



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΔΟΜΟΣΤΑΤΙΚΗΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ  
ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ**

## **Διπλωματική Εργασία**

**Πειραματική διερεύνηση της δυνατότητας ένταξης  
ποζολανικών τσιμέντων με Ελληνική Ι.Τ. στην  
κατηγορία των τσιμέντων ανθεκτικών σε θειικά (SR)**

**ΚΟΡΟΜΗΛΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Μπαδογιάννης Ευστράτιος**

Αθήνα 2015

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....	2
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	6
ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	8
ABSTRACT .....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	10
1 ΤΣΙΜΕΝΤΟ .....	11
1.1 Εισαγωγή .....	11
1.2 Πρότυπα και κανονισμοί .....	12
1.3 Ονοματολογία τσιμέντων .....	13
1.4 Ενυδάτωση του τσιμέντου.....	19
1.4.1 Αντιδράσεις ενυδάτωσης.....	20
1.4.2 Προϊόντα ενυδάτωσης – Αργιλικό τριασβέστιο (C <sub>3</sub> A) .....	23
1.4.3 Παράλληλα φαινόμενα κατά την ενυδάτωση.....	25
1.5 Επίδραση θειικών ριζών στο τσιμέντο.....	25
1.6 Επίδραση θειικών ριζών στο σκυρόδεμα.....	26
1.6.1 Γενικά .....	26
1.7 Βιβλιογραφική ανασκόπηση .....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	45
1 ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ.....	46
2 ΥΛΙΚΑ, ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ .....	48
2.1 Υλικά.....	48
2.2 Παρασκευή τσιμέντων.....	49
2.2.1 Χαρακτηρισμός ιδιοτήτων και καταλληλότητα τσιμέντων SR.....	50
2.2.2 Έκθεση σε περιβάλλον θειικών .....	57
2.3 Σχολιασμός – Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων .....	61
2.3.1 Χαρακτηρισμός ιδιοτήτων και καταλληλότητα τσιμέντων SR.....	61
2.3.2 Αποτελέσματα έκθεσης σε περιβάλλον θειικών .....	66

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>75</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>77</b>

# ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

## Κεφάλαιο 1

**Σχήμα 1:** Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα προϊόντα και τελικό προϊόν στη διεργασία παραγωγής τσιμέντου

**Σχήμα 2:** Σφαιρίδια (pellets) μεγέθους 10-25 mm του κλίνκερ τσιμέντου

**Σχήμα 3:** Συμβολισμός των διαφόρων τύπων τσιμέντου του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 197-1

**Σχήμα 4:** Διασπορά ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ σε ένα κόκκο τσιμέντου [46]

**Σχήμα 5:** Συμβολή των καθαρών φάσεων του κλίνκερ στην ανάπτυξη αντοχών σε θλίψη

**Σχήμα 6:** Ενώσεις τύπου γέλης-gel τύπου (C-A-S-H) από την υδρόλυση του C<sub>3</sub>A και της γύψου [46]

**Σχήμα 7:** Διαγραμματική παράσταση ενός κονιάματος ή σκυροδέματος που προκαλείται από τον καθυστερημένο σχηματισμό ετρινγκίτη (DEF)

**Σχήμα 8:** Ολιστική προσέγγιση της διόγκωσης και ρηγμάτωσης εξαιτίας DEF

**Σχήμα 9:** Σχηματική αναπαράσταση προσβολής θειικών από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό

**Σχήμα 10:** αριστερά: ανάπτυξη κρυστάλλων μονοθειικού στην τσιμεντόπαστα, η οποία επιβεβαιώνεται και από την χημική ανάλυση μέσω EDAX, δεξιά: εμφάνιση ρωγμών εξαιτίας της ανάπτυξης ετρινγκίτη [43]

**Σχήμα 11:** Πιθανές χημικές αντιδράσεις τσιμεντόπαστας με διαλύματα θειικών αλκαλίων [41]

**Σχήμα 12:** Κρυστάλλωση της γύψου στη διεπιφάνεια αδρανών-πάστας. Τα αδρανή είναι από πάνω και φύλλα κιονοειδούς γύψου (κέντρο) έχουν πληρώσει τη ζώνη μεταξύ αδρανών και πάστας.

**Σχήμα 13:** Προτεινόμενος μηχανισμός από προσβολή θειικού νατρίου[26]

## Κεφάλαιο 2

**Σχήμα 14:** Εργαστηριακός σφαιρόμυλος χωρητικότητας πέντε (5) Kg

**Σχήμα 15:** Διάγραμμα XRD τσιμέντου CEM I SR 5. 1: C<sub>2</sub>S, 2: C<sub>3</sub>S, 3: C<sub>4</sub>AF, 4: γύψος και 5: C<sub>3</sub>A

**Σχήμα 16:** Μεταβολή χρώματος δεικτών κατά τη διαδικασία του τεστ ποζολανικότητας

**Σχήμα 17:** Συσκευή Vicat – α,β: Όψεις συσκευής με έμβολο για πρότυπη συνεκτικότητα, γ: έμβολο για αρχή πήξης, δ: έμβολο για τέλος πήξης

**Σχήμα 18:** Εμβαπτισμένα πρίσματα σε διάλυμα θειικού νατρίου

**Σχήμα 19:** Πειραματική διάταξη εξάπλωσης

**Σχήμα 20:** Διάγραμμα XRD πάστας τσιμέντου CEM I SR 5, τη στιγμή της εμβάπτισης σε διάλυμα θειικών: 1: Πορτλαντίτης, 2: Χαλαζίας, 3: Ασβεστίτης, 4: C<sub>2</sub>S

**Σχήμα 21:** Συσκευή εκτίμησης διόγκωσης, μέσω της μεταβολής μήκους

**Σχήμα 22:** Διάγραμμα θλιπτικής αντοχής 7 και 28 ημερών καθώς και ελάχιστα απαιτούμενα όρια (μπλε και κόκκινα), αντίστοιχα

**Σχήμα 23:** Ανάπτυξη θλιπτικής αντοχής τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

**Σχήμα 24:** Αρχικοί χρόνοι πήξης τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

**Σχήμα 25:** Τεστ ποζολανικότητας τριών (3) ημερών

**Σχήμα 26:** Τεστ ποζολανικότητας οκτώ (8) ημερών

**Σχήμα 27:** Τεστ ποζολανικότητας δεκαπέντε (15) ημερών

**Σχήμα 28:** Τεστ ποζολανικότητας είκοσι οκτώ (28) ημερών

**Σχήμα 29:** Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM III/A, στο χρόνο (εβδομάδες)

**Σχήμα 30:** Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM I-SR 5, στο χρόνο (εβδομάδες)

**Σχήμα 31:** Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A-SR/P-30, στο χρόνο (εβδομάδες)

**Σχήμα 32:** Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>1</sub>-30, στο χρόνο (εβδομάδες)

**Σχήμα 33:** Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>1</sub>-20, στο χρόνο (εβδομάδες)

**Σχήμα 34:** Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>1</sub>-10, στο χρόνο (εβδομάδες)

**Σχήμα 35:** Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>2</sub>-30, στο χρόνο (εβδομάδες)

**Σχήμα 36:** Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>2</sub>-20, στο χρόνο (εβδομάδες)

**Σχήμα 37:** Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>2</sub>-10, στο χρόνο (εβδομάδες)

**Σχήμα 38:** Μέσος όρος της ποσοστιαίας μεταβολής του μήκους των δοκιμίων σε διάστημα 3 και 4 μηνών

**Σχήμα 39:** Δοκίμια τσιμέντων αναφοράς την 15<sup>η</sup> εβδομάδα (3 μήνες)

**Σχήμα 40:** Δοκίμια ποζολανικών τσιμέντων ιπτάμενης τέφρας W<sub>1</sub> την 15<sup>η</sup> εβδομάδα (3 μήνες)

**Σχήμα 41:** Δοκίμια ποζολανικών τσιμέντων ιπτάμενης τέφρας W<sub>2</sub> την 15<sup>η</sup> εβδομάδα (3 μήνες)

**Σχήμα 42:** Μικρορηγματώσεις και αλλοιώσεις ακμών δοκιμίων (3 μήνες)

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

### Κεφάλαιο 1

*Πίνακας 1:* Βασικοί τύποι τσιμέντων Ευρωπαϊκού προτύπου EN 197-1

*Πίνακας 2:* Είδη τσιμέντου σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1

*Πίνακας 3:* Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1

*Πίνακας 4:* Προβλεπόμενες χημικές απαιτήσεις τσιμέντων στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1

*Πίνακας 5:* Τύποι τσιμέντων SR σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο

*Πίνακας 6:* Πρόσθετες απαιτήσεις για τσιμέντα ανθεκτικά σε θειικό περιβάλλον

*Πίνακας 7:* Ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ

*Πίνακας 8:* Οριακές τιμές για έκθεση σε χημική προσβολή

*Πίνακας 9 :* Αύξηση του όγκου μετά τις τρεις βασικές αντιδράσεις [44]

### Κεφάλαιο 2

*Πίνακας 10:* Χημικές αναλύσεις πρώτων υλών

*Πίνακας 11:* Ορυκτολογική σύσταση και δείκτες των δύο κλίνκερ

*Πίνακας 12:* Αναλογίες πρώτων υλών των εργαστηριακών συνθέσεων και κωδικοποίηση

*Πίνακας 13:* Χημική σύσταση των εργαστηριακών συνθέσεων

*Πίνακας 14:* Ειδ. επιφάνεια και ειδ. βάρος τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

*Πίνακας 15:* Συγκρατούμενη ποσότητα εργαστηριακών συνθέσεων στα κόσκινα ανοίγματος 250 μm, 32 μm, 45 μm, 90 μm

*Πίνακας 16:* Χρόνοι άλεσης και ενεργειακή κατανάλωση εργαστηριακών συνθέσεων

*Πίνακας 17:* Θλιπτική αντοχή τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

*Πίνακας 18:* Πρότυπη συνεκτικότητα, χρόνος αρχής και τέλους πήξης τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

*Πίνακας 19:* Ρευστότητα τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

*Πίνακας 20:* Θλιπτική αντοχή τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

*Πίνακας 21:* Χημικές απαιτήσεις τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία στα πλαίσια των σπουδών μου στον Τομέα Δομοστατικής της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.. Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της δυνατότητας ένταξης ποζολανικών τσιμέντων με Ελληνική ιπτάμενη τέφρα στην κατηγορία των τσιμέντων ανθεκτικών σε περιβάλλον θειικών (τσιμέντα SR). Συγκεκριμένα διερευνήθηκε κατά πόσο ποζολανικά τσιμέντα με ιπτάμενη τέφρα ασβεστούχας σύστασης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τσιμέντα SR, τη στιγμή που το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 προδιαγράφει τη χρήση ιπτάμενης τέφρας πυριτικής σύστασης. Διερευνήθηκε λοιπόν πειραματικά κατά πόσο οι συνθέσεις που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα ασβεστούχας σύστασης παρουσιάζουν συμπεριφορά τσιμέντων SR κάτω από την προσβολή θειικών ιόντων.

Η διπλωματική αυτή εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2014-2015 υπό την επίβλεψη του κ. Ευστράτιου Μπαδογιάννη, Λέκτορα Ε.Μ.Π. της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα για τη βοήθειά του.

Το κύριο εργαστηριακό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας έλαβε χώρα στο ερευνητικό εργαστήριο της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Ανωνύμου Εταιρίας Τσιμέντων TITAN στο Καμάρι Βοιωτίας. Θερμές ευχαριστίες στον Δρ. Χημικό Μηχανικό Στυλιανό Αντίοχο, τον Αθανάσιο Αγαθή του Εργαστηρίου Κονιαμάτων καθώς και όλο το προσωπικό της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας. Η συμβολή τους υπήρξε καθοριστική για την πρόοδο των πειραμάτων, καθώς ήταν όλοι πρόθυμοι να με βοηθήσουν σε ότι δυσκολία προέκυπτε. Η μελέτη ποζολανικότητας των εργαστηριακών τσιμέντων καθώς και η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD) πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.. Ευχαριστώ τον καθηγητή Σωτήριο Τσιβιλή για την επιστημονική συμβολή του αλλά και για την υλικοτεχνική υποδομή που μου παρείχε.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Λέκτορα Ε.Μ.Π., κ. Ε. Βουγιούκα και την Καθ. Ε.Μ.Π. κα. Ε. Βιντζηλαίου, για την επιστημονική τους συμμετοχή σε αυτή τη σημαντική εκπαιδευτική διαδικασία.

Η δομή του τεύχους χωρίζεται στις εξής θεματικές ενότητες:

- Θεωρητικό μέρος, όπου γίνεται εκτενής αναφορά στο τσιμέντο καθώς και στις απαιτήσεις που ορίζει το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1. Ειδική μνεία γίνεται για τα τσιμέντα ανθεκτικά σε περιβάλλον θειικών (τσιμέντα SR)
- Πειραματικό μέρος, όπου περιγράφεται αναλυτικά ο προσδιορισμός των αναλογιών των εργαστηριακών συνθέσεων, καθώς και η όλη διαδικασία που ακολουθήθηκε από την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των τσιμέντων μέχρι και την έκθεση τους σε περιβάλλον θειικών ιόντων
- Η αξιολόγηση και η συζήτηση των εργαστηριακών αποτελεσμάτων
- Τα κύρια συμπεράσματα, και οι προτάσεις που προέκυψαν από την εκπόνηση της εργασίας

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ευρύτατη χρήση του τσιμέντου οφείλεται στη χρήση του ως βασικού δομικού υλικού των σύγχρονων κατασκευών. Ως υλικό συγκεντρώνει αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του και των χαρακτηριστικών του.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας ένταξης ποζολανικών τσιμέντων με Ελληνική ιπτάμενη τέφρα στην κατηγορία των τσιμέντων ανθεκτικών σε θειϊκά (SR), όπως προβλέπει το EN 197-1. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν εργαστηριακά ποζολανικά τσιμέντα, με αντικατάσταση μέρους του κλίνκερ με Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, φυσική ποζολάνη και ασβεστόλιθο, σε ποσοστό αντικατάστασης έως και 35%. Έμφαση δόθηκε στην ιπτάμενη τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) η αξιοποίηση της οποίας θεωρείται σημαντική για το περιβάλλον και την Εθνική Οικονομία, καθώς στην Ελλάδα υπάρχουν τεράστιες ποσότητες του συγκεκριμένου παραπροϊόντος, που παραμένουν ανεκμετάλλευτες και επιβαρύνουν το περιβάλλον.

