δοκιμίων της σύνθεσης LC2 ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC10, SC20 και S (T: ταουμασίτης, C: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, G: γύψος, B: μπρουσίτης).

6.14. Σύνοψη

6.14.1. Επίδραση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο και της σύνθεσης των διαβρωτικών διαλυμάτων συντήρησης στη συμπεριφορά του σκυροδέματος

Γενικά, τα δοκίμια σκυροδέματος της σύνθεσης PC παρουσιάζουν μικρότερες φθορές στα διαβρωτικά διαλύματα σε σύγκριση με τα δοκίμια σκυροδέματος των ασβεστολιθικών τσιμέντων. Σε εκείνα οι φθορές είναι μεγαλύτερες όσο το ποσοστό συμμετοχής του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο είναι μεγαλύτερο. Επιπλέον, τα δοκίμια των ασβεστολιθικών τσιμέντων εμφανίζουν ταχύτερη εξέλιξη των φθορών τους σε σχέση με αυτά του αμιγούς. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι τα δοκίμια της σύνθεσης LC2 έφτασαν στο τελικό στάδιο φθοράς (επίπεδο 9 του Πίνακα 6-1) τόσο στο διάλυμα SC20 όσο και στο S, ενώ αυτά της LC1 μόνο στο διάλυμα S. Η φθοροποιός επίδραση των διαλυμάτων έχει τη διαβάθμιση SW, SC10, SC20, S, όπου το πρώτο παρουσιάζει τη μικρότερη και το τελευταίο τη μεγαλύτερη επίδραση. Αυτό δείχνει ότι η φθορά των δοκιμίων είναι εντονότερη όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα των διαλυμάτων συντήρησης σε θειικά ιόντα. Επιπλέον, η σύγκριση της φθοράς των δοκιμίων μεταξύ των διαλυμάτων SC20 και S δείχνει ότι η παρουσία χλωριόντων παρεμποδίζει και επιβραδύνει τη φθορά των δοκιμίων, εφόσον οι φθορές είναι εντονότερες στο διάλυμα S.

Η μάζα των δοκιμίων σκυροδέματος της σύνθεσης PC έχει αυξητική τάση στα διαλύματα W, SW και SC10, κάτι το οποίο οφείλεται στην πρόοδο της ενυδάτωσής τους και στην απουσία έντονων φθορών. Στα υπόλοιπα διαλύματα (SC20 και S), μετά την αρχική αύξηση της μάζας, ακολουθεί ελάττωσή της λόγω φθοράς των δοκιμίων. Στα δοκίμια της σύνθεσης LC1, οι τιμές της μάζας έχουν ανοδική τάση στα διαλύματα W και SW. Στα διαλύματα S, SC20 και SC10, μετά την άνοδο των τιμών της μάζας τους, ακολουθεί πτώση, η οποία είναι εντονότερη και ξεκινάει νωρίτερα, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα. Στα δοκίμια της σύνθεσης LC2, οι τιμές της μάζας εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά με αυτές των δοκιμίων LC1 στα διάφορα διαλύματα, με τη διαφορά ότι στα δοκίμια της LC2 η μείωση της μάζας ξεκινά νωρίτερα στα αντίστοιχα διαλύματα και οι απώλειές της είναι πολύ μεγαλύτερες εν συγκρίσει με τα δοκίμια της LC1.

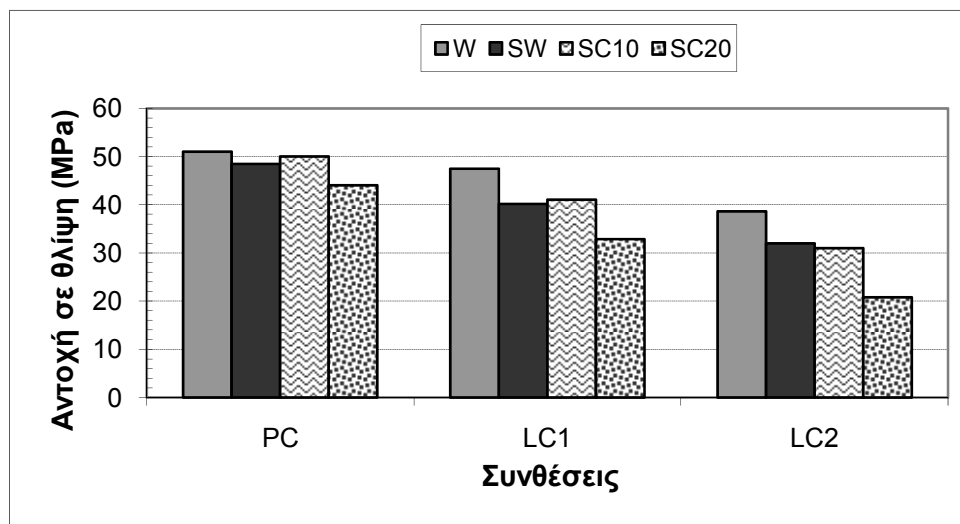
Γενικά, τα δοκίμια σκυροδέματος της σύνθεσης PC εμφανίζουν μεγαλύτερες αντοχές σε θλίψη από τα δοκίμια των LC1 και LC2, ανεξαρτήτως της χρονικής στιγμής της μέτρησης. Οι αντοχές είναι μικρότερες όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό σε ασβεστόλιθο του χρησιμοποιούμενου ασβεστολιθικού τσιμέντου. Τα δοκίμια της σύνθεσης PC παρουσιάζουν αύξηση των αντοχών τους με την πάροδο του χρόνου στα διαλύματα W, SW και SC10. Στα διαλύματα SC20 και S, παρουσιάζουν αύξηση έως τους 9 μήνες και πτώση στους 18. Η πτώση είναι μεγαλύτερη για τα δοκίμια που βρίσκονται στο διάλυμα S. Τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 εμφανίζουν αύξηση των τιμών της αντοχής τους με την πάροδο του χρόνου στο W και σταθερότητα στα διαλύματα SW και SC10. Στο διάλυμα SC20 παρατηρείται πτώση των τιμών της αντοχής τους με την πάροδο του χρόνου, ενώ στο διάλυμα S παρατηρείται και πάλι μείωση, η οποία είναι σημαντικά μεγαλύτερη στους 18 μήνες. Τα δοκίμια της σύνθεσης LC2 παρουσιάζουν αύξηση των θλιπτικών αντοχών τους στο W σε όλες τις χρονικές στιγμές των μετρήσεων. Στα υπόλοιπα διαλύματα, στους 9 μήνες παρατηρείται αύξηση σε σχέση με τις 28 ημέρες. Στους 18 μήνες υπάρχει μείωση των τιμών, η οποία είναι μεγαλύτερη κατά αύξουσα σειρά για τα διαλύματα SW, SC10, SC20, S. Στα SW και SC10 η μείωση είναι μικρή και φτάνει την τιμή στα επίπεδα των αντοχών των 28 ημερών. Στο SC20 η πτώση είναι σημαντική και στο S πολύ έντονη με τιμές στα επίπεδα του μισού των αρχικών αντοχών.

Το γεγονός ότι η φθορά είναι δριμύτερη όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο οφείλεται στις αλλαγές στο βαθμό ενυδάτωσης του τσιμέντου και στα προϊόντα αυτής, στην αντίδραση μεταξύ των θεικών ιόντων και του υδροξειδίου του ασβεστίου μέσα στην πάστα, η οποία δημιουργεί μια αλλαγή στον επικρατόντα μηχανισμό της προσβολής από τα θειικά ιόντα, καθώς και στην αύξηση του τριχοειδούς πορώδους [39]. Επιπλέον, η αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβεστόλιθο αυξάνει την πηγή ιόντων ασβεστίου και ανθρακικών ιόντων, τα οποία είναι απαραίτητα για το σχηματισμό του ταουμασίτη κατά την προσβολή του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα. Στη βιβλιογραφία, οι έρευνες, που είναι σχετικές με τη συντήρηση σκυροδέματος σε συνδυασμένα διαλύματα θεικών ιόντων και χλωριόντων, αφορούν κυρίως σε φθορά λόγω ετρινγκίτη, που λαμβάνει χώρα σε κανονικές θερμοκρασίες. Βάσει αυτών, ο περιορισμός της φθοράς, η οποία προκαλείται από τα θειικά ιόντα, κατά την παρουσία χλωριόντων, μπορεί να αποδοθεί σε τρεις λόγους. Πρώτον, ότι ο ετρινγκίτης έχει αυξημένη διαλυτότητα όταν στο διάλυμα υπάρχουν χλωριόντα και συνεπώς δεν προκαλεί αξιόλογη διόγκωση. Δεύτερον, η ελάττωση του υδροξειδίου του ασβεστίου στα εν λόγω διαλύματα, οδηγεί σε μετατροπή των αδιάλυτων και έντονα βασικών ένυδρων αργιλικών φάσεων σε διαλυτές και ελαφρώς βασικές ενώσεις. Έτσι, ο ετρινγκίτης σχηματίζεται στην υγρή φάση και δεν προκαλεί διόγκωση. Τρίτον, ότι τα χλωριόντα ενδεχομένως παρεμποδίζουν τη διάχυση των θεικών ιόντων στο εσωτερικό των δοκιμίων, εφόσον παρουσιάζουν υψηλότερο ρυθμό διάχυσης και εισέρχονται ταχύτερα στην τσιμεντόπαστα. Αυτό έχει ως συνέπεια το σχηματισμό χλωροαργιλικών ενώσεων (π.χ. άλας του Friedel) μάλλον, παρά ετρινγκίτη [83,142,144,145].

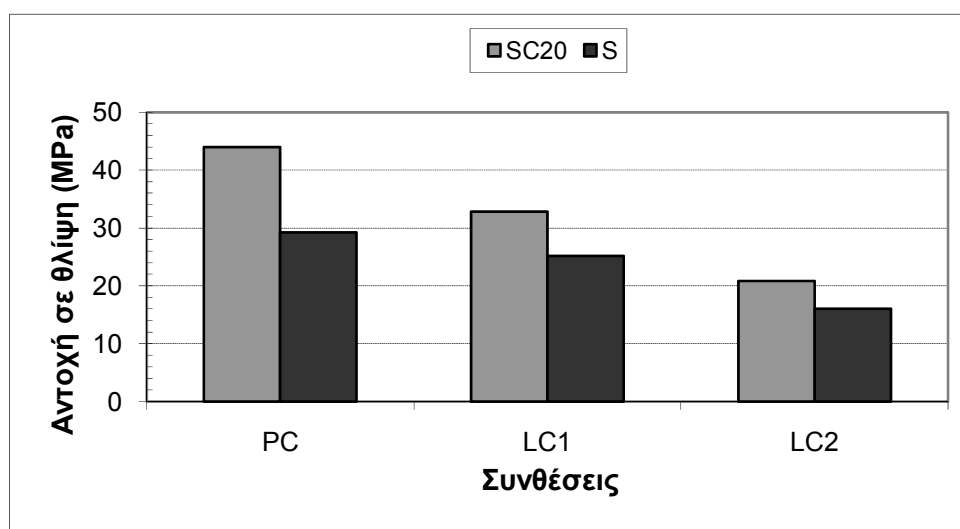
Στην περίπτωση μας, η συντήρηση των δοκιμίων έγινε σε χαμηλή θερμοκρασία (5°C). Συνεπώς, αποκλείοντας την πιθανότητα σχηματισμού ετρινγκίτη σε αυτή τη θερμοκρασία (κάτι που φάνηκε και από την ανάλυση με τη μέθοδο XRD), το γεγονός ότι η φθορά των δοκιμίων από τα θειικά ιόντα μετριάζεται κατά την ταυτόχρονη παρουσία χλωριόντων (για την ίδια συγκέντρωση σε θειικά ιόντα), είναι πιθανό να οφείλεται στον περιορισμό της διάχυσης των θεικών ιόντων στο σκυρόδεμα από τα χλωριόντα. Αυτό οφείλεται, όπως ήδη αναφέρθηκε, στο ότι τα χλωριόντα διεισδύουν στην τσιμεντόπαστα ευκολότερα από τα θειικά ιόντα.

Ο παραπάνω σχολιασμός μπορεί να συνοψισθεί και να γίνει καλύτερα αντιληπτός από τα Σχήματα 6-55 και 6-56, όπου δίνεται η αντοχή των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και

LC2 ύστερα από 18 μήνες συντήρησής τους στο νερό και στα διαβρωτικά διαλύματα. Στο Σχήμα 6-55 παρουσιάζεται η επίδραση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο και των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα. Στο Σχήμα 6-56 φαίνεται ταυτόχρονα η επίδραση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο και της παρουσίας ή μη χλωριόντων στο διαβρωτικό διάλυμα, για σταθερή συγκέντρωση θειικών ιόντων.



Σχήμα 6-55: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμών των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10 και SC20.



Σχήμα 6-56: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμών των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC20 και S.

6.14.2. Επίδραση της ενίσχυσης με ποζολανικά υλικά και της σύνθεσης των διαβρωτικών διαλυμάτων συντήρησης στη συμπεριφορά του σκυροδέματος

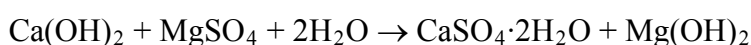
Γενικά, τα δοκίμια σκυροδέματος της σύνθεσης LC1 παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες φθορές από όλα τα δοκίμια του ίδιου τσιμέντου, που έχουν προσθήκη διαφορετικών ποζολανικών υλικών. Οι φθορές αυτές είναι εντονότερες και η εξέλιξή τους είναι ταχύτερη όσο η περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε θειικά είναι μεγαλύτερη. Επίσης, οι φθορές των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 στο διάλυμα SC20 είναι μικρότερες από αυτές στο S, παρά το ότι και τα δύο έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε θειικά. Το γεγονός αυτό δείχνει την επιβραδυντική δράση των χλωριόντων στην προκαλούμενη φθορά από τα θειικά ιόντα για το σκυρόδεμα του ασβεστολιθικού τσιμέντου. Στα δοκίμια όπου έχει γίνει ενίσχυση με ποζολανικά υλικά οι φθορές είναι, επίσης, πιο έντονες με την αύξηση της περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα. Το φαινόμενο που παρατηρείται, όμως, σε αντίθεση με το σκυρόδεμα του απλού ασβεστολιθικού τσιμέντου, είναι ότι στα σκυροδέματα που περιέχουν ποζολανικά υλικά οι εξωτερικές φθορές είναι εντονότερες στο διάλυμα SC20 σε σχέση με το διάλυμα S. Τις εντονότερες φθορές παρουσιάζουν τα δοκίμια με μετακαολίνη, στη συνέχεια εκείνα με σκωρία υψικαμίνων και ακολουθούν αυτά με φυσική ποζολάνη και ιπτάμενη τέφρα. Στην περίπτωση, δηλαδή, των ενισχυμένων σκυροδεμάτων, η ύπαρξη των χλωριόντων όχι μόνο δεν εμπόδισε τη δράση των θεικών ιόντων, αλλά την ενίσχυσε.

Η μάζα των δοκιμίων σκυροδέματος όλων των συνθέσεων, έχει αρχικά αυξητική τάση. Η τάση αυτή διατηρείται για τα δοκίμια των συνθέσεων LPC, LFC, LSC και LMC στα διαλύματα W, SW, SC10 και S, αν και από μία χρονική στιγμή και μετά είναι τόσο μικρή που μπορεί να θεωρηθεί ότι η μάζα τους σταθεροποιήθηκε. Τα δοκίμια της σύνθεσης LC1, όμως, διατηρούν ουσιαστικά σταθερή τη μάζα τους μόνο στα διαλύματα W και SW. Στα διαλύματα SC10, SC20 και S παρουσιάζουν απώλεια μάζας, η οποία είναι μεγαλύτερη όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε θειικά. Απώλεια μάζας παρατηρείται για τα δοκίμια σκυροδέματος που περιέχουν τα διαφορετικά ποζολανικά υλικά μόνο στο διάλυμα SC20. Η απώλεια αυτή είναι της ίδιας τάξης για τα δοκίμια και των τεσσάρων αυτών συνθέσεων. Και από τις μετρήσεις μάζας συμπεραίνεται ότι η παρουσία των χλωριόντων επιβραδύνει τη δράση των θεικών ιόντων μόνο στο σκυρόδεμα του ασβεστολιθικού τσιμέντου, ενώ, αντίθετα, σε αυτά με την προσθήκη ποζολανικών υλικών, η ύπαρξη των χλωριόντων ενισχύει τη δράση των θεικών.

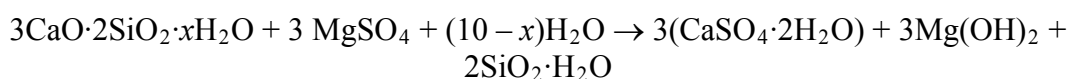
Σε όλα τα διαλύματα τις υψηλότερες αντοχές εμφανίζουν τα δοκίμια LMC και παρουσιάζουν άνοδο των τιμών τους με το χρόνο εκτός από το SC20, όπου στους 18 μήνες παρουσιάζουν μείωση. Τα δοκίμια της σύνθεσης LFC παρουσιάζουν μικρές αυξητικές τάσεις σε όλα τα διαβρωτικά διαλύματα πλην, και πάλι, του SC20, όπου παρατηρείται ουσιαστικά σταθερότητα στις διάφορες χρονικές στιγμές. Τα δοκίμια της σύνθεσης LSC έχουν τάση μείωσης των αντοχών τους στο διάλυμα SC20, ενώ στο S παρουσιάζουν σταθερότητα. Στα διαλύματα W, SW και SC10 έχουν αυξητικές τάσεις. Οι τιμές της αντοχής για τα δοκίμια της σύνθεσης LPC παρουσιάζουν αυξητική τάση στα διαλύματα W και SC10, τάση σταθερότητας στο SW και πτωτική τάση στα SC20 και S. Τέλος, στα δοκίμια της σύνθεσης LC1, οι τιμές της αντοχής τους παρουσιάζουν αυξητικές τάσεις μόνο στο νερό, σταθερότητα στο διάλυμα SC10 και ελαττώνονται σε όλα τα υπόλοιπα διαλύματα. Το μέγεθος των τιμών τους ποικίλει ανάλογα με το διάλυμα, με τις χαμηλότερες να παρατηρούνται στο διάλυμα που περιέχει μόνο θειικά ιόντα (S).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αντικατάσταση, στην κάθε σύνθεση σκυροδέματος, μέρους του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα διάφορα ποζολανικά υλικά οδήγησε σε πιο περιορισμένες φθορές των συγκεκριμένων δοκιμίων σε σχέση με τα δοκίμια του απλού ασβεστολιθικού τσιμέντου. Αυτό οφείλεται στο ότι η μείωση της ποσότητας του τσιμέντου με

την προσθήκη ποζολανικών υλικών οδηγεί σε ελάττωση των C₃S/C₂S και C₃A. Συνεπώς, μειώνονται οι ένυδρες ασβεστοπυριτικές και ασβεσταργλικές φάσεων, που είναι υπεύθυνες για τη φθορά του σκυροδέματος κατά την αντίδρασή τους με τα θειικά ιόντα, καθώς και για το παραγόμενο, κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, υδροξείδιο του ασβεστίου. Το τελευταίο καταναλώνεται, επίσης, κατά την ποζολανική αντίδραση. Επιπλέον, τα ποζολανικά υλικά έχουν και φυσική δράση, αφού ελαττώνουν τη διαπερατότητα του σκυροδέματος. Το γεγονός ότι, για την ίδια περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα, τα δοκίμια με ποζολανικά υλικά υφίστανται μεγαλύτερη φθορά στο διάλυμα, που περιέχει ταυτόχρονα και χλωριόντα, μπορεί να αποδοθεί και στο εξής φαινόμενο. Η φθορά που παρουσιάζουν τα δοκίμια στο σύνθετο διάλυμα είναι εντονότερη, γιατί αυτή δεν οφείλεται μόνο στο σχηματισμό ταουμασίτη, αλλά επιπλέον και στον προσανατολισμένο στο μαγνήσιο τύπο προσβολής από τα θειικά ιόντα. Αυτός ο τύπος φθοράς είναι πιο έντονος στις συνθέσεις με ποζολανικά υλικά, λόγω του ότι καταναλώθηκε το Ca(OH)₂ κατά την ποζολανική αντίδραση. Επομένως, τα ιόντα μαγνησίου στο διάλυμα δεν αντιδρούν με το Ca(OH)₂ προς σχηματισμό Mg(OH)₂ κατά την παρακάτω αντίδραση:

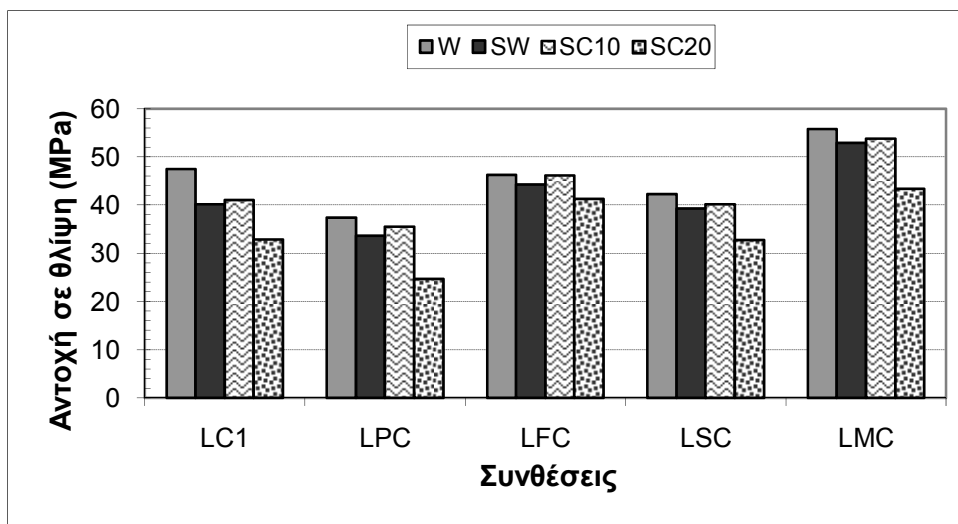


Αντιθέτως, αντιδρούν απ' ευθείας με το C-S-H μετατρέποντάς το σε μη συνεκτικό M-S-H σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

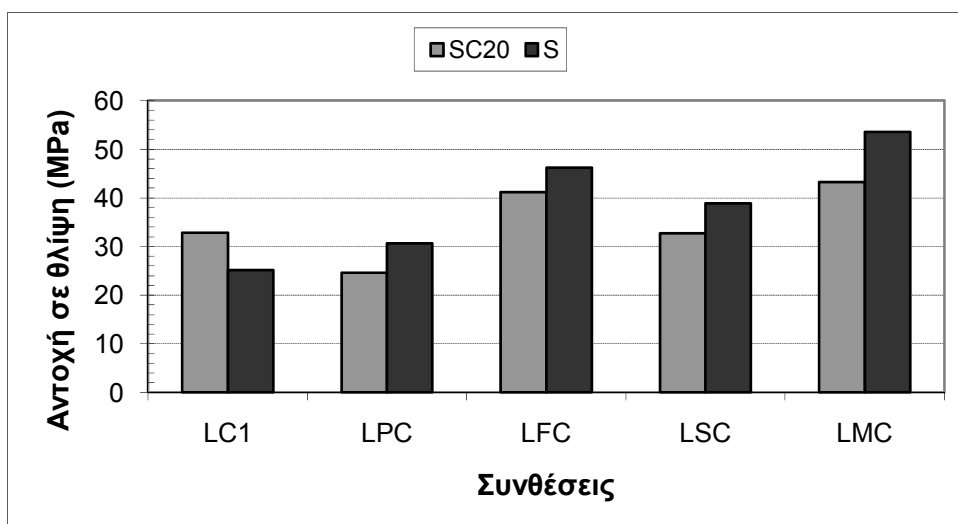


Επιπροσθέτως, ο μπρουσίτης είναι σχετικά αδιάλυτος στο νερό και είναι γνωστό ότι κλείνει τους πόρους της τσιμεντόπαστας. Ως εκ τούτου, αποτελεί ένα προστατευτικό εμπόδιο στην είσοδο των θεικών ιόντων. Ο περιορισμός του σχηματισμού του, επομένως, οδηγεί σε πιο ευαλότο σκυρόδεμα [92,120,142,144,145]. Επιπλέον, σύμφωνα με τον Kurdowski, τα χλωριόντα, κατά την αντίδρασή τους με τις ένυδρες ασβεσταργλικές φάσεις, προκαλούν την ελάττωση του pH, με αποτέλεσμα πολλές ένυδρες φάσεις της τσιμεντόπαστας να γίνονται ασταθείς και να προκαλείται φθορά του σκυροδέματος [195].

Ο παραπάνω σχολιασμός μπορεί να συνοψισθεί και να γίνει καλύτερα αντιληπτός από τα Σχήματα 6-57 και 6-58, όπου δίνεται η αντοχή των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 18 μήνες συντήρησής τους στο νερό και στα διαβρωτικά διαλύματα. Στο Σχήμα 6-57 παρουσιάζεται η επίδραση της προσθήκης των ποζολανικών υλικών και της περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα. Στο Σχήμα 6-58 φαίνεται ταυτόχρονα η επίδραση της προσθήκης των ποζολανικών υλικών και της παρουσίας ή μη χλωριόντων στο διαβρωτικό διάλυμα για σταθερή συγκέντρωση θεικών ιόντων.



Σχήμα 6-57: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα W, SW, SC10 και SC20.



Σχήμα 6-58: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC20 και S.

Σημειώνεται, ότι η ανάλυση υλικού από τα φθαρμένα τμήματα των δοκιμίων, με τη μέθοδο XRD, επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα της οπτικής επιθεώρησης και των μετρήσεων μάζας και αντοχής σε θλίψη για τα δοκίμια όλων των συνθέσεων, που συντηρήθηκαν στα διάφορα διαλύματα. Αποδείχτηκε ότι η φθορά των δοκιμίων οφειλόταν στο σχηματισμό ταουμασίτη, ενώ, αντιθέτως, δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ετρινγκίτη.

6.15. Συμπεράσματα

Παρακάτω παρουσιάζονται με συνοπτικό τρόπο τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από το κεφάλαιο 6.

- Η βλαπτική επίδραση των θεικών ιόντων είναι εντονότερη στα δοκίμια σκυροδέματος με τα ασβεστολιθικά τσιμέντα και, μάλιστα, είναι πιο έντονη όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο.
- Τα σκυροδέματα που παρασκευάζονται με ασβεστολιθικό τσιμέντο και ενισχύονται με την προσθήκη διαφόρων ποζολανικών υλικών παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά στα διαβρωτικά διαλύματα σε σχέση με το σκυροδέμα που παράγεται μόνο με το ασβεστολιθικό τσιμέντο.
- Η αύξηση της περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε θεικά ιόντα οδηγεί σε μεγαλύτερες καταστροφές των δοκιμίων όλων των συνθέσεων, όπως επιβεβαιώνεται τόσο από την οπτική επιθεώρηση, όσο και από τις μετρήσεις μάζας και αντοχής σε θλίψη.
- Η παρουσία χλωριόντων παρεμποδίζει και καθυστερεί τη βλαπτική επίδραση των θεικών ιόντων στα δοκίμια σκυροδέματος που παρασκευάστηκαν με το αμιγές και τα δύο ασβεστολιθικά τσιμέντα.
- Η παρουσία χλωριόντων διευκολύνει τη φθοροποιό επίδραση των θεικών ιόντων στα δοκίμια σκυροδέματος που παρασκευάστηκαν με την αντικατάσταση μέρους του ασβεστολιθικού τσιμέντου με ποζολανικό υλικό.
- Τα δοκίμια της σύνθεσης που περιείχε ιπτάμενη τέφρα είχαν την πιο σταθερή συμπεριφορά σε όλες τις μετρήσεις – παρατηρήσεις και, μάλιστα, δίνοντας πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη. Ικανοποιητική συμπεριφορά επέδειξαν τα δοκίμια με σκωρία υψικαμίνων και μετακαολίνη, παρά τις εξωτερικά μεγαλύτερες φθορές τους στο διάλυμα SC20.
- Τη μικρότερη ενισχυτική δράση έναντι του απλού σκυροδέματος με ασβεστολιθικό τσιμέντο έδειξε η σύνθεση με τη φυσική ποζολάνη. Σε αυτή, παρ' ότι η εξωτερική εικόνα και οι μετρήσεις μάζας ήταν καλύτερα σε σχέση με τα δοκίμια LC1, τα αποτελέσματα των αντοχών δεν έδειξαν ιδιαίτερα σημαντική ενίσχυση.

7. ΔΙΑΧΥΣΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων διάχυσης των χλωριόντων, για τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα κυλινδρικά δοκίμια σκυροδέματος, ενώ παράλληλα θα γίνει και η συζήτηση αυτών. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5, μετράται η περιεκτικότητα % των δοκιμίων σε συνολικά χλωριόντα σε έξι διαφορετικά βάθη για τα δοκίμια των διαφόρων συνθέσεων, που συντηρούνταν στα τέσσερα διαβρωτικά διαλύματα, και κατόπιν γίνεται προσδιορισμός του συντελεστή διάχυσης χρησιμοποιώντας το 2^ο νόμο του Fick. Επιπλέον, γίνεται προσδιορισμός των ελεύθερων χλωριόντων κάθε δοκιμίου και η υπολογιζόμενη περιεκτικότητα σε ελεύθερα χλωριόντα συγκρίνεται με αυτή των συνολικών. Για την ευκολότερη και ουσιαστικότερη σύγκριση μεταξύ των διαφόρων τύπων δοκιμίων και των διαλυμάτων συντήρησής τους, η μέθοδος παρουσίασης και σχολιασμού των αποτελεσμάτων είναι παρόμοια με αυτή του προηγούμενου κεφαλαίου. Πιο συγκεκριμένα, στην πρώτη παράγραφο παρουσιάζονται σε πίνακες τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των μετρήσεων (συνολικά και ελεύθερα χλωριόντα), καθώς και ο τρόπος προσαρμογής των τιμών των συνολικών χλωριόντων στην εξίσωση του 2^{ου} νόμου του Fick. Στη συνέχεια, ακολουθεί μία παράγραφος, όπου γίνεται σχολιασμός του συσχετισμού των ελεύθερων χλωριόντων με τα συνολικά για τα διάφορα διαλύματα συντήρησης των δοκιμίων. Ειδικότερα, αρχικά γίνεται συσχετισμός για την ομάδα των δοκιμίων των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 και κατόπιν για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ακολουθώντας τη λογική του κεφαλαίου 6. Έπεται μία ακόμη παράγραφος, όπου γίνεται συνολική παρουσίαση και σχολιασμός των συντελεστών διάχυσης, που προσδιορίστηκαν. Η λογική παρουσίασης είναι, επίσης, αυτή των δύο ομάδων PC, LC1, LC2 και LC1, LPC, LFC, LSC, LMC. Στις επόμενες 4 παραγράφους παρουσιάζονται και σχολιάζονται οι συντελεστές διάχυσης για τα δοκίμια όλων των συνθέσεων με βάση το διάλυμα συντήρησης, στο οποίο βρίσκονταν (W, SW, SC10, SC20, S). Σε κάθε μια από αυτές τις παραγράφους γίνεται σύγκριση στις δύο ομάδες δοκιμίων. Σκοπός του διαχωρισμού είναι αφενός να φανεί η επίδραση στη διάχυση των χλωριόντων στο σκυροδέμα του ποσοστού του ασβεστόλιθου, που περιέχεται στα τσιμέντα, και αφετέρου να διαπιστωθεί η ενισχυτική ή μη δράση της αντικατάστασης ποσοστού του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα ποζολανικά υλικά. Παράλληλα, από τη μελέτη των δύο παραπάνω ομάδων, προκύπτει και η επίδραση της περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα. Στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δοκίμια της κάθε σύνθεσης (7 συνθέσεις) στα διάφορα διαλύματα SW, SC10, SC20 και C. Κατόπιν ακολουθεί μία παράγραφος, όπου παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συντελεστών διάχυσης, βάσει των διαφορετικών συνθέσεων (μέση τιμή του συντελεστή διάχυσης της κάθε σύνθεσης για τα διάφορα διαβρωτικά διαλύματα), καθώς και οι μέσες τιμές, βάσει των διαφορετικών διαβρωτικών διαλυμάτων (μέση τιμή του συντελεστή διάχυσης στο κάθε διάλυμα για τις διαφορετικές συνθέσεις). Η χρήση των μέσων τιμών του συντελεστή διάχυσης για τις δύο ομάδες των συνθέσεων και για τα διαλύματα ξεχωριστά έγινε για να ληφθεί μια γενική εικόνα για την επίδραση τόσο της σύνθεσης του σκυροδέματος όσο και του διαλύματος συντήρησης στο συντελεστή διάχυσης. Ακολουθεί μία παράγραφος, όπου καταγράφονται οι παρατηρήσεις της οπτικής επιθεώρησης των δοκιμίων. Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με τη συζήτηση σχετικά με την επίδραση στη διάχυση των χλωριόντων του ποσοστού του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο και σχετικά με την ενισχυτική δράση των ποζολανικών υλικών, αντίστοιχα, παράλληλα με την επίδραση της σύστασης των διαβρωτικών διαλυμάτων συντήρησης.

7.1. Πειραματικές μετρήσεις και αποτελέσματα

Οι έρευνες που σχετίζονται με την κινητική της διάχυσης των χλωριόντων και την εύρεση ενός μαθηματικού μοντέλου που να διέπει το φαινόμενο αυτό, χρησιμοποιούν ως αφετηρία το 2^ο νόμο του Fick και καταλήγουν σε μια εξίσωση της μορφής (για μη μόνιμη κατάσταση):

$$C_{(x,t)} = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

όπου:

$C_{(x,t)}$: η περιεκτικότητα (%) σε Cl^- σε βάθος x , μετά απο χρόνο t

C_s : η περιεκτικότητα (%) σε Cl^- στην επιφάνεια του δοκιμίου

x : το βάθος (m)

erf : η συνάρτηση σφάλματος (error function)

D : ο συντελεστής διάχυσης (m^2/s)

t : ο χρόνος συντήρησης του δοκιμίου στο διάλυμα NaCl (s)

Βάσει της παραπάνω εξίσωσης και με τη βοήθεια της ρουτίνας Solver της εφαρμογής MS Excel προσδιορίζονται ο συντελεστής διάχυσης D και η συγκέντρωση C_s στην επιφάνεια του κάθε δοκιμίου, κάνοντας την παραδοχή ότι τα δύο αυτά μεγέθη παραμένουν σταθερά, είναι δηλαδή ανεξάρτητα του βάθους και του χρόνου διάχυσης.

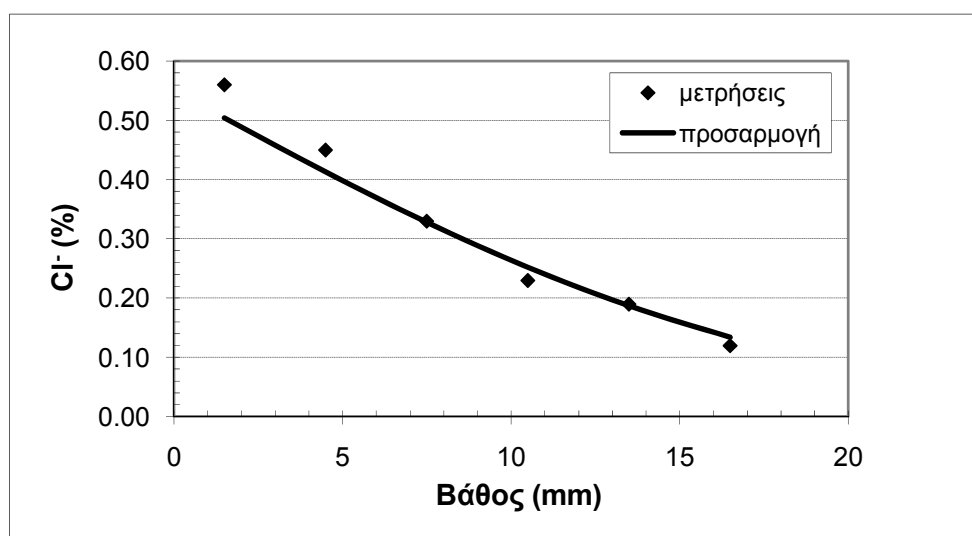
Στους Πίνακες 7-1 και 7-2 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις της περιεκτικότητας σε συνολικά χλωριόντα στα έξι διαφορετικά μέσα βάθη των δοκιμίων των διαφόρων συνθέσεων, που συντηρήθηκαν στα διαβρωτικά διαλύματα για 9 και 18 μήνες αντίστοιχα. Στους εν λόγω πίνακες καταγράφονται, επίσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των μετρήσεων, δηλαδή οι τιμές της επιφανειακής συγκέντρωσης C_s των χλωριόντων και ο συντελεστής διάχυσης D , όπως προκύπτουν με την εφαρμογή του 2^{ου} νόμου του Fick, καθώς και ο συντελεστής R^2 που δείχνει την προσαρμογή των δεδομένων στο μοντέλο αυτό. Τα πραγματικά βάθη των μετρήσεων είναι, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5, 0-3 mm, 3-6 mm, 6-9 mm, 9-12 mm, 12-15 mm, 15-18 mm και τα αντίστοιχα μέσα βάθη, δίνονται στους Πίνακες 7-1 και 7-2. Στο Σχήμα 7-1 απεικονίζεται ενδεικτικά η προσαρμογή των μετρήσεων των συνολικών χλωριόντων στο μοντέλο του 2^{ου} νόμου του Fick για το δοκίμιο της σύνθεσης LSC, ύστερα 9 μήνες παραμονής του στο διάλυμα SC20. Οι τιμές των συντελεστών διάχυσης, που προέκυψαν από την εφαρμογή του 2^{ου} νόμου του Fick, συμφωνούν με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [83,172,183].