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών διαδικασιών χρησιμοποιήθηκαν ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες από δύο ενεργειακούς σταθμούς, της Μεγαλόπολης (W<sub>1</sub>) και του Αγ. Δημητρίου Πτολεμαΐδας (W<sub>2</sub>). Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 επιτρέπει τη χρήση ιπτάμενης τέφρας πυριτικής σύστασης για τη σύνθεση τσιμέντων ανθεκτικών σε θειϊκά. Άραγε οι υπό μελέτη εργαστηριακές συνθέσεις θα παρουσιάσουν συμπεριφορά τσιμέντων SR;

Τα αποτελέσματα της πειραματικής διερεύνησης έδειξαν ότι Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, υψηλής περιεκτικότητας σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO), μπορούν να υποκαταστήσουν το κλίνκερ για την παρασκευή ποζολανικών τσιμέντων ανθεκτικών σε περιβάλλον θειϊκών, συντελώντας κατά αυτό τον τρόπο τόσο στην περιβαλλοντική ελάφρυνση, όσο και στην παρασκευή τσιμέντων με βελτιωμένες ιδιότητες.

**Λέξεις κλειδιά:** Τσιμέντα ανθεκτικά σε θειϊκά, ποζολανικά τσιμέντα, ιπτάμενη τέφρα, φυσική ποζολάνη.



## **ABSTRACT**

The widespread use of cement, becomes due to its use as main building material in modern construction. As material, cement, concentrates increased interest research, in order to improve its properties and characteristics.

Purpose of this thesis is to investigate the possibility of setting pozzolanic cements in class of sulphate resistant cements (SR), as required by EN 197-1. For this purpose laboratory pozzolanic cements were prepared by replacing part of the clinker with Greek calcareous fly ashes, natural pozzolana and limestone, replacing up to 35%. Emphasis was given to fly ash with high content of calcium oxide (CaO) the use of which is considered important for the environment and the national economy, as in Greece there are vast amounts of this product, which remain unexploitable and they are environmentally harmful.

In order to perform this experimental procedure, calcareous fly ash is used from two electrical power stations, Megalopolis ( $W_1$ ) and Ag. Dimitriou Ptolemaidas ( $W_2$ ). The European standard EN 197-1 allows the use of siliceous fly ash for the composition of cements resistant to sulphate environment. Do the under study laboratory compositions present relative to SR cements behaviour?

The results of experimental investigations have shown that Greek fly ash of high CaO content, can substitute the clinker for the preparation of pozzolanic cements resistant to sulfate environment, contributing in this way in both environmental relief and in the manufacture of cements with improved properties.

**Keywords:** Sulfate resistant cements, pozzolanic cements, fly ash, natural pozzolana.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

# 1 ΤΣΙΜΕΝΤΟ

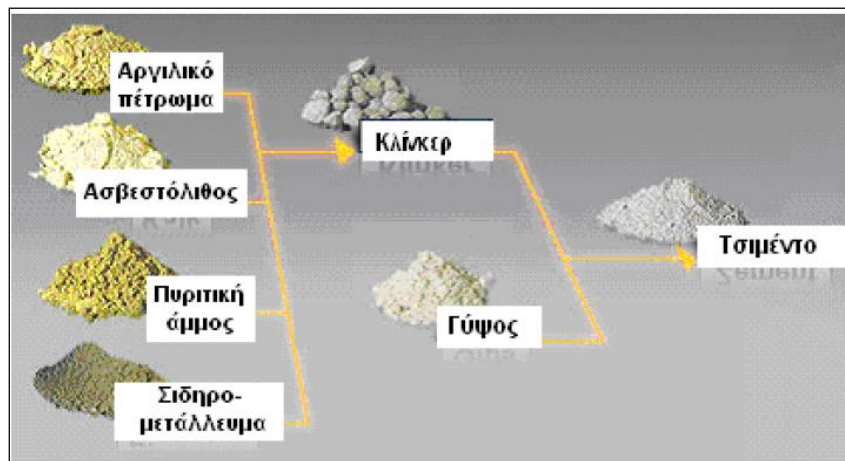
## 1.1 Εισαγωγή

Συνδετική ύλη ή κονία ονομάζεται κάθε υλικό το οποίο αφού υποστεί κατάλληλη προεργασία μπορεί να γίνει πλαστικό, να εκδηλώσει συγκολλητικές ιδιότητες και να μετατραπεί σταδιακά σε στερεό μέχρι να σχηματιστεί σκληρή και συμπαγής μάζα. Οι περισσότερες κονίες γίνονται πλαστικές και εμφανίζουν συγκολλητικές ιδιότητες όταν αναμιχθούν με το νερό.

Το τσιμέντο είναι μια υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτοαλεσμένο ανόργανο υλικό το οποίο όταν αναμιχθεί με το νερό σχηματίζει μια πάστα που λόγω των αντιδράσεων ενυδάτωσης πήζει, σκληρύνεται και αποκτά την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και τη σταθερότητα της ακόμη και κάτω από το νερό.

Το τσιμέντο σε ανάμιξη με το νερό (τσιμεντόπαστα) είναι το συνδετικό υλικό, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του σκυροδέματος. Υπάρχουν διάφορα είδη (τύποι) τσιμέντων, με συνηθέστερο αυτό που καλείται κοινό τσιμέντο Portland (OPC, Ordinary Portland Cement). Το κοινό τσιμέντο είναι ένα γκρίζο λεπτομερές υλικό, που προκύπτει από τη λειοτριβήση του κλίνκερ τσιμέντου.

Το μίγμα των πρώτων υλών (θραυσμένος ασβεστόλιθος, αργιλικά πετρώματα, χαλαζιακά πετρώματα, σιδηρομετάλλευμα, βωξίτης, κ.α.) αναμειγνύονται σε κατάλληλη αναλογία και λειοτριβούνται. Το λειοτριβημένο μίγμα «φαρίνα» υφίσταται πυρομεταλλουργική κατεργασία μέσα σε περιστροφική κάμινο. Στην περιστροφική κάμινο, οι λειοτριβημένες πρώτες ύλες, με χρήση καυσίμων (φυσικό αέριο, πετρέλαιο, γαιάνθρακες, εναλλακτικά καύσιμα), θερμαίνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, με φυσικοχημικές διεργασίες, μετατρέπονται σε ένα υλικό γκριζοπράσινου χρώματος μορφής σφαιριδίων διαμέτρου 10-25 mm που παρουσιάζουν υαλώδη επιφανειακή επίτηξη, το οποίο ονομάζεται κλίνκερ τσιμέντου.



**Σχήμα 1:** Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα προϊόντα και τελικό προϊόν στη διεργασία παραγωγής τσιμέντου



**Σχήμα 2:** Σφαιρίδια (pellets) μεγέθους 10-25 mm του κλίνκερ τσιμέντου

Το κλίνκερ, κατά την έξοδό του από την περιστροφική κάμινο, ψύχεται ταχέως προκειμένου να παραμείνουν αναλλοίωτα τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά. Εν συνεχεία, το κλίνκερ, συναλέθεται με καθορισμένη ποσότητα γύψου για την παραγωγή του τσιμέντου. Η διεργασία της συνάλεσης απαιτεί σημαντική μείωση του μεγέθους των κόκκων αυτών και προσθήκη μικρής ποσότητας (συνήθως γύρω στο 5%) γύψου. Σε αυτό το στάδιο επίσης, γίνεται η προσθήκη ποζολανικών υλικών, όπως φυσικές ή τεχνητές ποζολάνες, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, κλπ., κατά την παραγωγή σύνθετων τσιμέντων καθώς επίσης και η προσθήκη των πληρωτικών (fillers) για την παραγωγή όλων των τύπων τσιμέντου. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για τη συνάλεση των προαναφερόμενων υλικών, είναι συνήθως οι σφαιρόμυλοι και οι κυλινδρόπρεσες [1].

## 1.2 Πρότυπα και κανονισμοί

Σύμφωνα με απόφαση της Ε.Ε., από 01/04/01 τα τσιμέντα που θα κυκλοφορούν σε όλες τις χώρες κράτη μέλη πρέπει να είναι πιστοποιημένα, να φέρουν σήμανση CE και να συμμορφώνονται με τα νέα Ευρωπαϊκά πρότυπα, τα οποία είναι:

- **EN 197-1: Τσιμέντο μέρος-1:** «Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα» και
- **EN 197-2: Τσιμέντο μέρος-2:** «Αξιολόγηση συμμόρφωσης»

Τα παραπάνω Ευρωπαϊκά πρότυπα έχουν υιοθετηθεί και εφαρμόζονται στην Ελλάδα ως Ελληνικά πρότυπα από τον Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης (ΕΛΟΤ). Είναι γνωστά ως ΕΛΟΤ EN 197-1 και ΕΛΟΤ EN 197-2 και κυκλοφορούν από τον Οκτώβριο 2000, αλλά τέθηκαν σε ισχύ με Υπουργική απόφαση (ΦΕΚ 917 Β / 17-07-01), η οποία προέβλεπε μεταβατική περίοδο μέχρι της 31/12/01 για την εναρμόνιση του κατασκευαστικού κλάδου με αυτά. Το τσιμέντο, όπως και τα άλλα δομικά υλικά, ως υλικό που διέπεται από την Ευρωπαϊκή οδηγία CPD 89/106, λόγω της σπουδαιότητάς του για την ασφάλεια των δομικών κατασκευών, θα πρέπει να πληροί ορισμένες ελάχιστες απαιτήσεις, όσον αφορά στις ιδιότητες και στη σταθερότητα της ποιότητας παραγωγής του. Για τους παραπάνω λόγους η ποιότητα του τσιμέντου, σε αντίθεση με άλλα υλικά, ελέγχεται και πιστοποιείται με το αυστηρότερο σύστημα αξιολόγησης συμμόρφωσης από αναγνωρισμένο φορέα πιστοποίησης, με ανεξάρτητη εξωτερική δειγματοληψία. Κατά τη σύνταξη των παραπάνω προτύπων συμπεριλήφθηκαν και κωδικοποιήθηκαν όλα τα κοινής αποδοχής και ευρείας χρήσης τσιμέντα, που παράγονται στις χώρες μέλη της Ε.Ε., με στόχο τη δημιουργία κοινής ορολογίας για όλους τους μελετητές, χρήστες, κατασκευαστές δομικών έργων της Ε.Ε..

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

### 1.3 Ονοματολογία τσιμέντων

Οι τύποι των τσιμέντων που παρασκευάζονται σε κάθε χώρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης εξαρτώνται από τις διαθέσιμες πρώτες ύλες, όπως επίσης από τη ζήτηση κάθε τύπου τσιμέντου. Έτσι, ανάλογα με τις διαθέσιμες και χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες, δημιουργήθηκαν οι διάφοροι τύποι τσιμέντων που μπορούν να παραχθούν.

Το πρότυπο EN 197-1 προδιαγράφει σε γενική μορφή τους εξής πέντε (5) τύπους τσιμέντων όπως φαίνονται στον **Πίνακα 1**.

**Πίνακας 1:** Βασικοί τύποι τσιμέντων Ευρωπαϊκού προτύπου EN 197-1

CEM I	Τσιμέντο Portland
CEM II	Σύνθετο Τσιμέντο Portland
CEM III	Σκωριοτσιμέντο
CEM IV	Ποζολανικό Τσιμέντο
CEM V	Σύνθετο Τσιμέντο

Το τσιμέντο συνίσταται από τα κύρια συστατικά του (Main Constituents), τα δευτερεύοντα συστατικά του (Minor Additional Components), το θειικό ασβέστιο και τα πρόσθετα (Additives).

Τα κύρια συστατικά, που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τσιμέντων σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1 δίνονται παρακάτω με το χαρακτηριστικό κεφαλαίο λατινικό γράμμα που αναφέρεται σε κάθε ένα από αυτά:

- Κλίνκερ (K) (Portland cement clinker)
- Σκωρία υψικανίνου (S) (Granulated blast furnace slag)
- Ποζολάνη φυσική (P) (Natural pozzolana)
- Ποζολάνη φυσική ψημένη (Q) (Natural calcined pozzolana)
- Ιπτάμενη τέφρα πυριτική (V) (Siliceous fly ash)
- Ιπτάμενη τέφρα ασβεστούχος (W) (Calcareous fly ash)
- Σχιστόλιθος ψημένος (T) (Burnt shale)
- Ασβεστόλιθος (L, LL) (Limestone)
- Πυριτική παιπάλη (D) (Silica fume)

Τα δευτερεύοντα συστατικά είναι επιλεγμένα ανόργανα φυσικά ορυκτά υλικά, που προκύπτουν κατά τη διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ ή συστατικά που ανήκουν στην κατηγορία των κύριων συστατικών αλλά δεν επιλέγονται να είναι κύρια συστατικά κατά

την παρασκευή του τσιμέντου. Όπως και στην περίπτωση των κύριων συστατικών, προστίθενται κατά την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου (συνήθως κατά τη φάση της τελικής αλέσεως).

Στα δευτερεύοντα συστατικά, τα οποία επιτρέπεται να προστεθούν σε ποσοστό έως 5% κατά βάρος στο τσιμέντο, περιλαμβάνονται και υλικά που ονομάζονται πληρωτικά (fillers). Αυτά είναι 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 την εργασιμότητα ή τη συγκράτηση του νερού). Τα συστατικά αυτά μπορεί να είναι αδρανή ή να έχουν ελαφρώς υδραυλικές, λανθάνουσες υδραυλικές ή ποζολανικές ιδιότητες. Τα δευτερεύοντα συστατικά πρέπει να πληρούν προδιαγραφές που αφορούν την ποιότητα του τσιμέντου. Δεν πρέπει να αυξάνουν αισθητά την απαίτηση σε νερό του τσιμέντου, να προκαλούν την καταστροφή του σκυροδέματος ή του κονιάματος με οποιοδήποτε τρόπο και να μειώνουν την προστασία του οπλισμού από τη διάβρωση.