Πίνακας 7-1: Περιεκτικότητα σε συνολικά χλωρίοντα μετά από 9 μήνες στο διαβρωτικό περιβάλλον. Εφαρμογή του 2^ο νόμου του Fick.

Συνθέσεις	Περιεκτικότητα σε συνολικά Cl ⁻ (%) στα διάφορα μέσα βάθι (mm)						C _s (%)	D (x10 ⁻¹¹ m ² /s)	R ² (%)
	1.5	4.5	7.5	10.5	13.5	16.5			
PC-SW	0.39	0.32	0.27	0.24	0.21	0.24	0.38	1.43	82.7
LC1-SW	0.57	0.42	0.37	0.30	0.29	0.28	0.55	0.93	87.1
LC2-SW	0.43	0.42	0.36	0.33	0.29	0.27	0.46	1.89	97.7
LPC-SW	0.53	0.47	0.37	0.27	0.21	0.20	0.55	0.68	97.4
LFC-SW	0.34	0.36	0.31	0.24	0.26	0.16	0.39	1.26	83.1
LSC-SW	0.42	0.45	0.34	0.24	0.20	0.15	0.50	0.57	91.9
LMC-SW	0.44	0.40	0.26	0.23	0.15	0.17	0.48	0.48	93.5
PC-SC10	0.54	0.44	0.32	0.23	0.24	0.22	0.55	0.56	90.9
LC1-SC10	0.51	0.38	0.33	0.26	0.21	0.21	0.51	0.63	94.5
LC2-SC10	0.40	0.34	0.34	0.26	0.28	0.24	0.40	1.94	88.7
LPC-SC10	0.43	0.37	0.41	0.27	0.29	0.21	0.46	1.27	82.5
LFC-SC10	0.33	0.23	0.25	0.28	0.22	0.15	0.32	1,77	62.3
LSC-SC10	0.46	0.33	0.44	0.24	0.19	0.23	0.48	0.85	69.2
LMC-SC10	0.35	0.24	0.38	0.14	0.13	0.13	0.38	0.57	60.8
PC-SC20	0.31	0.26	0.18	0.16	0.16	0.11	0.32	0.62	93.2
LC1-SC20	0.30	0.27	0.20	0.15	0.16	0.19	0.30	1.17	70.6
LC2-SC20	0.33	0.31	0.29	0.27	0.25	0.18	0.35	1.94	90.5
LPC-SC20	0.36	0.53	0.33	0.23	0.19	0.16	0.49	0.62	67.2
LFC-SC20	0.37	0.35	0.26	0.21	0.15	0.10	0.43	0.47	97.7
LSC-SC20	0.56	0.45	0.33	0.23	0.19	0.12	0.55	0.43	99.3
LMC-SC20	0.44	0.47	0.32	0.21	0.21	0.16	0.52	0.52	89.4
PC-C	0.20	0.16	0.19	0.17	0.08	0.07	0.22	0.79	72.3
LC1-C	0.38	0.25	0.20	0.15	0.12	0.09	0.39	0.33	96.0
LC2-C	0.31	0.21	0.20	0.16	0.18	0.16	0.28	1.23	72.7
LPC-C	0.28	0.53	0.28	0.20	0.17	0.14	0.43	0.65	48.4
LFC-C	0.21	0.20	0.17	0.19	0.09	0.05	0.25	0.63	77.1
LSC-C	0.31	0.26	0.19	0.16	0.12	0.09	0.34	0.45	99.3
LMC-C	0.32	0.23	0.21	0.16	0.16	0.11	0.32	0.64	93.6

Πίνακας 7-2: Περιεκτικότητα σε συνολικά χλωριόντα μετά από 18 μήνες στο διαβρωτικό περιβάλλον. Εφαρμογή του 2^{ου} νόμου του Fick.

Συνθέσεις	Περιεκτικότητα σε συνολικά Cl ⁻ (%) στα διάφορα μέσα βάθη (mm)						C _s (%)	D (x10 ⁻¹¹ m ² /s)	R ² (%)
	1.5	4.5	7.5	10.5	13.5	16.5			
PC-SW	0.46	0.41	0.37	0.36	0.32	0.32	0.46	1.52	93.7
LC1-SW	0.50	0.45	0.44	0.33	0.34	0.34	0.51	1.14	84.7
LC2-SW	0.84	0.44	0.56	0.44	0.45	0.35	0.75	0.51	62.8
LPC-SW	0.53	0.48	0.49	0.44	0.42	0.40	0.54	2.69	93.8
LFC-SW	0.40	0.30	0.33	0.28	0.23	0.16	0.41	0.51	88.1
LSC-SW	0.48	0.42	0.44	0.35	0.28	0.15	0.54	0.41	86.2
LMC-SW	0.42	0.32	0.26	0.26	0.19	0.16	0.42	0.35	94.7
PC-SC10	0.43	0.33	0.32	0.33	0.29	0.27	0.41	1.38	77.9
LC1-SC10	0.64	0.65	0.54	0.49	0.40	0.39	0.70	0.77	94.0
LC2-SC10	0.76	0.60	0.54	0.48	0.47	0.45	0.73	0.85	85.6
LPC-SC10	0.51	0.41	0.36	0.31	0.29	0.23	0.52	0.49	96.8
LFC-SC10	0.47	0.41	0.38	0.33	0.24	0.20	0.51	0.44	97.3
LSC-SC10	0.44	0.35	0.35	0.28	0.24	0.15	0.47	0.39	94.5
LMC-SC10	0.52	0.68	0.37	0.31	0.25	0.20	0.66	0.27	75.9
PC-SC20	0.36	0.31	0.28	0.29	0.29	0.28	0.34	4.14	62.1
LC1-SC20	0.42	0.37	0.33	0.30	0.28	0.27	0.42	1.08	95.3
LC2-SC20	0.77	0.66	0.94	0.51	0.45	0.43	0.87	0.67	52.6
LPC-SC20	0.55	0.53	0.52	0.39	0.32	0.27	0.62	0.54	91.7
LFC-SC20	0.50	0.45	0.37	0.27	0.22	0.17	0.56	0.28	98.9
LSC-SC20	0.55	0.47	0.40	0.36	0.29	0.19	0.59	0.36	97.9
LMC-SC20	0.52	0.41	0.39	0.32	0.26	0.20	0.54	0.38	97.9
PC-C	0.18	0.16	0.13	0.12	0.08	0.10	0.19	0.49	89.4
LC1-C	0.24	0.21	0.17	0.16	0.17	0.16	0.23	1.28	76.2
LC2-C	0.27	0.22	0.22	0.19	0.20	0.19	0.26	1.93	76.1
LPC-C	0.27	0.26	0.21	0.18	0.14	0.12	0.30	0.41	97.9
LFC-C	0.21	0.17	0.13	0.09	0.09	0.07	0.22	0.24	96.3
LSC-C	0.26	0.25	0.17	0.17	0.18	0.14	0.27	0.69	80.8
LMC-C	0.23	0.21	0.18	0.13	0.10	0.08	0.26	0.29	98.0



Σχήμα 7-1: Προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων στο 2^ο νόμο του Fick (σύνθεση LSC, διάλυμα SC20, μέτρηση 9 μηνών).

Στον Πίνακα 7-3 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα των μετρήσεων των ελεύθερων χλωριόντων σε σχέση με τα συνολικά, για μέσο βάθος 4.5 mm (0-9 mm), καθώς και το ποσοστό % των ελεύθερων επί των συνολικών χλωριόντων, για τα δοκίμια των διαφόρων συνθέσεων στα διαφορετικά διαλύματα συντήρησης.

Πίνακας 7-3: Περιεκτικότητα σε συνολικά και ελεύθερα χλωριόντα για βάθος 0-9 mm, μετά από 9 και 18 μήνες στα διαβρωτικά διαλύματα.

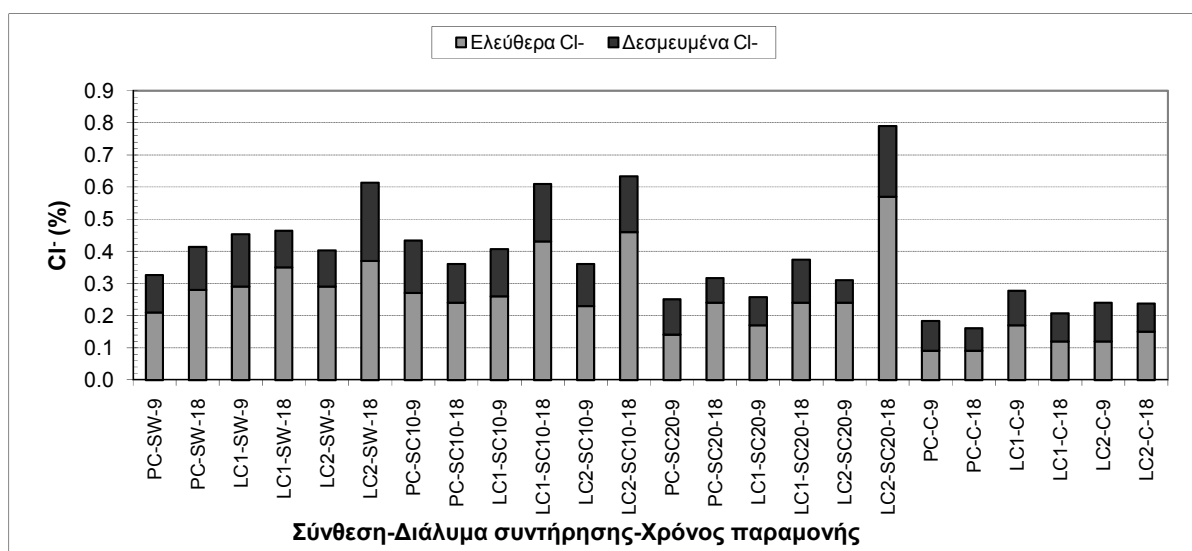
Συνθέσεις	9 μήνες			18 μήνες		
	Συνολικά (t) Cl (%)	Ελεύθερα (f) Cl (%)	(f/t) (%)	Συνολικά (t) Cl (%)	Ελεύθερα (f) Cl (%)	(f/t) (%)
PC-SW	0.33	0.21	63.6	0.41	0.28	68.3
LC1-SW	0.45	0.29	64.4	0.46	0.35	76.1
LC2-SW	0.40	0.29	72.5	0.61	0.37	60.7
LPC-SW	0.46	0.37	80.4	0.50	0.39	78.0
LFC-SW	0.34	0.22	64.7	0.34	0.22	64.7
LSC-SW	0.40	0.29	72.5	0.45	0.31	68.9
LMC-SW	0.37	0.21	56.8	0.33	0.21	63.6
PC-SC10	0.43	0.27	62.8	0.36	0.24	66.7
LC1-SC10	0.41	0.26	63.4	0.61	0.43	70.5
LC2-SC10	0.36	0.23	63.9	0.63	0.46	73.0
LPC-SC10	0.40	0.25	62.5	0.43	0.28	65.1
LFC-SC10	0.27	0.17	63.0	0.42	0.28	66.7
LSC-SC10	0.41	0.22	53.7	0.38	0.28	73.7
LMC-SC10	0.32	0.17	53.1	0.52	0.29	55.8
PC-SC20	0.25	0.14	56.0	0.32	0.24	75.0
LC1-SC20	0.26	0.17	65.4	0.37	0.24	64.9
LC2-SC20	0.31	0.24	77.4	0.79	0.57	72.2
LPC-SC20	0.41	0.25	61.0	0.53	0.41	77.4
LFC-SC20	0.33	0.21	63.6	0.44	0.28	63.6
LSC-SC20	0.45	0.27	60.0	0.47	0.33	70.2
LMC-SC20	0.41	0.24	58.5	0.44	0.28	63.6
PC-C	0.18	0.09	50.0	0.16	0.09	56.3
LC1-C	0.28	0.17	60.7	0.21	0.12	57.1
LC2-C	0.24	0.12	50.0	0.24	0.15	62.5
LPC-C	0.36	0.19	52.8	0.25	0.16	64.0
LFC-C	0.19	0.10	52.6	0.17	0.09	52.9
LSC-C	0.25	0.16	64.0	0.23	0.13	56.5
LMC-C	0.25	0.12	48.0	0.21	0.10	47.6

7.2. Συσχετισμός ελεύθερων και συνολικών χλωριόντων

Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2

Στο Σχήμα 7-2 παρουσιάζονται τα ποσοστά των ελεύθερων και των δεσμευμένων χλωριόντων ως τμήματα των συνολικών για τα δοκίμια της κάθε σύνθεσης (PC, LC1, LC2), στο κάθε διάλυμα συντήρησης και για τις δύο χρονικές στιγμές προσδιορισμού τους. Όπως παρατηρείται, στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα μετρήθηκαν οι χαμηλότερες τιμές συνολικών χλωριόντων, κάτι το οποίο δείχνει ότι η ύπαρξη θεικών ιόντων ευνοεί τη διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα. Αυτό είναι πιο έντονο για τα δοκίμια που συντηρήθηκαν στα διαλύματα SW και SC10 με τη σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα (εξαιρέση αποτελούν τα δοκίμια της σύνθεσης LC2 στο διάλυμα SC20, στους 18 μήνες, που έχουν το

μεγαλύτερο ποσοστό συνολικών χλωριόντων). Επίσης, παρατηρείται ότι τα ποσοστά των συνολικών χλωριόντων είναι, γενικά, υψηλότερα για μεγαλύτερη περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο, ανεξαρτήτως του διαλύματος συντήρησης. Επίσης, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα τα ελεύθερα και τα δεσμευμένα χλωριόντα κατανέμονται περίπου ισομερώς ως προς τα συνολικά. Αντιθέτως, στα διαλύματα που περιέχουν και θειικά ιόντα τα ελεύθερα χλωριόντα αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό επί των συνολικά διαχεόμενων στο σκυρόδεμα. Αυτό αποδεικνύει ότι, ενώ η διάχυση των χλωριόντων είναι μεγαλύτερη στα σκυροδέματα που συντηρούνται στα σύνθετα διαλύματα, το μεγαλύτερο μέρος τους παραμένει αδέσμευτο. Ο λόγος είναι η περιορισμένη ικανότητα δέσμευσης χλωριόντων από τα χρησιμοποιούμενα υλικά και η προνομακική δράση των θεικών ιόντων έναντι των χλωριόντων με τις ασβεσταργλικές φάσεις του σκυροδέματος [92,93,166]. Τέλος, από το Σχήμα 7-2 γίνεται αντιληπτό ότι η διάχυση των χλωριόντων είναι μεγαλύτερη, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές για τα δοκίμια με το τσιμέντο υψηλής περιεκτικότητας σε ασβεστόλιθο (LC2), που καταγράφουν τις υψηλότερες τιμές συνολικών χλωριόντων, ιδιαίτερα στους 18 μήνες και στο συνδυασμένο διάλυμα SC20.

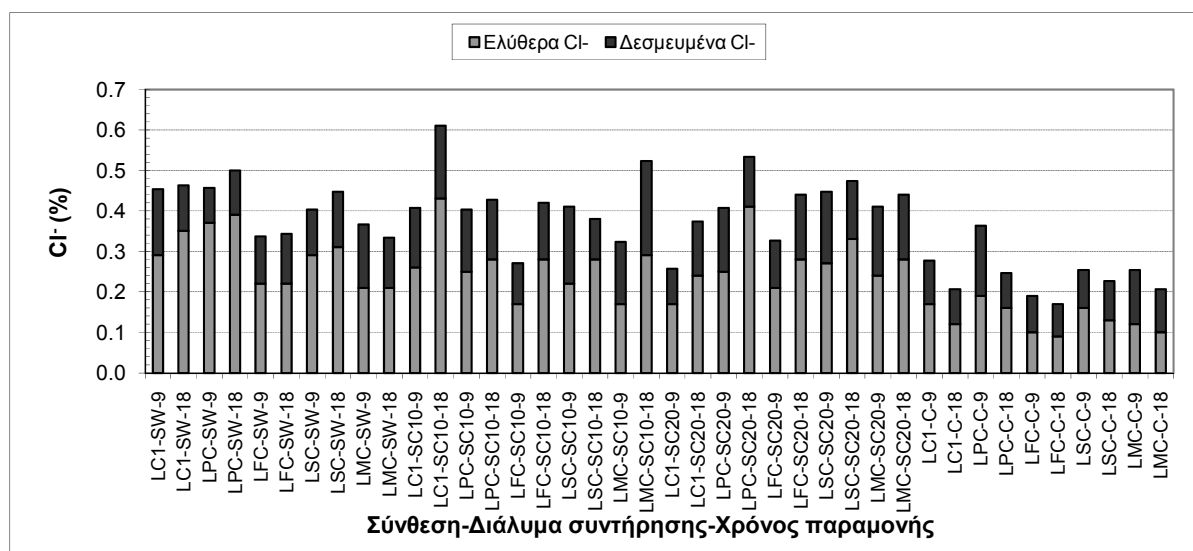


Σχήμα 7-2: Ελεύθερα και δεσμευμένα χλωριόντα για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στα διάφορα διαβρωτικά διαλύματα για 9 και 18 μήνες.

Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC

Στο Σχήμα 7-3 παρουσιάζονται τα ποσοστά των ελεύθερων και των δεσμευμένων χλωριόντων ως τμήματα των συνολικών για τα δοκίμια της κάθε σύνθεσης (LC1, LPC, LFC, LSC, LMC), στο κάθε διάλυμα συντήρησης και για τις δύο χρονικές στιγμές προσδιορισμού τους. Όπως στο Σχήμα 7-2, έτσι και στο Σχήμα 7-3 παρατηρείται ότι στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα μετρήθηκαν οι χαμηλότερες τιμές συνολικών χλωριόντων, κάτι το οποίο, επίσης, δείχνει ότι η ύπαρξη θεικών ιόντων ευνοεί τη διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα των συνθέσεων αυτών. Στα διαλύματα SW και SC10 φαίνεται ότι η αντικατάσταση ποσοστού του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα ποζολανικά υλικά οδηγεί σε περιορισμό της διάχυσης των χλωριόντων, κάτι το οποίο οφείλεται στη φυσική και στη χημική δράση των εν λόγω υλικών. Αντιθέτως, όμως, στα διαλύματα SC20 και C φαίνεται ότι η χρήση των ποζολανικών υλικών οδηγεί σε μεγαλύτερη διάχυση των χλωριόντων στο εσωτερικό των δοκιμίων, σε σχέση με τη σύνθεση που περιέχει μόνο το ασβεστολιθικό

τσιμέντο (LC1). Συνεπώς, η υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα, καθώς και η απουσία θεικών ιόντων, οδηγούν σε μεγαλύτερη διάχυση των χλωριόντων στα δοκίμια που περιέχουν ποζολανικά υλικά σε σχέση με τα δοκίμια του απλού ασβεστολιθικού τσιμέντου. Στην περίπτωση του διαλύματος χλωριόντων εξαίρεση αποτελεί η σύνθεση με ιπτάμενη τέφρα. Όπως και στην προηγούμενη παράγραφο, έτσι κι εδώ παρατηρείται ότι στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα τα ελεύθερα και τα δεσμευμένα χλωριόντα κατανομούνται περίπου ισομερώς ως προς τα συνολικά. Αντιθέτως, στα διαλύματα που περιέχουν και θειικά ιόντα τα ελεύθερα χλωριόντα αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό επί των συνολικά διαχεόμενων στο σκυροδέμα. Αυτό αποδεικνύει ότι, ενώ η διάχυση των χλωριόντων είναι μεγαλύτερη στα σκυροδέματα που συντηρούνται στα σύνθετα διαλύματα, το μεγαλύτερο μέρος τους παραμένει αδέσμευτο. Αιτία είναι η περιορισμένη ικανότητα δέσμευσης χλωριόντων από τα χρησιμοποιούμενα υλικά και η προνομακική δράση των θεικών ιόντων έναντι των χλωριόντων με τις ασβεσταργλικές φάσεις του σκυροδέματος [92,93,166]. Τέλος, από το Σχήμα 7-3 μπορεί να θεωρηθεί ότι, γενικά, τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην αποτροπή της διάχυσης των χλωριόντων την έχει η σύνθεση με την ιπτάμενη τέφρα, ακολουθούμενη από αυτές με μετακαολίνη και σκωρία υψικαμίνων. Η φυσική ποζολάνη φαίνεται να έχει τη μικρότερη συνεισφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα ποζολανικά υλικά.



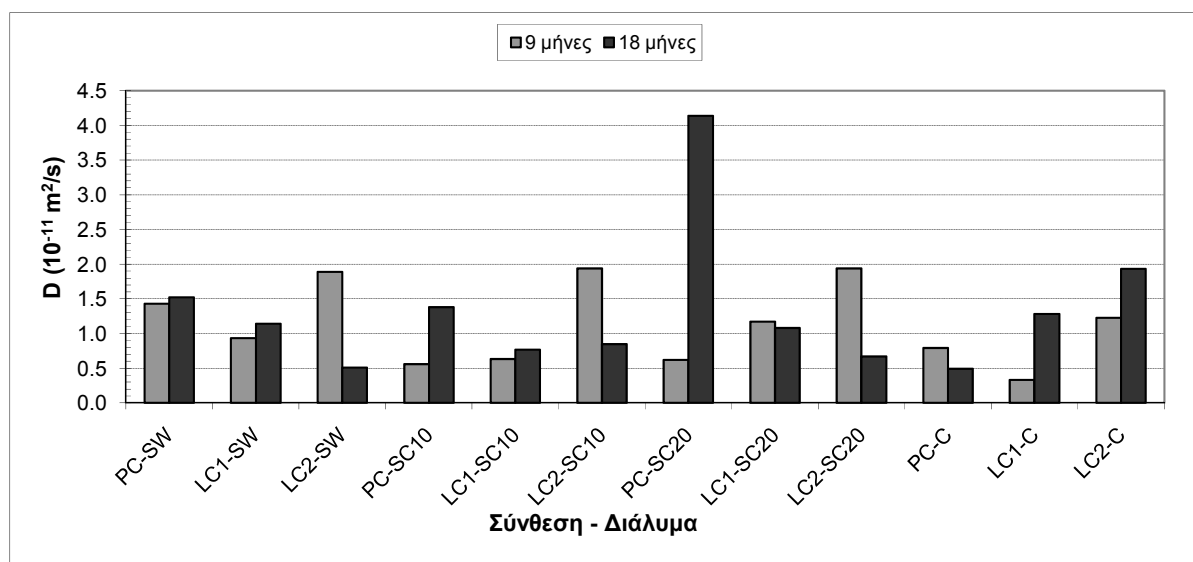
Σχήμα 7-3: Ελεύθερα και δεσμευμένα χλωριόντα για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στα διάφορα διαβρωτικά διαλύματα για 9 και 18 μήνες.

7.3. Συντελεστές διάχυσης χλωριόντων

Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2

Σύμφωνα με το Σχήμα 7-4, στους 9 μήνες φαίνεται ότι τους χαμηλότερους συντελεστές διάχυσης παρουσιάζουν τα δοκίμια του διαλύματος που περιέχει μόνο χλωριόντα. Οι υψηλότεροι συντελεστές διάχυσης, σε όλα τα διαλύματα, ανήκουν στα δοκίμια της σύνθεσης LC2. Επιπλέον, ενώ στα διαλύματα SC10 και SC20 οι συντελεστές διάχυσης είναι μεγαλύτεροι όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο, στα άλλα δύο διαλύματα, SW και C, το μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης παρουσιάζουν τα δοκίμια της σύνθεσης LC2, ακολουθούμενα από αυτά των συνθέσεων PC και LC1. Στους 18 μήνες παρατηρείται αύξηση των τιμών των συντελεστών διάχυσης για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LC2 στο διάλυμα C. Στα υπόλοιπα διαλύματα παρατηρείται ότι ο συντελεστής,

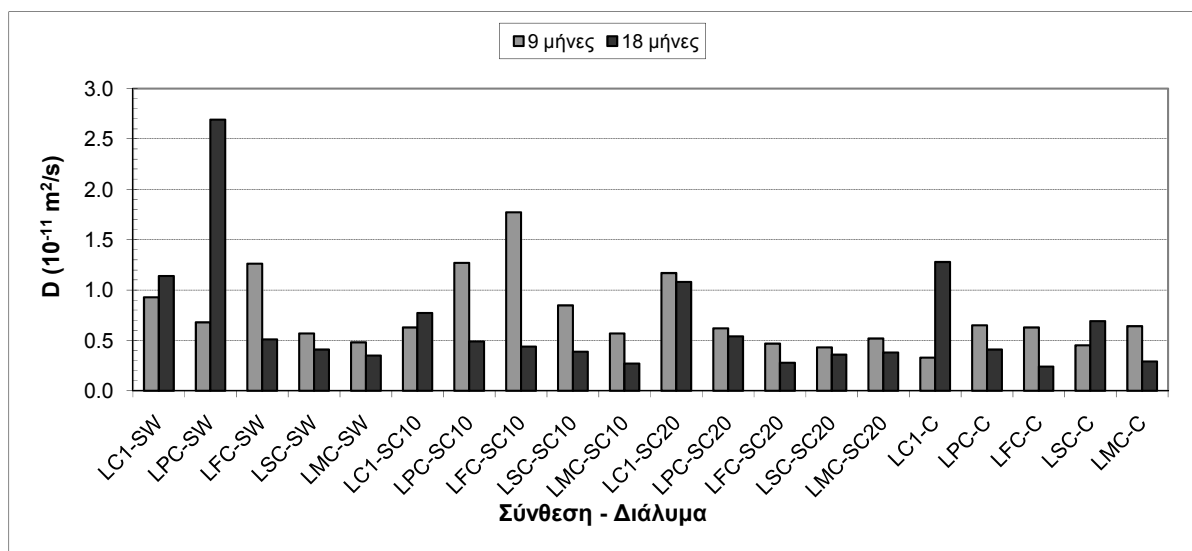
γενικά, αυξάνεται για τις συνθέσεις PC και LC1, ενώ μειώνεται για τη σύνθεση LC2. Η αύξηση είναι ιδιαίτερα μεγάλη για τη σύνθεση PC που συντηρήθηκε στο διάλυμα SC20. Τέλος, είναι φανερό ότι στους 18 μήνες οι μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή διάχυσης για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LC2 καταγράφονται στο διάλυμα C, ενώ στα σύνθετα διαλύματα η σύνθεση PC έχει τις υψηλότερες τιμές.



Σχήμα 7-4: Συντελεστές διάχυσης χλωριόντων για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στα διάφορα διαβρωτικά διαλύματα για 9 και 18 μήνες.

Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC

Βάσει του Σχήματος 7-5, στους 9, μήνες στα διαλύματα SW και SC20, η αντικατάσταση μέρους του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα διάφορα ποζολανικά υλικά οδήγησε σε χαμηλότερους συντελεστές διάχυσης χλωριόντων (με εξαίρεση την τιμή για τη σύνθεση LFC στο διάλυμα SW). Στο διάλυμα SC10 φαίνεται ότι μόνο η σύνθεση με μετακαολίνη οδήγησε σε ελαφρώς μικρότερη τιμή του συντελεστή σε σχέση με το δοκίμιο της LC1. Στο C το μικρότερο συντελεστή διάχυσης έχει η σύνθεση LC1. Για τη συγκεκριμένη μέτρηση, οι χαμηλότεροι συντελεστές είναι αυτοί στα SC20 και C (με εξαίρεση την τιμή για την LC1 στο SC20). Στους 18 μήνες παρατηρείται μείωση του συντελεστή διάχυσης για τα δοκίμια σχεδόν όλων των συνθέσεων σε όλα τα διαλύματα συντήρησης, η οποία είναι καθολική στο SC20. Στα δοκίμια της σύνθεσης LC1 ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται στα διαλύματα SW, SC10 και C. Στο SW, η αύξηση για τη σύνθεση LPC είναι η μεγαλύτερη όλων, οδηγώντας στην υψηλότερη τιμή του συντελεστή. Εκτός αυτής, στους 18 μήνες, οι συντελεστές διάχυσης των συνθέσεων με τα ποζολανικά υλικά είναι χαμηλότεροι σε σχέση με εκείνους της LC1. Συνεπώς, για μακρά περίοδο έκθεσης των δοκιμίων στα διαλύματα, η διάχυση των χλωριόντων περιορίζεται σε εκείνα που περιέχουν ποζολανικά υλικά. Σε όλα τα διαλύματα, η σύνθεση με μετακαολίνη διατηρεί σταθερά τις χαμηλότερες τιμές του συντελεστή διάχυσης. Η σύνθεση με ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει ανάλογες τιμές με την LMC στα διαλύματα SC20 και C, ενώ στα SW και SC10 ξεπερνά τις τιμές των συνθέσεων LSC και LMC. Η σύνθεση με σκωρία υφικαμίνων παρουσιάζει και αυτή χαμηλές τιμές, αλλά υψηλότερες από την LMC, ενώ η τιμή στο διάλυμα C είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτές στα άλλα διαλύματα. Τέλος, η σύνθεση με φυσική ποζολάνη φαίνεται ότι παρέχει τη μικρότερη παρεμπόδιση έναντι της εισόδου χλωριόντων σε σχέση με τις άλλες συνθέσεις που περιέχουν ποζολανικά υλικά.

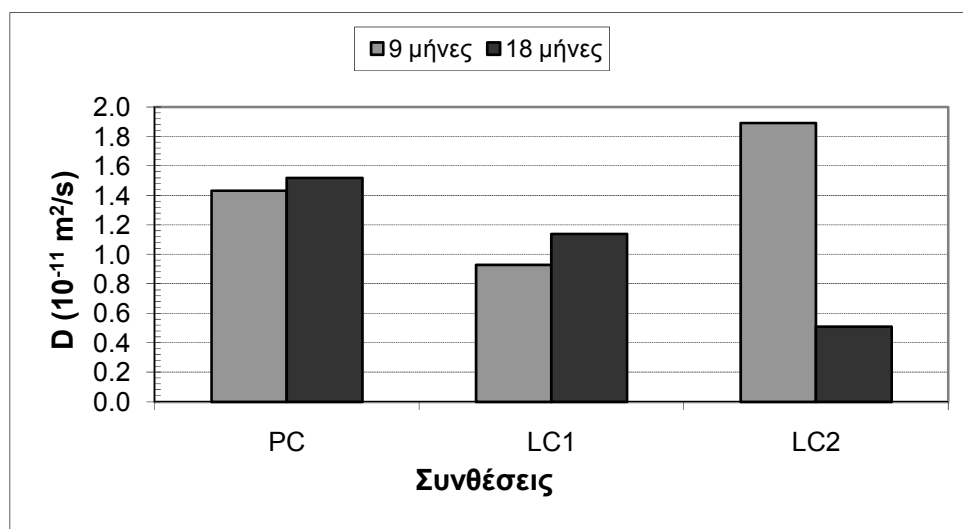


Σχήμα 7-5: Συντελεστές διάχυσης χλωριόντων για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στα διάφορα διαβρωτικά διαλύματα για 9 και 18 μήνες.

7.4. Διάχυση χλωριόντων σε περιβάλλον SW

Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SW

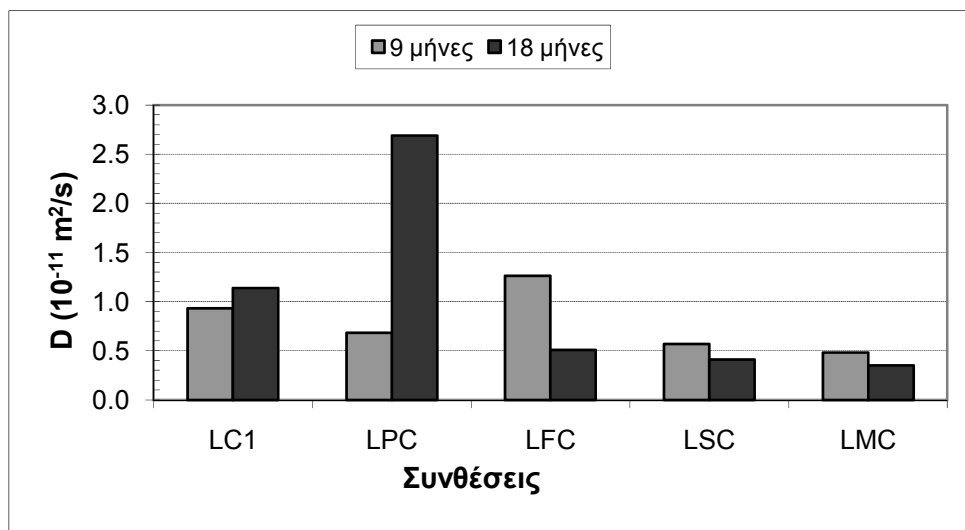
Στο Σχήμα 7-6 φαίνεται ότι για το διάλυμα SW, στα δοκίμια των συνθέσεων PC και LC1, ο συντελεστής διάχυσης ουσιαστικά παραμένει σταθερός, παρά τη μικρή του αύξηση, με την πάροδο του χρόνου, ενώ για τη σύνθεση LC2 μειώνεται αρκετά. Στους 9 μήνες η σύνθεση με περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο 15% κ.β. δίνει το μικρότερο συντελεστή διάχυσης, ενώ αυτή με 35% το μεγαλύτερο. Στους 18 μήνες ο συντελεστής διάχυσης είναι τόσο μικρότερος όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του περιεχόμενου ασβεστόλιθου στο τσιμέντο.



Σχήμα 7-6: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SW.

Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SW

Στο διάλυμα SW (Σχήμα 7-7) παρατηρείται ότι η τιμή του συντελεστή διάχυσης αυξάνεται κατά πολύ με την πάροδο του χρόνου για τα δοκίμια της σύνθεσης LPC, ενώ αξιόλογη είναι η μείωση στην περίπτωση της σύνθεσης LFC. Για τις υπόλοιπες συνθέσεις, παρά τις επιμέρους αυξομειώσεις, φαίνεται ότι ο συντελεστής διάχυσης παραμένει ουσιαστικά σταθερός με την πάροδο του χρόνου. Στους 9 μήνες, η τιμή του συντελεστή διάχυσης είναι μεγαλύτερη για το δοκίμιο της σύνθεσης LFC σε σχέση με τις τιμές των άλλων συνθέσεων, ενώ αυτές των LSC και LMC είναι οι μικρότερες. Στους 18 μήνες, η μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή διάχυσης είναι για τη σύνθεση LPC, ακολουθούμενη από την LC1. Οι τιμές για τις συνθέσεις LSC και LMC παραμένουν οι χαμηλότερες και κατά τη μέτρηση αυτή.

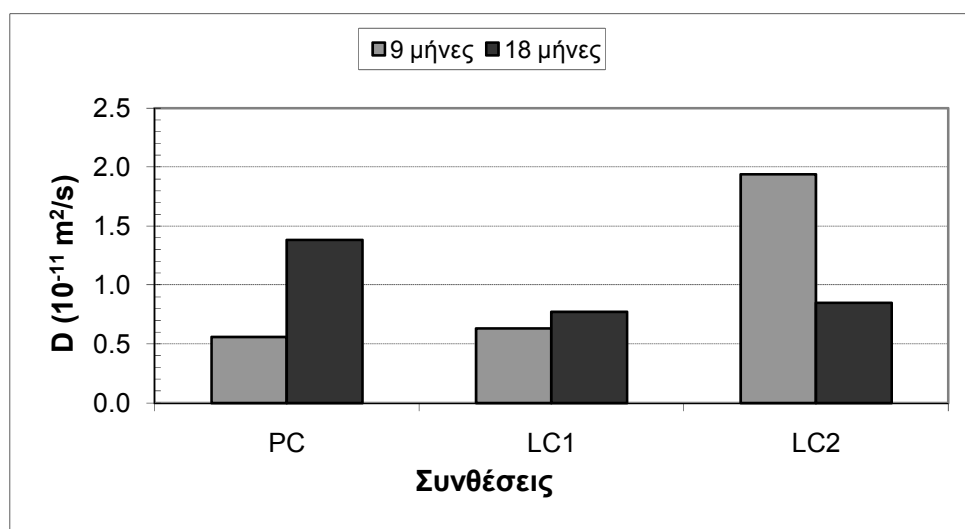


Σχήμα 7-7: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SW.

7.5. Διάχυση χλωριόντων σε περιβάλλον SC10

Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC10

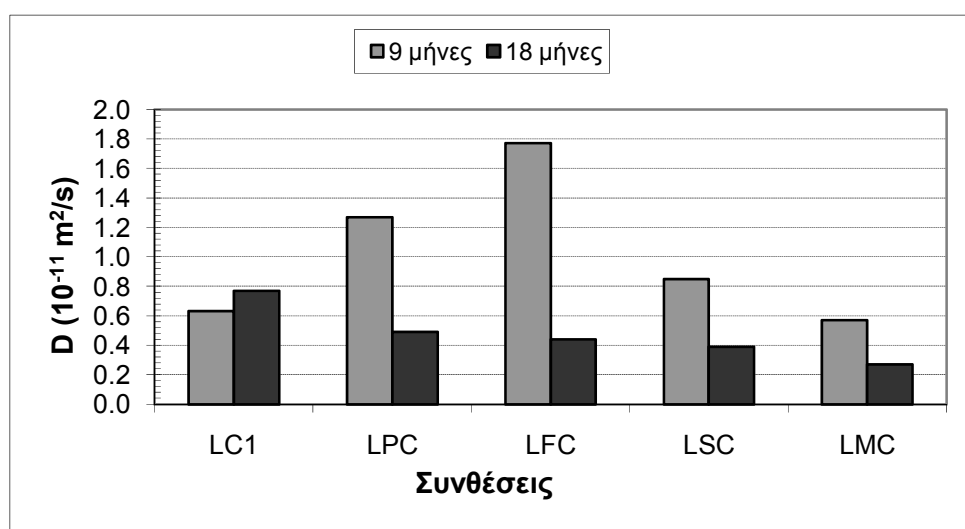
Στο διάλυμα SC10 (Σχήμα 7-8), ο συντελεστής διάχυσης για τη σύνθεση PC αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ για την LC2 παρατηρείται μείωση. Οι εν λόγω αυξομειώσεις είναι αξιόλογες κάτι το οποίο δεν ισχύει και για τη σύνθεση LC1, για την οποία ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να θεωρηθεί σταθερός, παρά τη μικρή του αύξηση με το χρόνο. Στους 9 μήνες, ο συντελεστής διάχυσης είναι μεγαλύτερος όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο. Όμως, φαίνεται ότι οι συνθέσεις PC και LC1 έχουν παραπλήσιες τιμές, ενώ η τιμή για τη σύνθεση LC2 είναι εμφανώς μεγαλύτερη σε σχέση με τις άλλες δύο. Στους 18 μήνες παρατηρείται ότι η τιμή για τη σύνθεση PC είναι εμφανώς μεγαλύτερη από εκείνες των άλλων δύο συνθέσεων, οι οποίες έχουν παραπλήσιες τιμές.