Το θειϊκό ασβέστιο προστίθεται στα άλλα συστατικά του τσιμέντου κατά την τελική άλεση του κλίνκερ, με σκοπό να ρυθμίσει την πήξη του τσιμέντου. Το θειϊκό ασβέστιο μπορεί να είναι φυσική γύψος (calcium sulfate dihydrate- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ημιυδρίτης (hemihydrate- $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) ή ανυδρίτης (anhydrous calcium sulfate- $\text{CaSO}_4$ ) ή οποιοδήποτε μίγμα αυτών. Η γύψος και ο ανυδρίτης υπάρχουν στη φύση. Το θειϊκό ασβέστιο διατίθεται επίσης ως παραπροϊόν ορισμένων βιομηχανικών διεργασιών.

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 φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου. Η ολική τους ποσότητα δεν πρέπει να ξεπερνά σε ξηρή βάση, το 1.0% της μάζας του τσιμέντου (εξαιρούνται οι χρωστικές). Στην περίπτωση των οργανικών πρόσθετων, η ποσότητά τους σε ξηρή βάση δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.2% της μάζας του τσιμέντου. Αυτά τα πρόσθετα δεν πρέπει να προκαλούν τη διάβρωση του οπλισμού ή να βλάπτουν τις ιδιότητες του κονιάματος ή του σκυροδέματος που παράγεται από το τσιμέντο.

Στον **Πίνακα 2** δίνονται αναλυτικά, σύμφωνα με το πρότυπο, το είδος και το ποσοστό των συστατικών του τσιμέντου, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή και καθορίζουν τα είκοσι επτά (27) διαφορετικά είδη τσιμέντων. Το πρότυπο προβλέπει μεγάλο αριθμό προϊόντων τσιμέντου, τα οποία, για προφανείς λόγους, όμως δε κυκλοφορούν κατ' ανάγκη όλα σε κάθε χώρα μέλος.

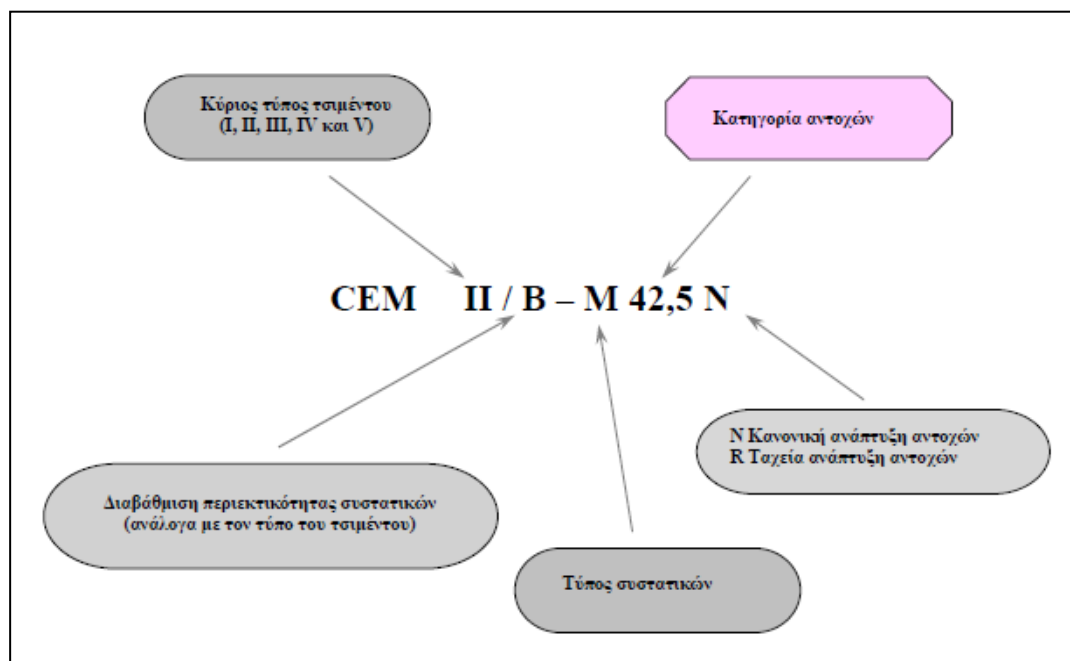
**Πίνακας 2:** Είδη τσιμέντου σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1

ΤΥΠΟΣ	Ονομασία	Κύρια συστατικά										Δευτ.συστ.
		Κλίνκερ	Σκωρία υψικαμίνου	Πυριτική παυτάλη	Ποζολάνη	Ιπτάμενες τέφρες			Ψημένος σχιστόλιθος	Ασβεστόλιθος		
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL	
<b>ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND</b>												
<b>CEM I</b>	CEM I	95-100										0-5
<b>ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND</b>												
<b>CEM II</b>	CEM II/A-S	80-94	6-20									0-5
	CEM II/B-S	65-79	21-35									0-5
	CEM II/A-D	90-94		6-10								0-5
	CEM II/A-P	80-94			6-20							0-5
	CEM II/B-P	65-79			21-35							0-5
	CEM II/A-Q	80-94				6-20						0-5
	CEM II/B-Q	65-79				21-35						0-5
	CEM II/A-V	80-94					6-20					0-5
	CEM II/B-V	65-79					21-35					0-5
	CEM II/A-W	80-94						6-20				0-5
	CEM II/B-W	65-79						21-35				0-5
	CEM II/A-T	80-94							6-20			0-5
	CEM II/B-T	65-79							21-35			0-5
	CEM II/A-L	80-94								6-20		0-5
	CEM II/B-L	65-79								21-35		0-5
	CEM II/A-LL	80-94									6-20	0-5
CEM II/B-LL	65-79									21-35	0-5	
CEM II/A-M	80-94										6-20	0-5
CEM II/B-M	65-79										21-35	0-5
<b>ΣΚΩΡΙΟΤΣΙΜΕΝΤΑ</b>												
<b>CEM III</b>	CEM III/A	35-64	36-65									0-5
	CEM III/B	20-34	66-80									0-5
	CEM III/C	5-19	81-95									0-5
<b>ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ</b>												
<b>CEM IV</b>	CEM IV/A	65-89	-									0-5
	CEM IV/B	45-64	-									0-5
<b>ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ</b>												
<b>CEM V</b>	CEM V/A	40-64	18-30									0-5
	CEM V/B	20-39	31-50									0-5

α) Οι τιμές του πίνακα αναφέρονται στο σύνολο των κυρίων και δευτερευόντων συστατικών  
 β) Το ποσοστό της πυριτικής παυτάλης περιορίζεται στο 10%  
 γ) Στα σύνθετα τσιμέντα Πόρτλαντ CEM II/A-M και CEM II/B-M, στα ποζολανικά τσιμέντα CEM IV/A και CEM IV/B και στα σύνθετα τσιμέντα CEM V/A και CEM V/B τα κύρια συστατικά πλην του κλίνκερ πρέπει να δηλώνονται στην ονομασία του τσιμέντου

Ο συμβολισμός των διαφόρων τσιμέντων, σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1, άρα και με το ΕΛΟΤ EN 197-1, καθορίζεται από:

- τον κύριο τύπο τσιμέντου
- την περιεκτικότητα των συστατικών
- το ποσοστό του κλίνκερ που περιέχεται στο τσιμέντο
- τον τύπο του δεύτερου κύριου συστατικού
- την κατηγορία αντοχής
- το επίπεδο της πρώιμης αντοχής



**Σχήμα 3:** Συμβολισμός των διαφόρων τύπων τσιμέντου του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 197-1

Οι κανονικές αντοχές του τσιμέντου (standard strength) είναι οι θλιπτικές που προσδιορίζονται σύμφωνα με το EN 196-1 στις είκοσι οκτώ (28) ημέρες και θα πρέπει να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις του **Πίνακα 3**. Έχουν θεσπιστεί τρεις κατηγορίες αντοχών: 32.5 N/mm<sup>2</sup>, 42.5 N/mm<sup>2</sup> και 52.5 N/mm<sup>2</sup>.

Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις δύο (2) ημέρες εκτός από την κατηγορία 32.5 όπου και μετρώνται σε επτά (7) ημέρες. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δύο τάξεις πρώιμων αντοχών, η πρώτη αναφέρεται στις κανονικές πρώιμες αντοχές (συμβολισμός: N) και η άλλη στις μεγάλες πρώιμες αντοχές (συμβολισμός: R) ή αλλιώς, σε τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών. Όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες, προβλέπεται ο έλεγχος μόνο της αρχής χρόνου πήξης και σταθερότητας όγκου. Και τα δύο αυτά μεγέθη πρέπει να καλύπτουν τις απαιτήσεις του **Πίνακα 3**.



**Πίνακας 3:** Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμεντών στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1

Κατηγορία αντοχής	Αντοχή σε θλίψη, MPa (N/mm <sup>2</sup> )			Αρχικός χρόνος πήξης	Διόγκωση (Διαστολή)
	Αρχική αντοχή		Τυπική αντοχή (όρια)		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		
32.5 N	-	≥ 16.0	≥ 32.5	≤ 52.5	≥ 75
32.5 R	≥ 10.0	-			
42.5 N	≥ 10.0	-	≥ 42.5	≤ 62.5	≥ 60
42.5 R	≥ 20.0	-			
52.5 N	≥ 20.0	-	≥ 52.5	-	≥ 45
52.5 R	≥ 30.0	-			

Όσον αφορά τις χημικές απαιτήσεις, ελέγχονται η απώλεια πύρωσης, το αδιάλυτο υπόλειμμα, η περιεκτικότητα σε θειικά και χλωριόντα, καθώς και η ποζολανικότητα σύμφωνα με τον **Πίνακα 4**. Οι έλεγχοι αυτοί γίνονται στους τύπους και στις κατηγορίες τσιμεντού που αναφέρονται στον **Πίνακα 4**.

**Πίνακας 4:** Προβλεπόμενες χημικές απαιτήσεις τσιμεντών στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1

Ιδιότητα	Πρότυπο	Τύπος τσιμεντού	Κατηγορία αντοχών	Απαιτήση <sup>1)</sup>
Απώλεια πύρωσης	EN 196-2	CEM I CEM III	όλες	≤ 5.0%
Αδιάλυτο υπόλειμμα	EN 196-2	CEM I CEM III	όλες	≤ 5.0%
Θειικά (SO <sub>3</sub> )	EN 196-2	CEM I CEM II <sup>2)</sup>	32.5 32.5 R 42.5	≤ 3.5%
			CEM IV CEM V	42.5 R 52.5 52.5 R
		CEM III <sup>3)</sup>	όλες	
		Χλωριόντα	EN 196-21	Όλοι οι τύποι <sup>4)</sup>
Ποζολανικότητα	EN 196-5	CEM IV	όλες	Satisfies the test
1)	Οι απαιτήσεις δίνονται % w/w			
2)	Το CEM II/B-T μπορεί να περιέχει έως 4.5% SO <sub>3</sub> για όλες τις κατηγορίες αντοχών			
3)	Το CEM III/C μπορεί να περιέχει έως 4.5% SO <sub>3</sub>			
4)	Το CEM III μπορεί να περιέχει χλωριόντα πάνω από 0.10%			

Στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN197-1 τα τσιμεντά ανθεκτικά σε θειικά κατηγοριοποιούνται σε τρεις (3) βασικούς τύπους:

- Τσιμεντά Portland ανθεκτικά σε θειικά (Sulfate resisting Portland cement), CEM I-SR 0 τσιμέντο Portland τύπου I με περιεκτικότητα του κλίνκερ σε C<sub>3</sub>A=0 %, CEM I-SR 3 τσιμέντο Portland τύπου I με περιεκτικότητα του κλίνκερ σε C<sub>3</sub>A≤3 %, CEM I-SR 5 τσιμέντο Portland τύπου I με περιεκτικότητα του κλίνκερ σε C<sub>3</sub>A≤5 %

- Σκωριοσιμμένα ανθεκτικά σε θειικά (Sulfate resisting blast furnace cement)  
CEM III/B-SR (δεν απαιτείται η περιεκτικότητα του C<sub>3</sub>A στο κλίνκερ),  
CEM III/C-SR (δεν απαιτείται η περιεκτικότητα του C<sub>3</sub>A στο κλίνκερ)
- Ποζολανικά τσιμέντα ανθεκτικά σε θειικά (Sulfate resisting pozzolanic cement)  
CEM IV/A-SR με περιεκτικότητα του κλίνκερ σε C<sub>3</sub>A ≤ 9 %,  
CEM IV/B-SR με περιεκτικότητα του κλίνκερ σε C<sub>3</sub>A ≤ 9 %

Η σύνθεση για κάθε ένα από τα επτά προαναφερόμενα τσιμέντα που ανήκουν στη συγκεκριμένη κατηγορία πρέπει να είναι σύμφωνη με τον **Πίνακα 5**. Όσον αφορά την ονοματολογία τους τα τσιμέντα τύπου I έχουν την ένδειξη SR 0, SR 3, SR 5 ανάλογα την περίπτωση, ενώ για τα τσιμέντα τύπου III και IV απαιτείται μόνο η ένδειξη SR.

**Πίνακας 5:** Τύποι τσιμέντων SR σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο

Main types	Notation of the seven products (types of sulfate resisting common cement)		Composition (percentage by mass <sup>a</sup> )				
			Main constituents				Minor additional constituents
			Clinker K	Blast furnace slag S	Pozzolana natural P	Siliceous fly ash V	
CEM I	Sulfate resisting Portland cement	CEM I-SR 0 CEM I-SR 3 CEM I-SR 5	95 – 100				0 – 5
CEM III	Sulfate resisting blast furnace cement	CEM III/B-SR	20 – 34	66 – 80	-	-	0 – 5
		CEM III/C-SR	5 – 19	81 – 95	-	-	0 – 5
CEM IV	Sulfate <sup>b</sup> resisting pozzolanic cement	CEM IV/A-SR	65 – 79		← --- 21 – 35 --- →		0 – 5
		CEM IV/B-SR	45 – 64		← --- 36 – 55 --- →		0 – 5

<sup>a</sup> The values in the table refer to the sum of the main and minor additional constituents.

<sup>b</sup> In sulfate resisting pozzolanic cements, types CEM IV/A-SR and CEM IV/B-SR, the main constituents other than clinker shall be declared by designation of the cement (for examples, see Clause 8).

Επιπλέον τα τσιμέντα ανθεκτικά σε θειικά πρέπει να πληρούν τις πρόσθετες απαιτήσεις που ορίζονται στον **Πίνακα 6**.

**Πίνακας 6:** Πρόσθετες απαιτήσεις για τσιμέντα ανθεκτικά σε θειικό περιβάλλον

1	2	3	4	5
Property	Test reference	Cement type	Strength class	Requirements <sup>a</sup>
Sulfate content (as SO <sub>3</sub> )	EN 196-2	CEM I-SR 0 CEM I-SR 3 CEM I-SR 5 <sup>b</sup>	32,5 N 32,5 R 42,5 N	≤ 3,0 %
		CEM IV/A-SR CEM IV/B-SR	42,5 R 52,5 N 52,5 R	≤ 3,5 %
C <sub>3</sub> A in clinker <sup>c</sup>	EN 196-2 <sup>d</sup>	CEM I-SR 0	All	= 0%
		CEM I-SR 3		≤ 3 %
		CEM I-SR 5		≤ 5 %
	- <sup>e</sup>	CEM IV/A-SR CEM IV/B-SR		≤ 9 %
Pozzolanicity	EN 196-5	CEM IV/A-SR CEM IV/B-SR	All	Satisfies the test at 8 days

<sup>a</sup> Requirements are given as percentage by mass of the final cement or clinker as defined in the table.

<sup>b</sup> For specific applications cements CEM I-SR 5 may be produced according to a higher sulfate content. If so the numerical value of this requirement for higher sulfate content shall be declared on the delivery note.

<sup>c</sup> The test method for the determination of C<sub>3</sub>A content of clinker from an analysis of the final cement is under development in CEN/TC51.

<sup>d</sup> In the specific case of CEM I, it is permissible to calculate the C<sub>3</sub>A content of clinker from the chemical analysis of the cement. The C<sub>3</sub>A content shall be calculated by the formula: C<sub>3</sub>A = 2,65 A – 1,69 F (see 5.2.1).

<sup>e</sup> Until the test method is finalised the C<sub>3</sub>A content of clinker (see 5.2.1) shall be determined on the basis of the analysis of clinker as part of the manufacturer's Factory Production Control (EN 197-2:2000, 4.2.1.2).

## 1.4 Ενυδάτωση του τσιμέντου

Το τσιμέντο είναι μίγμα πολλών συστατικών και συνεπώς η ενυδάτωσή του είναι μία πολύπλοκη διαδικασία αποτελούμενη από επιμέρους χημικές αντιδράσεις που προχωρούν είτε παράλληλα, είτε διαδοχικά. Αποτέλεσμα όλων αυτών των αντιδράσεων είναι η πήξη, η σκλήρυνση του τσιμέντου και η ανάπτυξη αξιοσημείωτων θλιπτικών αντοχών. Στην αρχή της ενυδάτωσης, η διαδικασία ελέγχεται από το ρυθμό διαλυτοποίησης των άνυδρων συστατικών του κλίνκερ και της γύψου, στη συνέχεια από το ρυθμό σχηματισμού των ενυδατωμένων προϊόντων και στο τέλος από το ρυθμό διάχυσης του νερού και των ιόντων. Η συνολική πορεία-κινητική της ενυδάτωσης επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων, κυριότεροι από τους οποίους είναι:

- Η σύσταση των φάσεων του τσιμέντου και η παρουσία ξένων ιόντων στο πλέγμα τους
- Οι συνθήκες παρασκευής του κλίνκερ (θερμοκρασία, χρόνος έψησης, ταχύτητα ψύξης)
- Το ποσοστό και η μορφή του θειικού ασβεστίου
- Η λεπτότητα του τσιμέντου (ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους των κόκκων)
- Η διαδικασία ελάττωσης μεγέθους του τσιμέντου
- Ο λόγος νερού προς τσιμέντο
- Η θερμοκρασία διατήρησης της πάστας τσιμέντου
- Η παρουσία προσθέτων (χημικές ενώσεις που εισάγονται στο τσιμέντο σε μικρά ποσοστά και επηρεάζουν το ρυθμό ενυδάτωσης και τις ιδιότητες της πάστας)

- Η παρουσία άλλων κύριων συστατικών στο τσιμέντο όπως ιπτάμενη τέφρα, σκωρία κ.ά.

Η διαδικασία της ενυδάτωσης αρχίζει αμέσως μετά την επαφή του τσιμέντου με το νερό και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας. Έτσι δημιουργούνται ένα σύνολο χημικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν έναν εύπλαστο γκριζοπράσινο πολτό, την τσιμεντόπαστα. Με την πάροδο του χρόνου, ο πολτός αρχίζει να αποκτά στερεότητα και συνεκτικότητα με αποτέλεσμα να μετατρέπεται σε τσιμεντολίθωμα. Η πήξη αυτή συντελείται όχι λόγω αποξήρανσης του νερού, όπως συμβαίνει με τον πηλό ή τον άργιλο, αλλά λόγω χημικών αντιδράσεων κατά τις οποίες τα μόρια του τσιμέντου ενώνονται με τα μόρια του νερού. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την κρυστάλλωση και το σχηματισμό ενός σώματος αδιάλυτου στο νερό. Η πήξη διαρκεί ορισμένο χρονικό διάστημα και κατά τη διάρκειά της, το τσιμέντο σκληρύνεται.

Η ενυδάτωση αρχίζει με την ανάμιξη του τσιμέντου με το νερό και τελειώνει όταν το ενυδατωμένο τσιμέντο αποκτήσει την τελική αντοχή του και περιλαμβάνει τα στάδια της πήξης και της σκλήρυνσης. Αυτή η χημική ένωση, αργεί να ολοκληρωθεί και διαρκεί μεγάλο χρονικό διάστημα. Κατά τη διάρκεια της, οι τριχοειδείς πόροι και οι πόροι του πηγματος είναι γεμάτοι με νερό. Όταν αυτοί δε περιέχουν νερό, η ενυδάτωση διακόπτεται. Συνεπώς απαιτείται συνεχής διαβροχή καθώς η σκλήρυνση του τσιμεντοπολτού πρέπει να γίνεται σε υγρό περιβάλλον.

Ο λόγος της μάζας του νερού  $W$ , προς τη μάζα του τσιμέντου  $T$ , ονομάζεται λόγος νερού-τσιμέντου  $\omega$ , και δίνεται από τη σχέση  $\omega = W/T$ . Ο λόγος αυτός επηρεάζει την ενυδάτωση του τσιμέντου.

Για να είναι το τσιμέντο κατάλληλο για χρήση, πρέπει η πήξη του τσιμεντοπολτού να αρχίζει μια ώρα περίπου, μετά τη διαβροχή του τσιμέντου με νερό. Αυτό το χρονικό περιθώριο τέθηκε από τον κανονισμό έτσι ώστε, να υπάρχει διαθέσιμος χρόνος, για την τέλεση απαραίτητων εργασιών, όπως η μεταφορά, η διάστρωση και η συμπίκνωση του σκυροδέματος, πριν από την έναρξη πήξης.

#### 1.4.1 Αντιδράσεις ενυδάτωσης

Στη χημεία του τσιμέντου ακολουθούνται συχνά οι εξής συντμήσεις για την κωδικοποίηση των βασικών συστατικών του:  $C = CaO$ ,  $S = SiO_2$ ,  $A = Al_2O_3$ ,  $F = Fe_2O_3$ ,  $\hat{S} = SO_3$ ,  $H = H_2O$ .

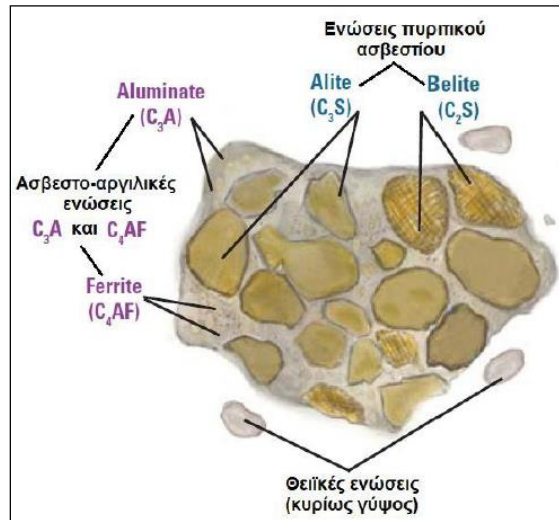
Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ τσιμέντου παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7** τόσο με ολόκληρο το χημικό τους τύπο, όσο και με τη σύντμηση τους που άλλωστε είναι πιο εύχρηστη. Τα πρώτα τέσσερα (4) συστατικά του **Πίνακα 7** σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της έψησης του κονιοποιημένου μίγματος (φαρίνα) για τη δημιουργία του κλίνκερ ενώ το τελευταίο προστίθεται στο κλίνκερ τσιμέντου κατά την τελική φάση της παρασκευής του τσιμέντου.

Ακολουθώς στο **Σχήμα 4**, απεικονίζεται ποιοτικά η διασπορά των ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ, σε ένα κόκκο τσιμέντου.

Όταν προστεθεί νερό στο τσιμέντο αρχίζουν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης, των οποίων αποτέλεσμα είναι η πήξη και σκλήρυνση του σκυροδέματος με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας.

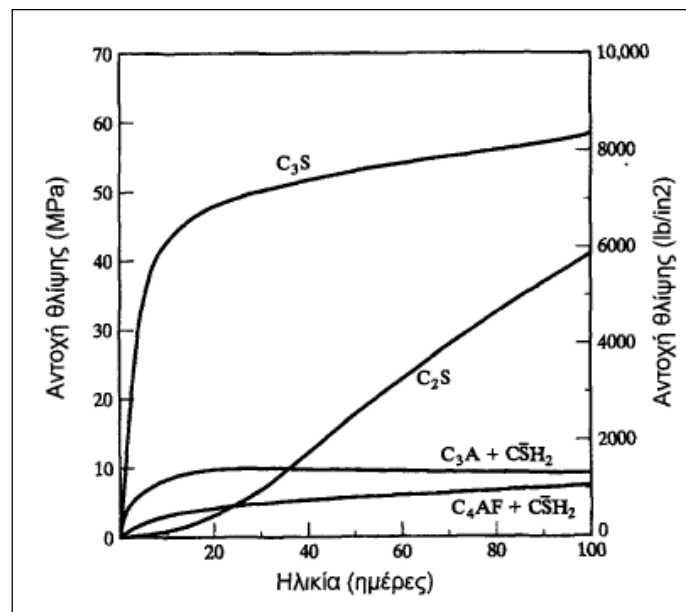
**Πίνακας 7:** Ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ

Χημικός Τύπος	Σύντμηση	Ονομασία Ορυκτού
$3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	Αλίτης
$2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	Βελίτης
$3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	Σελίτης
$4 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	Φερρίτης
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	Γύψος



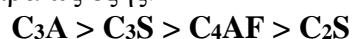
**Σχήμα 4:** Διασπορά ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ σε ένα κόκκο τσιμέντου [46]

Είναι γνωστό ότι μόνο οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  ευθύνονται, δηλαδή συμμετέχουν στην αύξηση της αντοχής (πρώιμης και σε βάθος χρόνου) του σκυροδέματος. Οι φάσεις  $\text{C}_3\text{A}$  και  $\text{C}_4\text{AF}$  ενυδατώνονται, αλλά δε συμβάλλουν σημαντικά στην αντοχή του σκυροδέματος (**Σχήμα 5**).



**Σχήμα 5:** Συμβολή των καθαρών φάσεων του κλίνκερ στην ανάπτυξη αντοχών σε θλίψη

Οι ταχύτητες ενυδάτωσης των ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ τσιμέντου κατατάσσονται σε φθίνουσα σειρά ως εξής:



Η θερμότητα που εκλύεται κατά την ενυδάτωση οφείλεται στην καταστροφή και δημιουργία χημικών δεσμών που λαμβάνουν χώρα με την επίδραση του νερού.

Η ενυδάτωση του πυριτικού τριασβεστίου αρχίζει με μια γρήγορη αντίδραση διάρκειας λίγων λεπτών κατά την οποία καταναλώνεται 2% έως 10% του υλικού και συνοδεύεται, συνήθως, από έκλυση θερμότητας (Pre-induction period). Ακολουθεί ένα στάδιο διάρκειας μερικών ωρών που χαρακτηρίζεται από τη σημαντική ελάττωση του ρυθμού ενυδάτωσης και της εκλυόμενης θερμότητας (Induction period). Στη συνέχεια ο ρυθμός ενυδάτωσης επιταχύνεται πάλι αγγίζοντας μία μέγιστη τιμή μετά από 5 έως 10 ώρες (Acceleration period).

Η αρχή αυτής της περιόδου συμπίπτει συνήθως με την αρχή της δεύτερης σημαντικής φάσης έκλυσης θερμότητας, ενώ παράλληλα η συγκέντρωση του  $Ca(OH)_2$  (προϊόν ενυδάτωσης του πυριτικού τριασβεστίου) φθάνει στη μέγιστη τιμή της και αρχίζει η καταβύθιση του κρυσταλλικού υδροξειδίου του ασβεστίου. Μετά την προηγούμενη περίοδο έντονου ρυθμού ενυδάτωσης, αρχίζει μία σταδιακή επιβράδυνση, με το στάδιο αυτό να διαρκεί μερικούς μήνες (Deceleration period). Έως τις είκοσι οκτώ (28) ημέρες περίπου το 70% του πυριτικού τριασβεστίου έχει ενυδατωθεί ενώ μετά από ένα χρόνο έχει καταναλωθεί όλη η άνυδρη φάση του. Ο ρυθμός ενυδάτωσης του πυριτικού τριασβεστίου εξαρτάται κυρίως από τη σύστασή του και ειδικότερα από τις προσμίξεις του, καθώς και από τις συνθήκες όπτησης του κλίνκερ. Ο ρυθμός αυξάνεται με την αύξηση των θειϊκών ( $SO_3$ ) στο τσιμέντο και ελαττώνεται με την αύξηση του λόγου  $C_2S/C_3S$  στο κλίνκερ.

Το πυριτικό διασβεστίο ενυδατώνεται με πολύ μικρότερο ρυθμό σε σχέση με το πυριτικό τριασβεστίο. Μέχρι τις είκοσι οκτώ (28) ημέρες έχει ενυδατωθεί το 30%, ενώ μετά από ένα χρόνο έχει αντιδράσει το 90% του υλικού. Τα προϊόντα ενυδάτωσης αυτής της φάσης είναι παρόμοια με αυτά του πυριτικού τριασβεστίου με μόνη διαφορά τα μικρότερα ποσοστά πορτλαντίτη- $Ca(OH)_2$ . Ο ρυθμός ενυδάτωσης του πυριτικού διασβεστίου εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση των σταθεροποιητών, τη θερμοκρασία, το χρόνο όπτησης, τη λεπτότητα, τη θερμοκρασία ενυδάτωσης και το λόγο νερό προς τσιμέντο.