Σχήμα 7-8: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SC10.

Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC10

Στο Σχήμα 7-9 φαίνεται ότι οι τιμές του συντελεστή διάχυσης παρουσιάζουν πτώση με την πάροδο του χρόνου στο εν λόγω διάλυμα, για όλες τις συνθέσεις που περιέχουν ποζολανικά υλικά (με τη μικρότερη να παρατηρείται στις LSC και LMC), ενώ αμελητέα αύξηση παρατηρείται για τη σύνθεση LC1, όπου δεν έχει γίνει προσθήκη κάποιου ποζολανικού υλικού. Στους 9 μήνες, ο συντελεστής διάχυσης με τη μεγαλύτερη τιμή είναι αυτός του δοκιμίου της σύνθεσης LFC, ακολουθούμενος από αυτούς των συνθέσεων LPC, LSC, LC1 και LMC. Στους 18 μήνες παρατηρείται διαφοροποίηση, με την τιμή για τη σύνθεση LC1 να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις τιμές του συντελεστή διάχυσης των υπόλοιπων συνθέσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι στη μέτρηση των 18 μηνών, οι συντελεστές διάχυσης για τα δοκίμια που περιέχουν ποζολανικά υλικά είναι ουσιαστικά ίσοι.

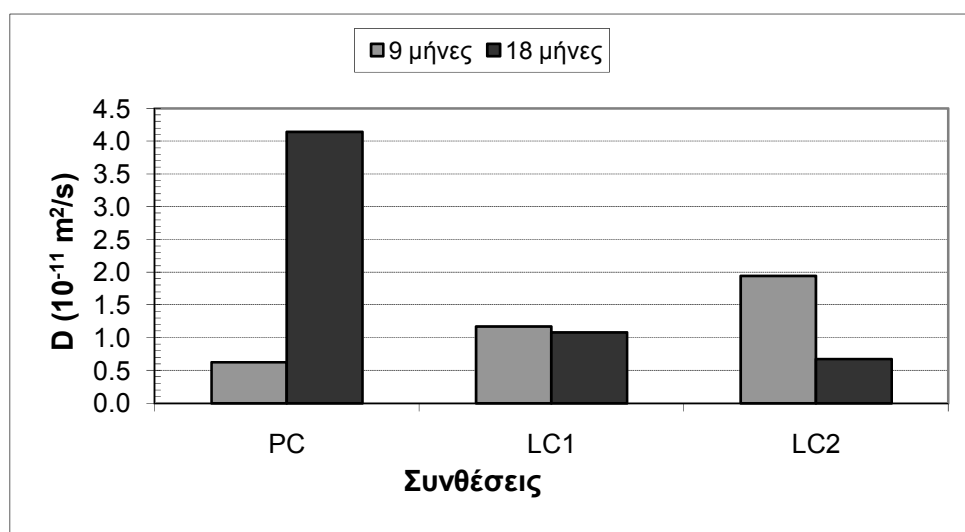


Σχήμα 7-9: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SC10.

7.6. Διάχυση χλωριόντων σε περιβάλλον SC20

Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20

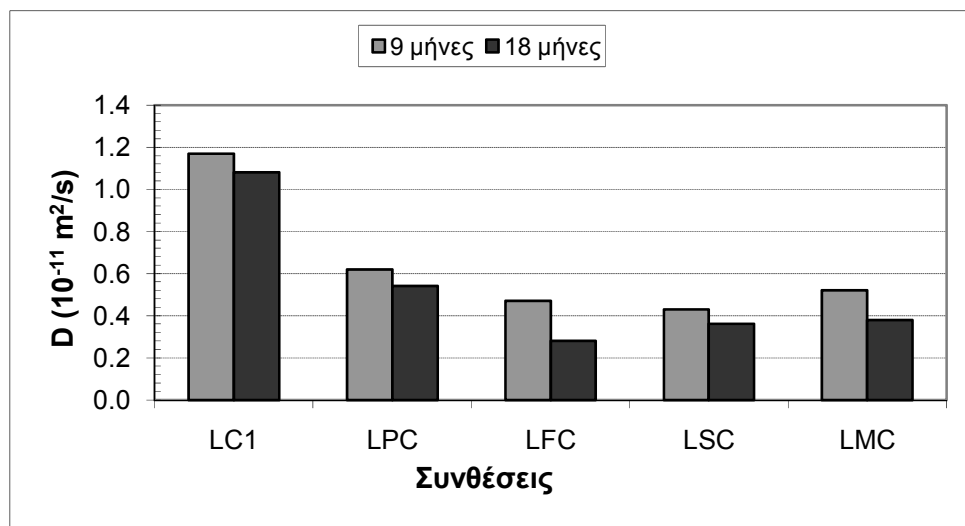
Στο Σχήμα 7-10 παρατηρείται ότι ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται σημαντικά με το χρόνο για τη σύνθεση PC. Αντιθέτως, η τιμή του συντελεστή παρουσιάζει ελάττωση με την πάροδο του χρόνου για τη σύνθεση LC2. Η σύνθεση LC1 δεν παρουσιάζει μεταβολή του συντελεστή διάχυσης με το χρόνο. Στους 9 μήνες, η τιμή του συντελεστή διάχυσης είναι υψηλότερη όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του περιεχόμενου ασβεστόλιθου στο τσιμέντο. Στους 18 μήνες παρατηρείται ελάττωση του συντελεστή διάχυσης, όσο αυξάνεται ο περιεχόμενος ασβεστόλιθος.



Σχήμα 7-10: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SC20.

Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20

Στο διάλυμα SC20 (Σχήμα 7-11), και στις δύο μετρήσεις, η παρουσία ποζολανικών υλικών στο σκυρόδεμα οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές του συντελεστή διάχυσης σε αυτές τις συνθέσεις σε σχέση με εκείνον της σύνθεσης LC1. Στη μέτρηση των 9 μηνών οι συνθέσεις LFC και LSC παρουσιάζουν τους μικρότερους συντελεστές. Στους 18 μήνες, παρατηρείται μικρή ελάττωση στις τιμές του συντελεστή διάχυσης για τα δοκίμια όλων των συνθέσεων. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ότι παρέμειναν πρακτικά σταθεροί για τα δοκίμια που συντηρήθηκαν στο συγκεκριμένο διάλυμα. Από τις συνθέσεις που περιέχουν ποζολανικά υλικά η LFC δείχνει τη χαμηλότερη τιμή του συντελεστή, ενώ η LPC την υψηλότερη.

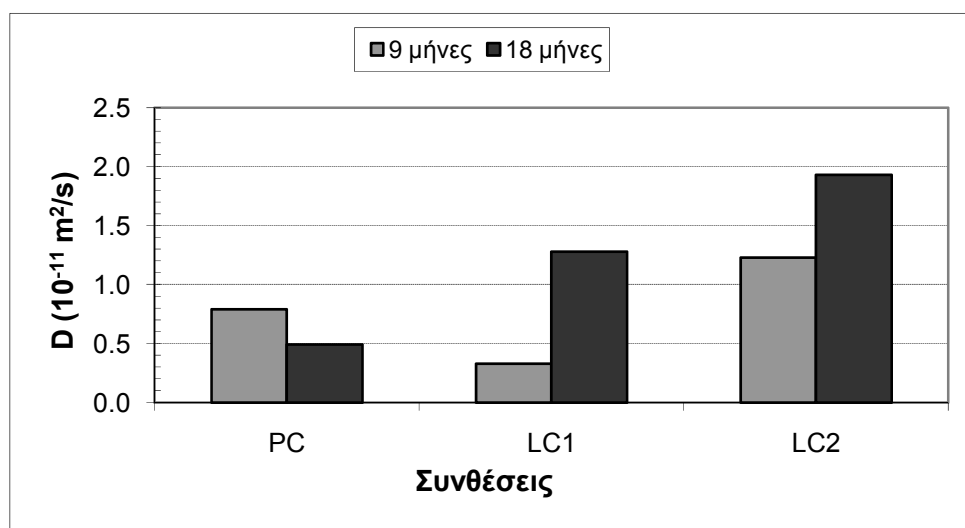


Σχήμα 7-11: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες στο SC20.

7.7. Διάχυση χλωριόντων σε περιβάλλον C

Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C

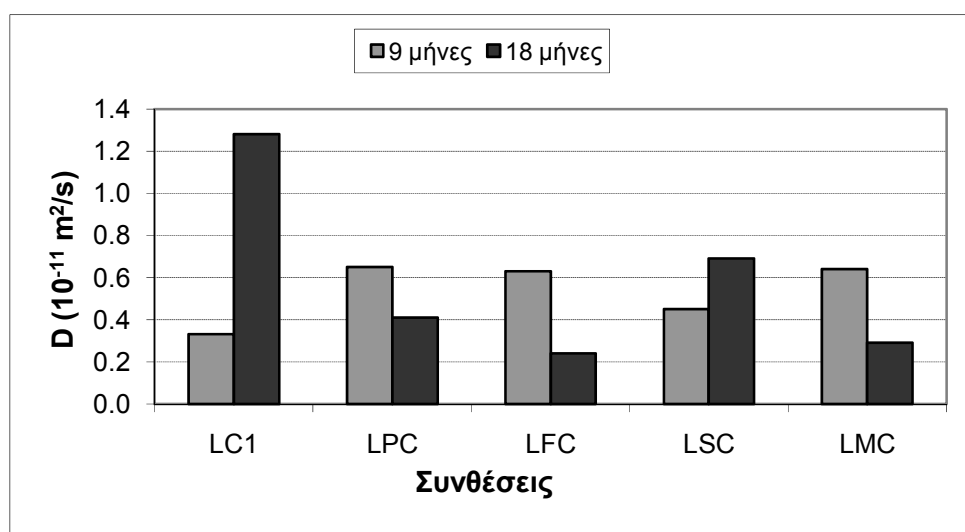
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7-12, στα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LC2 που βρίσκονται στο διάλυμα C, ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ για τη σύνθεση PC μειώνεται. Στους 9 μήνες, τη μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή διάχυσης παρουσιάζει το δοκίμιο της σύνθεσης LC2 και τη μικρότερη αυτό της σύνθεσης LC1. Στους 18 μήνες, οι τιμές του συντελεστή διάχυσης είναι υψηλότερες όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο.



Σχήμα 7-12: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες στο C.

Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C

Στο διάλυμα C (Σχήμα 7-13), ο συντελεστής διάχυσης παρουσιάζει άνοδο με την πάροδο του χρόνου στα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LSC. Η άνοδος είναι μεγάλη για την περίπτωση της LC1. Στα δοκίμια των συνθέσεων LPC, LFC και LMC, η πάροδος του χρόνου οδηγεί σε μείωση των τιμών του συντελεστή διάχυσης, η οποία είναι μικρότερη για τη σύνθεση LPC. Στους 9 μήνες, ο συντελεστής διάχυσης είναι ίδιος για τα δοκίμια των συνθέσεων LPC, LFC και LMC, η τιμή του οποίου είναι υψηλότερη σε σχέση με τις τιμές για τα δοκίμια των άλλων δύο συνθέσεων. Στους 18 μήνες, η υψηλότερη τιμή του συντελεστή αντιστοιχεί στη σύνθεση LC1, ακολουθούμενη από εκείνη της LSC. Οι τιμές για τις συνθέσεις LPC, LFC και LMC είναι οι μικρότερες και είναι κοντινές μεταξύ τους.

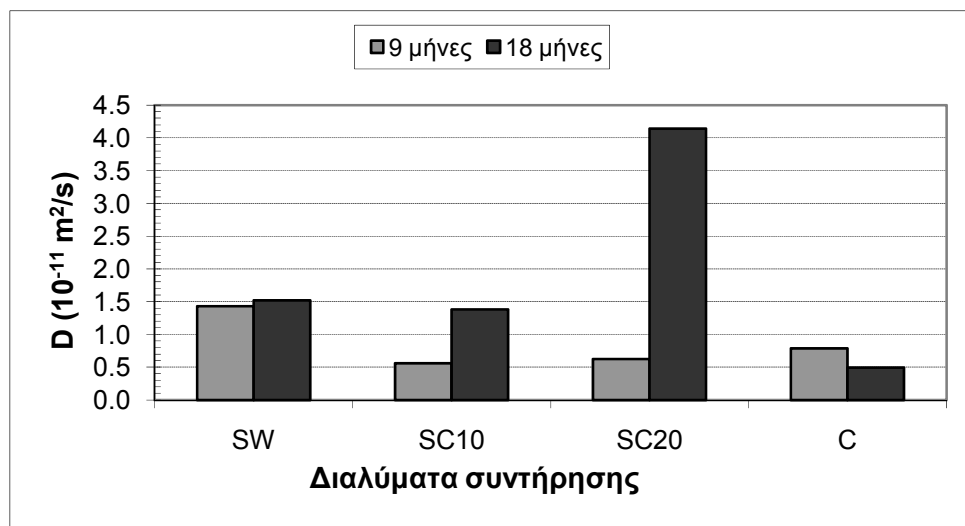


Σχήμα 7-13: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες στο C.

7.8. Διάχυση χλωριόντων στο σκυρόδεμα των διαφόρων συνθέσεων

Δοκίμια της σύνθεσης PC

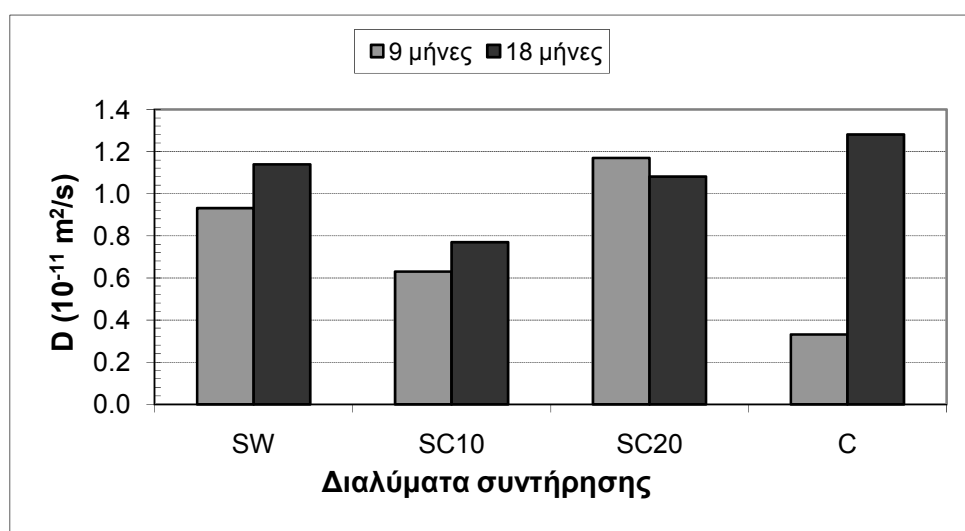
Σύμφωνα με το Σχήμα 7-14, ο μέγιστος συντελεστής διάχυσης για τα δοκίμια της σύνθεσης PC στους 9 μήνες εμφανίζεται στο διάλυμα SW. Οι τιμές του στα άλλα διαλύματα είναι μικρότερες και ουσιαστικά ίσες. Στους 18 μήνες, ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται σε όλα τα διαλύματα εκτός αυτού που περιέχει μόνο χλωριόντα, όπου ελαττώνεται. Η αύξηση είναι μεγάλη στο διάλυμα SC20, για το οποίο καταγράφεται και η μεγαλύτερη τιμή του. Στο διάλυμα SC10 παρατηρείται αξιόλογη αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Στα διαλύματα SW και C, ο συντελεστής διάχυσης παραμένει πρακτικά σταθερός. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ταυτόχρονη παρουσία θεικών ιόντων και χλωριόντων διευκολύνει τη διάχυση των χλωριόντων στα δοκίμια της σύνθεσης PC.



Σχήμα 7-14: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.

Δοκίμια της σύνθεσης LC1

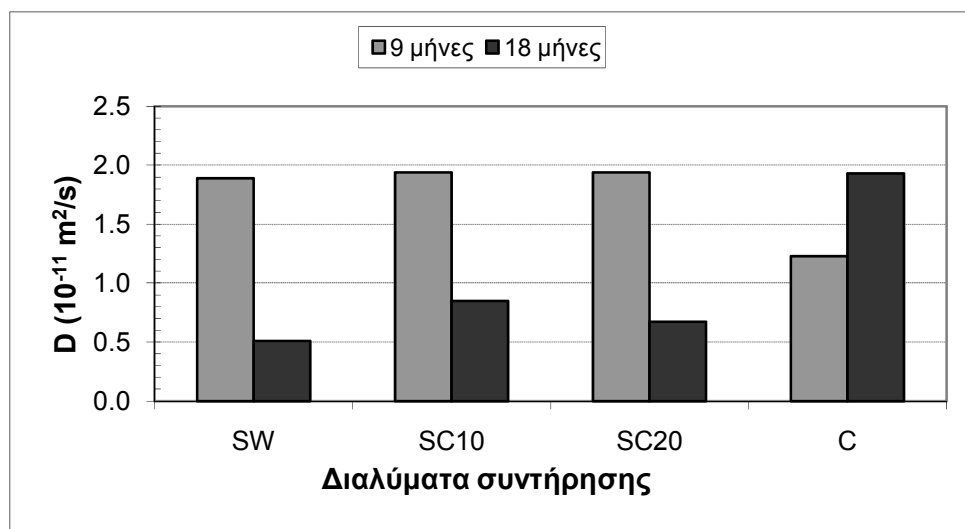
Στο Σχήμα 7-15 φαίνεται ότι τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 στους 9 μήνες εμφανίζουν το μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης στο διάλυμα SC20 και ακολουθούν κατά σειρά τα διαλύματα SW, SC10 και C. Στη μέτρηση των 18 μηνών παρατηρείται αύξηση του συντελεστή διάχυσης για τα δοκίμια όλων των διαλυμάτων, εκτός του SC20. Σε αυτό παρατηρείται μικρή μείωση και ο συντελεστής μπορεί να θεωρηθεί ότι παρέμεινε σταθερός. Η μεγαλύτερη άνοδος έγινε στο διάλυμα C, η οποία έδωσε και τη μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή. Στα διαλύματα SW και SC10 η αύξηση είναι μικρή, επομένως και για τα δοκίμια των διαλυμάτων αυτών ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να θεωρηθεί σταθερός. Γίνεται αντιληπτό ότι στους 9 μήνες τα θεικά ιόντα διευκολύνουν τη διάχυση των χλωριόντων, κάτι το οποίο ενισχύεται στους 18 μήνες, με τη διαφορά ότι η διάχυση είναι εντονότερη στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα.



Σχήμα 7-15: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1 ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.

Δοκίμια της σύνθεσης LC2

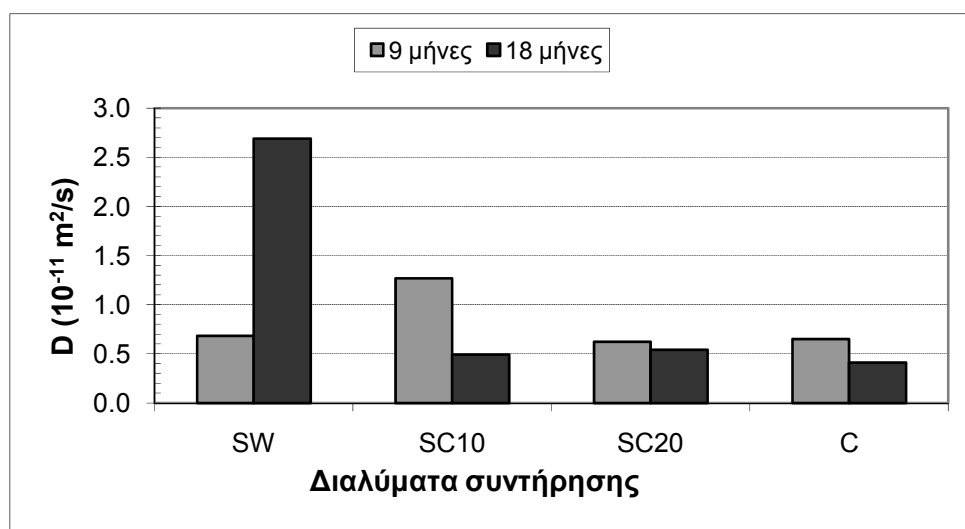
Στο Σχήμα 7-16 παρατηρείται ότι οι συντελεστές διάχυσης στους 9 μήνες για τα δοκίμια της σύνθεσης LC2 είναι ουσιαστικά ίσοι στα διαλύματα που περιέχουν και θειικά ιόντα μαζί με χλωριόντα, ενώ στο διάλυμα C η τιμή είναι χαμηλότερη. Στους 18 μήνες, είναι εμφανής η πτώση των τιμών σε όλα τα διαλύματα εκτός από το C, στο οποίο παρατηρείται αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Συνεπώς, η μέτρηση των 9 μηνών δείχνει ότι η παρουσία των θεικών ιόντων στα διαλύματα διευκολύνει τη διάχυση των χλωριόντων σε σχέση με το διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα. Το αντίθετο συμβαίνει στους 18 μήνες, οπότε και η διάχυση είναι εντονότερη στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα.



Σχήμα 7-16: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.

Δοκίμια της σύνθεσης LPC

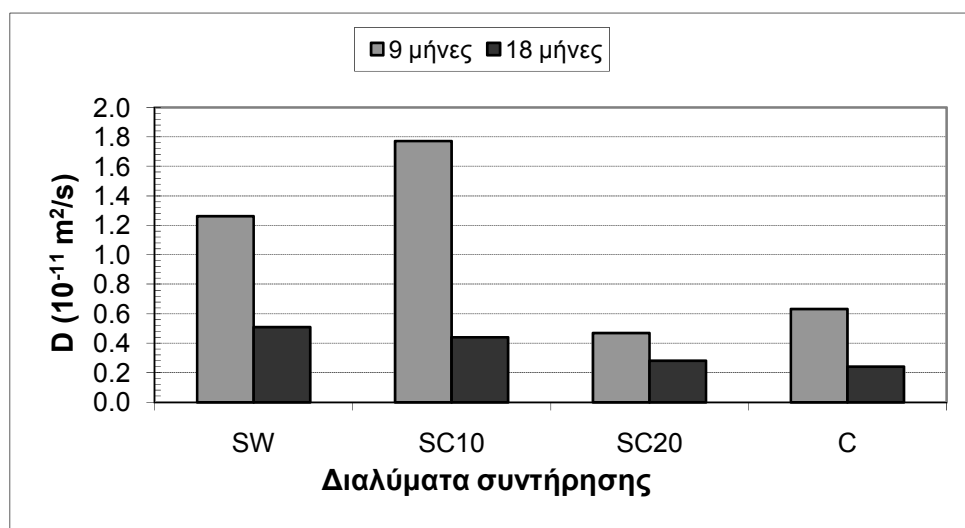
Από το Σχήμα 7-17 φαίνεται ότι τα δοκίμια της σύνθεσης LPC στους 9 μήνες παρουσίασαν πρακτικά ίσες τιμές του συντελεστή διάχυσης στα διαλύματα SW, SC20 και C. Λίγο μεγαλύτερη τιμή είχε ο συντελεστής για το δοκίμιο του διαλύματος SC10. Στους 18 μήνες υπήρξε μείωση της τιμής του συντελεστή διάχυσης για τα δοκίμια των διαλυμάτων SC10, SC20 και C, με την μείωση να είναι σημαντική για το δοκίμιο του διαλύματος SC10. Η τιμή του συντελεστή διάχυσης στα διαλύματα αυτά μπορεί να θεωρηθεί όμοια. Αντιθέτως, στο διάλυμα SW παρατηρήθηκε αύξηση του συντελεστή διάχυσης και οδήγησε στη μεγαλύτερη τιμή του για τη συγκεκριμένη σύνθεση.



Σχήμα 7-17: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμών LPC ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.

Δοκίμια της σύνθεσης LFC

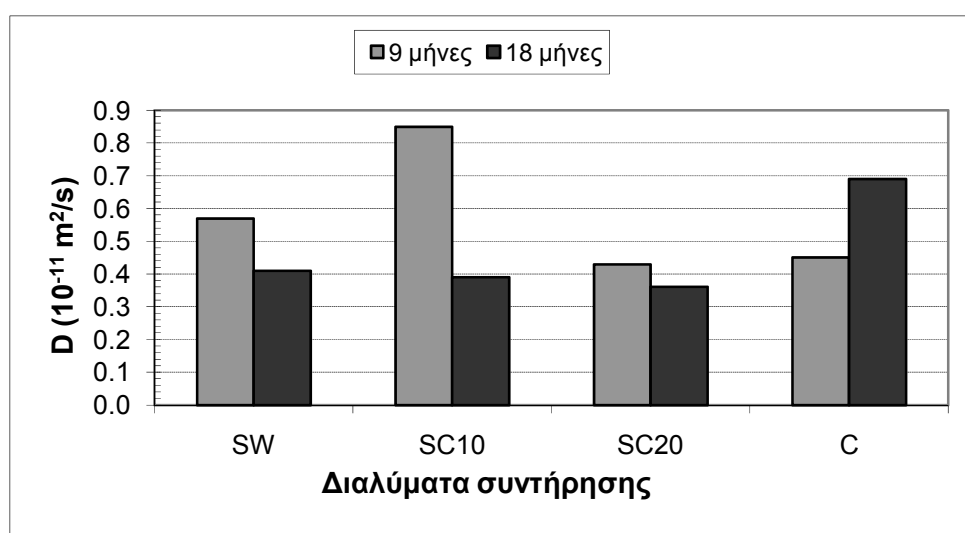
Σύμφωνα με το Σχήμα 7-18, στους 9 μήνες, τη μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή διάχυσης για τα δοκίμια της σύνθεσης LFC παρουσιάζει το δοκίμιο που βρισκόταν στο διάλυμα SC10. Μικρότερη τιμή έχει ο συντελεστής διάχυσης για το δοκίμιο του διαλύματος SW, ενώ στα διαλύματα C και SC20 οι τιμές του συντελεστή είναι πολύ μικρότερες και παραπλήσιες μεταξύ τους. Στους 18 μήνες, παρατηρείται μείωση των τιμών του συντελεστή διάχυσης για τα δοκίμια όλων των διαλυμάτων, η οποία είναι μεγαλύτερη για το δοκίμιο του διαλύματος SC10. Ουσιαστικά στους 18 μήνες η τιμή του συντελεστή διάχυσης είναι ίδια για τα δοκίμια όλων των διαλυμάτων. Τα παραπάνω δείχνουν ότι η σύνθεση με ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά ως προς τη διάχυση των χλωριόντων στα δοκίμιά της, ανεξαρτήτως του διαλύματος συντήρησης.



Σχήμα 7-18: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμών LFC ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.

Δοκίμια της σύνθεσης LSC

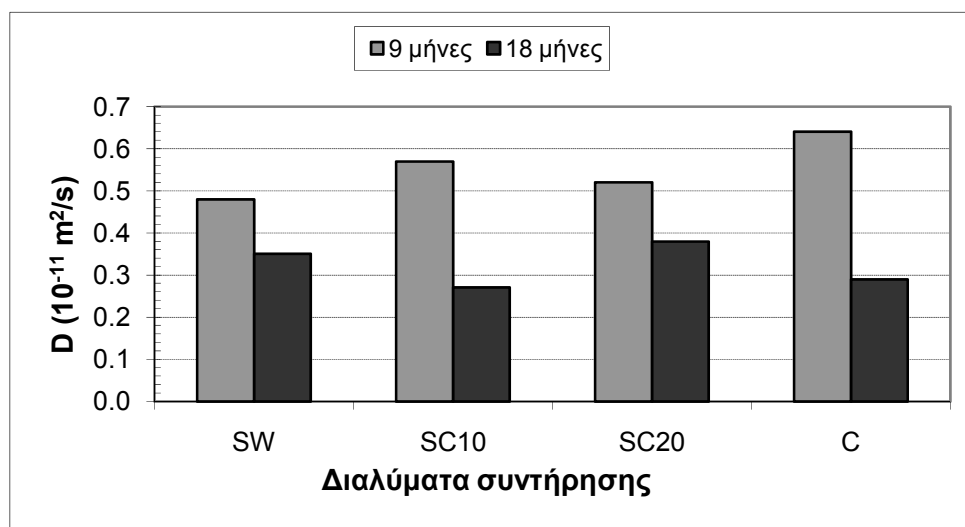
Στο Σχήμα 7-19 παρατηρείται ότι στα δοκίμια της σύνθεσης LSC, ο συντελεστής διάχυσης στους 18 μήνες είναι μεγαλύτερος από εκείνον στους 9 μόνο στο δοκίμιο που συντηρήθηκε στο διάλυμα C. Στους 9 μήνες ο συντελεστής διάχυσης είναι ουσιαστικά ίδιος για τα δοκίμια των διαλυμάτων SW, SC20 και C. Μεγαλύτερη τιμή έχει ο συντελεστής στο διάλυμα SC10. Στους 18 μήνες, η τιμή του είναι πρακτικά ίδια στα διαλύματα SW, SC10 και SC20, ενώ στο διάλυμα C είναι λίγο υψηλότερη.



Σχήμα 7-19: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LSC ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.

Δοκίμια της σύνθεσης LMC

Βάσει του Σχήματος 7-20, στους 9 μήνες οι συντελεστές διάχυσης χλωριόντων για τα δοκίμια της σύνθεσης LMC έχουν παραπλήσιες τιμές. Στους 18 μήνες παρατηρείται ελάττωση για τα δοκίμια όλων των διαλυμάτων, με τις τιμές του συντελεστή να παραμένουν και πάλι κοντινές σε όλα τα δοκίμια.

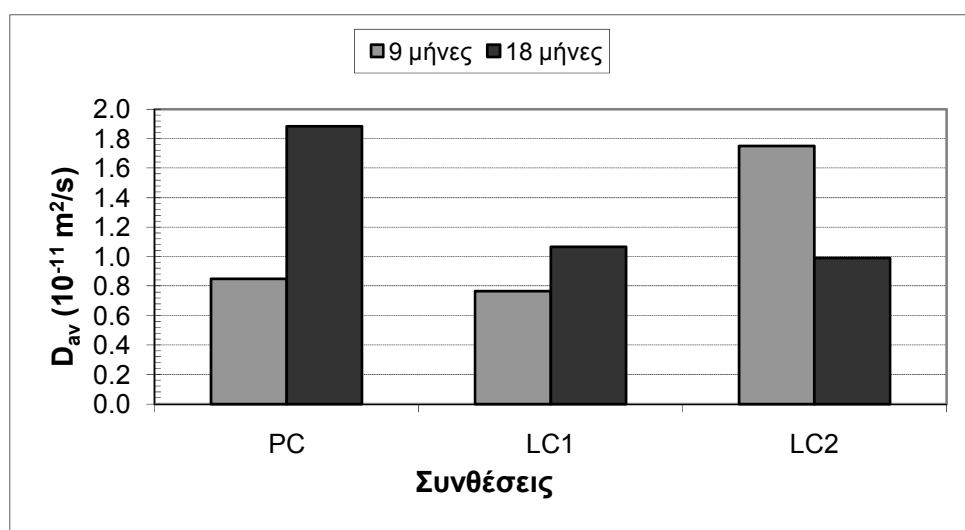


Σχήμα 7-20: Συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.

7.9. Μέσοι συντελεστές διάχυσης

Δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2

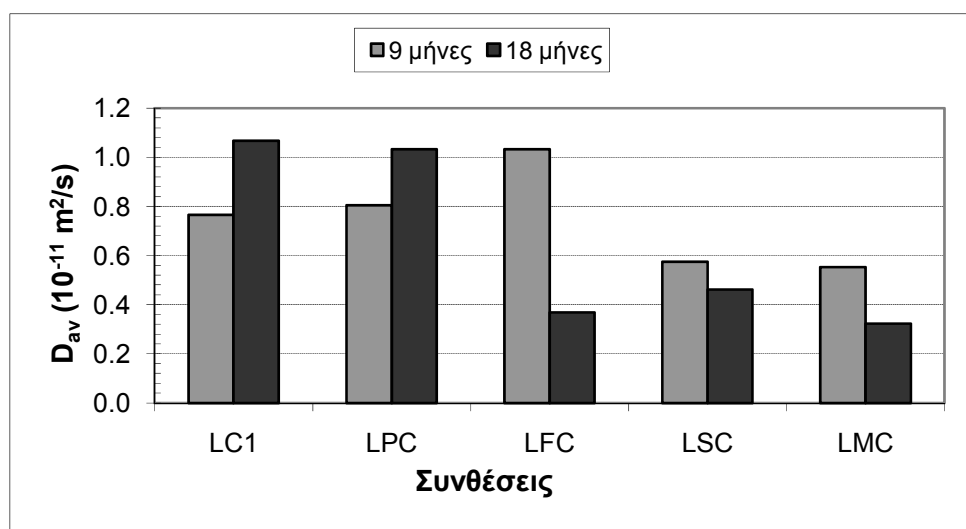
Από το Σχήμα 7-21 φαίνεται ότι η μέση τιμή του συντελεστή διάχυσης για τα δοκίμια της κάθε σύνθεσης σε όλα τα διαλύματα δείχνει ότι αυτός αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου μόνο για τα δοκίμια των συνθέσεων PC και LC1. Η αύξηση είναι σημαντική στα δοκίμια της σύνθεσης PC, ενώ για την LC1 είναι μικρή και μπορεί να θεωρηθεί ότι η μέση τιμή διατηρείται σταθερή με το χρόνο. Στους 9 μήνες η μέση τιμή του συντελεστή διάχυσης είναι μεγαλύτερη για τα δοκίμια της σύνθεσης LC2 από ό,τι για τα δοκίμια των άλλων δύο συνθέσεων. Οι τιμές για τις συνθέσεις PC και LC1 είναι όμοιες. Στους 18 μήνες, η μέση τιμή είναι η μεγαλύτερη για τη σύνθεση του αμιγούς τσιμέντου. Οι τιμές για τις συνθέσεις LC1 και LC2 είναι παραπλήσιες.



Σχήμα 7-21: Μέσος συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 ύστερα από 9 και 18 μήνες για όλα τα διαλύματα.

Δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC

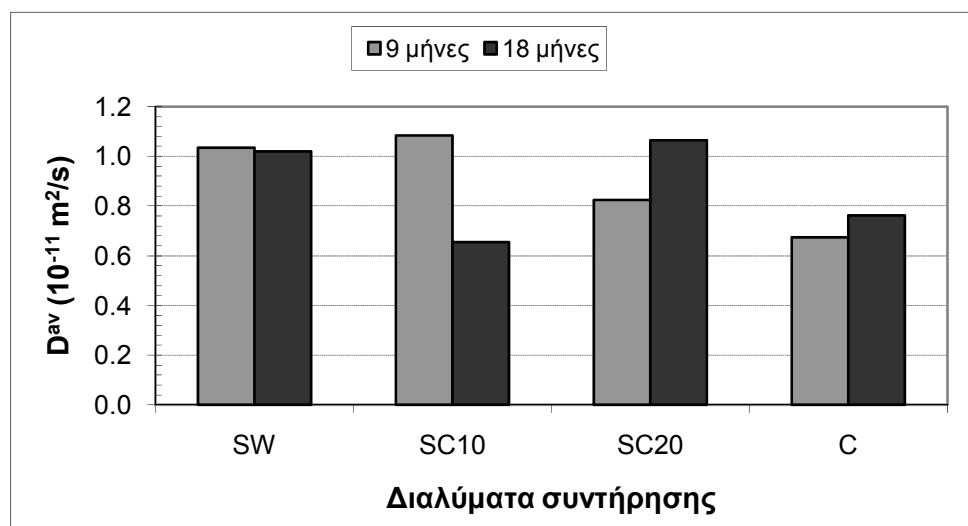
Στο Σχήμα 7-22 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του συντελεστή διάχυσης στους 9 και 18 μήνες για τα δοκίμια των διαφόρων συνθέσεων σε όλα τα διαλύματα συντήρησης. Η μέση τιμή του συντελεστή διάχυσης είναι υψηλότερη για τη σύνθεση LFC στους 9 μήνες. Για τις συνθέσεις LC1 και LPC, η μέση τιμή είναι παραπλήσια, ενώ για τις συνθέσεις LSC και LMC, οι τιμές τους είναι όμοιες και είναι και οι χαμηλότερες όλων. Στους 18 μήνες, οι μέσες τιμές για τις συνθέσεις LC1 και LPC είναι οι μεγαλύτερες και, επιπλέον, είναι αρκετά υψηλότερες σε σχέση με αυτές των άλλων συνθέσεων. Στις συνθέσεις LFC, LSC και LMC παρατηρήθηκε ελάττωση του συντελεστή διάχυσης και οδήγησε σε παρόμοιες τιμές του για τις συγκεκριμένες συνθέσεις.



Σχήμα 7-22: Μέσος συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC ύστερα από 9 και 18 μήνες για όλα τα διαλύματα.