Η αρχική αντίδραση του αργλικού τριασβεστίου με το νερό είναι ταχύτερη, ωστόσο ελέγχεται σε σημαντικό βαθμό από τη γύψο. Ποσοστό 5% έως 25% της φάσης αυτής καταναλώνεται μέσα στα πρώτα λεπτά μετά την ανάμιξη με το νερό. Μετά από μία περίοδο ύφεσης, διάρκειας μερικών ωρών, η αντίδραση επιταχύνεται πάλι και το μεγαλύτερο ποσοστό του αργλικού τριασβεστίου έχει ήδη ενυδατωθεί στις είκοσι οκτώ (28) ημέρες. Η δραστηριότητα του  $C_3A$  εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα του σε αλκάλια. Τα ιόντα  $K^+$  αυξάνουν τη δραστηριότητα ενώ τα ιόντα  $Na^+$  τη μειώνουν.

Στο σύστημα  $C_3A-H_2O$ , το πρώτο προϊόν της ενυδάτωσης είναι ένα άμορφο υλικό το οποίο καλύπτει την επιφάνεια των κόκκων του  $C_3A$  και το οποίο μετατρέπεται, στη συνέχεια, σε εξαγωνικούς κρυστάλλους με σύσταση  $C_2AH_8$  και  $C_4AH_{19}$ . Στο επόμενο στάδιο, οι παραπάνω ενώσεις μετατρέπονται σε κυβικό  $C_3AH_6$ , τη μοναδική μορφή ενυδατωμένου αργλικού ασβεστίου που είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στο σύστημα  $C_3A-H_2O-C\hat{S}H_2$  ( $C\hat{S}H_2$ =γύψος), το πρώτο στάδιο της ενυδάτωσης επιβραδύνεται σημαντικά. Το κύριο προϊόν, στο στάδιο αυτό, είναι ο ετρινγκίτης- $C_6AS_3H_{32}$ . Όταν όλη η γύψος καταναλωθεί, ο ετρινγκίτης αρχίζει να αντιδρά με το  $C_3A$

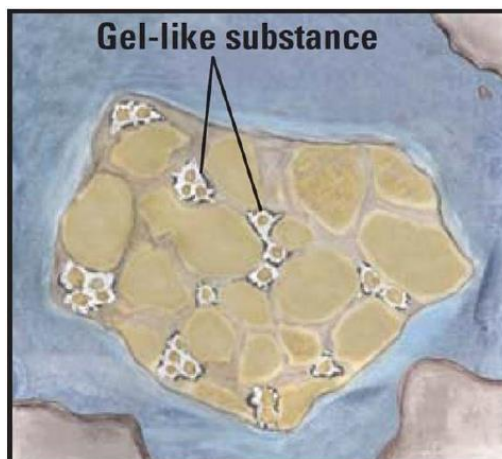
και ο ρυθμός της ενυδάτωσης αρχίζει να αυξάνεται. Στο στάδιο αυτό παράγεται μονοθεϊκό ενυδατωμένο άλας- $C_4A\hat{S}H_{12}$ . Καθώς ο ετρινγκίτης καταναλώνεται, αρχίζουν να σχηματίζονται εξαγωνικοί κρύσταλλοι  $C_4AH_{19}$ .

Η σύσταση της φερριτικής φάσης στο κλίνκερ δεν είναι σταθερή και κυμαίνεται μεταξύ  $C_2(A_{0.7}F_{0.3})$  και  $C_2(A_{0.3}F_{0.7})$ . Κάτω από παρόμοιες συνθήκες, τα προϊόντα ενυδάτωσης της φερριτικής φάσης είναι σχεδόν ίδια με εκείνα της αργλικής φάσης παρόλο που οι ρυθμοί των αντιδράσεων διαφοροποιούνται. Η δραστηριότητα της φερριτικής φάσης είναι ανάλογη του λόγου Al/Fe. Το καθαρό  $C_2(AF)$  παρουσιάζει μεγάλο αρχικό ρυθμό ενυδάτωσης, η οποία στη συνέχεια επιβραδύνεται αλλά συνεχίζεται σταθερά μέχρι την πλήρη κατανάλωση του άνυδρου συστατικού. Η ενυδάτωση του είναι συνήθως ταχύτερη από την ενυδάτωση του  $C_3A$ , αλλά επιβραδύνεται σημαντικά παρουσία γύψου[1].

#### 1.4.2 Προϊόντα ενυδάτωσης – Αργλικό τριασβέστιο ( $C_3A$ )

Το αργλικό τριασβέστιο είναι ένα από τα κύρια συστατικά του τσιμέντου. Αν και αποτελεί λιγότερο από το 10% της συνολικής του σύνθεσης, η ανεξέλεγκτη αντίδραση του με το νερό έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία (σχεδόν ακαριαία) πήξη (flash set) της τσιμεντόπαστας. Η γύψος προστίθεται για τη ρύθμιση αυτής της αντίδρασης, διατηρώντας την εργασιμότητα της τσιμεντοκονίας κατά τη διάρκεια των πρώτων ωρών. Κατανοώντας λοιπόν την αντίδραση του αργλικού τριασβεστίου με τη γύψο γνωρίζουμε πλέον το τι συμβαίνει στην πρόιμη (αρχική) ενυδάτωση του τσιμέντου.

Το αργλικό τριασβέστιο ( $C_3A$ ) και οι θεικές φάσεις (π.χ. γύψος), μετά την προσθήκη νερού, δίστανται και αντιδρούν πολύ γρήγορα μεταξύ τους και με μεγάλη έκλυση θερμότητας, σχηματίζοντας ενώσεις τύπου γέλης-gel ( $C-A-\hat{S}-H$ ) που είναι οι πρόδρομες ενώσεις σχηματισμού στερεής φάσης βελονοειδούς μορφής (ετρινγκίτης).



**Σχήμα 6:** Ενώσεις τύπου γέλης-gel τύπου ( $C-A-\hat{S}-H$ ) από την υδρόλυση του  $C_3A$  και της γύψου [46]

Συνεπώς τόσο η ενυδάτωση του αργλικού τριασβεστίου μόνο με παρουσία καθαρού νερού, αλλά και με την παρουσία γύψου είναι εξέχουσας σημασίας για την κατανόηση της συγκεκριμένης φάσης ενυδάτωσης του τσιμέντου. Ακολούθως περιγράφεται ξεχωριστά τι συμβαίνει σε κάθε μια από τις παραπάνω περιπτώσεις.

Όταν το αργλικό τριασβέστιο ενυδατώνεται μόνο με την παρουσία καθαρού νερού προκύπτουν ταχύτατα ένυδρες ασβεσταργλικές ενώσεις σχηματίζοντας εξαγωνικούς κρυστάλλους ένυδρου αργλικού ασβεστίου. Η αλληλουχία των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:

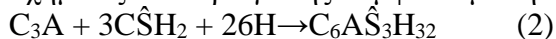




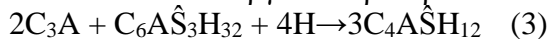
Από αυτές η πρώτη αντίδραση με προϊόντα ( $C_4AH_{13}$ ,  $C_2AH_8$ ) είναι ταχύτερη ενώ η δεύτερη διεξάγεται πιο αργά. Το τελικό προϊόν των δύο αντιδράσεων ( $C_3AH_6$ ) ονομάζεται hydrogarnet. Οι αντιδράσεις αυτές εκλύουν σημαντικότερες ποσότητες θερμότητας οι οποίες προκαλούν την ταχεία πήξη.

Υπό την παρουσία θειϊκού ασβεστίου (γύψου) η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μπορεί να χωριστεί σε δύο φάσεις.

Η πρώτη φάση πραγματοποιείται όταν η γύψος είναι παρούσα στο σύστημα και σχηματίζεται ετρινγκίτης σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



Όπου το  $C_6A\hat{S}_3H_{32}$  είναι το ορυκτό ετρινγκίτης (AFt), ενώ η κατανάλωση όλης της ποσότητας γύψου πριν την ολοκλήρωση ενυδάτωσης του αργιλικού τριασβεστίου προκαλεί την παρακάτω αντίδραση σχηματισμού ενυδατωμένου θειϊκού άλατος (AFm) από το υπόλοιπο αργιλικό τριασβέστιο και τον ετρινγκίτη.



Η ποσότητα της γύψου που προστίθεται στο τσιμέντο εκφράζεται ως το ποσοστό των θειϊκών ( $SO_3$ ) το οποίο δεν πρέπει να υπερβαίνει το 4% για να αποφεύγεται η διόγκωση του τσιμέντου εξαιτίας του σχηματισμού μεγάλης ποσότητας ετρινγκίτη.

Για να αποφευχθεί το φαινόμενο της διόγκωσης προστίθεται θειϊκό ασβέστιο το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό ετρινγκίτη με πιο αργό ρυθμό. Ως εκ τούτου η δραστηριότητα του συστήματος  $C_3A-CaSO_4$  είναι πολύ σημαντικής σημασίας δεδομένου ότι μπορεί να επηρεάσει την εργασιμότητα της τσιμεντόπαστας. Έχουν προταθεί πολλές θεωρίες σχετικά με τη δράση του  $CaSO_4$ , αλλά οι μηχανισμοί με τους οποίους η αντίδραση του  $C_3A$  επιβραδύνεται δεν έχουν πλήρως διευκρινιστεί. Μερικοί ερευνητές επικαλούνται το σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος. Σύμφωνα με αυτούς τα ένυδρα προϊόντα σχηματίζουν μία λιγότερο ή περισσότερο διαπερατή στρώση στην επιφάνεια του  $C_3A$  το οποίο περιορίζει τη μεταφορά νερού και ιόντων. Εν τούτοις οι υπερασπιστές αυτής της θεωρίας διαφωνούν σχετικά με τη φύση και τη σύνθεση αυτής της στρώσης. Το προϊόν θα μπορούσε να είναι κρυσταλλικό ή μη κρυσταλλικό θειϊκό-ασβεσταργιλικό άλας, η κρυσταλλικότητα του οποίου εξαρτάται από το pH. Επιπλέον θα μπορούσε να προκύψει καταβύθιση ασβεσταργιλικών ένυδρων προϊόντων στον ίδιο χρόνο που ο ετρινγκίτης χρειάζεται για να επιβραδύνει την ενυδάτωση του  $C_3A$ . Άλλοι θεωρούν την προσρόφιση των θειϊκών στο  $C_3A$ . Τα θειϊκά ιόντα θα μπλοκάρουν τις ενεργές θέσεις της διάλυσης και θα συμβάλλουν στη μείωση του ρυθμού διάλυσης του  $C_3A$ . Όλες αυτές οι διαφωνίες στις ερμηνείες των πειραματικών δεδομένων είναι πολύ πιθανό να οφείλονται στο γεγονός ότι όλα αυτά συμβαίνουν πρώιμα, ακόμα και κατά τη διάρκεια της ανάμιξης. Επίσης τα αποτελέσματα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις πειραματικές συνθήκες οι οποίες δεν ελέγχονται απόλυτα. Συγκεκριμένα, δημιουργώντας μια πάστα με δύο πολύ δραστηριές σκόνες, η προσθήκη ακόμα και μικρής ποσότητας νερού προκαλεί τοπικές ετερογένειες. Συνεπώς πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η δραστηριότητα και η κινητική των αντιδράσεων του συστήματος  $C_3A-CaSO_4-H_2O$  [47].

Οι περισσότερες προηγούμενες μελέτες έχουν επικεντρωθεί επί των μηχανισμών που ελέγχουν το πρώτο στάδιο της αντίδρασης  $C_3A$ -γύψου, για να εξηγήσουν γιατί το θειϊκό ασβέστιο επιβραδύνει την αντίδραση της  $C_3A$ . Οι δύο κύριες υποθέσεις που έχουν συζητηθεί κατά τις τελευταίες δεκαετίες είναι οι εξής. Αφενός, υποστηρίζεται ότι η αντίδραση περιορίζεται από ένα στρώμα των προϊόντων ενυδάτωσης. Αυτό το στρώμα είναι συνήθως ο ετρινγκίτης, αλλά και AFm, το οποίο αποκαλείται "ένυδρο κλειδωμά".



Από την άλλη πλευρά, έχει προταθεί ότι η προσρόφηση των ιόντων ασβεστίου και θείου στις δραστικές θέσεις διάλυσης του  $C_3A$  επιβραδύνει την ταχύτητα της αντίδρασης. Οι Scrivener και Pratt έχουν επισημάνει ότι η μορφολογία του ετρινγκίτη είναι απίθανο να προσφέρει ένα σημαντικό εμπόδιο για τη μεταφορά ιόντων και οι Minard et al. έχουν δείξει σαφώς ότι η φάση που μπορεί να παρατηρηθεί στην επιφάνεια του  $C_3A$  κατά την έναρξη της αντίδρασης, είναι ένα ένυδρο AFm. Ωστόσο, αυτή η ένυδρη ένωση μετασχηματίζεται επίσης σε καθαρό  $C_3A$ , ο μετασχηματισμός της οποίας δεν συμβαίνει παρουσία ημι-ανιδρίτη, το οποίο και την επιβραδύνει. Ως εκ τούτου, ένα τέτοιο στρώμα δεν μπορεί να είναι η αιτία της επιβράδυνσης της αντίδρασης [48].

### 1.4.3 Παράλληλα φαινόμενα κατά την ενυδάτωση

Τα φαινόμενα που συνοδεύουν την ενυδάτωση είναι τα εξής:

#### A. Συστολή ενυδατώσης

Η τσιμεντόπαστα όταν πήζει και σκληραίνει συστέλλεται. Δηλαδή ο όγκος της μικραίνει. Η συστολή αυτή δεν οφείλεται σε εξωτερικά αίτια, αλλά αποκλειστικά και μόνο στις χημικές αντιδράσεις που συντελούνται μεταξύ του τσιμέντου και του νερού.

Η ελάττωση του όγκου των προϊόντων της αντίδρασης ισούται περίπου με το 25% του αρχικού όγκου του νερού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην είσοδο νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Με τον όρο συστολή κατά την πήξη ή συστολή του νωπού κονιάματος, χαρακτηρίζεται η συνολική συστολή που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της πήξης του κονιάματος. Η συστολή αυτή αποτελείται από τη συστολή ενυδατώσεως και τη συστολή που οφείλεται στην εξάτμιση του ελεύθερου νερού.

#### B. Θερμότητα ενυδατώσης

Οι χημικές αντιδράσεις κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου συνοδεύονται από έκλυση θερμότητας, η οποία ονομάζεται θερμότητα ενυδατώσης. Η θερμότητα αυτή εξαρτάται από τα ποσοστά των υλικών του κλίνκερ και είναι διαφορετική για τα διάφορα είδη του τσιμέντου. Στα τσιμέντα με χαμηλή έκλυση θερμότητας, η σκλήρυνση γίνεται με βραδύτερο ρυθμό, αλλά η τελική σκλήρυνση τους είναι καλύτερη.

Η θερμότητα ενυδατώσης γίνεται αντιληπτή όταν πρόκειται για ογκώδες έργο, από τη μάζα του οποίου δεν μπορεί εύκολα να διαφύγει στην ατμόσφαιρα. Η θερμότητα αυτή μπορεί να έχει θετική δράση, υπό άλλες συνθήκες, όπως στην περίπτωση σκυροδέτησης υπό χαμηλές θερμοκρασίες, οπότε προστατεύει από τον παγετό το νωπό ακόμα σκυρόδεμα.

## 1.5 Επίδραση θειϊκών ριζών στο τσιμέντο

Η χρήση του όρου θειϊκή προσβολή αναφέρεται κυρίως στις επιδράσεις των θειϊκών ιόντων (ριζών) μόνο. Στην πραγματικότητα όμως η προσβολή πραγματοποιείται με διάφορα θειϊκά διαλύματα τα οποία μπορεί να περιέχουν ασβέστιο, νάτριο, μαγνήσιο και σίδηρο με τη μορφή κατιόντων. Ανάλογα με τον τύπο του θειϊκού διαλύματος οδηγούμαστε σε διαφορετικό μηχανισμό και προκαλούμενες βλάβες.

Ο ετρινγκίτης και η γύψος είναι τα βασικά προϊόντα της χημικής αντίδρασης ενός διαλύματος θειϊκών και των προϊόντων ενυδατώσης του τσιμέντου. Η διόγκωση είναι

συνέπεια της θεϊκής προσβολής και παραδοσιακά αποδίδεται στο σχηματισμό του ετρινγκίτη, παρόλο που πολλοί ερευνητές δεν μπορούν ακόμα να εντοπίσουν ισχυρή συσχέτιση ανάμεσα στη διόγκωση και στο σχηματισμό ετρινγκίτη. Ωστόσο το αργλικό τριασβέστιο το οποίο υπάρχει σε τουλάχιστον τέσσερις κρυσταλλικές μορφές στο τσιμέντο διαφοροποιεί την ταχύτητα αντίδρασης αλλά όχι τη συνολική ποσότητα ετρινγκίτη που θα σχηματιστεί. Έτσι το στάδιο κατά το οποίο θα μετρηθεί η διόγκωση είναι κρίσιμο.

## 1.6 Επίδραση θεϊκών ριζών στο σκυρόδεμα

### 1.6.1 Γενικά

Η δράση των θεϊκών είναι από τις πιο επιθετικές περιβαλλοντικές δράσεις οι οποίες επηρεάζουν την ανθεκτικότητα των κατασκευών από σκυρόδεμα. Κατασκευές όπως προβλήτες, γέφυρες, θεμέλια και αγωγοί από σκυρόδεμα, καθόλη τη διάρκεια της ζωής τους εκτίθενται στην προσβολή θεϊκών. Η προσβολή θεϊκών στο σκυρόδεμα συμβαίνει όταν το σκυρόδεμα είναι σε επαφή με πηγή θεϊκών ιόντων, η οποία μπορεί να είναι τα υπόγεια ύδατα, το έδαφος ή το νερό της βροχής. Η επίδραση των θεϊκών ιόντων εκδηλώνεται με θρυμματισμό και ρηγμάτωση του σκυροδέματος συνοδευόμενη από διόγκωση ή και απώλεια αντοχής.

Η αντίσταση του σκυροδέματος στην επίδραση των θεϊκών καθορίζεται από διάφορους παράγοντες όπως ο λόγος νερό προς τσιμέντο, η διαπερατότητα, η λεπτότητα και η σύνθεση του. Δύο όμως είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την αντίσταση του σκυροδέματος σε θεϊκό περιβάλλον: η χημική σύσταση του τσιμέντου και η διαπερατότητα του σκυροδέματος. Ειδικότερα, έχει αναγνωριστεί ότι ο έλεγχος της σύνθεσης του τσιμέντου και συγκεκριμένα η περιεκτικότητα του σε αργλικό τριασβέστιο βελτιώνει την ανθεκτικότητα του σε επίδραση θεϊκών.

Όσον αφορά τη χημική σύσταση του τσιμέντου το μέγεθος της θεϊκής προσβολής εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και του  $\text{C}_3\text{A}$  στο ενυδατωμένο σκυρόδεμα. Τα Αμερικάνικα πρότυπα θέτουν ως όριο στην περιεκτικότητα  $\text{C}_3\text{A}$  και του αθροίσματος ( $2\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ ) σε SR τσιμέντα τύπου V, το 5% και 25% αντίστοιχα [16]. Επιπλέον σε σύνθετα τσιμέντα, διάφοροι τύποι προσθέτων χρησιμοποιούνται ευρέως για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος σε θεϊκό περιβάλλον [16]. Έτσι, τόσο το ASTM C150, όσο και το AASHTO M85, θέτουν όρια στην περιεκτικότητα του αργλικού τριασβεστίου. Επιπλέον το AASHTO M85 περιορίζει την μέγιστη περιεκτικότητα σε πυριτικό τριασβέστιο.

Έρευνες έχουν δείξει ότι η ανθεκτικότητα σε θεϊκό περιβάλλον εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε αργλικό τριασβέστιο. Τα υποπροϊόντα της θεϊκής προσβολής εξαρτώνται από τον τύπο του κατιόντος. Όταν η πηγή των θεϊκών είναι το θεϊκό νάτριο, τα κύρια προϊόντα είναι ετρινγκίτης ή/και γύψος. Ανάλογα με τη διαθεσιμότητα σε άσβεστο, το υδροξείδιο του ασβεστίου αλληλεπιδρά με το θεϊκό νάτριο σχηματίζοντας δευτερογενή γύψο ή ακόμα και δευτερογενή ετρινγκίτη. Ο ρόλος της άσβεστου σε θεϊκό περιβάλλον έχει διερευνηθεί από τους Mehta [28] και άλλους [29] όπου είναι ευρέως αποδεκτό ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε άσβεστο ενισχύει το σχηματισμό μικροκρυσταλλικού ετρινγκίτη. Επιπλέον η παρουσία άσβεστου περιορίζει τη διαλυτότητα των αργλικών, καταλήγοντας σε μια διογκωτική τοποχημική αντίδραση και αυξάνει το σχηματισμό γύψου.

Η διόγκωση αποδίδεται στο σχηματισμό ετρινγκίτη και στην περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων θεϊκών, στη γύψο [30,31]. Ο ετρινγκίτης σχηματίζεται όταν τα θεϊκά ιόντα αντιδρούν με το Afm. Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι το αργίλιο που

απελευθερώνεται από τη φάση C-A-S-H συμβάλλει στο σχηματισμό ετρινγκίτη [32]. Το πώς ακριβώς ο σχηματισμός ετρινγκίτη οδηγεί στη διόγκωση δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μέσα από τα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί δεν υπάρχει σαφώς καθορισμένη συσχέτιση μεταξύ της ποσότητας του σχηματισμένου ετρινγκίτη και της παρατηρούμενης διόγκωσης. Αν και υπάρχουν πολλές θεωρίες για τους πιθανούς μηχανισμούς διόγκωσης δεν υπάρχει γενικώς αποδεκτή εξήγηση για τις επιπτώσεις του σκυροδέματος σε θειϊκό περιβάλλον. Οι πιο κοινές θεωρίες αναφέρονται στη διόγκωση [33], εξαιτίας των τοποχημικών αντιδράσεων [34], της αύξησης του όγκου των στερεών [35] και της αύξησης της πίεσης λόγω του σχηματισμού κρυστάλλων [36,37].

Τα τελευταία χρόνια η θεωρία της ανάπτυξης τάσεων λόγω κρυστάλλωσης έχει αναδειχτεί ως η πλέον αποδεκτή. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία η πίεση από την κρυστάλλωση προκύπτει από τον υπερκορεσμό των πόρων. Ο σχηματισμός ετρινγκίτη σε πόρους μικρότερους από 100 nm είναι ικανός να προκαλέσει πιέσεις κρυστάλλωσης οι οποίες μπορεί να υπερβούν την εφελκυστική αντοχή της τσιμεντόπαστας [36,37]. Κρύσταλλοι ετρινγκίτη σε μεγαλύτερους πόρους ή ρωγμές δεν είναι σε θέση να δημιουργήσουν σημαντική αύξηση των πιέσεων.

## **Δράση θειϊκών στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα**

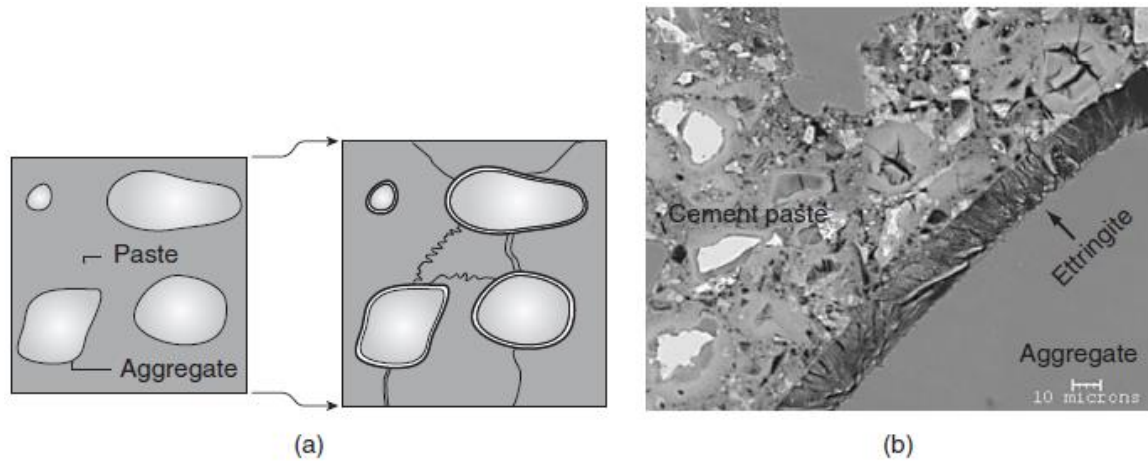
Η προσβολή του τσιμέντου και του σκυροδέματος από τα θειϊκά ιόντα, μπορεί να οφείλεται στην εξωτερική δράση θειϊκών του περιβάλλοντος. Μπορεί επίσης να εμφανιστεί εσωτερικά από το μηχανισμό του μεθύτερου σχηματισμού ετρινγκίτη (Delayed Ettringite Formation-DEF). Η αυξημένη συγκέντρωση θειϊκών ιόντων στο εξωτερικό περιβάλλον, μπορεί να συμβαίνει είτε φυσιολογικά, είτε ως συνέπεια κάποιας διαταραχής. Η αυξημένη συγκέντρωση θειϊκών στο εσωτερικό του σκυροδέματος μπορεί να συμβεί λόγω των συστατικών του.

Η κύρια συνέπεια της προσβολής θειϊκών ιόντων είναι η διόγκωση λόγω του μεθύτερου σχηματισμού ετρινγκίτη και ο μετασχηματισμός της δομής του C-S-H. Η διόγκωση προκαλεί τη ρηγμάτωση του σκυροδέματος και η αντίδραση των θειϊκών με το C-S-H, οδηγεί στην καταστροφή ενός βασικού συστατικού που ρυθμίζει την αντοχή και τη συνεκτικότητα της τσιμεντόπαστας και αποτελεί τον συνδετικό πυρήνα του σκυροδέματος. Οι ακριβείς μηχανισμοί της επίθεσης επηρεάζονται από άλλα κατιόντα που συνδέονται με τα θειϊκά ιόντα, όπως το Mg, Ca ή Na, συνεπώς ο ρόλος τους δεν μπορεί να αγνοηθεί.

## **Εσωτερική Προσβολή από Θειϊκά Ιόντα - Μεθύτερος σχηματισμός ετρινγκίτη (Delayed Ettringite Formation - DEF)**

Είναι η περίπτωση της χημικής προσβολής, όπου η πηγή των ιόντων θειϊκού άλατος είναι εσωτερική, μέσα στο σκυρόδεμα. Το φαινόμενο εμφανίζεται όταν π.χ. χρησιμοποιούνται στην παραγωγή σκυροδέματος αδρανή με προσμίξεις γύψου ή τσιμέντο ή γενικώς συνδετική κονία που περιέχει ασυνήθιστα υψηλή περιεκτικότητα σε θειϊκό άλας. Πρόσφατα, περιπτώσεις μεθύτερου σχηματισμού ετρινγκίτη έχουν αναφερθεί με προϊόντα σκυροδέματος που συντηρήθηκαν σε ατμό. Ωστόσο, ο ετρινγκίτης δεν αποτελεί σταθερή ορυκτολογική φάση σε θερμοκρασία πάνω από τους 65°C και αποσυντίθεται προς σχηματισμό ένυδρης ένωσης μονοσουλφιδίου, καθώς η θερμοκρασία συντήρησης ατμού της διαδικασίας παραγωγής είναι υψηλότερη από 65°C. Τα ιόντα θειϊκού άλατος που

απελευθερώνονται από την αποσύνθεση του ετρινγκίτη προσροφώνται από την ένυδρη ένωση ασβεστοπυριτικών αλάτων. Αργότερα, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας, όταν απελευθερώνονται τα ιόντα θειϊκού άλατος, ο επανασχηματισμός του ετρινγκίτη προκαλεί διαστολή και ρηγματώση (Σχήμα 7).