Διαβρωτικά διαλύματα

Στο Σχήμα 7-23 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του συντελεστή διάχυσης για όλα τα δοκίμια που συντηρήθηκαν στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και C για 9 και 18 μήνες, ανεξαρτήτως συνθέσεως. Όπως παρατηρείται σε αυτό, στους 9 μήνες οι τιμές του συντελεστή διάχυσης για τα διαλύματα SW και SC10 είναι κοντινές, ενώ στα διαλύματα SC20 και C είναι λίγο χαμηλότερες. Οι αυξομειώσεις των τιμών του συντελεστή στη μέτρηση των 18 μηνών δεν είναι σημαντικές με εξαίρεση τα δοκίμια που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC10. Γενικά, μπορεί να αναφερθεί ότι οι τιμές του συντελεστή διάχυσης κινούνται σε περιορισμένο εύρος και ότι είναι υψηλότεροι στα συνδυασμένα διαλύματα σε σχέση με το διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα.



Σχήμα 7-23: Μέσος συντελεστής διάχυσης ύστερα από 9 και 18 μήνες στα διαλύματα SW, SC10, SC20 και S.

7.10. Οπτική επιθεώρηση των κυλινδρικών δοκιμίων σκυροδέματος

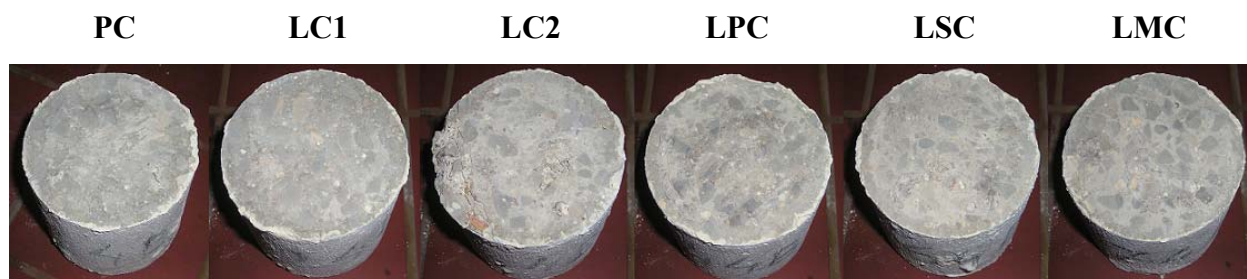
Τα κυλινδρικά δοκίμια σκυροδέματος που παρέμειναν στα διαβρωτικά διαλύματα για 9 μήνες δεν υπέστησαν καμία φθορά. Το ίδιο ισχύει και για την πλειονότητα των δοκιμίων που συντηρήθηκαν στα εν λόγω διαλύματα για 18 μήνες. Μικρές φθορές υπέστησαν μόνο κάποια από τα δοκίμια, που διατηρήθηκαν για 18 μήνες στα διαλύματα θεικών ιόντων και χλωριόντων SC10 και SC20.

Πιο συγκεκριμένα, στο διάλυμα SC10, φθορές υπέστησαν τα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LC2. Το δοκίμιο της σύνθεσης LC1 υπέστη μικρό σκάσιμο στην ακάλυπτη επιφάνειά του. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στο δοκίμιο της σύνθεσης LC2, με τη διαφορά εδώ ότι το σκάσιμο συνοδεύτηκε, επίσης, από μικρή διόγκωση του συγκεκριμένου σημείου. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στο Σχήμα 7-24.



Σχήμα 7-24: Φωτογραφίες των δοκιμίων των συνθέσεων LC1 και LC2 ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC10.

Στο διάλυμα SC20, φθορές παρατηρήθηκαν στα δοκίμια σκυροδέματος όλων των συνθέσεων πλην αυτής που περιείχε ιπτάμενη τέφρα (LFC). Τα δοκίμια των συνθέσεων PC και LC1 παρουσίασαν μικρό σκάσιμο της ακάλυπτης επιφάνειάς τους. Το δοκίμιο της σύνθεσης LC2 υπέστη έντονα σκασίματα στην ακάλυπτη επιφάνεια, ενώ σε συγκεκριμένο σημείο αυτής παρατηρήθηκε επιπλέον και διόγκωση, η οποία συνοδεύτηκε από μικρή αποκόλληση υλικού. Στο δοκίμιο της σύνθεσης με φυσική ποζολάνη LPC εντοπίστηκε ρωγμή και μικρό σκάσιμο στην ακάλυπτη επιφάνεια, της οποίας το ίχνος αναπτυσσόταν ομόκεντρα ως προς την κυκλική περιφέρεια της επιφάνειας. Τέλος, τα δοκίμια των συνθέσεων LSC και LMC παρουσίασαν, όπως και τα δοκίμια PC και LC1, μικρό σκάσιμο στην ακάλυπτη επιφάνεια, το οποίο όμως εντοπίστηκε σε περισσότερα σημεία. Όλες οι ανωτέρω παρατηρήσεις γίνονται καλύτερα αντιληπτές από το Σχήμα 7-25.



Σχήμα 7-25: Φωτογραφίες των δοκιμίων των διαφόρων συνθέσεων ύστερα από 18 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20.

7.11. Σύνοψη

Γενικά, προέκυψε ότι στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα μετρήθηκαν τα χαμηλότερα ποσοστά συνολικών χλωριόντων, κάτι το οποίο δείχνει ότι η ύπαρξη θεικών ιόντων ευνοεί τη διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των συνολικών χλωριόντων είναι, εν γένει, υψηλότερες όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο, όπως προέκυψε από τη σύγκριση των δοκιμών των συνθέσεων PC, LC1 και LC2. Στα διαλύματα SW και SC10 φαίνεται ότι η αντικατάσταση ποσοστού του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα ποζολανικά υλικά οδηγεί σε περιορισμό της διάχυσης των χλωριόντων, κάτι το οποίο οφείλεται στη φυσική και στη χημική δράση των εν λόγω υλικών. Αντιθέτως, η υψηλή περιεκτικότητα σε θεικά ιόντα, καθώς και η απουσία θεικών ιόντων (διαλύματα SC20 και C, αντίστοιχα), οδηγούν σε μεγαλύτερη διάχυση των χλωριόντων στα δοκίμια που περιέχουν ποζολανικά υλικά σε σχέση με τα δοκίμια του απλού ασβεστολιθικού τσιμέντου. Στην περίπτωση του διαλύματος χλωριόντων εξαίρεση αποτελεί η σύνθεση με ιπτάμενη τέφρα. Στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα τα ελεύθερα και τα δεσμευμένα χλωριόντα κατανέμονται περίπου ισομερώς ως προς τα συνολικά. Αντιθέτως, στα συνδυασμένα διαλύματα τα ελεύθερα χλωριόντα αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό επί των συνολικά διαχεόμενων στο σκυρόδεμα. Συνεπώς, ενώ η διάχυση των χλωριόντων είναι μεγαλύτερη στα σκυροδέματα που συντηρούνται στα σύνθετα διαλύματα, εντούτοις το μεγαλύτερο μέρος τους παραμένει αδέσμευτο λόγω της περιορισμένης ικανότητας δέσμευσής τους από τα χρησιμοποιούμενα υλικά. Σε σχέση με την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο προέκυψε ότι η τα ποσοστά των συνολικών χλωριόντων είναι υψηλότερα, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές για τα δοκίμια με το τσιμέντο υψηλής περιεκτικότητας σε ασβεστόλιθο (LC2) στα σύνθετα διαλύματα. Όσον αφορά στα ποζολανικά υλικά, μπορεί να θεωρηθεί ότι, γενικά, τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην αποτροπή της διάχυσης των χλωριόντων την έχει η σύνθεση με την ιπτάμενη τέφρα, ακολουθούμενη από αυτή με μετακαολίνη και σκωρία υψικαμίνων. Η φυσική ποζολάνη φαίνεται να έχει τη μικρότερη συνεισφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα ποζολανικά υλικά.

Γενικά, παρατηρήθηκε ότι οι αυξομειώσεις των τιμών του συντελεστή διάχυσης, συγκρίνοντας τις μετρήσεις των 9 και 18 μηνών, επί το πλείστον, δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές και ο συντελεστής μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά σταθερός. Για τις συνθέσεις PC, LC1 και LC2, παρατηρήθηκε ότι στους 9 μήνες τους μικρότερους συντελεστές παρουσιάζουν τα δοκίμια του διαλύματος που περιέχει μόνο χλωριόντα. Οι μεγαλύτεροι συντελεστές διάχυσης, σε όλα τα διαλύματα, ανήκουν στα δοκίμια της σύνθεσης LC2. Στους 18 μήνες οι μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή διάχυσης για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LC2 καταγράφονται στο διάλυμα C, ενώ στα σύνθετα διαλύματα η σύνθεση PC έχει τις υψηλότερες τιμές. Στους 9, μήνες στα διαλύματα SW και SC20, η αντικατάσταση μέρους του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα διάφορα ποζολανικά υλικά οδήγησε σε χαμηλότερους συντελεστές διάχυσης των χλωριόντων (με εξαίρεση την τιμή για τη σύνθεση LFC στο διάλυμα SW). Στο διάλυμα SC10 φαίνεται ότι μόνο η σύνθεση με μετακαολίνη οδήγησε σε λίγο μικρότερη τιμή του συντελεστή σε σχέση με το δοκίμιο της σύνθεσης LC1. Αντιθέτως, στο διάλυμα C, το μικρότερο συντελεστή διάχυσης έχει η σύνθεση LC1. Για τη συγκεκριμένη μέτρηση, οι χαμηλότεροι συντελεστές είναι αυτοί των διαλυμάτων SC20 και C (με εξαίρεση την τιμή για τη σύνθεση LC1 στο διάλυμα SC20). Στους 18 μήνες παρατηρείται μείωση του συντελεστή διάχυσης για τα δοκίμια σχεδόν όλων των συνθέσεων σε όλα τα διαλύματα συντήρησης, η οποία είναι καθολική στο διάλυμα SC20. Εκτός του συντελεστή διάχυσης για τη σύνθεση LPC στο διάλυμα SW, στους 18 μήνες, οι συντελεστές διάχυσης των συνθέσεων με τα ποζολανικά υλικά είναι χαμηλότεροι σε σχέση με εκείνον της σύνθεσης LC1. Αυτό δείχνει ότι για μακρά περίοδο έκθεσης των δοκιμών στα διαλύματα, η διάχυση των

χλωριόντων περιορίζεται σε εκείνα που περιέχουν ποζολανικά υλικά. Σε όλα τα διαλύματα φαίνεται ότι η σύνθεση με μετακαολίνη διατηρεί σταθερά τις χαμηλότερες τιμές του συντελεστή διάχυσης. Η σύνθεση με ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει ανάλογες τιμές με την προηγούμενη στα διαλύματα SC20 και C, ενώ στα SW και SC10 ξεπερνά τις τιμές για τις συνθέσεις LSC και LMC. Η σύνθεση με σκωρία υψικαμίνων παρουσιάζει και αυτή χαμηλές τιμές, αλλά υψηλότερες από την LMC, όμως η τιμή της στο διάλυμα C στους 18 μήνες είναι αρκετά υψηλότερη σε σχέση με τις τιμές της στα άλλα διαλύματα. Τέλος, η σύνθεση με φυσική ποζολάνη φαίνεται ότι παρέχει τη μικρότερη παρεμπόδιση έναντι της εισόδου των χλωριόντων σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθέσεις που περιέχουν ποζολανικά υλικά.

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η ταυτόχρονη παρουσία των θεικών ιόντων μαζί με τα χλωριόντα οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις των τελευταίων στο σκυρόδεμα. Προφανώς, η φθορά του σκυροδέματος, που οφείλεται στα θεικά ιόντα, διευκολύνει την είσοδο των χλωριόντων. Αυτό μπορεί να εξηγήσει και τους, γενικά, υψηλότερους συντελεστές διάχυσης που καταγράφηκαν στα συνδυασμένα διαλύματα θεικών ιόντων και χλωριόντων σε σχέση με εκείνο που περιέχει μόνο χλωριόντα. Επίσης, βρέθηκε ότι στα συνδυασμένα διαλύματα η ποσότητα των ελεύθερων χλωριόντων είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι εκείνη των δεσμευμένων. Αντίθετα, στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα, τα ελεύθερα και τα δεσμευμένα χλωριόντα κατανέμονται περίπου ισομερώς ως προς τα συνολικά. Αυτό συμβαίνει γιατί τα θεικά ιόντα ανταγωνίζονται με τα χλωριόντα, ως προς την αντίδρασή τους με τη φάση του C_3A . Τα θεικά ιόντα αντιδρούν προνομιακά με το C_3A , σε σχέση με τα χλωριόντα. Συνεπώς, εφόσον ελαττώνονται οι ποσότητες του αργιλικού τριασβεστίου, που είναι διαθέσιμες να αντιδράσουν με τα χλωριόντα, λιγότερα χλωριόντα μπορούν να δεσμευτούν από το τσιμέντο και γι' αυτό στα σύνθετα διαλύματα τα ελεύθερα χλωριόντα είναι πολύ περισσότερα από τα δεσμευμένα. Αυτό έχει ως επακόλουθο και τη μείωση της ποσότητας του άλατος Friedel, που σχηματίζεται από την αντίδραση των χλωριόντων με το C_3A [92,93,167]. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η χρήση των ασβεστολιθικών τσιμέντων είχε, γενικά, ως αποτέλεσμα υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων και συντελεστών διάχυσης χλωριόντων. Παρ' όλα αυτά το τσιμέντο με 15% ασβεστόλιθο δεν παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με το αμιγές. Αντιθέτως, το σκυρόδεμα του τσιμέντου με 35% ασβεστόλιθο έδειξε αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωριόντων. Η βελτιωτική δράση των ποζολανικών υλικών έναντι της διάχυσης των χλωριόντων οφείλεται στο γεγονός ότι περιέχουν σημαντικά ποσοστά οξειδίου του αργιλίου, το οποίο συμβάλλει στη δέσμευση των χλωριόντων. Επίσης, η λεπτότητά τους και η χημική δράση τους, που μετατρέπει το υδροξείδιο του ασβεστίου σε ένυδρο πυριτικό ασβέστιο, συμβάλλουν στον περιορισμό της διάχυσης των χλωριόντων.

7.12. Συμπεράσματα

Παρακάτω παρουσιάζονται με συνοπτικό τρόπο τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από το κεφάλαιο 7.

- Η ταυτόχρονη παρουσία θεικών ιόντων και χλωριόντων στα διαβρωτικά διαλύματα, οδηγεί σε μεγαλύτερη διάχυση των τελευταίων στο εσωτερικό των δοκιμίων σκυροδέματος, ανεξαρτήτως της σύνθεσής τους, σε σχέση με το διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα.
- Στο διάλυμα χλωριόντων, τα ελεύθερα και τα δεσμευμένα χλωριόντα κατανέμονται, εν γένει, ισομερώς ως τμήματα επί των συνολικών, ανεξαρτήτως της σύνθεσης του σκυροδέματος. Στα συνδυασμένα διαλύματα θεικών ιόντων και χλωριόντων, τα ελεύθερα χλωριόντα αποτελούν πολύ μεγαλύτερο ποσοστό επί των συνολικών σε σχέση με τα δεσμευμένα.

- Τα σκυροδέματα του αμιγούς και των δύο ασβεστολιθικών τσιμέντων παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωριόντων στο εσωτερικό τους στα διαλύματα χαμηλής και μέτριας συγκέντρωσης σε θειικά ιόντα (SW και SC10) σε σχέση με το διάλυμα υψηλής συγκέντρωσής τους (SC20).
- Η αύξηση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας του σκυροδέματος σε συνολικά χλωριόντα.
- Στα σκυροδέματα που βρίσκονται στα διαλύματα χαμηλής και μέτριας συγκέντρωσης σε θειικά ιόντα (SW και SC10), η αντικατάσταση μέρους του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα ποζολανικά υλικά οδηγεί σε μικρότερες συγκεντρώσεις συνολικών χλωριόντων σε σχέση με το σκυρόδεμα του απλού ασβεστολιθικού τσιμέντου. Το αντίθετο συμβαίνει στο διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης θειικών ιόντων (SC20) και σε εκείνο που περιέχει μόνο χλωριόντα (C).
- Γενικά, σε όλα τα διαλύματα, τη μικρότερη συγκέντρωση σε συνολικά χλωριόντα παρουσιάζει η σύνθεση με την ιπτάμενη τέφρα ακολουθούμενη από αυτή με τον μετακαολίνη και έπειτα από εκείνη με σκωρία υψικαμίνων. Η σύνθεση με φυσική ποζολάνη εμφανίζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις συνολικών χλωριόντων σε σχέση με τις συνθέσεις με τα υπόλοιπα ποζολανικά υλικά, ανεξαρτήτως διαλύματος συντήρησης.
- Η ταυτόχρονη παρουσία θειικών ιόντων και χλωριόντων οδηγεί αρχικά (9 μήνες) σε υψηλότερους συντελεστές διάχυσης για τις συνθέσεις του αμιγούς και των δύο ασβεστολιθικών τσιμέντων, σε σχέση με το διάλυμα χλωριόντων. Μεταγενέστερα (18 μήνες), στο διάλυμα χλωριόντων καταγράφονται υψηλότερες τιμές για τις συνθέσεις των ασβεστολιθικών τσιμέντων σε σχέση με εκείνη του αμιγούς, η οποία δείχνει υψηλότερες τιμές στα σύνθετα διαλύματα. Πάντως, σε κάθε περίπτωση, οι διαφοροποιήσεις που αυτές δείχνουν είναι μικρές.
- Γενικά, η αντικατάσταση μέρους του ασβεστολιθικού τσιμέντου με ποζολανικά υλικά οδηγεί στους 18 μήνες σε χαμηλότερες τιμές του συντελεστή διάχυσης σε σχέση με τη σύνθεση που περιέχει μόνο το ασβεστολιθικό τσιμέντο.
- Η σύνθεση με μετακαολίνη φαίνεται να είναι η πιο αποτελεσματική ως προς τον περιορισμό της διάχυσης των χλωριόντων. Ακολουθούν οι συνθέσεις με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία υψικαμίνων, με παρόμοια δράση, ενώ η σύνθεση με φυσική ποζολάνη έχει τη μικρότερη συνεισφορά ως προς την παρεμπόδιση της διάχυσης.

8. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων διάβρωσης που αφορούν στα δοκίμια κονιάματος, τα οποία φέρουν οπλισμό στο εσωτερικό τους, ενώ παράλληλα θα γίνει και η συζήτηση αυτών. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5, οι μετρήσεις αυτές αποτελούνται από μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης των οπλισμών, από μετρήσεις γραμμικής πόλωσης, καθώς επίσης και από υπολογισμό της απώλειας μάζας των οπλισμών και μετρήσεις του βάθους ενανθράκωσης των δοκιμίων. Συμπληρωματικά, έλαβε χώρα οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων με σκοπό την καταγραφή των εξωτερικών φθορών τους, λόγω της παραμονής στα δύο διαβρωτικά διαλύματα και του συσχετισμού αυτών με τις ληφθείσες μετρήσεις. Οι μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης, της γραμμικής πόλωσης και ο υπολογισμός της απώλειας μάζας των οπλισμών έγιναν με σκοπό να φανεί το πώς επηρεάζει η σύνθεση των δοκιμίων, καθώς και ο τύπος του διαλύματος συντήρησης τη διάβρωση του οπλισμού. Τέλος, ο προσδιορισμός του βάθους ενανθράκωσης έδειξε τη διαπερατότητα του κονιάματος από τον αέρα της ατμόσφαιρας, το οποίο είναι σημαντικό στο σχεδιασμό των κατασκευών. Για την ευκολότερη και ουσιαστικότερη σύγκριση μεταξύ των διαφόρων τύπων δοκιμίων και των διαλυμάτων συντήρησής τους, η μέθοδος παρουσίασης και σχολιασμού των αποτελεσμάτων είναι παρόμοια με αυτή των προηγούμενων κεφαλαίων. Αρχικά παρατίθενται τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων που αφορούν στα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2. Τα εν λόγω αποτελέσματα παρατίθενται με τέτοιο τρόπο, ώστε να γίνει σύγκριση της επίδρασης στη διάβρωση του οπλισμού τόσο της περιεκτικότητας των δοκιμίων σε ασβεστόλιθο όσο και του περιβάλλοντος συντήρησής τους. Ακολουθώντας, παρουσιάζονται, με αντίστοιχο τρόπο, τα αποτελέσματα για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, όπου φαίνεται η επίδραση στη διάβρωση του οπλισμού, όχι μόνο των διαλυμάτων συντήρησης, αλλά και της αντικατάστασης του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα χρησιμοποιούμενα ποζολανικά υλικά. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι παρατηρήσεις της οπτικής επιθεώρησης. Τέλος, γίνεται μια συνολική συζήτηση της επίδρασης των παραπάνω παραγόντων στη διάβρωση του οπλισμού των κονιαμάτων.

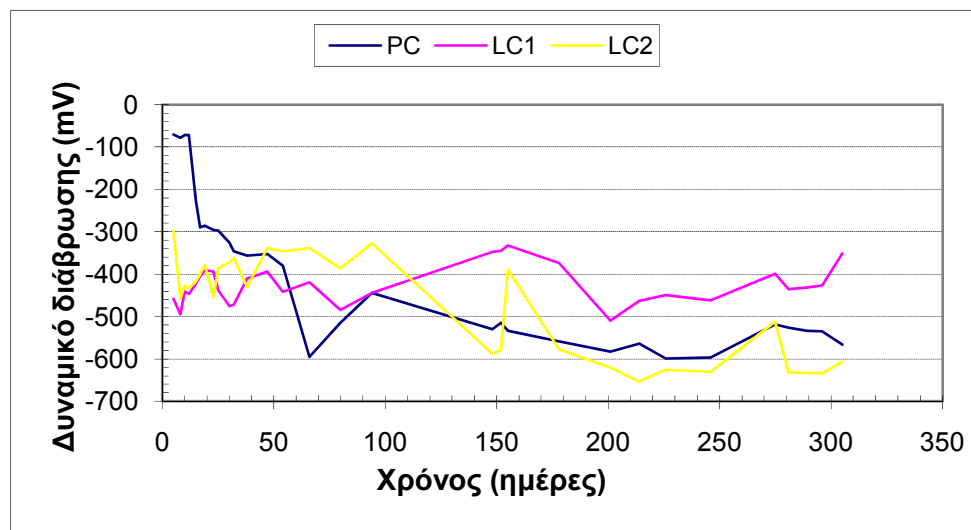
Κατά την πειραματική διαδικασία, δύο ομάδες δοκιμίων παρέμειναν στα διαλύματα θεικών ιόντων – χλωριόντων (SC20) και χλωριόντων (C) για 5 και 10 μήνες. Στα διαγράμματα που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές των μετρήσεων για την κάθε χρονική στιγμή μέτρησης. Πιο συγκεκριμένα, για τις μετρήσεις του *δυναμικού διάβρωσης* χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές από τρία δοκίμια της κάθε σύνθεσης και του κάθε διαλύματος συντήρησης. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων στα διαβρωτικά περιβάλλοντα έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C876-09 “Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete”. Για τις μετρήσεις της *γραμμικής πόλωσης* (προσδιορισμός πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και ρυθμού διάβρωσης) υπολογίστηκε η μέση τιμή από δύο δοκίμια της κάθε σύνθεσης και του κάθε διαλύματος. Σημειώνεται ότι για τις συγκεκριμένες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα δοκίμια, που παρέμειναν σε διαβρωτικές συνθήκες για 10 μήνες. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι απορρίφθηκαν, σε αρκετές περιπτώσεις, οι ακραίες τιμές του ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης. Στα διαγράμματα του ποσοστού *απώλειας μάζας* και του αντίστοιχου ρυθμού διάβρωσης, καθώς και του *βάθους ενανθράκωσης* χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές αυτών των μεγεθών από τρία δοκίμια της κάθε σύνθεσης για το κάθε διαβρωτικό διάλυμα.

8.1. Διάβρωση οπλισμού των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στα διαλύματα SC20 και C

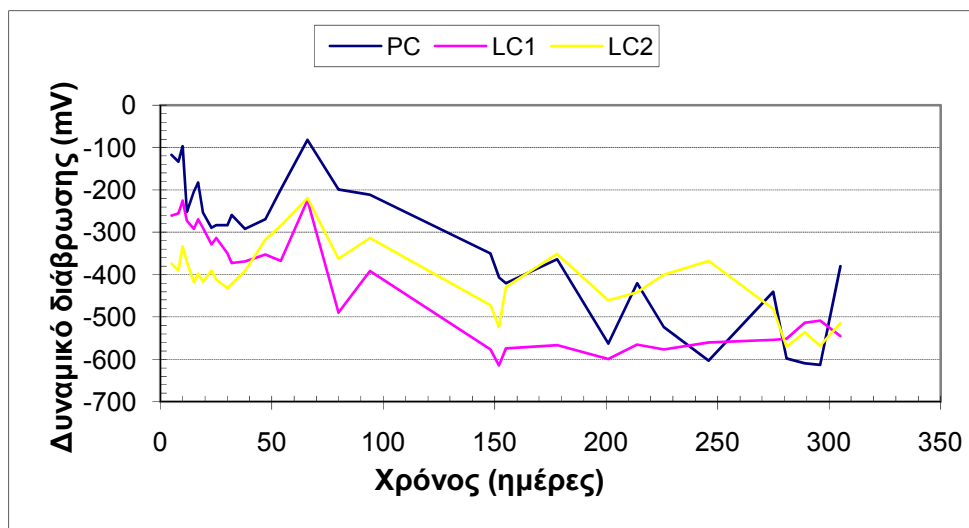
Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης

Στα Σχήματα 8-1 και 8-2 παρατηρείται γενικά μια πτωτική τάση των ελεύθερων δυναμικών διάβρωσης των δοκιμίων όλων των συνθέσεων συναρτήσει του χρόνου παραμονής τους στα διαβρωτικά περιβάλλοντα, καθώς οι τιμές των δυναμικών είναι όλο και πιο ηλεκτραρνητικές με την πάροδο του χρόνου. Ωστόσο, είναι εμφανείς οι αυξομειώσεις – άλλοτε περισσότερο και άλλοτε λιγότερο έντονες – στις τιμές του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης.

Σύμφωνα με τα Σχήματα 8-1 και 8-2, οι τιμές των μετρήσεων του δυναμικού διάβρωσης για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1 και LC2 είναι πιο ηλεκτραρνητικές σε σχέση με αυτές των δοκιμίων της σύνθεσης PC μέχρι τις 50 περίπου ημέρες παραμονής τους στα διαβρωτικά διαλύματα. Αυτό δείχνει ότι η χρήση των ασβεστολιθικών τσιμέντων οδηγεί, αρχικά, σε μειωμένη αντίσταση κατά της διάβρωσης συγκριτικά με τα κονιάματα που περιέχουν αμιγές τσιμέντο. Από τη μέτρηση των 155 ημερών και έπειτα, τόσο τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 στο συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων (διάλυμα SC20) όσο και αυτά της σύνθεσης LC2 στο περιβάλλον των χλωριόντων (διάλυμα C) παρουσίασαν εμφανώς καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τα δοκίμια PC, απέναντι στη διάβρωση, στα αντίστοιχα διαλύματα, καθώς οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης είναι υψηλότερες για τα δοκίμια των πρώτων συνθέσεων. Πιο συγκεκριμένα, στις 155 μέρες το μέσο δυναμικό διάβρωσης των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 στο διάλυμα SC20 έγινε ίσο με -332 mV , ενώ στη περίπτωση του διαλύματος C το μέσο δυναμικό διάβρωσης των δοκιμίων LC2 έφτασε την υψηλότερή του τιμή, -355 mV , στις 178 μέρες. Όπως παρατηρείται, τα δοκίμια με 15% ασβεστόλιθο (LC1) δεν παρουσιάζουν εξίσου καλή συμπεριφορά στο περιβάλλον των χλωριόντων (C). Σημειώνεται, επίσης, ότι οι καμπύλες για τα δοκίμια που περιέχουν αμιγές τσιμέντο (PC) παρουσιάζουν τις πιο απότομες πτώσεις δυναμικού σε σχέση με τις καμπύλες των δοκιμίων που περιέχουν 15% ασβεστόλιθο (LC1) και 35% ασβεστόλιθο (LC2).



Σχήμα 8-1: Δυναμικό διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-2: Δυναμικό διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C.

Τα δοκίμια της σύνθεσης PC εμφάνισαν υψηλό ρυθμό διάβρωσης στις 148 ημέρες (-350 mV) και στη συνέχεια σοβαρή διάβρωση στο διάλυμα C, ενώ τις πρώτες 15 ημέρες ο χάλυβας ήταν παθητικοποιημένος στο ίδιο διάλυμα. Αντιθέτως, στο διάλυμα SC20 το ξεκίνημα της έντονης διάβρωσης παρατηρήθηκε αρκετά νωρίτερα, στις 38 ημέρες (-356 mV). Οι καμπύλες των δοκιμίων της σύνθεσης LC2 έχουν την ίδια μορφή και για τις δύο περιπτώσεις διαβρωτικών διαλυμάτων τις πρώτες 94 μέρες. Από τις πρώτες ήδη μετρήσεις παρατηρείται έντονη διάβρωση των συγκεκριμένων δοκιμίων, καθώς το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης λαμβάνει ιδιαίτερα ηλεκτραρνητικές τιμές (<-300 mV). Στη συνέχεια, οι τιμές ελαττώνονται για τα δοκίμια και των δύο διαλυμάτων, με τη διαφορά ότι η μείωση είναι μεγαλύτερη για τις τιμές στο διάλυμα SC20. Προς το τέλος των μετρήσεων, οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης είναι παραπλήσιες και στα δύο διαλύματα. Για τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 δεν μπορεί να σχηματιστεί μια συγκεκριμένη άποψη λόγω της μορφής των καμπυλών, όπως εμφανίζονται στα Σχήματα 8-1 και 8-2. Μπορούν να γίνουν, όμως, οι εξής παρατηρήσεις. Πιο συγκεκριμένα, στα δοκίμια της σύνθεσης LC1 αρχικά οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης είναι αρκετά πιο ηλεκτροθετικές στο διάλυμα C συγκριτικά με αυτές του διαλύματος SC20, όπου οι τιμές είναι σημαντικά χαμηλές. Από το γεγονός αυτό γίνεται αντιληπτό ότι η διάβρωση βρίσκεται σε αρχικό στάδιο (-203 mV) στο διάλυμα C στο ξεκίνημα των μετρήσεων. Στις 148 μέρες παρατηρείται μείωση του δυναμικού διάβρωσης στο περιβάλλον C, ενώ αυξάνει στο περιβάλλον SC20, κάτι το οποίο δείχνει ότι στη συνέχεια η διάβρωση γίνεται εντονότερη στο διάλυμα C, ενώ στο διάλυμα SC20 επιβραδύνεται.

Μετρήσεις γραμμικής πόλωσης

Στους Πίνακες 8-1 και 8-2, που παρατίθενται παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων γραμμικής πόλωσης, που πραγματοποιήθηκαν ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες συντήρησης των δοκιμών των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 στα δύο διαβρωτικά περιβάλλοντα SC20 και C.

Πίνακας 8-1: Πειραματικές μετρήσεις του ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης (γραμμική πόλωση) για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20 (δύο δοκίμια ανά σύνθεση).

Σύνθεση – Διάλυμα – Χρόνος (μήνες)	E_{eq} (mV)	$E_{(I=0)}$ (mV)	Corrosion Rate ($\times 10^{-3}$ mpy)	R_p (k Ω)	I_{corr} (μA)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
PC-SC20-3	-534	-540	181.4	1.333	16.29	0.4073
	-542	-547	163.0	1.484	14.63	0.3658
LC1-SC20-3	-502	-507	133.2	1.816	11.96	0.2990
	-455	-462	164.8	1.467	14.80	0.3700
LC2-SC20-3	-456	-461	84.3	2.868	7.57	0.1893
	-503	-514	160.6	1.506	14.42	0.3605
PC-SC20-6	-584	-589	152.0	1.591	13.64	0.3410
	-601	-609	182.5	1.325	16.39	0.4098
LC1-SC20-6	-490	-495	98.5	2.466	8.81	0.2201
	-459	-462	76.0	3.180	6.82	0.1705
LC2-SC20-6	-622	-627	221.4	1.092	19.88	0.4970
	-616	-621	234.0	1.033	21.01	0.5253
PC-SC20-8	-533	-540	177.8	1.360	15.97	0.3993
	-629	-634	219.4	1.102	19.70	0.4925
LC1-SC20-8	-531	-538	130.0	1.861	11.67	0.2918
	-389	-395	62.5	3.871	5.61	0.1403
LC2-SC20-8	-627	-631	238.0	1.016	21.37	0.5343
	-565	-563	26.9	8.982	2.42	0.0605
PC-SC20-10	-634	-639	243.5	0.993	21.86	0.5465
	-638	-643	230.4	1.049	20.69	0.5173
LC1-SC20-10	-546	-552	160.5	1.507	14.41	0.3603
	-586	-590	196.2	1.232	17.62	0.4405
LC2-SC20-10	-639	-645	328.6	0.736	29.51	0.7378
	-649	-655	393.4	0.615	35.33	0.8833

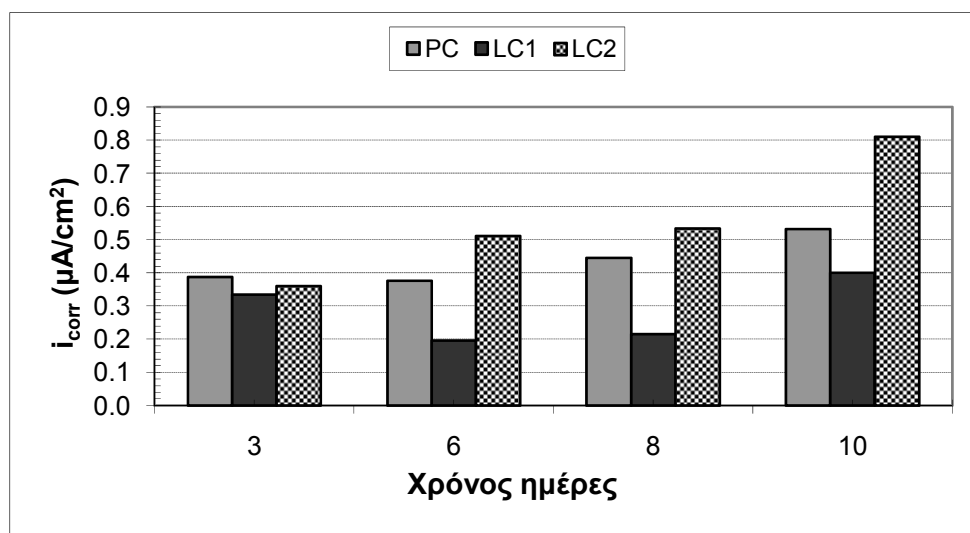
Πίνακας 8-2: Πειραματικές μετρήσεις του ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης (γραμμική πόλωση) για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα C (δύο δοκίμια ανά σύνθεση).

Σύνθεση – Διάλυμα – Χρόνος (μήνες)	E_{eq} (mV)	$E_{(t=0)}$ (mV)	Corrosion Rate ($\times 10^{-3}$ mpy)	R_p (k Ω)	I_{corr} (μ A)	i_{corr} (μ A/cm ²)
PC-C-3	-389	-395	77.1	3.138	6.92	0.1730
	-421	-427	90.8	2.662	8.16	0.2039
LC1-C-3	-511	-516	156.4	1.546	14.05	0.3513
	-556	-560	157.3	1.537	14.12	0.3530
LC2-C-3	-374	-379	52.9	4.572	4.75	0.1188
	-396	-401	60.1	4.026	5.39	0.1348
PC-C-6	-531	-538	101.9	2.373	9.15	0.2287
	-435	-442	73.6	3.287	6.61	0.1652
LC1-C-6	-582	-585	249.4	0.821	26.43	0.6608
	-626	-630	246.2	0.983	22.11	0.5528
LC2-C-6	-576	-582	129.0	1.877	11.57	0.2893
	-522	-523	80.9	2.988	7.27	0.1817
PC-C-8	-580	-584	176.2	1.372	15.83	0.3958
	-527	-533	125.7	1.924	11.29	0.2823
LC1-C-8	-604	-608	429.0	0.563	38.53	0.9633
	-626	-630	315.4	0.766	28.32	0.7080
LC2-C-8	-566	-574	192.0	1.261	17.22	0.4305
	-594	-600	246.5	0.981	22.13	0.5533
PC-C-10	-613	-618	170.6	1.417	15.32	0.3830
	-596	-601	152.5	1.585	13.70	0.3425
LC1-C-10	-598	-600	701.8	0.345	63.02	1.5755
	-628	-633	345.5	0.700	31.03	0.7758
LC2-C-10	-583	-589	167.7	1.442	15.06	0.3765
	-583	-589	220.0	1.099	19.76	0.4940

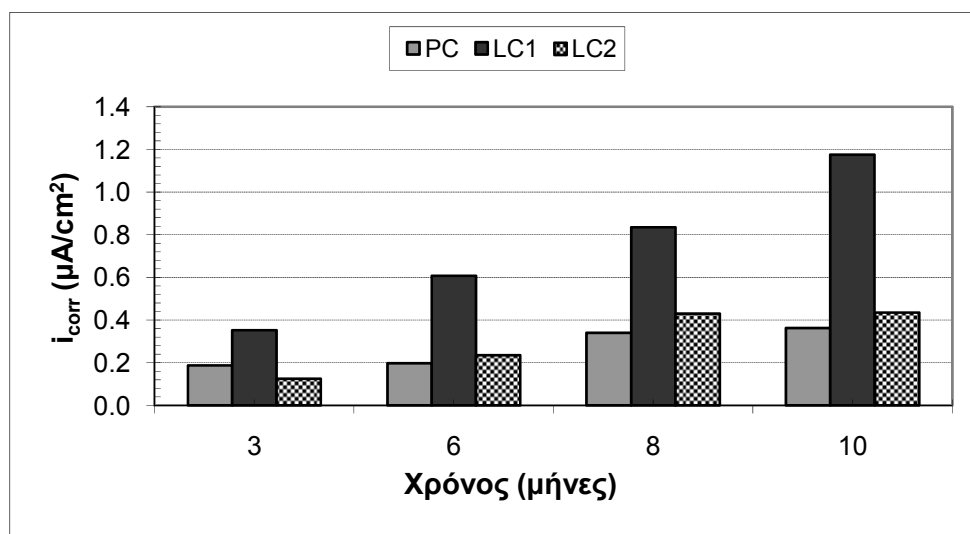
Τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 εμφανίζουν μικρότερη πυκνότητα ρεύματος σε σχέση με τα δοκίμια των άλλων δύο συνθέσεων PC και LC2 στο περιβάλλον SC20 (Σχήμα 8-3). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται απόλυτα και από το αντίστοιχο διάγραμμα «ρυθμού διάβρωσης – χρόνου παραμονής» (Σχήμα 8-5), όπου η μορφή των ραβδογραμμμάτων για τις σειρές των δοκιμίων των παραπάνω συνθέσεων είναι ακριβώς ίδια με αυτή του διαγράμματος «πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης - χρόνου παραμονής» (Σχήμα 8-3). Εξάλλου, ο ρυθμός διάβρωσης για τα δοκίμια LC1 είναι σχετικά χαμηλός, το οποίο δικαιολογεί και τη μικρή πυκνότητα ρεύματος. Αντιθέτως, στο διάλυμα C, τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 εμφανίζουν την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος συγκριτικά με τα δοκίμια των άλλων δύο συνθέσεων PC και LC2 (Σχήμα 8-4). Γενικά, τόσο η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης όσο και ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου για τα δοκίμια και των τριών συνθέσεων PC, LC1, LC2 και στα δύο διαλύματα συντήρησής τους (εξάιρεση μόνο για LC1 στο διάλυμα SC20, στους 3 μήνες). Πρέπει να τονιστεί ότι, για τα δοκίμια που περιέχουν ασβεστόλιθο (15% και 35%), η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης (Σχήματα 8-3 και 8-4) παρουσιάζει ιδιαίτερα αυξητική τάση (για εκείνα με 35% ασβεστόλιθο στο διάλυμα SC20 και για αυτά με 15% ασβεστόλιθο στο διάλυμα C), γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τους συνεχώς αυξανόμενους ρυθμούς διάβρωσης (Σχήματα 8-5 και 8-6, αντίστοιχα). Επίσης, είναι φανερό

ότι η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης από τον 6^ο μέχρι τον 8^ο μήνα είναι μικρή για τα δοκίμια του διαλύματος SC20 (Σχήμα 8-3).

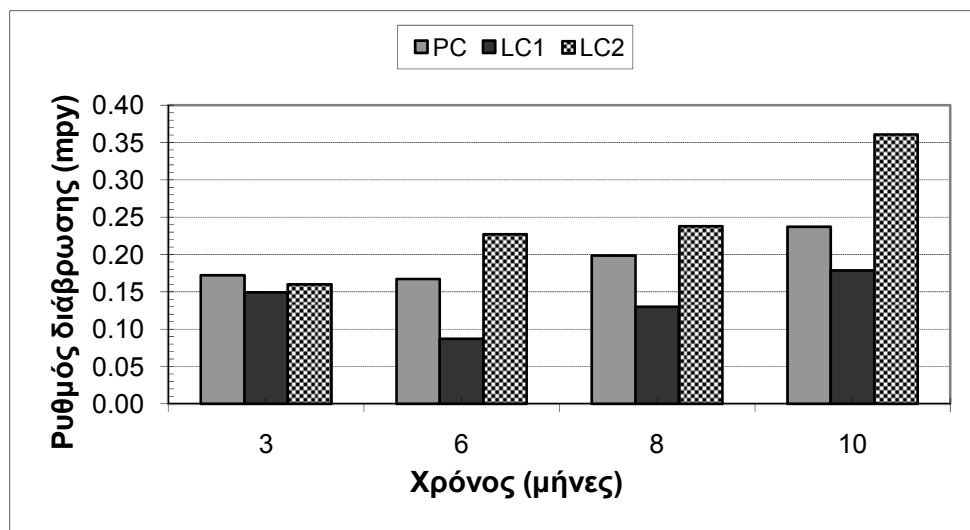
Τη χειρότερη συμπεριφορά στο διάλυμα SC20 παρουσιάζουν τα δοκίμια της σύνθεσης LC2, ακολουθούμενα από εκείνα των PC και LC1. Τα δοκίμια LC1 έχουν τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και ρυθμού διάβρωσης αρκετά χαμηλότερες από εκείνες των άλλων δύο συνθέσεων. Στο διάλυμα C, η χειρότερη συμπεριφορά είναι μακράν αυτή των δοκιμίων της σύνθεσης LC1, ακολουθούμενη από τα δοκίμια των LC2 και PC, οι τιμές των οποίων, παρ' όλα αυτά, είναι κοντινές μεταξύ τους. Στο διάλυμα SC20, μέχρι τον 8^ο μήνα, η διάβρωση για το LC2 είναι μέτρια προς υψηλή ($0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < i_{\text{corr}} < 1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), ενώ για τα PC και LC1 χαμηλή προς μέτρια ($0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < i_{\text{corr}} < 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Στο 10^ο μήνα τα δοκίμια της PC φτάνουν τα επίπεδα αυτών της LC2 των 8 μηνών, αλλά τα δοκίμια της LC2 υφίστανται εντονότερη διάβρωση απ' ό,τι στους 8 μήνες. Στο διάλυμα C, η διάβρωση φτάνει σε υψηλό ρυθμό ($i_{\text{corr}} > 1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) για τα δοκίμια της σύνθεσης LC1, ενώ για τις άλλες δύο παραμένει σε χαμηλά προς μέτρια επίπεδα ($i_{\text{corr}} \approx 0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).



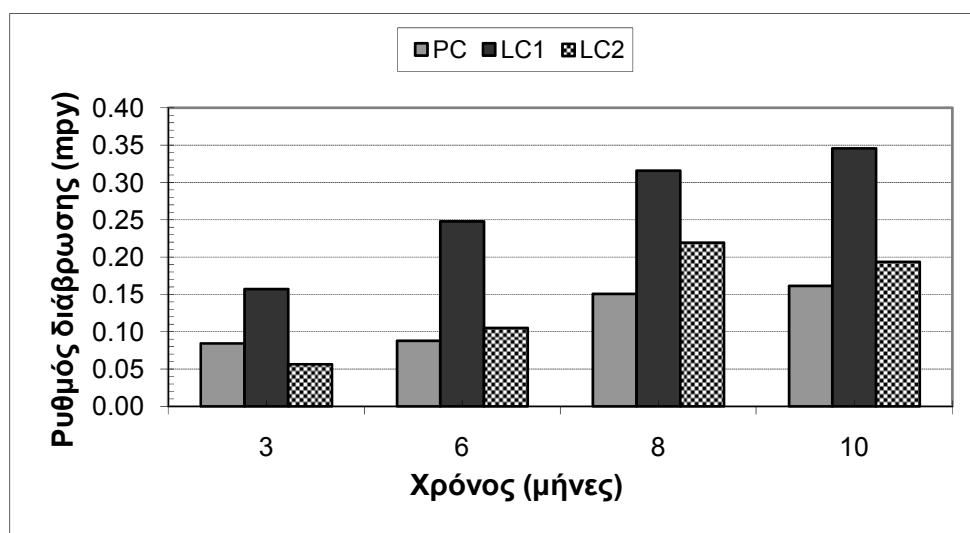
Σχήμα 8-3: Πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-4: Πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C.



Σχήμα 8-5: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-6: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C.

Σύμφωνα με τα Σχήματα 8-3 και 8-4, οι οπλισμοί στα δοκίμια των συνθέσεων PC και LC2 παρουσιάζουν χειρότερη συμπεριφορά στο συνδυασμένο περιβάλλον SC20 σε σύγκριση με το διάλυμα, που περιέχει μόνο χλωριόντα. Πιο συγκεκριμένα, η μορφή των διαγραμμάτων είναι παρόμοια για το PC και στα δύο διαβρωτικά περιβάλλοντα, ενώ παρατηρείται μια σταθερότητα στην τιμή της πυκνότητας του ρεύματος από τον 3^ο μέχρι τον 6^ο μήνα. Στη συνέχεια, όμως, κατά τον 8^ο και 10^ο μήνα των μετρήσεων παρατηρείται μια ανοδική τάση των τιμών της πυκνότητας ρεύματος, η οποία, για το εν λόγω χρονικό διάστημα, είναι εντονότερη στα δοκίμια του διαλύματος SC20. Όπως προκύπτει με βάση τη «μέθοδο Broomfield», εφόσον οι πυκνότητες ρεύματος δεν ξεπερνούν τα 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, η διάβρωση μπορεί να χαρακτηριστεί στη συγκεκριμένη περίπτωση χαμηλή προς μέτρια. Εξαιρέση αποτελεί η τιμή των 10 μηνών για τα δοκίμια του διαλύματος SC20, όπου η τιμή έχει ξεπεράσει τα 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ και επομένως η διάβρωση σε αυτά έχει γίνει μέτρια προς υψηλή. Τα ίδια

συμπεράσματα προκύπτουν και από τα αντίστοιχα διαγράμματα του ρυθμού διάβρωσης για τα δοκίμια της σύνθεσης PC (Σχήματα 8-5 και 8-6).

Όσον αφορά στα δοκίμια της σύνθεσης LC2, η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου (Σχήματα 8-3 και 8-4). Ωστόσο, στο περιβάλλον C παρατηρείται ότι η τιμή της πυκνότητας ρεύματος παρέμεινε ουσιαστικά σταθερή μεταξύ του 8^{ου} και του 10^{ου} μήνα των μετρήσεων. Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος για τα δοκίμια που συντηρούνται στο διάλυμα SC20 ξεπερνά τα 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ήδη από τον 6^ο μήνα και έως το πέρας των μετρήσεων και, επομένως, τα δοκίμια αυτής της σύνθεσης παρουσιάζουν μέτρια προς υψηλή διάβρωση. Όπως προκύπτει από τη σχέση μεταξύ πυκνότητας ρεύματος και αντίστασης, αυτά υφίστανται σοβαρή διάβρωση. Στα δοκίμια του διαλύματος C, η τιμή της πυκνότητας ρεύματος παραμένει κάτω από τα 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, κάτι το οποίο δείχνει ότι η διάβρωση του οπλισμού αυτών των δοκιμίων είναι χαμηλή προς μέτρια. Οι ανωτέρω παρατηρήσεις επιβεβαιώνονται και από τα διαγράμματα του ρυθμού διάβρωσης (Σχήματα 8-5 και 8-6), όπου μάλιστα τα δοκίμια του διαλύματος C παρουσιάζουν μικρή ελάττωση του ρυθμού διάβρωσης στη μέτρηση του 10^{ου} μήνα.

Αντίθετα, σύμφωνα με τα Σχήματα 8-3 και 8-4, οι συνθέσεις LC1 παρουσιάζουν, εν γένει, καλύτερη συμπεριφορά στο περιβάλλον SC20 από ό,τι στο περιβάλλον C. Πιο συγκεκριμένα, στα δοκίμια της σύνθεσης LC1 που βρίσκονται στο περιβάλλον C, η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου, ενώ η διάβρωση μπορεί να χαρακτηριστεί ως μέτρια προς υψηλή από τον 6^ο μήνα έως τον 8^ο. Κατά το 10^ο μήνα ο ρυθμός διάβρωσης γίνεται υψηλός, εφόσον η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης ξεπερνά την τιμή του 1.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Αυτό είναι φανερό και από το αντίστοιχο διάγραμμα του ρυθμού διάβρωσης (Σχήμα 8-6), όπου διαπιστώνεται η πολύ μικρή αντίσταση των δοκιμίων της συγκεκριμένης σύνθεσης στη διάβρωση. Στο περιβάλλον SC20 η διάβρωση μπορεί να χαρακτηριστεί ως χαμηλή προς μέτρια, εφόσον οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος δεν ξεπερνούν τα 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων γραμμικής πόλωσης. Το Σχήμα 8-5 επιβεβαιώνει τις ανωτέρω παρατηρήσεις, όπου παρατηρούνται χαμηλές τιμές του ρυθμού διάβρωσης.

Μια ακόμη παρατήρηση που μπορεί να γίνει, είναι ότι τα δοκίμια της σύνθεσης LC1, που διαβρώνονται εντονότερα στο περιβάλλον των χλωριόντων, εμφανίζουν, γενικά, υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος από εκείνες των δοκιμίων των συνθέσεων PC και LC2, που διαβρώνονται εντονότερα στο συνδυασμένο περιβάλλον θεικών ιόντων και χλωριόντων. Αυτό είναι εμφανές από τη σύγκριση των τιμών στα Σχήματα 8-3 και 8-4. Επιπλέον, στην περίπτωση της σύνθεσης LC1, η διάβρωση μπορεί να είναι πιο σοβαρή (τελευταία βαθμίδα σύμφωνα με τη «μέθοδο Broomfield»), σε σχέση με τη διάβρωση που υφίστανται τα δοκίμια των συνθέσεων PC και LC2, που μπορεί να χαρακτηριστεί ως μέτρια προς υψηλή.

Μετρήσεις απώλειας μάζας του οπλισμού

Στους Πίνακες 8-3 και 8-4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων απώλειας μάζας του οπλισμού και ο ρυθμός διάβρωσής του (υπολογισμένος βάσει της απώλειας μάζας) για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2 που παρέμειναν στα διαλύματα SC20 και C για το χρονικό διάστημα των 5 και 10 μηνών.

Πίνακας 8-3: Απώλεια μάζας και ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20 (τρία δοκίμια ανά σύνθεση).

Σύνθεση – Διάλυμα – Χρόνος (μήνες)	$m_{\text{αρχική}}$ (g)	$m_{\text{τελική}}$ (g)	Δm (g)	Δm (%)	Ρυθμός διάβρωσης ($\mu\text{m}/\text{y}$)
PC-SC20 -5	88.0994	87.9882	0.1112	0.1262	11.9437
	90.0746	89.9840	0.0906	0.1006	9.7311
	90.2212	90.1078	0.1134	0.1257	12.1800
LC1-SC20-5	88.6555	88.5254	0.1301	0.1467	13.9737
	91.3605	91.2278	0.1327	0.1452	14.2530
	90.8362	90.7044	0.1318	0.1451	14.1563
LC2-SC20-5	91.7469	91.6267	0.1202	0.1310	12.9104
	88.9650	88.8518	0.1132	0.1272	12.1586
	90.1992	90.1069	0.0923	0.1023	9.9137
PC-SC20-10	87.3326	87.2015	0.1311	0.1501	7.0406
	90.4316	90.2859	0.1457	0.1611	7.8247
	90.3416	90.2092	0.1324	0.1466	7.1104
LC1-SC20-10	86.0715	85.9311	0.1404	0.1631	7.5400
	86.0080	85.8355	0.1725	0.2006	9.2639
	90.8011	90.6328	0.1683	0.1854	9.0384
LC2-SC20-10	81.3242	81.2028	0.1214	0.1493	6.5197
	89.9604	89.8124	0.1480	0.1645	7.9482
	90.2876	90.1413	0.1463	0.1620	7.8569

Πίνακας 8-4: Απώλεια μάζας και ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα C (τρία δοκίμια ανά σύνθεση).

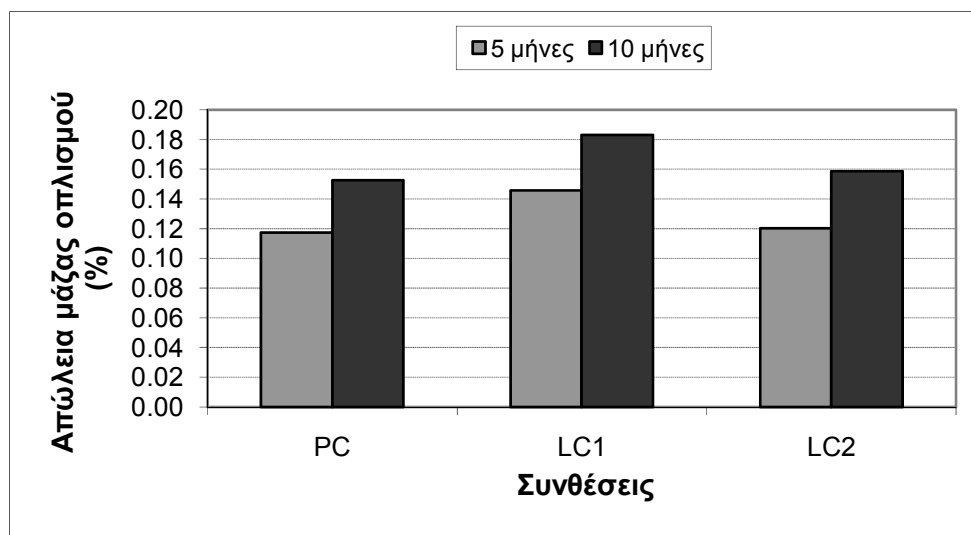
Σύνθεση – Διάλυμα – Χρόνος (μήνες)	$m_{\text{αρχική}}$ (g)	$m_{\text{τελική}}$ (g)	Δm (g)	Δm (%)	Ρυθμός διάβρωσης ($\mu\text{m}/\text{y}$)
PC-C-5	88.4641	88.3591	0.1050	0.1187	11.2778
	90.9424	90.8484	0.0940	0.1034	10.0963
	88.7720	88.6698	0.1022	0.1151	10.9771
LC1-C-5	91.9394	91.8443	0.0951	0.1034	10.2145
	91.6954	91.6050	0.0904	0.0986	9.7097
	91.5521	91.4781	0.0740	0.0808	7.9482
LC2-C-5	90.9779	90.8893	0.0886	0.0974	9.5163
	90.0497	89.9444	0.1053	0.1169	11.3100
	91.3223	91.2306	0.0917	0.1004	9.8493
PC-C-10	88.7921	88.6126	0.1795	0.2022	9.6398
	86.5677	86.4630	0.1047	0.1209	5.6228
	89.5880	89.4757	0.1123	0.1254	6.0309
LC1-C-10	90.4377	90.3370	0.1007	0.1113	5.4080
	91.7459	91.5910	0.1549	0.1688	8.3187
	87.8299	87.7101	0.1198	0.1364	6.4337
LC2-C-10	86.4338	86.3232	0.1106	0.1280	5.9396
	91.3330	91.1926	0.1404	0.1537	7.5400
	86.5784	86.4399	0.1385	0.1600	7.4380

Στα Σχήματα 8-7 έως 8-10 δίνονται η απώλεια μάζας των οπλισμών και ο ρυθμός διάβρωσής τους για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που συντηρήθηκαν στα δύο διαβρωτικά διαλύματα για 5 και 10 μήνες. Από αυτά προκύπτει ότι η απώλεια μάζας αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ αντίθετα ο ρυθμός διάβρωσης ελαττώνεται.

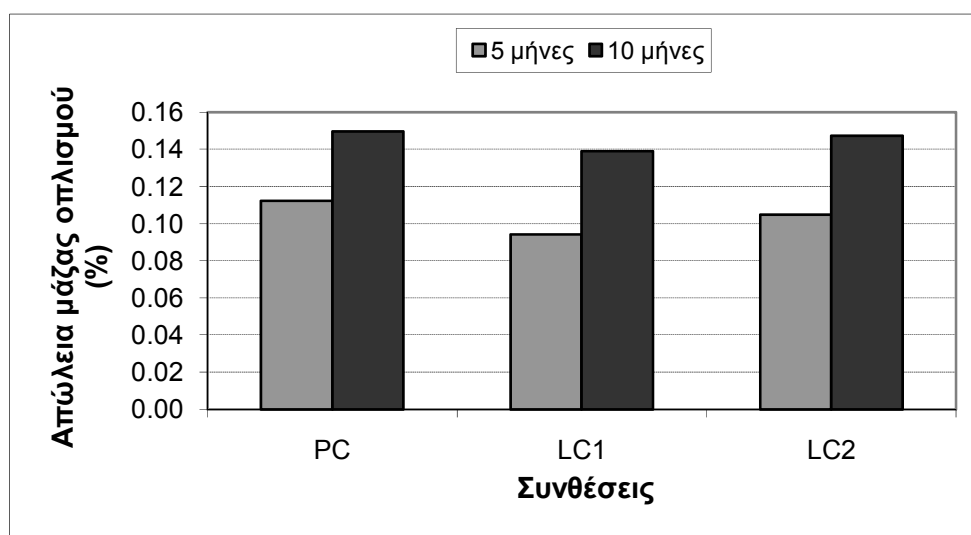
Βάσει του Σχήματος 8-7, τα δοκίμια των συνθέσεων PC (χωρίς ασβεστόλιθο) και LC2 (υψηλού ποσοστού ασβεστόλιθου – 35%) παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από αυτή των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 (ποσοστό ασβεστόλιθου 15%), καθώς η απώλεια μάζας του οπλισμού τους είναι μικρότερη σε σχέση με την απώλεια για τα δοκίμια LC1, τόσο στους 5 όσο και στους 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 8-9, όπου φαίνεται ότι ο ρυθμός διάβρωσης είναι χαμηλότερος για τα δοκίμια των συνθέσεων PC και LC2 σε σχέση με εκείνον της LC1 στις δύο χρονικές στιγμές μέτρησης στο διάλυμα SC20. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι η διαφορά στο ρυθμό διάβρωσης μεταξύ των συνθέσεων PC και LC2, αφενός, και LC1, αφετέρου, έχει μειωθεί αρκετά στη μέτρηση των 10 μηνών, παρά την ελάττωση που παρουσίασε ο ρυθμός σε όλα τα δοκίμια. Επίσης, σημειώνεται ότι στο ίδιο διάλυμα τόσο οι τιμές της απώλειες μάζας όσο και του ρυθμού διάβρωσης, για τα δοκίμια των συνθέσεων PC και LC2, είναι παραπλήσιες και στις δύο χρονικές στιγμές μέτρησης. Από το Σχήμα 8-8 προκύπτει ότι, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής των δοκιμίων στο περιβάλλον C, οι απώλειες μάζας του οπλισμού για τα δοκίμια των συνθέσεων PC και LC2 είναι μεγαλύτερες από αυτές των δοκιμίων LC1. Παρ' όλα αυτά οι απώλειες είναι παραπλήσιες στους 10 μήνες, ενώ στους 5 τις μεγαλύτερες παρουσιάζουν οι οπλισμοί των δοκιμίων PC. Από το Σχήμα 8-10 προκύπτει το ίδιο συμπέρασμα, εφόσον ο ρυθμός διάβρωσης για τις συνθέσεις PC και LC2 είναι υψηλότερος από εκείνον της σύνθεσης LC1. Οι τιμές του, όμως, είναι πολύ κοντινές για όλα τα δοκίμια στη μέτρηση των 10 μηνών. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι, γενικά, η διαφοροποίηση στα δύο μεγέθη της

απώλειας μάζας και του ρυθμού διάβρωσης είναι εντονότερη κατά τη μέτρηση των 5 μηνών, ενώ στη μέτρηση των 10 μηνών εμφανίζεται μια τάση εξίσωσης των τιμών τους. Με αυτό δεν συμφωνούν μόνο οι τιμές απώλειας μάζας για τα δοκίμια που συντηρήθηκαν στο διάλυμα SC20, όπου η διαφορά τους μεταξύ των δοκιμίων είναι αξιοσημείωτη τόσο στους 5 όσο και στους 10 μήνες συντήρησής τους στο συγκεκριμένο διάλυμα.

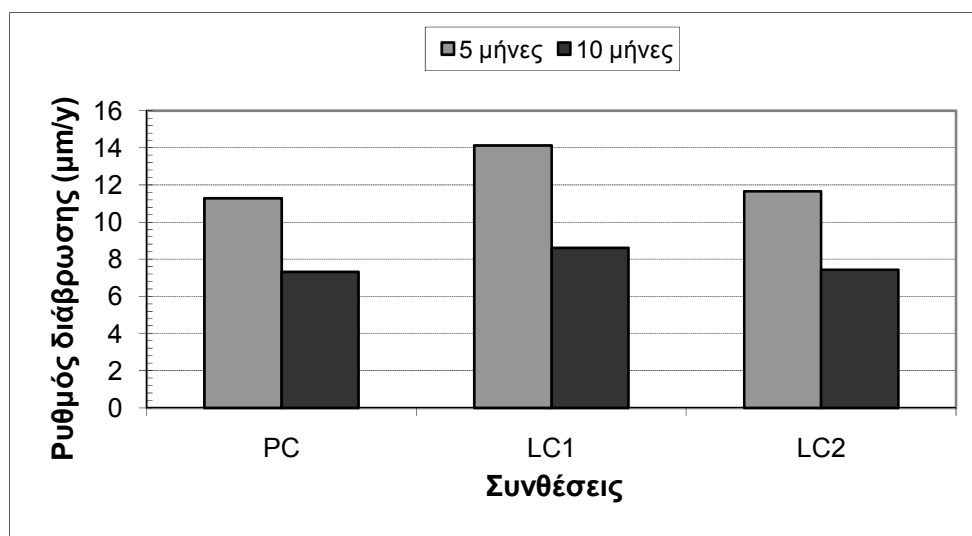
Πάντως, πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η απώλεια μάζας όσο και ο υπολογιζόμενος ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών έχουν μεγαλύτερες τιμές στο συνδυασμένο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων σε σχέση με εκείνο που περιέχει μόνο χλωριόντα.



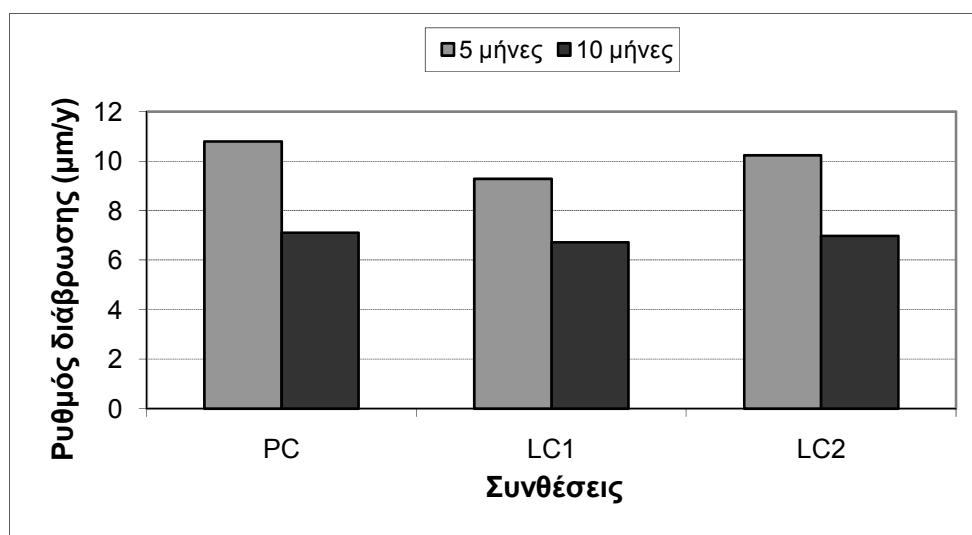
Σχήμα 8-7: Απώλεια μάζας του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-8: Απώλεια μάζας του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C.



Σχήμα 8-9: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού (μέθοδος απώλειας μάζας) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-10: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού (μέθοδος απώλειας μάζας) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 στο διάλυμα C.

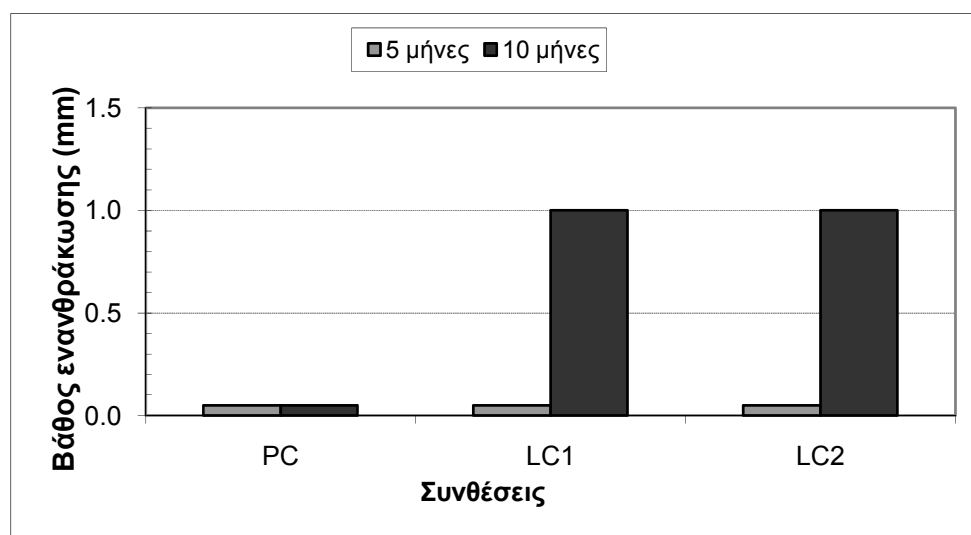
Μετρήσεις βάθους εναθράκωσης

Στον Πίνακα 8-5 καταγράφονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βάθους εναθράκωσης για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, που παρέμειναν στα διαβρωτικά περιβάλλοντα SC20 και C για 5 και 10 μήνες. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια διαλύματος δείκτη φαινολοφθαλείνης.

Πίνακας 8-5: Βάθος εναθράκωσης για τα δοκίμια των συνθέσεων PC, LC1 και LC2, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC20 και C.

Διάλυμα SC20			Διάλυμα C		
Σύνθεση	Βάθος εναθράκωσης (mm)		Σύνθεση	Βάθος εναθράκωσης (mm)	
	5 μήνες	10 μήνες		5 μήνες	10 μήνες
PC	0	0	PC	0	0
LC1	0	1	LC1	0	0
LC2	0	1	LC2	0	0

Σύμφωνα με τον Πίνακα 8-5, δεν παρατηρήθηκε εναθράκωση στα δοκίμια όλων των συνθέσεων ύστερα από την 5μηνη παραμονή τους στα δύο διαβρωτικά διαλύματα. Το ίδιο ισχύει και για τα δοκίμια όλων των συνθέσεων ύστερα από τη 10μηνη συντήρησή τους στο διάλυμα, που περιείχε μόνο χλωριόντα (διάλυμα C). Μόνο στα κονιάματα ασβεστολιθικού τσιμέντου (συνθέσεις LC1 και LC2) που διατηρήθηκαν για 10 μήνες στο συνδυασμένο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων (διάλυμα SC20), εντοπίστηκε εναθράκωση βάθους 1 mm (Σχήμα 8-11).



Σχήμα 8-11: Βάθος εναθράκωσης των δοκιμίων PC, LC1 και LC2 σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα SC20.

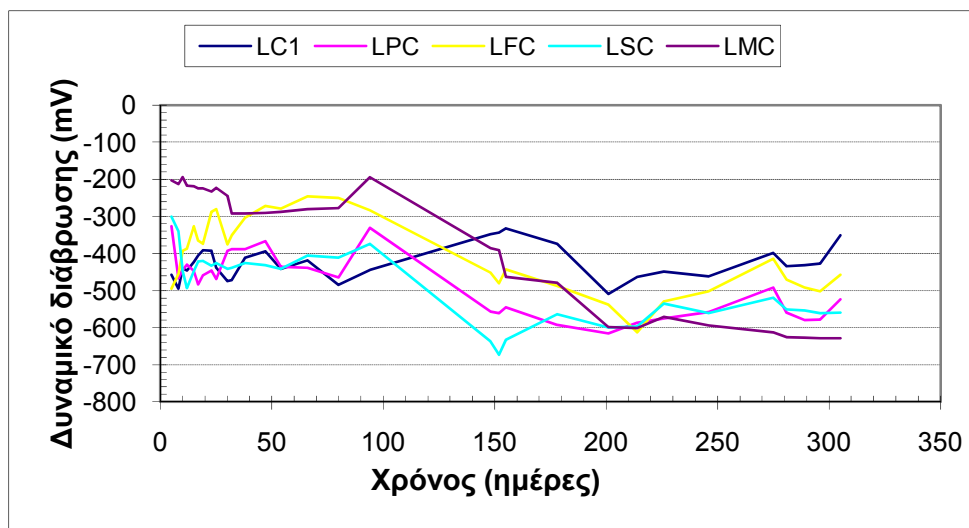
8.2. Διάβρωση οπλισμού των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στα διαλύματα SC20 και C

Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης

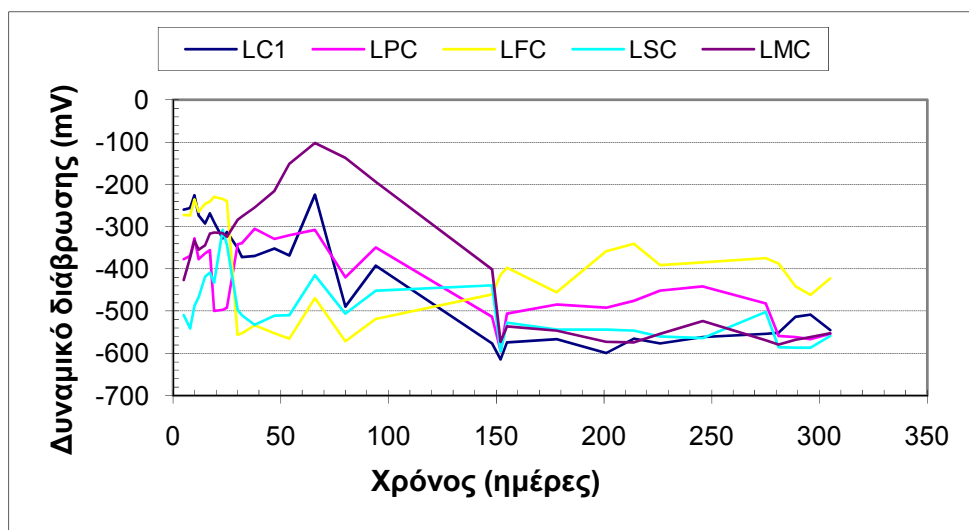
Στα Σχήματα 8-12 και 8-13, παρατηρείται γενικά μια πτωτική τάση των ελεύθερων δυναμικών διάβρωσης των δοκιμίων των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC συναρτήσει του χρόνου παραμονής τους στα διαβρωτικά περιβάλλοντα, καθώς οι τιμές των δυναμικών είναι όλο και πιο ηλεκτραρνητικές με την πάροδο του χρόνου. Ωστόσο, είναι εμφανείς οι αυξομειώσεις – άλλοτε περισσότερο και άλλοτε λιγότερο έντονες – στις τιμές του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης.

Σύμφωνα με τα Σχήματα 8-12 και 8-13, τα δοκίμια της σύνθεσης LMC παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά (πιο ηλεκτροθετικές τιμές του δυναμικού διάβρωσης) συγκριτικά με τα δοκίμια των άλλων συνθέσεων, κατά τις πρώτες ημέρες των μετρήσεων και στα δύο διαβρωτικά περιβάλλοντα. Ωστόσο, από τις 98 ημέρες και έπειτα, παρατηρείται απότομη πτώση της καμπύλης του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων LMC και στα δύο διαλύματα, η οποία σταθεροποιείται, όπως και οι καμπύλες των υπόλοιπων συνθέσεων, από τις 155 ημέρες και μετά (LMC: -536 mV, LPC: -506 mV, LC1: -574 mV, LSC: -528 mV) στο διάλυμα, που περιέχει χλωριόντα (C). Αντιθέτως, στο διάλυμα που περιέχει και θειικά ιόντα (SC20), οι τιμές των δυναμικών για τα δοκίμια της σύνθεσης LMC μειώνονται μέχρι το πέρας των μετρήσεων. Επιπλέον, παρόλο που τα δοκίμια που περιέχουν 50% σκωρία υψικαμίνου (LSC) εμφανίζονται να έχουν μέτρια έως χαμηλή αντίσταση στη διάβρωση, οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης παραμένουν σχετικά σταθερές με την πάροδο του χρόνου και στα δύο διαλύματα συντήρησης. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές για την καμπύλη της σύνθεσης LSC στο διάλυμα (C), η οποία παρουσιάζει πλατώ από τις 94 μέχρι τις 148 ημέρες, όπου το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης ισορροπεί στα -446 mV.

Όσον αφορά στα δοκίμια που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα (σύνθεση LFC) και φυσική ποζολάνη (σύνθεση LPC), και οι δύο κατηγορίες δοκιμίων παρουσιάζουν μια σχετικά μέτρια συμπεριφορά απέναντι στη διάβρωση, με αυτή των δοκιμίων της σύνθεσης LPC να είναι, αρχικά, κάπως καλύτερη στο διάλυμα C, ενώ αυτή των δοκιμίων LFC να είναι καλύτερη στο SC20. Στο τέλος των μετρήσεων, όμως, η συμπεριφορά των δοκιμίων της σύνθεσης LFC είναι καλύτερη και στα δύο διαλύματα. Παρ' όλα αυτά, και οι δύο συνθέσεις LPC και LFC φαίνεται να δίνουν ηλεκτροθετικότερες τιμές του δυναμικού διάβρωσης σε σχέση με εκείνες των συνθέσεων με σκωρία υψικαμίνων και μετακαολίνη, προς το τέλος των μετρήσεων. Επίσης, όπως φαίνεται από το Σχήμα 8-12, τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 εμφανίζουν υψηλότερες τιμές δυναμικού διάβρωσης σε σχέση με τα υπόλοιπα, στο περιβάλλον SC20 από τις 155 ημέρες και μετά. Αντιθέτως, στο διάλυμα C (Σχήμα 8-13), οι τιμές για τα δοκίμια της συγκεκριμένης σύνθεσης είναι οι χαμηλότερες όλων, από τις 148 ημέρες και έπειτα. Αυτό δείχνει ότι η αντικατάσταση του ασβεστόλιθου από ποζολανικά υλικά οδηγεί, με την πάροδο του χρόνου, σε ηλεκτροθετικότερες τιμές του δυναμικού διάβρωσης μόνο για την περίπτωση του διαλύματος χλωριόντων (C).