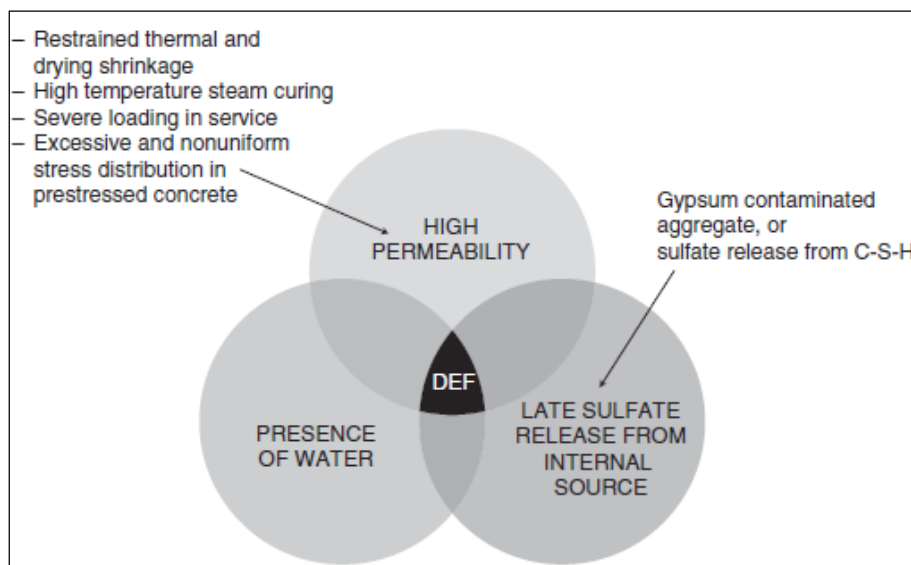


**Σχήμα 7:** Διαγραμματική παράσταση ενός κονιάματος ή σκυροδέματος που προκαλείται από τον καθυστερημένο σχηματισμό ετρινγκίτη (DEF)

Οι ερευνητές γενικά συμφωνούν ότι η διαστολή που συμβαίνει λόγω DEF συνδέεται με τις εσωτερικά διαθέσιμες πηγές θειϊκού άλατος, και ότι ο ετρινγκίτης που σχηματίζεται είναι σε φτωχή κρυσταλλική κατάσταση. Μερικοί ερευνητές θεωρούν ότι η αποσύνθεση του αρχικού ετρινγκίτη από τη συντήρηση σε ατμό υψηλής θερμοκρασίας, που ακολουθείται από την απορρόφηση των ιόντων του θειϊκού άλατος από το C-S-H και εν συνεχεία εκρόφησή τους για να επανασχηματίσουν δευτεροβάθμιο ετρινγκίτη μέσα στα πρώιμα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου, είναι οι απαραίτητες προϋποθέσεις για το φαινόμενο του μεθύτερου σχηματισμού ετρινγκίτη. Άλλοι, συμπεριλαμβανομένου του Collepardi, έχουν παρατηρήσει ότι το DEF δεν περιορίζεται στα συντηρημένα με ατμό προϊόντα, και ότι απορρόφηση - εκρόφηση του θειϊκού άλατος από το C-S-H δεν είναι σημαντική για το φαινόμενο. Ο ίδιος έχει προτείνει την ακόλουθη υπόθεση:

- Οι μικρορωγμές ως αποτέλεσμα της διαδικασίας της παραγωγής σκυροδέματος ή των χημικών αντιδράσεων, αυξάνουν τη διαπερατότητα του σκυροδέματος
- Τα ιόντα θειϊκού άλατος απελευθερώνονται από τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου ή προέρχονται από άλλες πηγές.
- Η παρουσία του νερού είναι απαραίτητη για τη «μετανάστευση» λόγω διάχυσης των ιόντων μέσα στο σκυρόδεμα.
- Η εναπόθεση του ετρινγκίτη εμφανίζεται μέσα στις υπάρχουσες μικρορωγμές, οι οποίες εξελίσσονται είτε με τη διόγκωση είτε από την αύξηση των κρυστάλλων του ετρινγκίτη.

Μια διαγραμματική παράσταση της ολιστικής προσέγγισης του Collepardi στη διαστολή που σχετίζεται με το DEF παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.



Σχήμα 8: Ολιστική προσέγγιση της διόγκωσης και ρηγμάτωσης εξαιτίας DEF

### Εξωτερική Προσβολή από Θεϊικά Ιόντα - External Sulfate Attack

Η εξωτερική προσβολή από θεϊκά ιόντα είναι μία από τις πιο κοινές και διαδεδομένες περιπτώσεις φθοράς που παρατηρούνται στο σκυρόδεμα.

Η φθορά του σκυροδέματος ξεκινά όταν τα θεϊκά ιόντα αντιδρούν με το σκληρυμένο σκυρόδεμα, προκαλώντας υπερβολική διόγκωση, ρωγμές, επιφανειακό θρυμματισμό, αποφλοίωση και απώλεια των μηχανικών ιδιοτήτων.

Η προέλευση των θεϊκών ιόντων είναι συνήθως από το έδαφος ή το επιφανειακό νερό, όπου συχνά συναντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Επίσης, η πηγή μπορεί να είναι από φυσικά εδάφη ή από εδάφη κατόπιν εξυγίανσης με θεϊκά, τα οποία είναι υδατοδιαλυτά και μπορούν να εισρεύσουν στο σκυρόδεμα.

Τα υπόγεια νερά και τα εδάφη μπορούν να ταξινομηθούν σε σχέση με το βαθμό επικινδυνότητας τους στο σκληρυμένο σκυρόδεμα, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε θεϊκά ιόντα. Επίσης, μπορεί να περιέχουν διαφορετικούς τύπους και ποσότητες θεϊκών ιόντων, η σύνθεση των οποίων επηρεάζεται από τη ροή τους διαμέσου των εδαφών. Με τη σειρά του, το έδαφος επηρεάζεται από τις χρήσεις γης, τη βιομηχανική δραστηριότητα, τα απόβλητα, την όξινη βροχή, κ.λπ..

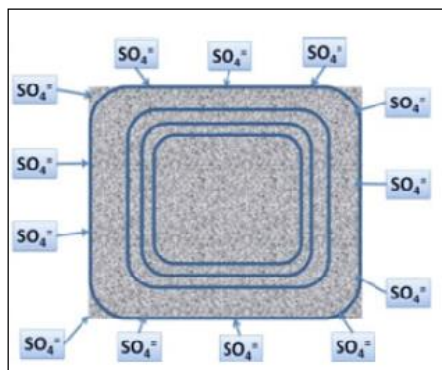
Το EN-206 ορίζει κατηγορίες έκθεσης και θέτει οριακές τιμές σε αυτές, για την έκθεση σε περιβάλλον θεϊκών αλλά και άλλων γενικότερα χημικών ενώσεων (Πίνακας 8).

**Πίνακας 8:** Οριακές τιμές για έκθεση σε χημική προσβολή

Chemical characteristic	Reference test method	XA1	XA2	XA3
<b>Ground water</b>				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	EN 196-2	≥ 200 and ≤ 600	> 600 and ≤ 3 000	> 3 000 and ≤ 6 000
pH	ISO 4316	≤ 6,5 and ≥ 5,5	< 5,5 and ≥ 4,5	< 4,5 and ≥ 4,0
CO <sub>2</sub> mg/l aggressive	EN 13577	≥ 15 and ≤ 40	> 40 and ≤ 100	> 100 up to saturation
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	ISO 7150-1	≥ 15 and ≤ 30	> 30 and ≤ 60	> 60 and ≤ 100
Mg <sup>2+</sup> mg/l	EN ISO 7980	≥ 300 and ≤ 1 000	> 1 000 and ≤ 3 000	> 3 000 up to saturation
<b>Soil</b>				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/kg <sup>a</sup> total	EN 196-2 <sup>b</sup>	≥ 2 000 and ≤ 3 000 <sup>c</sup>	> 3 000 <sup>c</sup> and ≤ 12 000	> 12 000 and ≤ 24 000
Acidity according to Baumann Gully ml/kg	prEN 16502	> 200	Not encountered in practice	
<sup>a</sup> Clay soils with a permeability below 10 <sup>-5</sup> m/s may be moved into a lower class. <sup>b</sup> The test method prescribes the extraction of SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> by hydrochloric acid; alternatively, water extraction may be used, if experience is available in the place of use of the concrete. <sup>c</sup> The 3 000 mg/kg limit shall be reduced to 2 000 mg/kg, where there is a risk of accumulation of sulfate ions in the concrete due to drying and wetting cycles or capillary suction.				

Τα κύρια συστατικά των υδάτων και των εδαφών πλούσιων σε θειικά είναι το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το νάτριο και το κάλλιο. Η δράση των διαφόρων ιόντων πρέπει να ληφθεί υπόψη, επειδή μπορεί να παράγει δευτερογενείς αντιδράσεις. Αν αυτές εμφανιστούν, γενικά θα υπάρξουν περαιτέρω αρνητικές συνέπειες για την ενυδατωμένη πάστα του τσιμέντου και ως εκ τούτου για το σκληρυμένο σκυρόδεμα.

Στην εξωτερική προσβολή θειικών ιόντων σε επαρκώς συμπαγές σκυρόδεμα η ζώνη αλληλεπίδρασης μεταξύ της πάστας και των ιόντων ξεκινά στην επιφάνεια και σταδιακά κινείται προς το εσωτερικό καθώς η διαδικασία εξελίσσεται. Εάν η αντίδραση συνεχιστεί ένα βήμα περαιτέρω, η περιοχή κατά την οποία έλαβε χώρα η αρχική αλληλεπίδραση υποχωρεί προς το εσωτερικό σε σχέση με την αρχική επιφάνεια. Η διαδικασία συνοδεύεται από τη διασπορά των προϊόντων προς όλες τις κατευθύνσεις της επιφάνειας του σκυροδέματος όπως φαίνεται στο **Σχήμα 9**. Ο ρυθμός διασποράς εξαρτάται από το πορώδες της πάστας και τη διαπερατότητα της. Η κινητήριος δύναμη για αυτήν την πολύπλοκη διασπορά βασίζεται στην απαίτηση κάθε σημείου να παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο.



**Σχήμα 9:** Σχηματική αναπαράσταση προσβολής θειϊκών από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό

### Θεωρητική προσέγγιση της δράσης των θειϊκών ιόντων

Οι βλάβες σε κατασκευές από σκυρόδεμα που προκύπτουν από προσβολή θειϊκών ιόντων τα οποία προέρχονται από το εξωτερικό περιβάλλον σχετίζονται με τις εξής διεργασίες:

- Μεταφορά ιόντων στο εσωτερικό του σκυροδέματος μέσω του συστήματος των πόρων
- Χημικές αντιδράσεις μεταξύ θειϊκών ιόντων και των στερεών προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου
- Δημιουργία θλιπτικών τάσεων στο εσωτερικό του σκυροδέματος, ως αποτέλεσμα του σχηματισμού προϊόντων αυξημένου όγκου
- Μηχανική απόκριση του σκυροδέματος, στις τάσεις και ανάπτυξη ρωγμών, λόγω εφελκυσμού

Συχνά, πολλές κατασκευές από σκυρόδεμα βρίσκονται σε επαφή με υψηλή συγκέντρωση θειϊκών ιόντων, αλλά δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες βλάβες, όταν γίνεται χρήση σκυροδέματος με κατάλληλα χαρακτηριστικά, όπως η καλή συμπύκνωση και η χαμηλή διαπερατότητα. Για την κατανόηση της συμπεριφοράς του σκυροδέματος που έρχεται σε επαφή με υψηλή περιεκτικότητα θειϊκών ιόντων, είναι αναγκαίο να ληφθούν υπόψη διάφορα ζητήματα, όπως η απορρόφηση των θειϊκών ιόντων από το διάλυμα, η διάχυση των θειϊκών ιόντων μέσα στη δομή των πόρων, η φύση και οι συνέπειες της χημικής αντίδρασης μεταξύ των θειϊκών ιόντων και των προϊόντων ενυδάτωσης. Σε κάθε περίπτωση, ο κύριος παράγοντας που ρυθμίζει τη χρονική στιγμή κατά την οποία το σκυρόδεμα υποβαθμίζεται από την προσβολή θειϊκών ιόντων, είναι ο ρυθμός διείσδυσης των ιόντων, είτε με απορρόφηση, είτε με διάχυση ή κάποιο συνδυασμό τους, ανάλογα και με το επίπεδο κορεσμού του σκυροδέματος.

Η κύρια δράση των θειϊκών ιόντων αναφέρθηκε ήδη και είναι γενικά η αντίδραση τους με τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου. Η απόδοση και η κινητική των δράσεων προσβολής του σκυροδέματος από τα θειϊκά, εξαρτώνται επίσης από περιβαλλοντικούς παράγοντες [40,41], όπως:

- Η περιεκτικότητα σε θειϊκά ιόντα του εδάφους ή του νερού που βρίσκεται σε επαφή με το σκυρόδεμα
- Αν το σκυρόδεμα υπόκειται σε κύκλους υγρής και ξηρής κατάστασης ή βρίσκεται σε συνεχή επαφή με το περιβάλλον των θειϊκών ιόντων



- Περιορισμοί, σχετικά με τη διαθεσιμότητα των θειϊκών ιόντων, που εφόσον υπάρχουν, μπορεί να επηρεάσουν το βαθμό προσβολής των δειγμάτων, όπως π.χ. το νερό υπό ροή, το έδαφος, το θαλασσίνο νερό που αποτελεί θεωρητικά αστείρευτη δεξαμενή θειϊκών ή το στάσιμο νερό, που διαθέτει πεπερασμένη συγκέντρωση θειϊκών
- Το pH του διαλύματος που βρίσκεται σε επαφή με το σκυρόδεμα

Για την προσπάθεια ανάλυσης της δράσης των θειϊκών, είναι χρήσιμο να είναι γνωστοί και να μπορούν να εκτιμηθούν οι εξής παράμετροι [39]:

- Ο συντελεστής διάχυσης του σκυροδέματος
- Ο συντελεστής διάχυσης των θειϊκών ιόντων στο σκυρόδεμα
- Οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ τσιμεντόπαστας και θειϊκών ιόντων, και το ισοζύγιο μάζας, που ελέγχει τη διάχυση
- Το είδος των κατιόντων που συνδέονται με τα θειϊκά ιόντα

Οι δυο πρώτες παράμετροι αφορούν στις ιδιότητες του υλικού και εξαρτώνται από το σχεδιασμό του μίγματος του σκυροδέματος, ενώ τα δύο τελευταία εξαρτώνται από τη σύνθεση του τσιμέντου και το περιβάλλον έκθεσης. Ανάλογα με το μηχανισμό δράσης και την κινητική των αντιδράσεων του, είναι πιθανό ένα σκυρόδεμα με «μη ανθεκτικό σε θειϊκά τσιμέντο» με χαμηλό συντελεστή διάχυσης να έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, από ότι ένας ίδιας σύνθεσης σκυρόδεμα, μεγάλου όμως συντελεστή διάχυσης. Οι Ferraris et al. (2006) [39] προτείνουν την εξής σειρά παραγόντων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του σκυροδέματος που έρχεται σε επαφή με θειϊκά ιόντα: τη διάχυση, την απορρόφηση και τους κύκλους ύγρανσης-ξήρανσης.