Σχήμα 8-12: Δυναμικό διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-13: Δυναμικό διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C.

Οι καμπύλες των δοκιμίων της σύνθεσης LPC έχουν την ίδια μορφή και για τις δύο περιπτώσεις διαβρωτικών διαλυμάτων τις πρώτες 152 μέρες. Από τις πρώτες ήδη μετρήσεις παρατηρείται έντονη τάση για διάβρωση των συγκεκριμένων δοκιμίων, καθώς το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης λαμβάνει ιδιαίτερα ηλεκτραρνητικές τιμές (< -300 mV). Στη συνέχεια, οι τιμές ελαττώνονται για τα δοκίμια και των δύο διαλυμάτων, με τη διαφορά ότι η μείωση είναι μεγαλύτερη για τις τιμές στο διάλυμα SC20. Προς το τέλος των μετρήσεων, οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης είναι παραπλήσιες και στα δύο διαλύματα. Όπως διαπιστώθηκε από τα Σχήματα 8-12 και 8-13, τα δοκίμια με ασβεστολιθικό τσιμέντο και μετακαολίνη σε ποσοστό 10% (LMC) εμφανίζουν τις ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού διάβρωσης κατά τις πρώτες μετρήσεις (στις 94 ημέρες, η μέγιστη τιμή του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης είναι -194 mV και στα δύο διαβρωτικά διαλύματα) σε σχέση με τις τιμές του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων όλων των υπόλοιπων συνθέσεων. Η διάβρωση των δοκιμίων LMC είναι σχετικά χαμηλή και στα δύο διαλύματα· ιδιαίτερα στο διάλυμα C, τις πρώτες ημέρες των μετρήσεων

(Σχήμα 8-13), τα δοκίμια παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στις έντονες διαβρωτικές συνθήκες. Κατόπιν, η πορεία είναι καθοδική για τις τιμές και στα δύο διαλύματα, ενώ από τη μέτρηση της 201^{ης} ημέρας και έπειτα οι τιμές στο διάλυμα C, αν και ιδιαίτερα ηλεκτραρνητικές, είναι υψηλότερες από εκείνες στο διάλυμα SC20.

Από τα Σχήματα 8-12 και 8-13 μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις. Όσον αφορά στα δοκίμια με 30% ιπτάμενη τέφρα (LFC), αυτά υφίστανται αρχικά σοβαρή διάβρωση ($E_{\text{corr}} < -275 \text{ mV}$) στο διάλυμα C, κάτι που φαίνεται ήδη από τις πρώτες μετρήσεις, ενώ στη συνέχεια οι τιμές αυξάνονται έως τη μέτρηση της 214^{ης} ημέρας. Μέχρι τις 148 ημέρες οι τιμές στο SC20 παραμένουν υψηλότερες από αυτές στο διάλυμα C, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μετακίνηση του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων σε ηλεκτραρνητικότερες περιοχές, με τιμές χαμηλότερες από αυτές που καταγράφονται στο διάλυμα C. Παρ' όλα αυτά οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης είναι παραπλήσιες και για τα δύο διαβρωτικά διαλύματα προς το τέλος των μετρήσεων. Στα δοκίμια της σύνθεσης LSC, με εξαίρεση την αρχική παλινδρόμηση των τιμών, οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης στο διάλυμα SC20 είναι λίγο υψηλότερες από αυτές στο διάλυμα C έως τις 94 ημέρες παραμονής τους σε αυτά. Στη συνέχεια, στο διάλυμα C από τις 94 μέχρι τις 148 μέρες παρατηρείται μια σταθεροποίηση του δυναμικού διάβρωσης των συγκεκριμένων δοκιμίων στα -456 mV , ενώ οι τιμές στο διάλυμα SC20 εμφανίζουν καθοδική τάση. Από τις 178 ημέρες και μετά μπορεί να θεωρηθεί ότι το δυναμικό διάβρωσης έχει κοντινή τιμή και στα δύο διαλύματα.

Σύμφωνα με τα Σχήματα 8-12 και 8-13, τα δοκίμια της σύνθεσης με ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζουν, γενικά, την καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης του οπλισμού και στα δύο διαβρωτικά διαλύματα στο τέλος των μετρήσεων. Αντιθέτως, η σύνθεση με μετακαολίνη παρέχει αρχικά την καλύτερη προστασία έναντι της διάβρωσης, ενώ για μεταγενέστερους χρόνους έκθεσης παρουσιάζει τη χειρότερη συμπεριφορά τόσο στο διάλυμα SC20 όσο και στο C (μαζί με το LC1 στο C, που είναι η χειρότερη στο εν λόγω διάλυμα).

Μετρήσεις γραμμικής πόλωσης

Στους Πίνακες 8-6 και 8-7, που παρατίθενται παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων γραμμικής πόλωσης, που πραγματοποιήθηκαν ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες συντήρησης των δοκιμών των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στα διαλύματα SC20 και C.

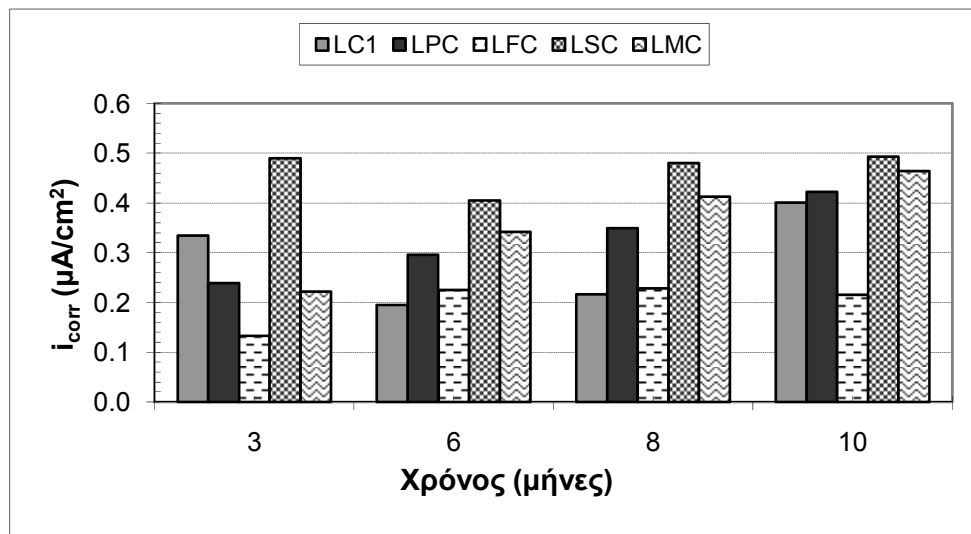
Πίνακας 8-6: Πειραματικές μετρήσεις του ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης (γραμμική πόλωση) για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20 (δύο δοκίμια ανά σύνθεση).

Σύνθεση –Διάλυμα – Χρόνος (μήνες)	E_{eq} (mV)	$E_{(t=0)}$ (mV)	Corrosion Rate ($\times 10^{-3}$ mpy)	R_p (k Ω)	I_{corr} (μ A)	i_{corr} (μ A/cm ²)
LC1-SC20-3	-502	-507	133.2	1.816	11.96	0.2990
	-455	-462	164.8	1.467	14.80	0.3700
LPC-SC20-3	-519	-523	109.6	2.207	9.84	0.2460
	-370	-377	103.0	2.347	9.25	0.2313
LFC-SC20-3	-300	-310	47.3	5.111	4.25	0.1063
	-450	-454	70.9	3.409	6.37	0.1593
LSC-SC20-3	-573	-577	236.3	1.023	21.22	0.5305
	-530	-534	200.2	1.208	17.98	0.4495
LMC-SC20-3	-328	-322	54.9	4.408	4.93	0.1233
	-478	-481	99.2	2.439	8.90	0.2225
LC1-SC20-6	-490	-495	98.5	2.466	8.81	0.2201
	-459	-462	76.0	3.180	6.82	0.1705
LPC-SC20-6	-589	-594	145.5	1.662	13.07	0.3268
	-564	-570	117.6	2.056	10.56	0.2640
LFC-SC20-6	-502	-509	94.3	2.563	8.47	0.2118
	-558	-563	106.2	2.278	9.53	0.2384
LSC-SC20-6	-618	-621	185.3	1.305	16.64	0.4160
	-596	-599	176.0	1.374	15.81	0.3953
LMC-SC20-6	-592	-596	153.5	1.575	13.79	0.3448
	-605	-609	150.9	1.603	13.55	0.3388
LC1-SC20-8	-531	-538	130.0	1.861	11.67	0.2918
	-389	-395	62.5	3.871	5.61	0.1403
LPC-SC20-8	-611	-615	176.2	1.372	15.83	0.3958
	-575	-580	134.7	1.795	12.10	0.3025
LFC-SC20-8	-290	-291	44.8	5.393	4.03	0.1007
	-608	-613	158.0	1.526	14.23	0.3558
LSC-SC20-8	-639	-642	251.7	0.960	22.60	0.5650
	-560	-563	177.0	1.367	15.88	0.3970
LMC-SC20-8	-617	-622	191.6	1.262	17.20	0.4300
	-614	-620	176.3	1.372	15.83	0.3958
LC1-SC20-10	-546	-552	160.5	1.507	14.41	0.3603
	-586	-590	196.2	1.232	17.62	0.4405
LPC-SC20-10	-629	-635	220.7	1.096	19.82	0.4955
	-570	-575	155.5	1.555	13.97	0.3493
LFC-SC20-10	-371	-378	59.3	4.075	5.33	0.1332
	-579	-584	132.5	1.824	11.90	0.2975
LSC-SC20-10	-638	-641	243.8	0.992	21.90	0.5475
	-580	-584	195.8	1.235	17.59	0.4398
LMC-SC20-10	-631	-636	218.4	1.107	19.61	0.4903
	-629	-634	195.1	1.239	17.52	0.4380

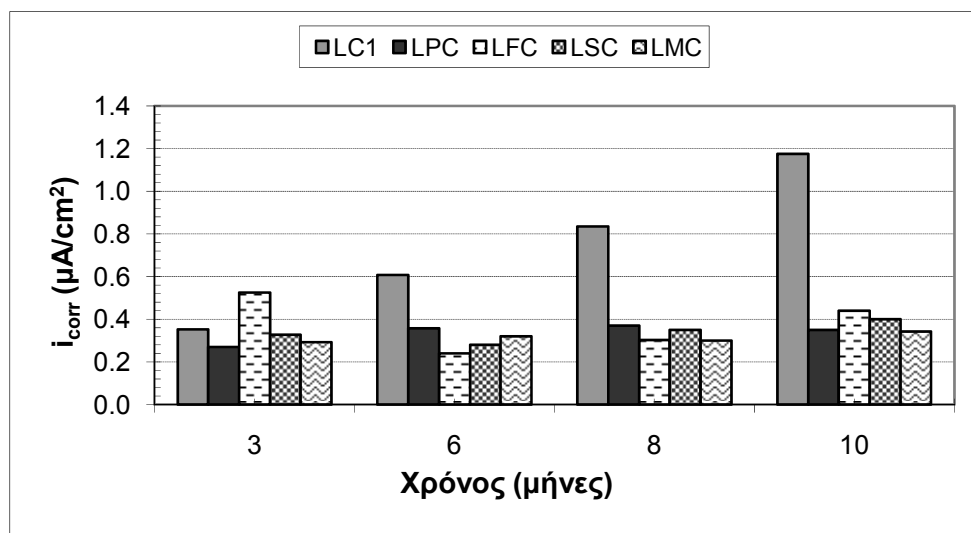
Πίνακας 8-7: Πειραματικές μετρήσεις του ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης (γραμμική πόλωση) για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ύστερα από 3, 6, 8 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα C (δύο δοκίμια ανά σύνθεση).

Σύνθεση –Διάλυμα – Χρόνος (μήνες)	E _{eq} (mV)	E _(t=0) (mV)	Corrosion Rate (x10 ⁻³ mpy)	R _p (kΩ)	I _{corr} (μA)	i _{corr} (μA/cm ²)
LC1-C-3	-511	-516	156.4	1.546	14.05	0.3513
	-556	-560	157.3	1.537	14.12	0.3530
LPC-C-3	-312	-318	34.7	6.975	3.11	0.0778
	-432	-437	119.7	2.020	10.75	0.2688
LFC-C-3	-512	-524	0.3	190.500	114.00	0.8500
	-459	-469	0.1	215.000	101.00	0.5250
LSC-C-3	-465	-470	150.9	1.602	13.55	0.3388
	-419	-432	142.0	1.703	12.75	0.3188
LMC-C-3	-212	-218	2.2	108.900	199.50	4.9875
	-478	-490	130.8	1.849	11.74	0.2935
LC1-C-6	-582	-585	249.4	0.821	26.43	0.6608
	-626	-630	246.2	0.983	22.11	0.5528
LPC-C-6	-424	-428	59.6	4.055	5.36	0.1339
	-565	-570	159.0	1.520	14.28	0.3570
LFC-C-6	-599	-601	421.0	0.574	37.79	0.9448
	-425	-430	107.0	2.262	9.60	0.2400
LSC-C-6	-481	-485	96.6	2.504	8.67	0.2168
	-558	-563	154.0	1.570	13.83	0.3458
LMC-C-6	-511	-517	141.0	1.717	12.64	0.3160
	-610	-615	145.6	1.660	13.08	0.3270
LC1-C-8	-604	-608	429.0	0.563	38.53	0.9633
	-626	-630	315.4	0.766	28.32	0.7080
LPC-C-8	-373	-380	44.4	5.450	3.98	0.0996
	-557	-561	164.5	1.470	14.77	0.3693
LFC-C-8	-600	-606	496.5	0.487	44.59	1.1148
	-513	-517	134.7	1.795	12.10	0.3025
LSC-C-8	-541	-546	118.0	2.049	10.60	0.2650
	-583	-587	194.0	1.246	17.42	0.4355
LMC-C-8	-534	-539	162.5	1.488	14.60	0.3650
	-562	-568	106.0	2.282	9.52	0.2379
LC1-C-10	-598	-600	701.8	0.345	63.02	1.5755
	-628	-633	345.5	0.700	31.03	0.7758
LPC-C-10	-554	-561	130.7	1.850	11.74	0.2935
	-519	-524	156.4	1.546	14.04	0.3510
LFC-C-10	-614	-617	974.8	0.248	87.54	2.1885
	-564	-569	196.7	1.229	17.67	0.4418
LSC-C-10	-529	-534	135.5	1.784	12.17	0.3043
	-580	-584	222.7	1.086	20.00	0.5000
LMC-C-10	-559	-564	193.0	1.253	17.33	0.4333
	-553	-559	113.7	2.127	10.21	0.2553

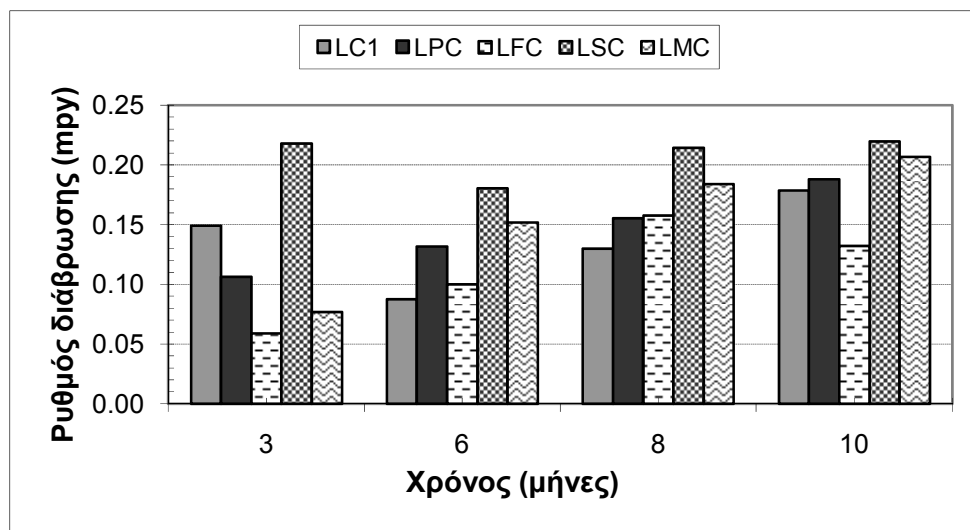
Από το Σχήμα 8-14 διαπιστώνεται ότι, σε γενικές γραμμές, την καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τα δοκίμια όλων των υπόλοιπων συνθέσεων στο περιβάλλον SC20 παρουσιάζουν τα δοκίμια της σύνθεσης LFC, καθώς εμφανίζουν τη μικρότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος, η οποία από τον 6^ο μήνα και έπειτα διατηρείται σταθερή. Τη χειρότερη, ωστόσο, συμπεριφορά στο διάλυμα SC20 ανάμεσα στις συνθέσεις παρουσιάζει η LSC, εφόσον οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης για τη σύνθεση αυτή είναι οι υψηλότερες όλων καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Αξίζει να σημειωθεί, πάντως, ότι οι τιμές, για τη συγκεκριμένη σύνθεση, παρουσιάζουν σταθερότητα με την πάροδο του χρόνου. Οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης για τη σύνθεση LMC, όπως και για τη σύνθεση LPC, στο διάλυμα SC20, παρουσιάζουν αυξητική τάση με την πάροδο του χρόνου, όμως οι τιμές για την πρώτη είναι σαφώς υψηλότερες. Με εξαίρεση τη σύνθεση LFC, οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης για τις άλλες συνθέσεις είναι γενικά υψηλότερες από αυτές της σύνθεσης LC1 στο διαβρωτικό περιβάλλον SC20. Αυτό δείχνει ότι μόνο η αντικατάσταση ασβεστολιθικού τσιμέντου με ιπτάμενη τέφρα οδήγησε σε βελτίωση της αντίστασης έναντι της διάβρωσης του οπλισμού στο συγκεκριμένο διάλυμα. Σημειώνεται, όμως, ότι η διάβρωση χαρακτηρίζεται ως χαμηλή προς μέτρια ($0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < i_{\text{corr}} < 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) για τους οπλισμούς των δοκιμίων όλων των συνθέσεων στο διάλυμα αυτό. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τους αντίστοιχους ρυθμούς διάβρωσης, σύμφωνα με το Σχήμα 8-16. Παρατηρώντας το Σχήμα 8-15, αξίζει να σημειωθεί ότι τα δοκίμια των συνθέσεων με ποζολανικά υλικά στο περιβάλλον C παρουσίασαν, από την πρώτη μέτρηση (3 μήνες παραμονής στο διάλυμα) μέχρι και την τελευταία (10 μήνες παραμονής στο διάλυμα), τιμές πυκνότητας ρεύματος οι οποίες παρέμειναν, ουσιαστικά, σταθερές για όλο το χρονικό διάστημα των μετρήσεων. Εξαίρεση αποτελεί μόνο η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης στα δοκίμια της σύνθεσης LFC στους 3 μήνες, όπου εμφανίζεται ως υψηλότερη όλων, κατόπιν, όμως, ελαττώνεται. Η σύνθεση LC1, στο ίδιο περιβάλλον, παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με τις άλλες συνθέσεις, από τη μέτρηση του 6^{ου} μήνα κι έπειτα. Οι τιμές για τη σύνθεση αυτή στο συγκεκριμένο διάλυμα είναι ιδιαίτερα υψηλές, ανεξαρτήτως του χρόνου μέτρησης, και αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι μεταξύ των μετρήσεων του 8^{ου} και του 10^{ου} μήνα η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης αυξήθηκε κατά ~30%. Η ίδια συμπεριφορά επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 8-17, όπου ο ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών, για τα δοκίμια της σύνθεσης LC1, είναι ο μεγαλύτερος σε σχέση με τις άλλες συνθέσεις, και αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Οι ρυθμοί διάβρωσης για τις υπόλοιπες συνθέσεις παραμένουν ουσιαστικά σταθεροί, παρά τη μικρή αυξητική τάση που δείχνουν με την πάροδο του χρόνου.



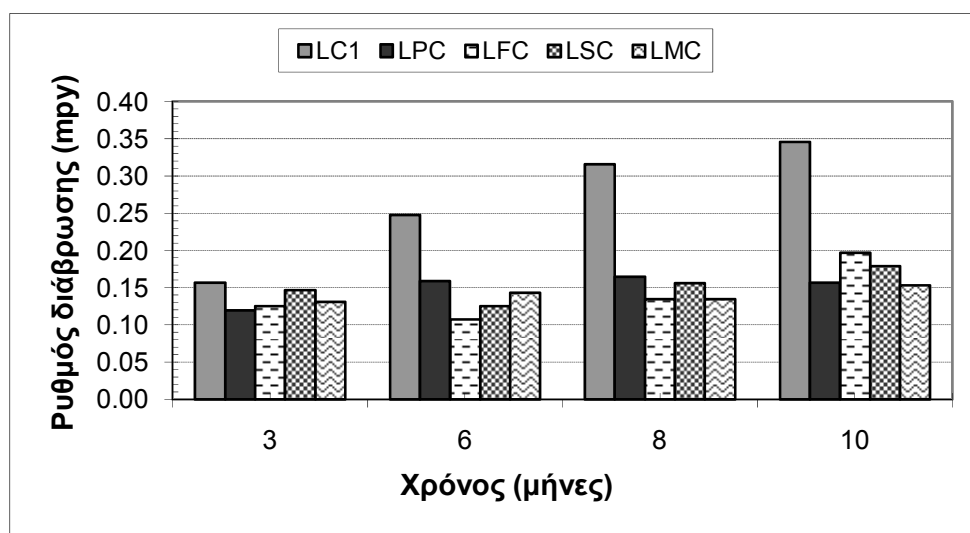
Σχήμα 8-14: Πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-15: Πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C.



Σχήμα 8-16: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-17: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C.

Σύμφωνα με τα Σχήματα 8-14 και 8-15, τα δοκίμια LMC παρουσιάζουν λίγο υψηλότερες τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης στο σύνθετο διάλυμα εν συγκρίση με τα αντίστοιχα δοκίμια, που βρίσκονται στο διάλυμα, που περιέχει μόνο χλωριόντα. Στα δοκίμια LMC, η πυκνότητα ρεύματος αυξάνει με την πάροδο του χρόνου στο περιβάλλον SC20 και τα δοκίμια υφίστανται χαμηλή προς μέτρια διάβρωση («μέθοδος Broomfield»), ενώ, στο περιβάλλον C, η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης φαίνεται να έχει ισορροπήσει εξαρχής μεταξύ των τιμών $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ και $0.35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Σχήμα 8-15), συνεπώς και στο διάλυμα αυτό η διάβρωση χαρακτηρίζεται ως χαμηλή προς μέτρια. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 8-16, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού διάβρωσης με την πάροδο του χρόνου στο περιβάλλον SC20, ενώ, στην περίπτωση του διαλύματος C, ο ρυθμός παραμένει πρακτικά σταθερός, μεταξύ των τιμών 0.13 mpy και 0.15 mpy, καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων.

Αντίθετα με τα δοκίμια της σύνθεσης LMC, οι συνθέσεις LPC και LFC παρουσιάζουν, εν γένει, λίγο καλύτερη συμπεριφορά στο περιβάλλον SC20 από ό,τι στο περιβάλλον C (Σχήματα 8-14 και 8-15). Στην περίπτωση της σύνθεσης LPC, η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης στο περιβάλλον C αυξάνεται από τον 3^ο στον 6^ο μήνα ξεπερνώντας τα $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ενώ στη συνέχεια και μέχρι το τέλος των μετρήσεων η τιμή της σταθεροποιείται στα $0.35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ περίπου. Στο περιβάλλον SC20 η αντίστοιχη συμπεριφορά είναι γραμμική με αύξηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου παραμονής στο εν λόγω διάλυμα, ξεπερνώντας ελαφρώς την τιμή των $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Και στις δύο περιπτώσεις η διάβρωση παραμένει χαμηλή προς μέτρια («μέθοδος Broomfield»). Η γραμμικότητα αυτή είναι εμφανής και στο Σχήμα 8-16, διαφέροντας από αυτή στο περιβάλλον C, όπου μετά την αύξηση του ρυθμού διάβρωσης από τον 3^ο στον 6^ο μήνα, στη συνέχεια η τιμή του παραμένει σταθερή μέχρι το τέλος. Πάντως, από τα Σχήματα 8-16 και 8-17 παρατηρείται ότι οι τιμές στο διάλυμα SC20 είναι μικρότερες από αυτές στο C, με μόνη διαφοροποίηση την τιμή των 10 μηνών, όπου, στο διάλυμα SC20, η τιμή τόσο της πυκνότητας ρεύματος όσο και του ρυθμού διάβρωσης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στο διάλυμα C. Στην περίπτωση της σύνθεσης LFC, σύμφωνα με τα Σχήματα 8-14 και 8-15, διαπιστώνεται ότι στο διάλυμα C ο σπλισμός των δοκιμίων υφίσταται χαμηλή προς μέτρια διάβρωση, εφόσον η πυκνότητα ρεύματος μόλις που ξεπερνά το $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ στον 3^ο μήνα, ενώ στη συνέχεια ισχύει $i_{\text{corr}} < 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Στην περίπτωση εμφάνισης των δοκιμίων στο περιβάλλον των θεικών ιόντων – χλωριόντων, ο ρυθμός διάβρωσης είναι χαμηλός και η πυκνότητα ρεύματος ισορροπεί περίπου στα $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Τέλος, βάσει των Σχημάτων 8-14 και 8-15, τα δοκίμια που περιέχουν 50% σκωρία υψικαμίνου παρουσιάζουν μια πρακτικά σταθερή συμπεριφορά και στα δύο διαλύματα συντήρησης, καθώς οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος παρουσιάζουν μικρές αυξομειώσεις καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Η διαφορά στα δύο διαλύματα είναι ότι οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος στο διάλυμα C είναι μικρότερες από εκείνες στο SC20 και, επιπλέον, στο διάλυμα χλωριόντων, στους 10 μήνες, εμφανίζεται μια τιμή λίγο πιο αυξημένη από αυτές των υπόλοιπων τριών μετρήσεων. Τα επίπεδα τιμών της πυκνότητας ρεύματος και στα δύο περιβάλλοντα υποδεικνύουν, σύμφωνα με τη «μέθοδο Broomfield», ότι πρόκειται για χαμηλή προς μέτρια διάβρωση (εντονότερη στο διάλυμα SC20).

Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι και στα δύο διαλύματα η διάβρωση βρίσκεται σε χαμηλά προς μέτρια επίπεδα για τα δοκίμια όλων των συνθέσεων και στα δύο διαλύματα συντήρησης. Εξαιρέση αποτελούν τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα, όπου η διάβρωση του σπλισμού φτάνει σε υψηλό ρυθμό $i_{\text{corr}} > 1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Μετρήσεις απώλειας μάζας του οπλισμού

Στους Πίνακες 8-8 και 8-9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων απώλειας μάζας του οπλισμού και ο ρυθμός διάβρωσής του (υπολογισμένος βάσει της απώλειας μάζας) για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που παρέμειναν στα διαλύματα SC20 και C για το χρονικό διάστημα των 5 και 10 μηνών.

Πίνακας 8-8: Απώλεια μάζας και ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20 (τρία δοκίμια ανά σύνθεση).

Σύνθεση – Διάλυμα – Χρόνος (μήνες)	$m_{\text{αρχική}}$ (g)	$m_{\text{τελική}}$ (g)	Δm (g)	Δm (%)	Ρυθμός διάβρωσης ($\mu\text{m/y}$)
LC1-SC20-5	88.6555	88.5254	0.1301	0.1467	13.9737
	91.3605	91.2278	0.1327	0.1452	14.2530
	90.8362	90.7044	0.1318	0.1451	14.1563
LPC-SC20-5	90.9729	90.8547	0.1182	0.1299	12.6956
	91.7973	91.6739	0.1234	0.1344	13.2541
	88.3544	88.2444	0.1100	0.1245	11.8149
LFC-SC20-5	90.6679	90.5597	0.1082	0.1193	11.6215
	87.5806	87.4766	0.1040	0.1187	11.1704
	91.9780	91.8222	0.1558	0.1694	16.7341
LSC-SC20-5	89.9429	89.8371	0.1058	0.1176	11.3637
	90.8047	90.6267	0.1780	0.1960	19.1186
	86.9877	86.8185	0.1692	0.1945	18.1734
LMC-SC20-5	90.0011	89.8735	0.1276	0.1418	13.7052
	88.2632	88.2076	0.0556	0.0630	5.9719
	91.1280	91.0003	0.1277	0.1401	13.7160
LC1-SC20-10	86.0715	85.9311	0.1404	0.1631	7.5400
	86.0080	85.8355	0.1725	0.2006	9.2639
	90.8011	90.6328	0.1683	0.1854	9.0384
LPC-SC20-10	91.8240	91.6507	0.1733	0.1887	9.3069
	89.3034	89.1456	0.1578	0.1767	8.4745
	90.5156	90.3712	0.1444	0.1595	7.7548
LFC-SC20-10	90.8337	90.6453	0.1884	0.2074	10.1178
	86.7270	86.5372	0.1898	0.2188	10.1930
	90.1531	89.9307	0.2224	0.2467	11.9437
LSC-SC20-10	87.1180	86.9212	0.1968	0.2259	10.5689
	86.5218	86.3284	0.1934	0.2235	10.3863
	92.2028	92.0129	0.1899	0.2060	10.1984
LMC-SC20-10	89.9076	89.7759	0.1317	0.1465	7.0728
	91.4439	91.3198	0.1241	0.1357	6.6647
	91.1085	90.9606	0.1479	0.1623	7.9428

Πίνακας 8-9: Απώλειας μάζας και ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα C (τρία δοκίμια ανά σύνθεση).

Σύνθεση – Διάλυμα – Χρόνος (μήνες)	$m_{αρχική}$ (g)	$m_{τελική}$ (g)	Δm (g)	Δm (%)	Ρυθμός διάβρωσης ($\mu m/y$)
LC1-C-5	91.9394	91.8443	0.0951	0.1034	10.2145
	91.6954	91.6050	0.0904	0.0986	9.7097
	91.5521	91.4781	0.0740	0.0808	7.9482
LPC-C-5	91.9328	91.8555	0.0773	0.0841	8.3026
	90.7629	90.6444	0.1185	0.1306	12.7278
	88.4842	88.4045	0.0797	0.0901	8.5604
LFC-C-5	89.8212	89.7517	0.0695	0.0774	7.4648
	88.9773	88.8729	0.1044	0.1173	11.2134
	90.2346	90.1295	0.1051	0.1165	11.2886
LSC-C-5	91.2133	91.1079	0.1054	0.1156	11.3208
	89.7642	89.6317	0.1325	0.1476	14.2315
	89.9965	89.8654	0.1311	0.1457	14.0812
LMC-C-5	87.0167	86.9308	0.0859	0.0987	9.2263
	90.4416	90.3310	0.1106	0.1223	11.8793
	88.1262	88.0450	0.0812	0.0921	8.7215
LC1-C-10	90.4377	90.3370	0.1007	0.1113	5.4080
	91.7459	91.5910	0.1549	0.1688	8.3187
	87.8299	87.7101	0.1198	0.1364	6.4337
LPC-C-10	90.4738	90.3429	0.1309	0.1447	7.0298
	91.8956	91.7758	0.1198	0.1304	6.4337
	90.3120	90.1952	0.1168	0.1293	6.2726
LFC-C-10	87.1045	86.9133	0.1912	0.2195	10.2682
	86.8827	86.6571	0.2256	0.2597	12.1156
	91.3103	91.1792	0.1311	0.1436	7.0406
LSC-C-10	87.7300	87.4903	0.2397	0.2732	12.8728
	88.4915	88.2510	0.2405	0.2718	12.9158
	88.2793	88.1087	0.1706	0.1933	9.1619
LMC-C-10	86.3598	86.1992	0.1606	0.1860	8.6248
	90.9336	90.7679	0.1657	0.1822	8.8987
	90.5980	90.4500	0.1480	0.1634	7.9482

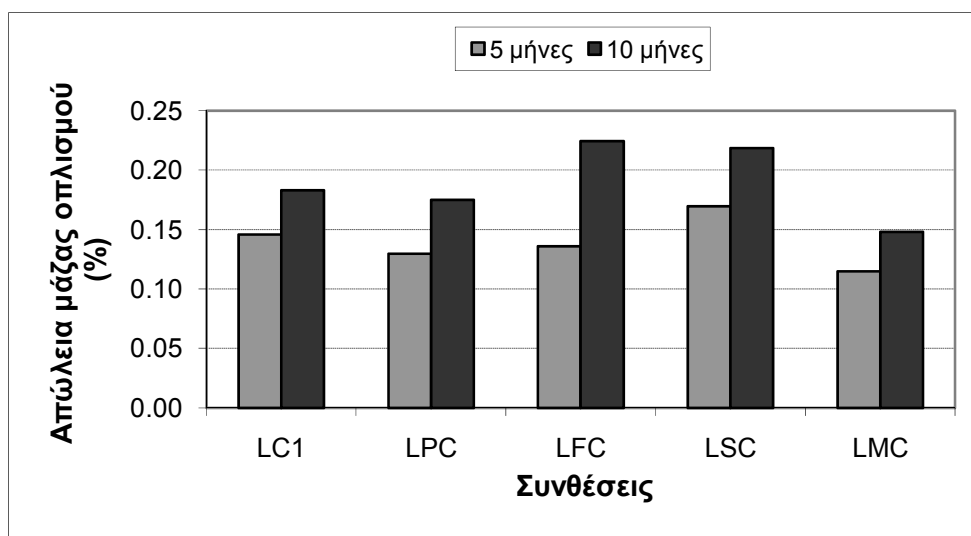
Στα Σχήματα 8-18 έως 8-21 δίνονται η απώλεια μάζας των οπλισμών και ο ρυθμός διάβρωσής τους για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που συντηρήθηκαν στα δύο διαβρωτικά διαλύματα για 5 και 10 μήνες. Από αυτά προκύπτει ότι η απώλεια μάζας αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ αντίθετα ο ρυθμός διάβρωσης ελαττώνεται.

Στο Σχήμα 8-18 παρατηρείται ότι, στους 5 μήνες, στο διάλυμα SC20, τη χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δοκίμια με σκωρία υψικαμίνων (σύνθεση LSC), εφόσον παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια μάζας. Ακολουθούν αυτά της LC1, ενώ τα δοκίμια με ιπτάμενη τέφρα (σύνθεση LFC) και φυσική ποζολάνη (σύνθεση LPC) παρουσιάζουν χαμηλότερη απώλεια μάζας του οπλισμού τους, η οποία έχει κοντινές τιμές. Τη μικρότερη απώλεια έχει ο οπλισμός στα δοκίμια με μετακαολίνη (σύνθεση LMC), στα οποία η απώλεια μάζας είναι κατά ~32% μικρότερη από εκείνη των δοκιμίων με σκωρία υψικαμίνων. Στους 10

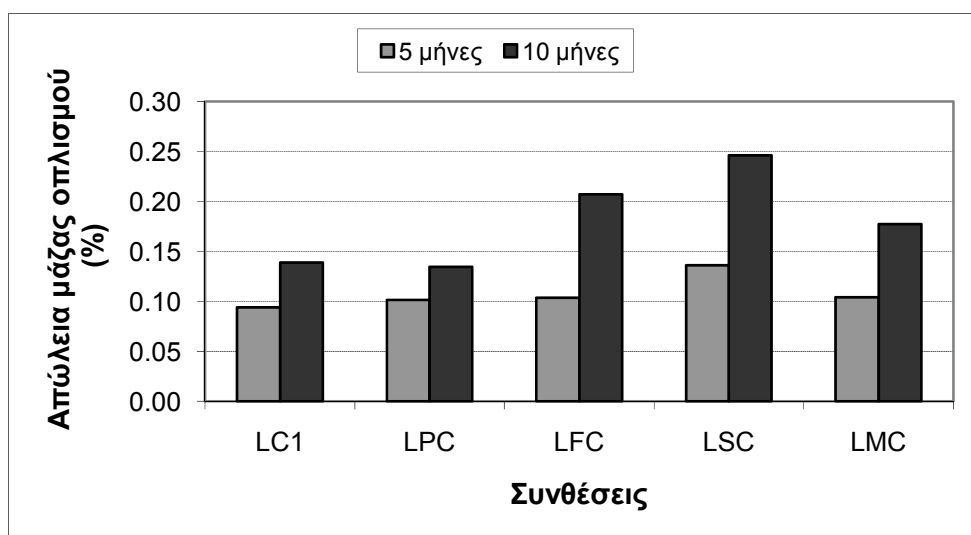
μήνες, για το ίδιο διάλυμα, οι απώλειες μάζας αυξάνονται για τα δοκίμια όλων των συνθέσεων. Μεγάλη αύξηση παρατηρείται για τα δοκίμια της σύνθεσης LFC, που παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές απώλειας μάζας μαζί με εκείνα της LSC. Η αύξηση της απώλειας είναι σημαντικά μικρότερη για τα δοκίμια των υπόλοιπων συνθέσεων. Η απώλεια μάζας είναι μικρότερη για τα δοκίμια της σύνθεσης LC1, ενώ για τη σύνθεση LPC είναι περίπου ίση με εκείνη της LC1. Και στους 10 μήνες τη μικρότερη απώλεια μάζας του οπλισμού τη δείχνει η σύνθεση με μετακαολίνη. Γενικά, στο διάλυμα SC20 τη μεγαλύτερη βελτιωτική δράση έναντι της φθοράς του οπλισμού παρουσιάζει η χρήση μετακαολίνη. Η φυσική ποζολάνη βελτιώνει περιορισμένα την προστασία του οπλισμού έναντι της χρήσης μόνο ασβεστολιθικού τσιμέντου στο κονίαμα. Η χρήση ιπτάμενης τέφρας αρχικά εμφανίζεται να βελτιώνει την κατάσταση του οπλισμού, αλλά στη συνέχεια φαίνεται ότι την επιδεινώνει σημαντικά. Η σκωρία υψικαμίνων επιδεικνύει σταθερά τη χειρότερη συμπεριφορά. Ο ίδιος σχολιασμός ισχύει για τη συγκριτική συμπεριφορά των δοκιμίων και ως προς το ρυθμό διάβρωσης του οπλισμού τους (Σχήμα 8-20).

Βάσει του Σχήματος 8-19, οι οπλισμοί των δοκιμίων της σύνθεσης LSC παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια μάζας σε σχέση με τους οπλισμούς των δοκιμίων των υπόλοιπων συνθέσεων, στους 5 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα C. Οι τιμές της απώλειας μάζας για τις υπόλοιπες συνθέσεις είναι παραπλήσιες. Παρ'όλα αυτά αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση των ποζολανικών υλικών φαίνεται να μη βελτιώνει την προστασία του οπλισμού έναντι της διάβρωσης, εφόσον οι τιμές της απώλειας μάζας είναι χαμηλότερες για τη σύνθεση LC1 και στις δύο χρονικές στιγμές μέτρησης. Στους 10 μήνες η αύξηση της απώλειας μάζας είναι υψηλή για τα δοκίμια των συνθέσεων LFC και LSC, τα οποία παρουσιάζουν και τις υψηλότερες τιμές. Η αύξηση της απώλειας είναι αρκετά μικρότερη για τα δοκίμια των υπόλοιπων συνθέσεων. Στο Σχήμα 8-21 φαίνεται ότι ο ίδιος σχολιασμός μπορεί να γίνει και για το ρυθμό διάβρωσης στο διάλυμα C. Αναφέρεται μόνο ότι ο ρυθμός διάβρωσης για τη σύνθεση με ιπτάμενη τέφρα (σύνθεση LFC) παρέμεινε πρακτικά σταθερός παρά τη μείωσή του στους 10 μήνες. Γενικά, στο διάλυμα C φαίνεται ότι κανένα ποζολανικό υλικό δεν οδηγεί σε βελτίωση της συμπεριφοράς του οπλισμού έναντι της διάβρωσης σε σχέση με τα δοκίμια που περιείχαν μόνο το ασβεστολιθικό τσιμέντο. Μάλιστα, η χρήση σκωρίας υψικαμίνων και ιπτάμενης τέφρας δεν παρουσιάζει θετικά αποτελέσματα, με τη σκωρία να δείχνει τη χειρότερη συμπεριφορά και στις δύο χρονικές στιγμές μέτρησης.

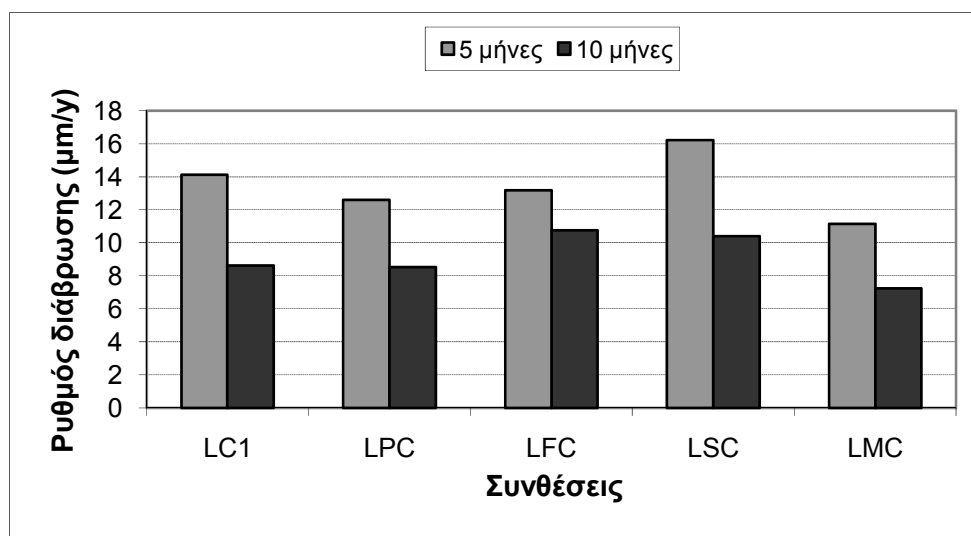
Πάντως, πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η απώλεια μάζας όσο και ο υπολογιζόμενος ρυθμός διάβρωσης των οπλισμών έχουν, γενικά, μεγαλύτερες τιμές στο συνδυασμένο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων σε σχέση με εκείνο που περιέχει μόνο χλωριόντα. Επιπλέον, η σκωρία υψικαμίνων δίνει τα χειρότερα αποτελέσματα προστασίας και στα δύο διαβρωτικά διαλύματα.



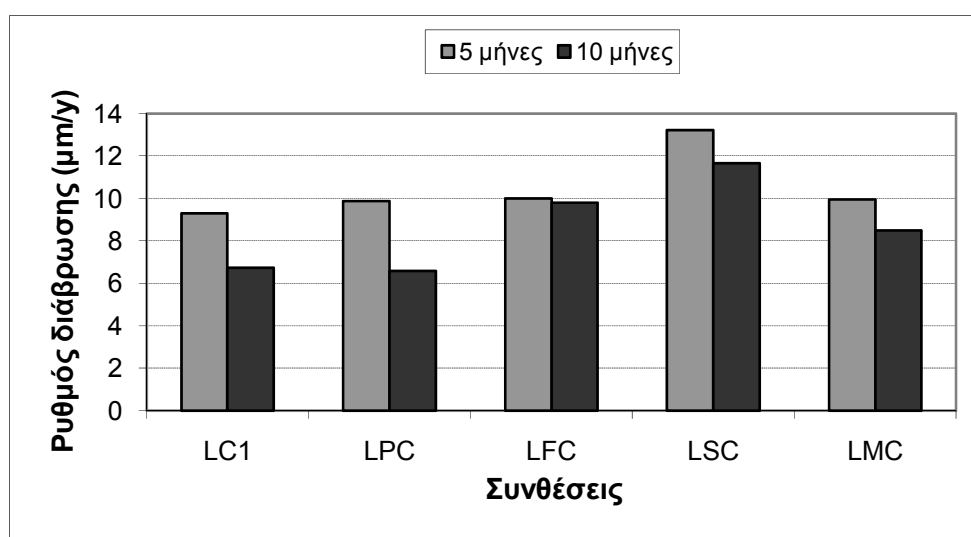
Σχήμα 8-18: Απώλεια μάζας του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-19: Απώλεια μάζας του οπλισμού σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C.



Σχήμα 8-20: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού (μέθοδος απώλειας μάζας) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-21: Ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού (μέθοδος απώλειας μάζας) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC στο διάλυμα C.

Από τα Σχήματα 8-18 έως 8-21 παρατηρείται, γενικά, ότι οι τιμές της απώλειας μάζας και του ρυθμού διάβρωσης των οπλισμών είναι υψηλότερες στο συνδυασμένο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων σε σχέση με αυτό που περιέχει μόνο χλωριόντα. Εξαιρέση αποτελούν μόνο οι τιμές των εν λόγω μεγεθών για τα δοκίμια της σύνθεσης LSC, ύστερα από 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα χλωριόντων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα δοκίμια της σύνθεσης LMC παρουσιάζουν τις σταθερότερες τιμές και στα δύο περιβάλλοντα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η απώλεια μάζας είναι στους 5 μήνες: διάλυμα SC20: 0.11% – διάλυμα C: 0.13% και στους 10 μήνες: διάλυμα SC20: 0.15% – διάλυμα C: 0.16%. Αντίστοιχα, οι ρυθμοί διάβρωσης είναι στους 5 μήνες: διάλυμα SC20: 11.1310 $\mu\text{m/y}$ – διάλυμα C: 11.7325 $\mu\text{m/y}$ και στους 10 μήνες: διάλυμα SC20: 7.2268 $\mu\text{m/y}$ – διάλυμα C: 7.5955 $\mu\text{m/y}$.

Μετρήσεις βάθους ενανθράκωσης

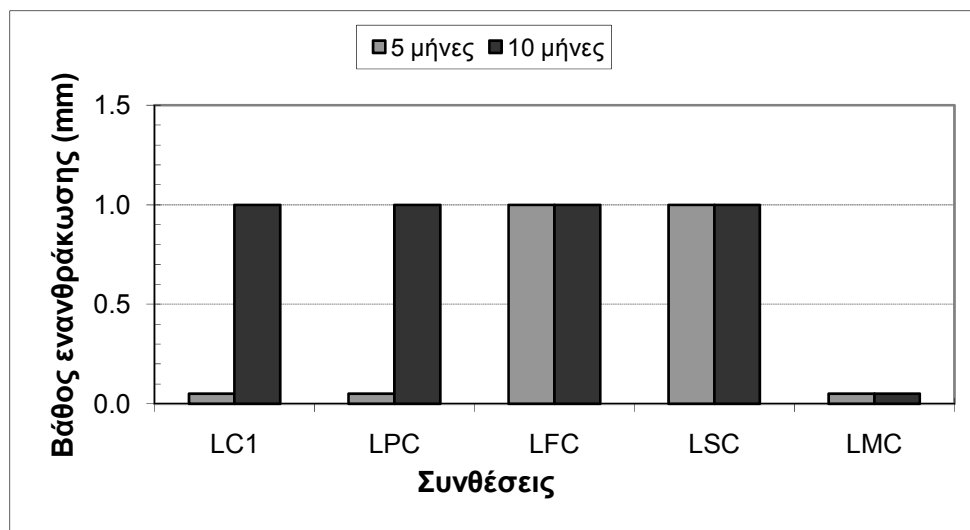
Στον Πίνακα 8-10 καταγράφονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βάθους ενανθράκωσης για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, που παρέμειναν στα διαβρωτικά περιβάλλοντα SC20 και C για 5 και 10 μήνες. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια διαλύματος δείκτη φαινολοφθαλεΐνης.

Πίνακας 8-10: Βάθος ενανθράκωσης για τα δοκίμια των συνθέσεων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC, ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής τους στα διαλύματα SC20 και C.

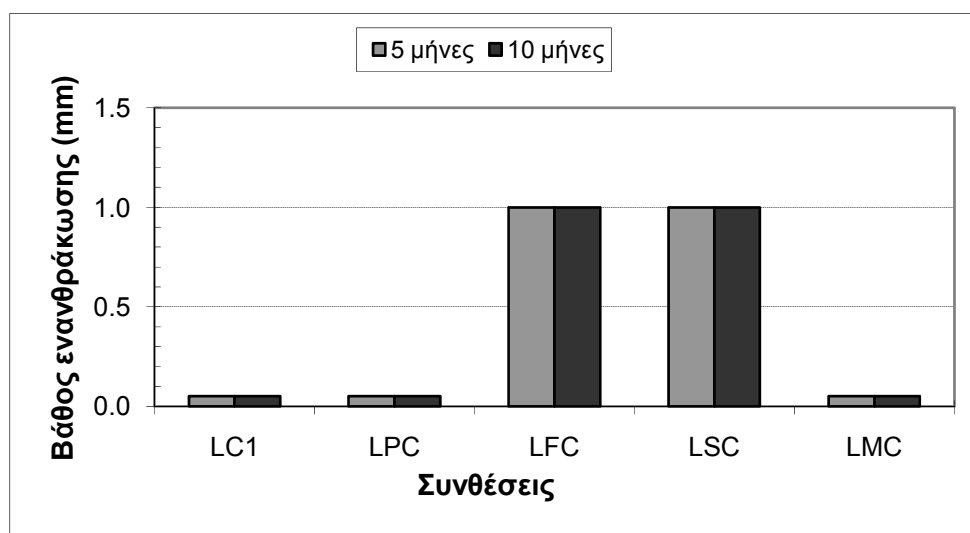
Διάλυμα SC20			Διάλυμα C		
Σύνθεση	Βάθος ενανθράκωσης (mm)		Σύνθεση	Βάθος ενανθράκωσης (mm)	
	5 μήνες	10 μήνες		5 μήνες	10 μήνες
LC1	0	1	LC1	0	0
LPC	0	1	LPC	0	0
LFC	1	1	LFC	1	1
LSC	1	1	LSC	1	1
LMC	0	0	LMC	0	0

Τα δεδομένα των παραπάνω πινάκων παρουσιάζονται στα Σχήματα 8-22 και 8-23, σύμφωνα με τα οποία τα δοκίμια των συνθέσεων LFC και LSC παρουσιάζουν βάθος ενανθράκωσης 1 mm, τόσο στο διάλυμα SC20 όσο και στο C, ύστερα από 5 μήνες συντήρησής τους σε αυτά. Τα δοκίμια των υπόλοιπων συνθέσεων δεν παρουσιάζουν ενανθράκωση στη μέτρηση των 5 μηνών σε κανένα από τα δύο διαλύματα. Στους 10 μήνες, στο διάλυμα SC20 παρατηρείται ενανθράκωση στα δοκίμια όλων των συνθέσεων πλην της LMC, η οποία έχει βάθος 1 mm. Για το διάλυμα C, στους 10 μήνες, ενανθράκωση παρατηρείται μόνο στα δοκίμια των συνθέσεων LFC και LSC, όπως και στη μέτρηση των 5 μηνών, το βάθος της οποίας παραμένει στο 1 mm.

Γενικό συμπέρασμα είναι ότι η σύνθεση με μετακαολίνη δεν παρουσιάζει τάση για ενανθράκωση σε κανένα από τα δύο διαβρωτικά διαλύματα και για τις δύο χρονικές στιγμές μέτρησης. Το ίδιο φαινόμενο ισχύει και για τα δοκίμια χωρίς την προσθήκη ποζολανικού υλικού (LC1) και γι' αυτά που περιέχουν μόνο φυσική ποζολάνη (LPC), στο διάλυμα C. Η ύπαρξη στο κονίαμα ιπτάμενης τέφρας ή σκωρίας υψικαμίνων δείχνει ότι τα υλικά αυτά οδηγούν σε, έστω και περιορισμένη, ενανθράκωση, και για τα δύο διαλύματα συντήρησης, καθ' όλη τη διάρκεια παραμονής τους σε αυτά. Πάντως, σε κάθε περίπτωση το επίπεδο ενανθράκωσης είναι ελάχιστο.



Σχήμα 8-22: Βάθος ενανθράκωσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα SC20.



Σχήμα 8-23: Βάθος ενανθράκωσης των δοκιμίων LC1, LPC, LFC, LSC και LMC σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα C.

8.3. Οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων κονιάματος

Τα δοκίμια οπλισμένου κονιάματος δεν παρουσίασαν, όπως αναμενόταν, καμία φθορά τόσο για τους 5 όσο και για τους 10 μήνες συντήρησής τους στο διάλυμα χλωριόντων (C). Τα δοκίμια που διατηρήθηκαν στο συνδυασμένο διάλυμα θεικών ιόντων – χλωριόντων (SC20) για 5 μήνες δεν υπέστησαν, επίσης, καμία φθορά, με εξαίρεση τα δοκίμια της σύνθεσης LC2. Τα συγκεκριμένα δοκίμια εμφάνισαν ελαφρά διόγκωση και σκάσιμο της κυκλικής βάσης τους, όπως φαίνεται στην εικόνα του Σχήματος 8-24.



Σχήμα 8-24: Φωτογραφία δοκιμίου οπλισμένου κονιάματος της σύνθεσης LC2, που συντηρήθηκε στο διάλυμα SC20 για 5 μήνες.

Ωστόσο, τα δοκίμια όλων των συνθέσεων υπέστησαν κάποιου είδους φθορά για τους 10 μήνες παραμονής τους στο σύνθετο διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, τα δοκίμια της σύνθεσης PC εμφάνισαν διόγκωση και σκάσιμο της βάσης τους. Τα δοκίμια της σύνθεσης LC1 παρουσίασαν τα ίδια χαρακτηριστικά φθοράς με τη σύνθεση PC, αλλά πιο έντονα. Στα δοκίμια της σύνθεσης LC2 παρατηρήθηκε διόγκωση και έντονο σκάσιμο της βάσης τους, τα οποία συνοδεύτηκαν από μικρά σκασίματα στην πλευρική επιφάνεια. Παρόμοια φθορά με τα δοκίμια της σύνθεσης PC έδειξαν και τα δοκίμια της σύνθεσης LPC. Τα δοκίμια με ιπτάμενη τέφρα (LFC) έδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά για τη συγκεκριμένη χρονική διάρκεια παραμονής στο διάλυμα SC20, αφού ουσιαστικά δεν παρουσίασαν φθορά, παρά μόνο συσσώρευση αλάτων στη βάση τους. Τα δοκίμια που περιείχαν στη σύνθεσή τους σκωρία υψικαμίνων (LSC) και μετακαολίνη (LMC) εμφάνισαν μια ελαφρά διόγκωση της βάσης τους. Οι παραπάνω παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν καλύτερα αντιληπτές από τις φωτογραφίες του Σχήματος 8-25.



Σχήμα 8-25: Φωτογραφίες δοκιμίων όλων των συνθέσεων ύστερα από 10 μήνες παραμονής τους στο διάλυμα SC20.

8.4. Σύνοψη

Από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης και της γραμμικής πόλωσης φαίνεται ότι το συνδυασμένο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων προκαλεί εντονότερη διάβρωση στους οπλισμούς των δοκιμίων των συνθέσεων PC και LC2 από ό,τι σε εκείνους της σύνθεσης LC1. Μεταξύ των οπλισμών των δύο συνθέσεων PC και LC2 φαίνεται, βάσει των μετρήσεων γραμμικής πόλωσης, ότι εντονότερη διάβρωση υφίστανται οι οπλισμοί των δοκιμίων της σύνθεσης LC2. Αντιθέτως, οι οπλισμοί των δοκιμίων της σύνθεσης LC1 διαβρώνονται εντονότερα στο περιβάλλον που περιέχει μόνο χλωριόντα και μάλιστα περισσότερο από ό,τι

οι οπλισμοί των συνθέσεων PC και LC2 στο συνδυασμένο περιβάλλον. Η μέτρηση της απώλειας μάζας των οπλισμών και ο υπολογισμός του αντίστοιχου ρυθμού διάβρωσης έδωσαν αποτελέσματα, όπου η παραπάνω διαφοροποίηση δεν είναι αρκετά σαφής. Γενικά, μπορεί να σημειωθεί ότι η διάβρωση φαίνεται να είναι εντονότερη στο συνδυασμένο διάλυμα χλωριόντων και θεικών ιόντων.

Η αντικατάσταση του ασβεστολιθικού τσιμέντου με ποζολανικά υλικά προσφέρει μεγαλύτερη προστασία έναντι της διάβρωσης του οπλισμού στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα. Αντιθέτως, στο συνδυασμένο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων προκύπτει, από τις μετρήσεις, ότι οι οπλισμοί των δοκιμίων με ποζολανικά υλικά υφίστανται εντονότερη διάβρωση σε σχέση με εκείνους του απλού ασβεστολιθικού τσιμέντου. Παρ' όλα αυτά η διάβρωση παραμένει σε χαμηλά έως μέτρια επίπεδα. Τα παραπάνω προκύπτουν από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης και της γραμμικής πόλωσης. Εξαίρεση αποτελούν τα δοκίμια της σύνθεσης LFC που παρουσιάζουν στο σύνθετο διάλυμα την καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης του οπλισμού τους, όπως προκύπτει από τις μετρήσεις γραμμικής πόλωσης.

Από τις μετρήσεις της απώλειας μάζας των οπλισμών προέκυψε ότι η χρήση των ποζολανικών υλικών δεν οδήγησε σε βελτίωση της προστασίας έναντι της διάβρωσης. Αντιθέτως, ιδιαίτερα στην περίπτωση της σκωρίας υψικαμίνων, φάνηκε ότι η χρήση της οδηγεί σε αρκετά εντονότερη διάβρωση του οπλισμού σε σχέση με τη σύνθεση του ασβεστολιθικού τσιμέντου. Η ιπτάμενη τέφρα δεν έδωσε επίσης, ικανοποιητικά αποτελέσματα. Καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τη σκωρία και την ιπτάμενη τέφρα επέδειξε ο μετακαολίνης, ενώ η φυσική ποζολάνη αποδείχτηκε ως το καλύτερο υλικό, κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων απώλειας μάζας και υπολογισμού του αντίστοιχου ρυθμού διάβρωσης. Γενικά, σημειώνεται ότι η διάβρωση φαίνεται να είναι εντονότερη στο συνδυασμένο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων.

Ενανθράκωση και στα δύο διαλύματα και στις δύο χρονικές στιγμές υπέστησαν μόνο τα δοκίμια LFC και LSC. Τα δοκίμια των συνθέσεων PC και LMC δεν υπέστησαν ενανθράκωση και εκείνα των LC1, LC2 και LPC παρουσίασαν μόνο στο σύνθετο διάλυμα ύστερα από 10 μήνες παραμονής τους σε αυτό. Σε όλες τις περιπτώσεις, το βάθος της ενανθράκωσης ήταν πάρα πολύ χαμηλό, της τάξης του 1 mm.

Η παραπάνω συζήτηση έδειξε ότι, γενικά, το συνδυασμένο διάλυμα χλωριόντων και θεικών ιόντων οδηγεί σε εντονότερη διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού των δοκιμίων. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί βάσει της ανταγωνιστικής δράσης των θεικών ιόντων και των χλωριόντων ως προς την αντίδρασή τους με τη φάση του C_3A . Πιο συγκεκριμένα, τα θεικά ιόντα αντιδρούν προνομιακά με το C_3A , με αποτέλεσμα να ελαττώνεται ο σχηματισμός του άλατος του Friedel, εφόσον μικρότερες ποσότητες αργιλικού τριασβεστίου είναι διαθέσιμες προς αντίδραση με τα χλωριόντα. Συνεπώς, η ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων από το τσιμέντο περιορίζεται και, με αυτόν τον τρόπο, περισσότερα χλωριόντα παραμένουν ελεύθερα και διαθέσιμα, για να διαβρώσουν τον οπλισμό [92,93,167]. Επιπλέον, η αντίδραση των θεικών ιόντων με τις φάσεις του C_3A μπορεί να οδηγήσει σε φθορά του κονιάματος, με αποτέλεσμα να γίνεται ευκολότερη η κίνηση των χλωριόντων προς τον οπλισμό των δοκιμίων [73,115,138,176,178]. Σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, βέβαια, η φθορά του κονιάματος αποδίδεται στο σχηματισμό ταουμασίτη, λόγω προσβολής του C-S-H από τα θεικά ιόντα. Τέλος, παρατηρείται ότι η χρήση των ποζολανικών υλικών δεν παρεμπόδισε αποτελεσματικά τη διάβρωση. Πιθανόν αυτό οφείλεται στην κατανάλωση του $Ca(OH)_2$ κατά την ποζολανική αντίδραση. Έτσι η $[OH^-]$ στο διάλυμα των πόρων των κονιαμάτων ελαττώνεται, όμως, παράλληλα, αυξάνεται η $[Cl^-]$. Σαν αποτέλεσμα, ο λόγος $[Cl^-]/[OH^-]$ αυξάνεται, κι έτσι η πιθανότητα για διάβρωση είναι μεγαλύτερη.

8.5. Συμπεράσματα

Παρακάτω παρουσιάζονται με συνοπτικό τρόπο τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από το κεφάλαιο 8. Τα συμπεράσματα που αφορούν στη συμπεριφορά των ασβεστολιθικών τσιμέντων είναι τα εξής:

- Όπως προκύπτει από τις μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης και γραμμικής πόλωσης, φαίνεται σαφής διαφοροποίηση της προστασίας του οπλισμού από τη σύνθεση με τσιμέντο με 15% ασβεστόλιθο σε σχέση με την προσφερόμενη από το αμιγές τσιμέντο και από εκείνο με 35% ασβεστόλιθο. Το τσιμέντο με 15% ασβεστόλιθο προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα έναντι της διάβρωσης του οπλισμού στο συνδυασμένο περιβάλλον θεικών ιόντων και χλωριόντων, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στο περιβάλλον που περιέχει μόνο χλωριόντα. Σε κάθε περίπτωση, το αμιγές τσιμέντο δείχνει καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης του οπλισμού σε σχέση με το τσιμέντο με 35% ασβεστόλιθο.
- Οι τιμές της απώλειας μάζας των οπλισμών δείχνουν ότι το διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων οδηγεί σε εντονότερη διάβρωσή τους σε σχέση με το διάλυμα χλωριόντων. Φαίνεται ότι η παρουσία των θεικών ιόντων ευνοεί την καταστροφική δράση των χλωριόντων στον οπλισμό.
- Ενανθράκωση παρατηρείται μόνο στα ασβεστολιθικά τσιμέντα και παραμένει σε χαμηλά επίπεδα (≤ 1 mm).

Τα συμπεράσματα που αφορούν στην ποζολανική ενίσχυση του ασβεστολιθικού τσιμέντου είναι τα παρακάτω:

- Από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης προκύπτει ότι η αντικατάσταση του ασβεστολιθικού τσιμέντου με ποζολανικά υλικά παρεμποδίζει τη διάβρωση του οπλισμού.
- Από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης και της γραμμικής πόλωσης προκύπτει ότι η χρήση των ποζολανικών υλικών προσφέρει μεγαλύτερη προστασία έναντι της διάβρωσης του οπλισμού, στο διάλυμα που περιέχει μόνο χλωριόντα, σε σχέση με το απλό ασβεστολιθικό τσιμέντο. Η διάβρωση των συνθέσεων με ποζολανικά υλικά παραμένει χαμηλή προς μέτρια, ενώ της σύνθεσης με μόνο ασβεστολιθικό τσιμέντο αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και γίνεται υψηλή στο πέρας των μετρήσεων.
- Από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης και της γραμμικής πόλωσης προκύπτει ότι στο συνδυασμένο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων, όπου η διάβρωση παραμένει σε χαμηλά έως μέτρια επίπεδα για όλες τις συνθέσεις, οι συνθέσεις με ποζολανικά υλικά εμφανίζουν μικρότερη προστασία έναντι της διάβρωσης του οπλισμού σε σχέση με τη σύνθεση του ασβεστολιθικού τσιμέντου. Η σύνθεση με ιπτάμενη τέφρα παρέχει την καλύτερη προστασία έναντι της διάβρωσης σε σχέση με όλες τις συνθέσεις στο εν λόγω διάλυμα, βάσει των μετρήσεων γραμμικής πόλωσης.
- Οι μετρήσεις απώλειας μάζας των οπλισμών έδειξαν ότι η χρήση των ποζολανικών υλικών δεν οδήγησε σε βελτίωση της προστασίας έναντι της διάβρωσης. Η σκωρία υψικαμίνων φάνηκε να οδηγεί σε αρκετά εντονότερη διάβρωση του οπλισμού σε σχέση με τη σύνθεση του ασβεστολιθικού τσιμέντου. Η ιπτάμενη τέφρα δεν έδωσε επίσης, ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η χρήση μετακαολίνη έδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα παραπάνω υλικά, ενώ η φυσική ποζολάνη αποδείχτηκε ως το καλύτερο υλικό.
- Γενικά, η απώλεια μάζας των οπλισμών ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση των δοκιμίων που συντηρήθηκαν στο συνδυασμένο διάλυμα θεικών ιόντων και χλωριόντων, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία των θεικών ιόντων οδηγεί σε εντονότερη διάβρωση του οπλισμού από τα χλωριόντα.
- Το βάθος ενανθράκωσης στις συνθέσεις που περιείχαν ποζολανική ενίσχυση παραμένει σε χαμηλά επίπεδα (≤ 1 mm).

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα της παρούσας διατριβής μπορούν να ομαδοποιηθούν σε έξι κατηγορίες, οι οποίες καλύπτουν το αντικείμενο της συμπεριφοράς των ασβεστολιθικών τσιμέντων σε περιβάλλον όπου συνυπάρχουν χλωριόντα και θειικά ιόντα.

Επίδραση της περιεκτικότητας των τσιμέντων σε ασβεστόλιθο στη συμπεριφορά τους

- Η χρήση ασβεστολιθικών τσιμέντων, με 15% w/w και 35% w/w περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο, οδηγεί, σε σχέση με το αμιγές τσιμέντο, σε πιο ευάλωτο σκυρόδεμα ως προς το σχηματισμό ταουμασίτη, σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα και διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα και σε εντονότερη διάβρωση του οπλισμού.
- Τα παραπάνω φαινόμενα είναι εντονότερα, όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο.

Αξιολόγηση της ενίσχυσης ασβεστολιθικού τσιμέντου με ποζολανικά υλικά

- Η ενίσχυση του ασβεστολιθικού τσιμέντου (15% w/w ασβεστόλιθος) με τη χρήση ποζολανικών υλικών έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της συμπεριφοράς του σκυροδέματος ως προς την προσβολή του από τα θειικά ιόντα και το σχηματισμό ταουμασίτη. Επιπλέον, οδηγεί, γενικά, σε μικρότερες συγκεντρώσεις συνολικών χλωριόντων στο σκυρόδεμα και σε χαμηλότερο συντελεστή διάχυσής τους σε αυτό. Πάντως, παρά τη μειωμένη διάχυση χλωριόντων, η διάβρωση του οπλισμού δεν παρεμποδίζεται αποτελεσματικά με τη χρήση των ποζολανικών υλικών.

Επίδραση της περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα στην ανθεκτικότητα του σκυροδέματος και στη διάχυση των χλωριόντων

- Η αύξηση της περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε θειικά ιόντα οδηγεί σε μεγαλύτερη φθορά των δοκιμίων σκυροδέματος. Όσον αφορά στη διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα φαίνεται ότι οι χαμηλές συγκεντρώσεις σε θειικά ιόντα οδηγούν σε μεγαλύτερη διάχυση των χλωριόντων στα σκυροδέματα του αμιγούς και των δύο ασβεστολιθικών τσιμέντων. Το αντίθετο συμβαίνει για τα σκυροδέματα που έχουν ενισχυθεί με ποζολανικά υλικά.

Επίδραση των χλωριόντων στη δράση των θεικών ιόντων

- Η ταυτόχρονη παρουσία χλωριόντων παρεμποδίζει και καθυστερεί τη βλαπτική επίδραση των θεικών ιόντων στα δοκίμια σκυροδέματος που δεν περιείχαν ποζολανική ενίσχυση. Το αντίθετο συμβαίνει στα δοκίμια σκυροδέματος που παρασκευάστηκαν με την αντικατάσταση μέρους του ασβεστολιθικού τσιμέντου με ποζολανικό υλικό, όπου η φθοροποιός επίδραση των θεικών ιόντων διευκολύνεται από την ταυτόχρονη παρουσία χλωριόντων στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Επίδραση των θεικών ιόντων στη δράση των χλωριόντων

- Η παρουσία θεικών ιόντων στα διαβρωτικά διαλύματα οδηγεί σε μεγαλύτερη διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα.
- Σε περιβάλλον μόνο χλωριόντων, τα ελεύθερα και τα δεσμευμένα χλωριόντα κατανέμονται στο σκυρόδεμα, εν γένει, ισομερώς ως τμήματα επί των συνολικών, σε αντίθεση με τα συνδυασμένα περιβάλλοντα θεικών ιόντων και χλωριόντων, όπου τα ελεύθερα χλωριόντα αποτελούν μεγαλύτερο ποσοστό επί των συνολικών σε σχέση με τα δεσμευμένα.

- Γενικά, το συνδυασμένο περιβάλλον θεικών ιόντων και χλωριόντων οδηγεί σε εντονότερη διάβρωση του οπλισμού σε σχέση με το περιβάλλον που περιέχει μόνο χλωριόντα, δηλαδή η παρουσία των θεικών ιόντων ευνοεί την καταστροφική δράση των χλωριόντων στον οπλισμό.

Αποτελεσματικότητα των διαφόρων ποζολανικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση του ασβεστολιθικού τσιμέντου

- Η ιπτάμενη τέφρα παρουσίασε τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα, ενώ παραπλήσια συμπεριφορά έδειξε ο μετακαολίνης και η σκωρία υψικαμίνων. Η φυσική ποζολάνη βελτίωσε και αυτή τη συμπεριφορά του σκυροδέματος με ασβεστολιθικό τσιμέντο επέδειξε, όμως, τη μικρότερη ενισχυτική δράση. Η αξιολόγηση των ποζολανικών υλικών έγινε με συνεκτίμηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων έναντι της προκαλούμενης φθοράς από τα θειικά ιόντα, της διάχυσης των χλωριόντων και της διάβρωσης του οπλισμού.

Κλείνοντας, μπορεί να αναφερθεί επιγραμματικά ότι η χρήση των ασβεστολιθικών τσιμέντων οδηγεί σε πιο ευάλωτο σκυρόδεμα κατά την προσβολή από τα θειικά ιόντα, σε μεγαλύτερη διάχυση χλωριόντων σε αυτό και σε εντονότερη διάβρωση του οπλισμού κονιαμάτων, σε σχέση με τη χρήση αμιγούς τσιμέντου. Τα ποζολανικά υλικά βελτιώνουν, γενικά, τη συμπεριφορά του ασβεστολιθικού τσιμέντου και ως προς τις τρεις παραπάνω δοκιμές. Τα χλωριόντα παρεμποδίζουν την προκαλούμενη φθορά από τα θειικά ιόντα στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιούνται ποζολανικά υλικά στη σύνθεση του σκυροδέματος. Το αντίθετο συμβαίνει όταν έχει γίνει αντικατάσταση του ασβεστολιθικού τσιμέντου με τα συγκεκριμένα υλικά. Τα θειικά ιόντα οδηγούν σε μεγαλύτερη διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα, καθώς και σε εντονότερη διάβρωση του οπλισμού στα κονιάματα. Η ιπτάμενη τέφρα αποδείχτηκε ως το υλικό με τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα ακολουθούμενο από το μετακαολίνη και τη σκωρία υψικαμίνων. Η φυσική ποζολάνη παρουσίασε την πιο περιορισμένη ενισχυτική δράση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΕΛΟΤ EN 197-1, Τσιμέντο – Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα, ΕΛΟΤ, Αθήνα, 2000
2. Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ., Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2004
3. EN 206-1, Concrete – Part 1: Specification, performance, production and conformity, CEN, Brussels, 2000
4. Hawkins P., Tennis P.D., Detwiller R.J., The use of limestone in Portland cement: A state-of-the-art review, R&D Serial No. 2052b, Portland Cement Association, Skokie, Illinois (USA), 2003
5. Kakali G., Tsivilis S., Aggeli E., Bati M., Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of $CaCO_3$, *Cem Concr Res.*, **30**:7, 1073-1077 (2000)
6. Baker A.P., Cory H.P., The early hydration of limestone-filled cements In: Blended cements in construction (ed. Swamy R.N.), Proc. Int. Conf., Sheffield 9-12 Sept. 1991, Elsevier Applied Science, London (UK), 1991
7. Ingram K.D., Daugherty K.E., in 9th ICCC, Vol. 3, New Delhi (India), 1992, p. 180
8. Klemm W.A., Adams L.D., Carbonate additions to cement (eds. Klieger P. and Hooton R.D.), ASTM STP 1064, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA (USA), 1990
9. Regourd M., Characterization and activation of addition products (in French) In: Proceedings of 8th ICCC, Vol. 1 p, Rio de Janeiro (Brazil), 1986, p.p. 199-229
10. Vernet C., in 8th ICCC, Vol. 3, Rio de Janeiro (Brazil), 1986
11. Tulliani J.-M., Montanaro L., Negro A., Collepardi M., Sulphate attack of concrete building foundations induced by sewage waters, *Cem Concr Res.*, **32**:6, 843-849 (2002)
12. Tsivilis S., Chaniotakis E., Badogiannis E., Pahoulas G., Ilias A., A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements, *Cem Concr Compos.*, **21**:2, 107-116 (1999)
13. Taylor H.F.W., Cement chemistry, 2nd edition, Thomas Telford, London (UK), 1997
14. Tsivilis S., Batis G., Chaniotakis E., Grigoriadis G., Theodossis D., Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar, *Cem Concr Res.*, **30**:10, 1679-1683 (2000)
15. Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Υπουργική Απόφαση Δ14/191164/28.3.97, ΦΕΚ Β315/17.4.97, 1997
16. Τσίμας Σ., Δομικά Υλικά (Τσιμέντο – Ασβέστης – Σκυρόδεμα – Κονιάματα), Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2001
17. Binici H., Aksoğan O., Sulfate resistance of plain and blended cement, *Cem Concr Compos.*, **28**:1, 39-46 (2006)
18. Courard L., Darimont A., Schouterden M., Ferauche F., Willem X., Degeimbre R., Durability of mortars modified with metakaolin, *Cem Concr Res.*, **33**:9, 1473-1479 (2003)

19. Coleman N.J., Page C.L., Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin, *Cem Concr Res.*, **27**:1, 147-154 (1997)
20. Boddy A., Hooton R.D., Gruber K.A., Long-term testing of the chloride-penetration resistance of concrete containing high-reactivity metakaolin, *Cem Concr Res.*, **31**:5, 759-765 (2001)
21. Samet B., Mnif T., Chaabouni M., Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement, *Cem Concr Compos.*, **29**:10, 741-749 (2007)
22. Parande A.K., Babu B.R., Karthik M.A., Kumar D.K.K., Palaniswamy N., Study on strength and corrosion performance for steel embedded in metakaolin blended concrete/mortar, *Constr Build Mater.*, **22**:3, 127-134 (2008)
23. Al-Akhras N.M., Durability of metakaolin concrete to sulfate attack, *Cem Concr Res.*, **36**:9, 1727-1734 (2006)
24. Lee S.T., Moon H.Y., Hooton R.D., Kim J.P., Effect of solution concentrations and replacement levels of metakaolin on the resistance of mortars exposed to magnesium sulfate solutions, *Cem Concr Res.*, **35**:7, 1314-1323 (2005)
25. Baron J., Dourve C., Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement, *World Cem.*, **18**, 100-104 (1987)
26. Bhatty J.I., Taylor P.C., Sulfate resistance of concrete using blended cements or supplementary cementitious materials, R&D Serial No. 2916a, Portland Cement Association, Skokie, Illinois (USA), 2006
27. Persson B., Sulphate resistance of self-compacting concrete, *Cem Concr Res.*, **33**:12, 1933-1938 (2003)
28. Brown P., Hooton R.D., Ettringite and thaumasite formation in laboratory concretes prepared using sulfate-resisting cements, *Cem Concr Compos.*, **24**:3-4, 361-370 (2002)
29. Sahu S., Badger S., Thaulow N., Evidence of thaumasite formation in Southern California concrete, *Cem Concr Compos.*, **24**:3-4, 379-384 (2002)
30. Crammond N., The occurrence of thaumasite in modern construction – a review, *Cem Concr Compos.*, **24**:3-4, 393-402 (2002)
31. Sims I., Huntley (née Hartshorn) S.A., The thaumasite form of sulfate attack-breaking the rules, *Cem Concr Compos.*, **26**:7, 837-844 (2004)
32. Μπατής Γ., Φθορά και προστασία των υλικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1999
33. Collepardi M., Holistic approach to concrete damage induced by delayed ettringite formation, Symposium on advances in concrete science and technology, Mehta 1997, p.p. 373-395
34. Hladky K., Callow L.M., Dawson J.L., Corrosion rates from impedance measurements: an introduction, *Br Corros J.*, **15**:1, 20-25 (1980)
35. Ελληνικός Κανονισμός Ωπλισμένου Σκυροδέματος, Υπουργική Απόφαση Αριθμ. Δ17α/116/4/ΦΝ 429, ΦΕΚ 1329B/6-11-2000
36. Κουλουμπή Ν., Διάβρωση και προστασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1994
37. Read P., Carette G.G., Malhotra V.M., Strength development characteristics of high-strength concrete incorporating supplementary cementing materials, 2nd International Symposium on Utilization of High – Strength Concrete, Berkeley, California (USA), 1990
38. Gaidis J.M., Rosenberg A.M., Avoiding corrosion damage in reinforced concrete. Corrosion-inhibiting admixture protect steel reinforcing, *Concr Int.*, **23**:11, 80-83 (2001)

39. Irassar E.F., González M., Rahhal V., Sulphate resistance of type V cements with limestone filler and natural pozzolana, *Cem Concr Compos.*, **22**:5, 361-368 (2000)
40. González M.A., Irassar E.F., Effect of limestone filler on the sulphate resistance of low C₃A Portland cement, *Cem Concr Res.*, **28**:11, 1655-1667 (1998)
41. Lee S.T., Hooton R.D., Jung H.-S., Park D.-H., Choi C.S., Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature, *Cem Concr Res.*, **38**:1, 68-76 (2008)
42. Ghrici M., Kenai S., Said-Mansour M., Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements, *Cem Concr Compos.*, **29**:7, 542-549 (2007)
43. Tsivilis S., Sotiriadis K., Skaropoulou A., Thaumassite form of sulfate attack (TSA) in limestone cement pastes, *J Eur Ceram Soc.*, **27**:2-3, 1711-1714 (2007)
44. Irassar E.F., Bonavetti V.L., Trezza M.A., González M.A., Thaumassite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20 °C, *Cem Concr Compos.*, **27**:1, 77-84 (2005)
45. Torres S.M., Kirk C.A., Lynsdale C.J., Swamy R.N., Sharp J.H., Thaumassite-ettringite solid solutions in degraded mortars, *Cem Concr Res.*, **34**:8, 1297-1305 (2004)
46. Heikal M., El-Didamony H., Morsy M.S., Limestone-filled pozzolanic cement, *Cem Concr Res.*, **30**:11, 1827-1834 (2000)
47. Kakali G., Tsivilis S., Skaropoulou A., Sharp J.H., Swamy R.N., Parameters affecting thaumassite formation in limestone cement mortar, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 977-981 (2003)
48. Brown P.W., Thaumassite formation and other forms of sulfate attack, *Cem Concr Compos.*, **24**:3-4, 301-303 (2002)
49. Sahmaran M., Erdem T.K., Yaman I.O., Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to wetting-drying and heating-cooling environments, *Constr Build Mater.*, **21**:8, 1771-1778 (2007)
50. Macphee D.E., Barnett S.J., Solution properties of solids in the ettringite-thaumassite solid solution series, *Cem Concr Res.*, **34**:9, 1591-1598 (2004)
51. Irassar E.F., Di Maio A., Batic O.R., Sulfate attack on concrete with mineral admixtures, *Cem Concr Res.*, **26**:1, 113-123 (1996)
52. Ryazanova V.A., Ryazanov A.N., Burtsev G.G., Physicochemical basis of sulfate corrosion for non-water-saturated concretes, *Scientific Bulletin of Lugansk National Argarian University, Series: Technical Sciences, No. 3, LNAU, Lugansk (Ukraine), 2010 (in Russian)*
53. Tsivilis S., Chaniotakis E., Kakali G., Batis G., An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete, *Cem Concr Compos.*, **24**:3-4, 371-378 (2002)
54. Sharp J.H., The Mechanism of Thaumassite Formation, *International Seminar: The Thaumassite Form of Sulfate Attack of Concrete, Centre for Cement and Concrete, University of Sheffield, 24 June 2003*
55. Barnett S.J., Halliwell M.A., Crammond N.J., Adam C.D., Jackson A.R.W., Study of thaumassite and ettringite phases formed in sulfate/blast furnace slag slurries using XRD full pattern fitting, *Cem Concr Compos.*, **24**:3-4, 339-346 (2002)
56. Sahu S., Exline D.L., Nelson M.P., Identification of thaumassite in concrete by Raman chemical imaging, *Cem Concr Compos.*, **24**:3-4, 347-350 (2002)

57. Clark L.A., Thumasite Sulfate Attack – the UK Experience, International Seminar: The Thumasite Form of Sulfate Attack of Concrete, Centre for Cement and Concrete, University of Sheffield, 24 June 2003
58. Irassar E.F., Bonavetti V.L., González M., Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature, *Cem Concr Res.*, **33**:1, 31-41 (2003)
59. Jallad K.N., Santhanam M., Cohen M.D., Stability and reactivity of thaumasite at different pH levels, *Cem Concr Res.*, **33**:3, 433-437 (2003)
60. Bensted J., Thaumasite – background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes, *Cem Concr Compos.*, **21**:2, 117-121 (1999)
61. Bensted J., Thaumasite – direct, woodfordite and other possible formation routes, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 873-877 (2003)
62. Collett G., Crammond N.J., Swamy R.N., Sharp J.H., The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite, *Cem Concr Res.*, **34**:9, 1599-1612 (2004)
63. Eden M.A., The laboratory investigation of concrete affected by TSA in the UK, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 847-850 (2003)
64. Vuk T., Gabrovšek R., Kaučič V., The influence of mineral admixtures on sulfate resistance of limestone cement pastes aged in cold MgSO₄ solution, *Cem Concr Res.*, **32**:6, 943-948 (2002)
65. Skaropoulou A., Kakali G., Tsivilis S., A study on the thaumasite form of sulfate attack (TSA) using XRD, TG and SEM, *J Therm Anal Calorim.*, **84**:1, 135-139 (2006)
66. Crammond N.J., The thaumasite form of sulfate attack in the UK, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 809-818 (2003)
67. Crammond N.J., Thaumasite in failed cement mortars and renders from exposed brickwork, *Cem Concr Res.*, **15**:6, 1039-1050 (1985)
68. Brown P., Hooton R.D., Clark B., Microstructural changes in concretes with sulfate exposure, *Cem Concr Compos.*, **26**:8, 993-999 (2004)
69. Czerewko M.A., Cripps J.C., Reid J.M., Duffell C.G., Sulfur species in geological materials-sources and quantification, *Cem Concr Compos.*, **25**:7, 657-671 (2003)
70. Brown P.W., Thaumasite formation and other forms of sulfate attack, *Cem Concr Compos.*, **24**:3-4, 301-303 (2002)
71. Santhanam M., Cohen M.D., Olek J., Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack, *Cem Concr Res.*, **33**:3, 325-332 (2003)
72. Zhou Q., Hill J., Byars E.A., Cripps J.C., Lynsdale C.J., Sharp J.H., The role of pH in thaumasite sulfate attack, *Cem Concr Res.*, **36**:1, 160-170 (2006)
73. Ma B., Gao X., Byars E.A., Zhou Q., Thaumasite formation in a tunnel of Bapanxia Dam in Western China, *Cem Concr Res.*, **36**:4, 716-722 (2006)
74. Brown P.W., Badger S., The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ attack, *Cem Concr Res.*, **30**:10, 1535-1542 (2000)
75. Erdem T.K., Meral Ç., Tokyay M., Erdoğan T.Y., Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements, *Cem Concr Compos.*, **29**:1, 13-21 (2007)
76. Cao H.T., Bucea L., Ray A., Yozghatlian S., The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements, *Cem Concr Compos.*, **19**:2, 161-171 (1997)

77. Sahmaran M., Kasap O., Duru K., Yaman I.O., Effects of mix composition and water-cement ratio on the sulfate resistance of blended cements, *Cem Concr Compos.*, **29**:3, 159-167 (2007)
78. Osborne G.J., Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete, *Cem Concr Compos.*, **21**:1, 11-21 (1999)
79. Ramyar K., İnan G., Sodium sulfate attack on plain and blended cements, *Build Environ.*, **42**:3, 1368-1372 (2007)
80. Thomas M.D.A., Shehata M.H., Shashiprakash S.G., Hopkins D.S., Cail K., Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete, *Cem Concr Res.*, **29**:8, 1207-1214 (1999)
81. Binici H., Aksoğan O., Sulfate resistance of plain and blended cement, *Cem Concr Compos.*, **28**:1, 39-46 (2006)
82. Chan S.Y.N., Ji X., Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes, *Cem Concr Compos.*, **21**:4, 293-300 (1999)
83. Zuquan J., Wei S., Yunsheng Z., Jinyang J., Jianzhong L., Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash, *Cem Concr Res.*, **37**:8, 1223-1232 (2007)
84. Stark D.C., Occurrence of thaumasite in deteriorated concrete, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1119-1121 (2003)
85. Floyd M., Wimpenny D.E., Procedures for assessing thaumasite sulfate attack and adjacent ground conditions at buried concrete structures, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1077-1088 (2003)
86. Schmidt T., Lothenbach B., Romer M., Scrivener K., Rentsch D., Figi R., A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation, *Cem Concr Res.*, **38**:3, 337-349 (2008)
87. Brown P.W., Hooton R.D., Clark B.A., The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulfate at room temperature and the influence of blast-furnace slag substitution on sulfate resistance, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 939-945 (2003)
88. Hartshorn S.A., Sharp J.H., Swamy R.N., The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution, *Cem Concr Compos.*, **24**:3-4, 351-359 (2002)
89. Hartshorn S.A., Sharp J.H., Swamy R.N., Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes, *Cem Concr Res.*, **29**:8, 1331-1340 (1999)
90. Hill J., Byars E.A., Sharp J.H., Lynsdale C.J., Cripps J.C., Zhou Q., An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 997-1003 (2003)
91. Moon H.Y., Lee S.T., Deterioration modes of normal cement mortars subjected to sulfate solutions, Proceedings of the international symposium – Celebrating Concrete: people and practice, Dundee (2003), 369-376
92. Al-Amoudi O.S.B., Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments, *Cem Concr Compos.*, **24**:3-4, 305-316 (2002)
93. Dehwah H.A.F., Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates, *Constr Build Mater.*, **21**:1, 29-39 (2007)

94. Nehdi M., Hayek M., Behavior of blended cement mortars exposed to sulfate solutions cycling in relative humidity, *Cem Concr Res.*, **35**:4, 731-742 (2005)
95. Lee S.T., Moon H.Y., Swamy R.N., Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss, *Cem Concr Compos.*, **27**:1, 65-76 (2005)
96. Hobbs D.W., Taylor M.G., Nature of the thaumasite sulfate attack mechanism in field concrete, *Cem Concr Res.*, **30**:4, 529-533 (2000)
97. Torres S.M., Lynsdale C.J., Swamy R.N., Sharp J.H., Microstructure of 5-year-old mortars containing limestone filler damaged by thaumasite, *Cem Concr Res.*, **36**:2, 384-394 (2006)
98. Neville A., The confused world of sulfate attack on concrete, *Cem Concr Res.*, **34**:8, 1275-1296 (2004)
99. Skaropoulou A., Tsvivilis S., Kakali G., Sharp J.H., Swamy R.N., Long term behavior of Portland limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack, *Cem Concr Compos.*, **31**:9, 628-636 (2009)
100. Blanco-Varela M.T., Aguilera J., Martínez-Ramírez S., Effect of cement C₃A content, temperature and storage medium on thaumasite formation in carbonated mortars, *Cem Concr Res.*, **36**:4, 707-715 (2006)
101. Nobst P., Stark J., Investigations on the influence of cement type on the thaumasite formation, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 899-906 (2003)
102. Aguilera J., Martínez-Ramírez S., Pajares-Colomo I., Blanco-Varela M.T., Formation of thaumasite in carbonated mortars, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 991-996 (2003)
103. Juel I., Herfort D., Gollop R., Konnerup-Madsen J., Jakobsen H.J., Skibsted J., A thermodynamic model for predicting the stability of thaumasite, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 867-872 (2003)
104. Purnell P., Francis O.J., Page C.L., Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 857-860 (2003)
105. Hagelia P., Sibbick R.G., Crammond N.J., Larsen C.K., Thaumasite and secondary calcite in some Norwegian concretes, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1131-1140 (2003)
106. Lipus K., Sylla H.-M., Investigations in Germany of the thaumasite form of sulfate attack, *Proceedings of the First International Conference on Thaumasite in Cementitious Materials*, Garston, UK, No 50 (2002)
107. Hobbs D.W., Thaumasite sulfate attack in field and laboratory concretes: implications for specifications, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1195-1202 (2003)
108. Skalny J.P., Thaulow N., Sulfate attack in North America, *Proceedings of the First International Conference on Thaumasite in Cementitious Materials*, Garston, UK, No 63 (2002)
109. Higgins D.D., Crammond N.J., Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 921-929 (2003)
110. Torres S.M., Sharp J.H., Swamy R.N., Lynsdale C.J., Huntley S.A., Long term durability of Portland-limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 947-954 (2003)
111. Justnes H., Thaumasite formed by sulfate attack on mortar with limestone filler, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 955-959 (2003)

112. Heinz D., Urbonas L., About thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes and mortars – effect of heat treatment at 95°C and storage at 5°C, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 961-967 (2003)
113. Chindaprasirt P., Homwuttiwong S., Sirivivatnanon V., Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar, *Cem Concr Res.*, **34**:7, 1087-1092 (2004)
114. Sezer G.İ., Ramyar K., Karasu B., Göktepe A.B., Sezer A., Image analysis of sulfate attack on hardened cement paste, *Mater Des.*, **29**:1, 224-231 (2008)
115. Bellmann F., Stark J., Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack, *Cem Concr Res.*, **37**:8, 1215-1222 (2007)
116. Mulenga D.M., Stark J., Nobst P., Thaumasite formation in concrete and mortars containing fly ash, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 907-912 (2003)
117. Higgins D.D., Increased sulfate resistance of ggbs concrete in the presence of carbonate, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 913-919 (2003)
118. Smallwood I., Wild S., Morgan E., The resistance of metakaolin (MK) – Portland cement (PC) concrete to the thaumasite – type of sulfate attack – Programme of research and preliminary results, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 931-938 (2003)
119. Sideris K.K., Savva A.E., Papayianni J., Sulfate resistance and carbonation of plain and blended cements, *Cem Concr Compos.*, **28**:1, 47-56 (2006)
120. Dehwah H.A.F., Maslehuddin M., Austin S.A., Effect of sulfate and associated cation type on the pore solution chemistry in chloride-contaminated plain and blended cements, *Cem Concr Compos.*, **25**:4-5, 513-525 (2003)
121. Al-Dulaijan S.U., Maslehuddin M., Al-Zahrani M.M., Sharif A.M., Shameem M., Ibrahim M., Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate, *Cem Concr Compos.*, **25**:4-5, 429-437 (2003)
122. Djuric M., Ranogajec J., Omorjan R., Miletic S., Sulfate corrosion of Portland cement - pure and blended with 30% of fly ash, *Cem Concr Res.*, **26**:9, 1295-1300 (1996)
123. Al-Dulaijan S.U., Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to magnesium sulfate solutions, *Constr Build Mater.*, **21**:8, 1792-1802 (2007)
124. Tsivilis S., Kakali G., Skaropoulou A., Sharp J.H., Swamy R.N., Use of mineral admixtures to prevent thaumasite formation in limestone cement mortar, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 969-976 (2003)
125. Skaropoulou A., Tsivilis S., Kakali G., Sharp J.H., Swamy R.N., Thaumasite form of sulfate attack in limestone cement mortars: A study on long term efficiency of mineral admixtures, *Constr Build Mater.*, **23**:6, 2338-2345 (2009)
126. Köhler S., Heinz D., Urbonas L., Effect of ettringite on thaumasite formation, *Cem Concr Res.*, **36**:4, 697-706 (2006)
127. Freyburg E., Berninger A.M., Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: possibilities and problems in thaumasite analysis, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1105-1110 (2003)
128. Lachowski E.E., Barnett S.J., Macphee D.E., Transmission electron optical study of ettringite and thaumasite, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 819-822 (2003)

- 129.** Skibsted J., Rasmussen S., Herfort D., Jakobsen H.J., ²⁹Si cross-polarization magic-angle spinning NMR spectroscopy – an efficient tool for quantification of thaumasite in cement-based materials, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 823-829 (2003)
- 130.** Sibbick R.G., Crammond N.J., Metcalf D., The microscopical characterisation of thaumasite, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 831-837 (2003)
- 131.** Collard-Jenkins S.J., Ilett E., Pearson-Kirk D., Thaumasite investigations to M4 overbridges, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1095-1103 (2003)
- 132.** Slater D., Floyd M., Wimpenny D.E., A summary of the Highways Agency Thaumasite Investigation in Gloucestershire: the scope of work and main findings, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1067-1076 (2003)
- 133.** Sibbick T., Fenn D., Crammond N.J., The occurrence of thaumasite as a product of seawater attack, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1059-1066 (2003)
- 134.** Veniale F., Setti M., Rodriguez-Navarro C., Lodola S., Palestra W., Busetto A., Thaumasite as decay product of cement mortar in brick masonry of a church near Venice, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1123-1129 (2003)
- 135.** Romer M., Holzer L., Pfiffner M., Swiss tunnel structures: concrete damage by formation of thaumasite, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1111-1117 (2003)
- 136.** Eriksen K., Thaumasite attack on concrete at Marbjerg Waterworks, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1147-1150 (2003)
- 137.** Révay M., Gável V., Thaumasite sulphate attack at the concrete structures of the Ferenc Puskás stadium in Budapest, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1151-1155 (2003)
- 138.** Šuput J.S., Mladenovič A., Černilogar L., Olenšek V., Deterioration of mortar caused by the formation of thaumasite on the limestone cladding of some Slovenian railway tunnels, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 1141-1145 (2003)
- 139.** Mingyu H., Fumei L., Mingshu T., The thaumasite form of sulfate attack in concrete of Yongan Dam, *Cem Concr Res.*, **36**:10, 2006-2008 (2006)
- 140.** Moon H.Y., Lee S.T., Kim H.S., Choi D.S., Assessment of chemical attack in long term exposed concrete in seawater, *Proceedings of the international symposium – Celebrating Concrete: people and practice, Dundee* (2003), 361-368
- 141.** Sahu S., Badger S., Thaulow N., Mechanism of thaumasite formation in concrete slabs on grade in Southern California, *Cem Concr Compos.*, **25**:8, 889-897 (2003)
- 142.** Al-Amoudi O.S.B., Maslehuddin M., Abdul-Al Y.A.B., Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments, *Constr Build Mater.*, **9**:1, 25-33 (1995)
- 143.** Sakr K., Effect of cement type on the corrosion of reinforcing steel bars exposed to acidic media using electrochemical techniques, *Cem Concr Res.*, **35**:9, 1820-1826 (2005)
- 144.** Lee S.-T., Park D.-W., An K.-Y., Mitigating effect of chloride ions on sulfate attack of cement mortars with or without silica fume, *Can J Civ Eng.*, **35**:11, 1210-1220 (2008)
- 145.** Santhanam M., Cohen M., Olek J., Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars, *Cem Concr Res.*, **36**:12, 2132-2137 (2006)
- 146.** Al-Tayyib A.J., Shamim Khan M., Effect of sulfate ions on the corrosion of rebars embedded in concrete, *Cem Concr Compos.*, **13**:2, 123-127 (1991)
- 147.** Al-Amoudi O.S.B., Maslehuddin M., The effect of chloride and sulfate ions on reinforcement corrosion, *Cem Concr Res.*, **23**:1, 139-146 (1993)

148. Al-Tayyib A.J., Somuah S.K., Boah J.K., Leblanc P., Al-Mana A.I., Laboratory study on the effect of sulphate ions on rebar corrosion, *Cem Concr Res.*, **18**:5, 774-782 (1988)
149. Glass G.K., Buenfeld N.R., The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete, *Corros Sci.*, **42**:2, 329-344 (2000)
150. Hussain S.E., Rasheeduzzafar, Al-Musallam A., Al-Gahtani A.S., Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete, *Cem Concr Res.*, **25**:7, 1543-1555 (1995)
151. Reddy B., Glass G.K., Lim P.J., Buenfeld N.R., On the corrosion risk presented by chloride bound in concrete, *Cem Concr Compos.*, **24**:1, 1-5 (2002)
152. Dhir R.K., El-Mohr M.A.K., Dyer T.D., Chloride binding in GGBS concrete, *Cem Concr Res.*, **26**:12, 1767-1773 (1996)
153. Barberon F., Baroghel-Bouny V., Zanni H., Bresson B., d'Espinose de la Caillerie J.-B., Malosse L., Gan Z., Interaction between chloride and cement-paste materials, *Magn Res Imag.*, **23**:2, 267-272 (2005)
154. Dehwah H.A.F., Maslehuddin M., Austin S.A., Long-term effect of sulfate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes, *Cem Concr Compos.*, **24**:1, 17-25 (2002)
155. Mohammed T.U., Hamada H., Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete, *Cem Concr Res.*, **33**:9, 1487-1490 (2003)
156. Suryavanshi A.K., Scantlebury J.D., Lyon S.B., Corrosion of reinforcement steel embedded in high water-cement ratio concrete contaminated with chloride, *Cem Concr Compos.*, **20**:4, 263-281 (1998)
157. Suryavanshi A.K., Scantlebury J.D., Lyon S.B., The binding of chloride ions by sulphate resistant portland cement, *Cem Concr Res.*, **25**:3, 581-592 (1995)
158. Sanjuán M.A., Effect of curing temperature on corrosion of steel bars embedded in calcium aluminate mortars exposed to chloride solutions, *Corros Sci.*, **41**:2, 335-350 (1998)
159. Kouloumbi N., Batis G., Malami Ch., The anticorrosive effect of fly ash, slag and a Greek pozzolan in reinforced concrete, *Cem Concr Compos.*, **16**:4, 253-260 (1994)
160. Khatib J.M., Mangat P.S., Influence of high-temperature and low-humidity curing on chloride penetration in blended cement concrete, *Cem Concr Res.*, **32**:11, 1743-1753 (2002)
161. Leng F., Feng N., Lu X., An experimental study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete, *Cem Concr Res.*, **30**:6, 989-992 (2000)
162. Polder R.B., Peelen W.H.A., Characterisation of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity, *Cem Concr Compos.*, **24**:5, 427-435 (2002)
163. Saraswathy V., Song H.-W., Electrochemical studies on the corrosion performance of steel embedded in activated fly ash blended concrete, *Electrochim Acta*, **51**:22, 4601-4611 (2006)
164. Miranda J.M., Fernández-Jiménez A., González J.A., Palomo A., Corrosion resistance in activated fly ash mortars, *Cem Concr Res.*, **35**:6, 1210-1217 (2005)
165. Dehghanian C., Arjemandi M., Influence of slag blended cement concrete on chloride diffusion rate, *Cem Concr Res.*, **27**:6, 937-945 (1997)

- 166.** Xu Y., The influence of sulphates on chloride binding and pore solution chemistry, *Cem Concr Res.*, **27**:12, 1841-1850 (1997)
- 167.** Luo R., Cai Y., Wang C., Huang X., Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete, *Cem Concr Res.*, **33**:1, 1-7 (2003)
- 168.** Abd El. Aziz M., Abd El. Aleem S., Heikal M., El. Didamony H., Hydration and durability of sulphate-resisting and slag cement blends in Caron's Lake water, *Cem Concr Res.*, **35**:8, 1592-1600 (2005)
- 169.** Batis G., Pantazopoulou P., Tsivilis S., Badogiannis E., The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars, *Cem Concr Compos.*, **27**:1, 125-130 (2005)
- 170.** Tumidajski P.J., Chan G.W., Durability of high performance concrete in magnesium brine, *Cem Concr Res.*, **26**:4, 557-565 (1996)
- 171.** Martín-Pérez B., Zibara H., Hooton R.D., Thomas M.D.A., A study of the effect of chloride binding on service life predictions, *Cem Concr Res.*, **30**:8, 1215-1223 (2000)
- 172.** Friedmann H., Amiri O., Ait-Mokhtar A., Dumargue P., A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test, *Cem Concr Res.*, **34**:11, 1967-1973 (2004)
- 173.** Stanish K., Hooton R.D., Thomas M.D.A., A novel method for describing chloride ion transport due to an electrical gradient in concrete: Part 1. Theoretical description, *Cem Concr Res.*, **34**:1, 43-49 (2004)
- 174.** Stanish K., Hooton R.D., Thomas M.D.A., A novel method for describing chloride ion transport due to an electrical gradient in concrete: Part 2. Experimental study, *Cem Concr Res.*, **34**:1, 51-57 (2004)
- 175.** Černý R., Pavlík Z., Rovnaníková P., Experimental analysis of coupled water and chloride transport in cement mortar, *Cem Concr Compos.*, **26**:6, 705-715 (2004)
- 176.** Lay S., Liebl S., Hilbig H., Schießl P., New method to measure the rapid chloride migration coefficient of chloride-contaminated concrete, *Cem Concr Res.*, **34**:3, 421-427 (2004)
- 177.** Meck E., Sirivivatnanon V., Field indicator of chloride penetration depth, *Cem Concr Res.*, **33**:8, 1113-1117 (2003)
- 178.** Tong L., Gjorv O.E., Chloride diffusivity based on migration testing, *Cem Concr Res.*, **31**:7, 973-982 (2001)
- 179.** Win P.P., Watanabe M., Machida A., Penetration profile of chloride ion in cracked reinforced concrete, *Cem Concr Res.*, **34**:7, 1073-1079 (2004)
- 180.** Bader M.A., Performance of concrete in a coastal environment, *Cem Concr Compos.*, **25**:4-5, 539-548 (2003)
- 181.** Caré S., Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar, *Cem Concr Res.*, **33**:7, 1021-1028 (2003)
- 182.** Hobbs D.W., Aggregate influence on chloride ion diffusion into concrete, *Cem Concr Res.*, **29**:12, 1995-1998 (1999)
- 183.** Tsivilis S., Asprogerakas A., A study on the chloride diffusion into Portland limestone cement concrete, *Mater Sci Forum.*, **636-637**, 1355-1361 (2010)
- 184.** Thangavel K., Rengaswamy N.S., Relationship between chloride/hydroxide ratio and corrosion rate of steel in concrete, *Cem Concr Compos.*, **20**:4, 283-292 (1998)

- 185.** Hussain S.E., Rasheeduzzafar, Al-Gahtani A.S., Influence of sulfates on chloride binding in cements, *Cem Concr Res.*, **24**:1, 8-24 (1994)
- 186.** Tumidajski P.J., Chan G.W., Effect of sulphate and carbon dioxide on chloride diffusivity, *Cem Concr Res.*, **26**:4, 551-556 (1996)
- 187.** Tsuyuki N., Watanabe R., Koizumi K., Umemura Y., Machinaga O., Effects of barium salt on the fixation of chloride ions in hardened mortars, *Cem Concr Res.*, **30**:9, 1435-1442 (2000)
- 188.** Cheng T.-P., Lee J.-T., Tsai W.-T., Corrosion of reinforcements in artificial sea water and concentrated sulfate solution, *Cem Concr Res.*, **20**:2, 243-252 (1990)
- 189.** Broomfield J.P., Corrosion of steel in concrete, E&FN SPON, Great Britain, 1997, p.p. 33-36, 40-53, 63-73
- 190.** Μαρκέτος Ε.Γ., Τεχνική Μηχανική, Τόμος ΙΙ Αντοχή Υλικών, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1998
- 191.** Συλλογική έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές Ασκήσεις, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1999
- 192.** Λυγερού Β., Ασημακόπουλος Δ., Φαινόμενα Μεταφοράς ΙΙ - Μεταφορά Μάζας, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2001
- 193.** Andrade C., Díez J.M., Alonso C., Mathematical modeling of a concrete surface “skin effect” on diffusion in chloride contaminated media, *Adv Cem Based Mater.*, **6**:2, 39-44 (1997)
- 194.** ASTM C876-09, Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, ASTM, West Conshohocken, PA, USA, 2009
- 195.** Kurdowski W., The protective layer and decalcification of C-S-H in the mechanism of chloride corrosion of cement paste, *Cem Concr Res.*, **34**:9, 1555-1559 (2004)

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

του

ΣΩΤΗΡΙΑΔΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

Διεύθυνση: Αθανασίου Διακού 33, Ελληνικό, 16777, Αθήνα, Ελλάδα

Τηλέφωνο: +306972756848, +302109619407, +302109620803

E-mail: ksotiriadis@gmail.com

Ημερομηνία γέννησης: 14 Μαρτίου 1980

Οικογενειακή κατάσταση: Άγαμος

Στρατιωτικές υποχρεώσεις: Εκπληρωμένες

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΙ ΤΙΤΛΟΙ

- 9/2003 – 9/2004: Μ.Δ.Ε. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» (Βαθμός: 8.31 – λίαν καλώς)
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.)
- 9/1998 – 9/2003: Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός (Βαθμός: 7.71 – λίαν καλώς)
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.)

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- **Αγγλική** – άριστη γνώση (Επίπεδο C2)
Certificate of Proficiency in English, University of Michigan (2002)
First Certificate in English, University of Cambridge (1995)
- **Ρωσική** – πολύ καλή γνώση (Επίπεδο C1)
Русский Язык – Постпороговый Уровень, А.И.Р.Я. им. А.С. Пушкина (2008)
Русский Язык – Пороговый Уровень, А.И.Р.Я. им. А.С. Пушкина (2005)
- **Σερβική** – επίπεδο αρχαρίων
- **Πολωνική** – επίπεδο αρχαρίων

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

- 10/2005 – 4/2009: Υποτροφία για την εκπόνηση διδακτορικής διατριβής
Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.)

ΒΡΑΒΕΙΑ

- 2006, 2007, 2008: Βραβείο «Δ. Θωμαΐδη» για την πρόοδο επιστημών και τεχνών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.)

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΚΑΙ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 4/2005 – παρόν: Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εκπόνηση διδακτορικής διατριβής με θέμα: «Διερεύνηση και ερμηνεία της συμπεριφοράς ασβεστολιθικών τσιμέντων σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων»

- 3/2009 – 7/2009: Χημείο Στρατού
Χημικός αναλυτής (Τμήμα Καυσίμων)
Κοστολόγος (Διεύθυνση Μελετών, Ερευνών, Στατιστικής και Πληροφορικής)
- 9/2005 – 9/2008: Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων
– Μεταλλουργών, Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»
Διδασκαλία εργαστηριακών ασκήσεων στα μαθήματα:
1) Ανόργανη Χημεία,
2) Αναλυτική Χημεία – Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης,
3) Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία,
4) Προχωρημένες Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών
- 11/2002 – 12/2002: ΣΟΚΟΛΑΤΟΠΟΙΑ ΠΑΥΛΙΔΟΥ Α.Ε. (Kraft Foods)
Πρακτική άσκηση στο Τμήμα Ποιοτικού Ελέγχου

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

1. S. Tsivilis, K. Sotiriadis, A. Skaropoulou, Thaumasite form of sulfate attack (TSA) in limestone cement pastes, J Eur Ceram Soc., **27**:2-3, 1711-1714 (2007).
2. K. Sotiriadis, E. Nikolopoulou, S. Tsivilis, The effect of chlorides on thaumasite form of sulfate attack in limestone cement concrete, Mater Sci Forum., Vols. 636-637, 1349-1354 (2010).

Διεθνή Συνέδρια

1. S. Tsivilis, K. Sotiriadis, A. Skaropoulou, Thaumasite form of sulfate attack (tsa) in limestone cement pastes, IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society 9th ECERS, Portorož, Slovenia (2005).
2. A. Skaropoulou, K. Sotiriadis, G. Maniatopoulos, G. Kakali, S. Tsivilis, Effect of mineral admixtures addition on the durability of limestone cement paste under sulphate attack, 1st South East European Congress of Chemical Engineering SEEChe1, Belgrade, Serbia and Montenegro (2005), 260.
3. A. Skaropoulou, K. Sotiriadis, G. Kakali, S. Tsivilis, A Long Term Study on Thaumasite Form of Sulfate Attack (TSA) in Limestone Cement Pastes, 12th International Congress on the Chemistry of Cement 12th ICCC, Montreal, Canada (2007), T4-06.1.
4. K. Sotiriadis, E. Nikolopoulou, S. Tsivilis, The effect of chlorides on thaumasite form of sulfate attack of limestone cement concrete, 5th International Materials Symposium MATERIAIS 2009, Lisbon, Portugal (2009).
5. K. Sotiriadis, M.-E. Mitzithra, E. Rakanta, G. Batis, S. Tsivilis, The effect of pozzolanic admixtures on the corrosion of limestone cement mortars stored in combined chloride and sulfate environment at low temperatures, 2nd Regional Symposium on Electrochemistry: South-East Europe 2nd RSE-SEE, Belgrade, Serbia (2010).
6. K. Sotiriadis, E. Nikolopoulou, S. Tsivilis, K. Pavlou, E. Chaniotakis, R.N. Swamy, Behaviour of limestone cement concrete in combined chloride and sulfate environment. The role of mineral admixtures, 13th International Congress on the Chemistry of Cement 13th ICCC, Madrid, Spain (2011), (accepted for publication).
7. A. Skaropoulou, K. Sotiriadis, G. Kakali, S. Tsivilis, The effect of mineral admixtures on the sulfate resistance of limestone cement concrete, 13th International Congress on the Chemistry of Cement 13th ICCC, Madrid, Spain (2011), (accepted for publication).

Πανελλήνια Συνέδρια

1. Α. Σκαροπούλου, Κ. Σωτηριάδης, Γ. Μεχίλη, Α. Πλιακοπάνου, Σ. Τσιβιλής, Ανθεκτικότητα σκυροδέματος με ασβεστολιθικά τσιμέντα σε περιβάλλον θεικών ιόντων, 15^ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Αλεξανδρούπολη (2006).
2. Κ. Σωτηριάδης, Σ. Τσιβιλής, Α. Παύλου, Ε. Χανιωτάκης, R.N. Swamy, Διερεύνηση της συμπεριφοράς σκυροδέματος με ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων, 6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα (2007).
3. Κ. Σωτηριάδης, Σ. Τσιβιλής, Α. Παύλου, Ε. Χανιωτάκης, R.N. Swamy, Χρήση ποζολανικών υλικών για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας σκυροδέματος με ασβεστολιθικά τσιμέντα σε περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων, 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων – Έκθεση, Αθήνα (2008).
4. Κ. Σωτηριάδης, Σ. Τσιβιλής, Ε. Νικολοπούλου, Α. Καραβαριώτη, Διάχυση χλωριόντων σε σκυρόδεμα με ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων και χαμηλές θερμοκρασίες, 7^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα (2009).
5. Κ. Σωτηριάδης, Ε. Νικολοπούλου, Σ. Τσιβιλής, Α. Παύλου, Ε. Χανιωτάκης, R.N. Swamy, Συμπεριφορά σκυροδέματος με ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων και χαμηλές θερμοκρασίες, 16^ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Πάφος, Κύπρος (2009).
6. Κ. Σωτηριάδης, Μ.-Ε. Μιτζήθρα, Ε. Ρακαντά, Γ. Μπατής, Σ. Τσιβιλής, Διάβρωση οπλισμού κονιαμάτων με ασβεστολιθικά τσιμέντα σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων και χαμηλές θερμοκρασίες, 16^ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Πάφος, Κύπρος (2009).
7. Κ. Σωτηριάδης, Ε. Νικολοπούλου, Α. Καραβαριώτη, Σ. Τσιβιλής, Επίδραση ποζολανικών υλικών στη διάχυση χλωριόντων σε σκυρόδεμα με ασβεστολιθικά τσιμέντα Portland σε συνδυασμένο περιβάλλον χλωριόντων και θεικών ιόντων, 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη (2011), (δεκτή για παρουσίαση).

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

1. Χαρακτηρισμός, δοκιμές και αξιολόγηση των υλικών που χρησιμοποιούνται στον κατασκευαστικό τομέα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 7/7/2005 – 6/7/2010, Ε.Υ.: Σ. Τσιβιλής.