### **Στάδια και παράμετροι δράσης θειϊκών**

Τα θειϊκά ιόντα αντιδρούν αμέσως με τα προϊόντα ενυδάτωσης του αργίλικού τριασβεστίου ( $C_3A$ ) και στη συνέχεια, με προϊόντα ενυδάτωσης του  $C_4AF$  καθώς και με το υδροξείδιο του ασβεστίου ( $Ca(OH)_2$ ) για να σχηματίσουν κρυσταλλικά προϊόντα αυξημένου όγκου, όπως η γύψος, το μονοθειϊκό άλας (AFm) ή ο ετρινγκίτης (AFt). Η διόγκωση προκύπτει από το σχηματισμό ετρινγκίτη που γενικά προκαλεί τις εφελκυστικές τάσεις του σκυροδέματος. Όταν οι εφελκυστικές τάσεις γίνουν μεγαλύτερες από την εφελκυστική αντοχή του σκυροδέματος, το σκυρόδεμα ρηγματώνεται. Αυτές οι ρωγμές επιτρέπουν πλέον με μεγαλύτερη ευκολία την είσοδο σε περισσότερα θειϊκά ιόντα και η φθορά του σκυροδέματος επιταχύνεται. Τα θειϊκά ιόντα προκαλούν επίσης τη χημική αποσύνθεση μερικών από τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου (π.χ. C-S-H).

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό και τη σοβαρότητα της προσβολής των θειϊκών, είναι:

- Η φύση των προϊόντων που σχηματίζονται από την αντίδραση με το διάλυμα θειϊκών ιόντων
- Η διαπερατότητα της πάστας τσιμέντου η οποία ρυθμίζει το ρυθμό διείσδυσης των θειϊκών ιόντων
- Η διαπερατότητα του σκυροδέματος, εν γένει
- Η συγκέντρωση των θειϊκών ιόντων στο υδατικό διάλυμα
- Η κινητικότητα των θειϊκών ιόντων στα υπόγεια ύδατα ή σε άλλη πηγή
- Η φύση των συνδεδεμένων κατιόντων, π.χ.  $Na^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ , κ.λπ.



- Το pH των διαλυμάτων των θειϊκών ιόντων
- Η παρουσία και συγκέντρωση άλλων διαλυμένων αλάτων όπως χλωριούχα και ανθρακικά άλατα
- Η θερμοκρασία έκθεσης
- Η περιεκτικότητα σε C<sub>3</sub>A του τσιμέντου
- Η περιεκτικότητα σε Ca(OH)<sub>2</sub>
- Ο βαθμός στον οποίο η αύξηση του όγκου που σημειώνεται μπορεί να αποσβεστεί από το χώρο που δημιουργείται εξαιτίας της διάλυσης και της έκπλυσης των συστατικών του σκυροδέματος.

Η προσβολή θειϊκών ιόντων στο σκυρόδεμα λαμβάνει χώρα μόνο υπό την παρουσία νερού και μπορεί να σημειωθεί σε διάφορα περιβάλλοντα έκθεσης:

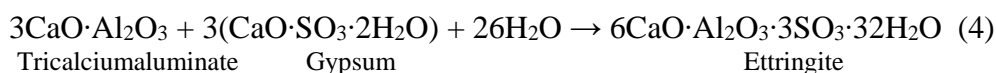
- Εξωτερική προσβολή θειϊκών ιόντων
  - υπόγεια νερά και εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε θειϊκά ιόντα
  - Θαλασσινό νερό
- Κρυστάλλωση θειϊκών αλάτων
- Προσβολή από θειϊκό οξύ
  - Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων
  - Βιομηχανικά λύματα
- Εσωτερική προσβολή θειϊκών ιόντων
  - Μεθύτερος σχηματισμός ετρινγκίτη (στην κατάσταση μετά τη σκλήρυνση)
  - Αδρανή με εγκλείσματα θειϊκών

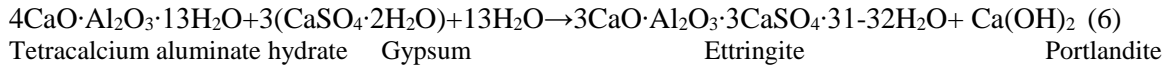
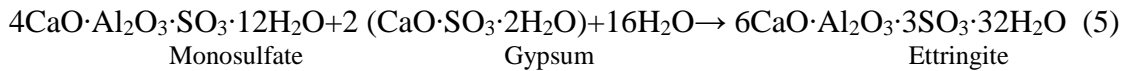
Σε ορισμένες από αυτές τις περιπτώσεις πραγματοποιούνται οι ίδιες χημικές αντιδράσεις, μολονότι τα θειϊκά μπορεί να διαφέρουν ως προς την προέλευση τους, ή στις συνοριακές συνθήκες (συγκέντρωση), ή και τα δύο. Ειδικότερα, η εσωτερική προσβολή θειϊκών χαρακτηρίζεται από την αρχή διατήρησης της μάζας, ενώ στην εξωτερική προσβολή, όπως ο όρος υποδηλώνει, συμβαίνει και αύξηση και απώλεια μάζας. Ωστόσο ο ρόλος της προέλευσης των θειϊκών ριζών αναλύεται περαιτέρω.

## Ο ρόλος της προέλευσης των θειϊκών

### Θειϊκά της γύψου (CaSO<sub>4</sub>)

Η αντίδραση του θειϊκού ασβεστίου περιορίζεται από τη διαλυτότητα του στο νερό η οποία είναι 15.2 mol/L στους 20°C (1.46 g SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/L). Ωστόσο όταν τα ιόντα θειϊκών διεισδύουν στο σκυρόδεμα, το pH είναι διαφορετικό και υπάρχει μία αλλαγή στη δραστηριότητα και στη διαλυτότητα τους, συγκριτικά με το νερό του εδάφους. Τα θειϊκά ιόντα μπορούν να αντιδράσουν με τις αργλικές ενώσεις του τσιμέντου ή με το ένυδρο αργλικό τριασβέστιο ώστε να σχηματιστεί ετρινγκίτης. Η αντίδραση αρχίζει στις περιοχές που βρίσκονται σε άμεση επαφή με το εν λόγω διάλυμα. Σε αυτή την περίπτωση τα ιόντα ασβεστίου που χρειάστηκαν για την αντίδραση μπορεί να προέρχονται είτε από το τσιμέντο και/ή το νερό του εδάφους. Τα τρία διαφορετικά είδη μπορούν να αντιδράσουν με τα θειϊκά ιόντα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



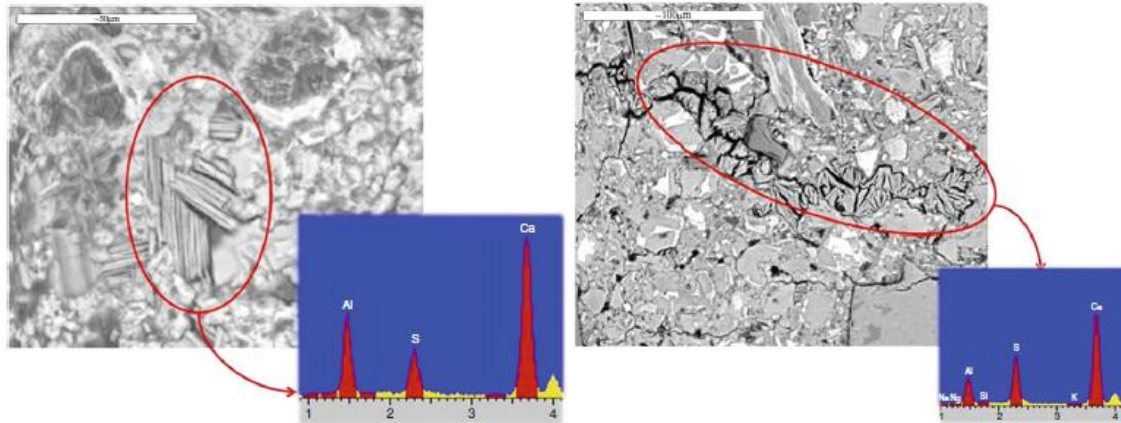


Οι Tixier and Mobasher (2003) υπολόγισαν την ογκομετρική μεταβολή για κάθε μια από τις τρεις παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιώντας την πυκνότητα, τη μοριακή μάζα και το μοριακό όγκο για κάθε χημική ένωση όπως φαίνεται στον **Πίνακα 9**. Αρχικά, αύξηση στη μηχανική αντοχή παράγεται εξαιτίας της πλήρωσης των πόρων (τριχοειδείς πόροι και κενά αέρος) με ετρινγκίτη, αλλά η συνεχιζόμενη παραγωγή ετρινγκίτη δημιουργεί πίεση και εισάγει πρόσθετη μικρορρηγμάτωση με διόγκωση.

Η δομή του μονοθειϊκού άλατος ως πυκνοί πλακοειδείς κρύσταλλοι και του ετρινγκίτη ως βελονοειδείς φαίνονται στις εικόνες του **Σχήματος 10** αντίστοιχα.[42,43] Συνήθως το μονοθειϊκό άλας εμφανίζεται μέσα στην πάστα ενώ ο ετρινγκίτης στους πόρους αλλά και μέσα στην πάστα με λιγότερη διόγκωση που προκαλείται από το μονοθειϊκό. Οι εικόνες αυτές είναι από σκυρόδεμα που εκτίθενται σε εξωτερική προσβολή θειϊκών ιόντων και οι μικρορρηγματώσεις σχηματίζονται κυρίως εξαιτίας του ετρινγκίτη. Η αριστερή εικόνα του **Σχήματος 10** απεικονίζει κρυσταλλώσεις του μονοθειϊκού με πλακοειδή μορφολογία αλλά χωρίς το σχηματισμό μικρορρηγματώσεων. Αντιθέτως στη δεξιά εικόνα του **Σχήματος 10** απεικονίζεται πολύ συμπαγής ετρινγκίτης στην πάστα τσιμέντου συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού μικρορρηγματώσεων.

**Πίνακας 9 :** Αύξηση του όγκου μετά τις τρεις βασικές αντιδράσεις [44]

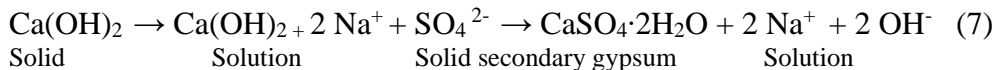
Primary reactant	Product	Volumetric change ( $\Delta V_p/V_p$ )
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ <i>Tricalcium aluminate</i>	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ <i>Ettringite</i>	1.26
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ <i>Monosulfate</i>	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ <i>Ettringite</i>	0.51
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ <i>Tetracalcium aluminate hydrate</i>	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ <i>Ettringite</i>	0.48



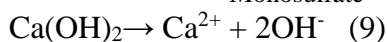
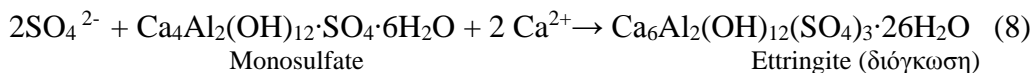
**Σχήμα 10:** αριστερά: ανάπτυξη κρυστάλλων μονοθειϊκού στην τσιμεντόπαστα, η οποία επιβεβαιώνεται και από την χημική ανάλυση μέσω EDAX, δεξιά: εμφάνιση ρωγμών εξαιτίας της ανάπτυξης ετρινγκίτη [43]

### Θειϊκά αλκαλίων Na, K ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ & $\text{K}_2\text{SO}_4$ )

Τα θειϊκά αλκαλίων ιόντα αντιδρούν επίσης με την πάστα τσιμέντου. Τόσο τα θειϊκά όσο και τα αλκαλικά ιόντα (θειϊκό νάτριο και θειϊκό κάλλιο) αντιδρούν, εν τούτοις με διαφορετικούς τρόπους. Τα αλκαλικά ιόντα εν μέρει απορροφούνται και επηρεάζουν τη διαλυτότητα των συστατικών του τσιμέντου, ενώ τα θειϊκά ιόντα αντιδρούν σχηματίζοντας χαμηλής διαλυτότητας στερεά. Στην αρχική αντίδραση ο πορτλαντίτης διαλύεται και αντιδρά με τα θειϊκά ιόντα σχηματίζοντας ετρινγκίτη και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις πάνω από 1-2 g/L δευτερογενή γύψο. Αντιθέτως τα αλκαλικά ιόντα αντιδρούν κυρίως σε συγκεντρώσεις άνω του 0.5 M για να σχηματίσουν μια ποικιλία του AFm που περιέχει νάτριο και ορίζεται ως U-phase. Η αντίδραση σχηματισμού γύψου είναι η ακόλουθη:



Η δευτερογενής γύψος έχει διαλυτότητα στο νερό περίπου 2.2 g/L στους 0°C και η κατακρήμνησή της προκαλεί αύξηση του όγκου περίπου 17.7% σε σχέση με τα αρχικά προϊόντα. Ο σχηματισμός γύψου συνήθως εντοπίζεται κοντά στην εκτιθέμενη επιφάνεια, σύμφωνα με τη βάθμωση της αποσβεστοποίησης. Τα αλκαλικά θειϊκά ιόντα αντιδρούν με το μονοθειϊκό σχηματίζοντας ετρινγκίτη ενώ το απαραίτητα  $\text{Ca}^{2+}$  για το σχηματισμό του παρέχονται από τον πορτλαντίτη ή μετά την κατανάλωση του πορτλαντίτη από το C-S-H. Όσο το ασβέστιο του C-S-H καταναλώνεται μειώνεται ο λόγος  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  και επηρεάζονται δυσμενώς οι μηχανικές ιδιότητες.



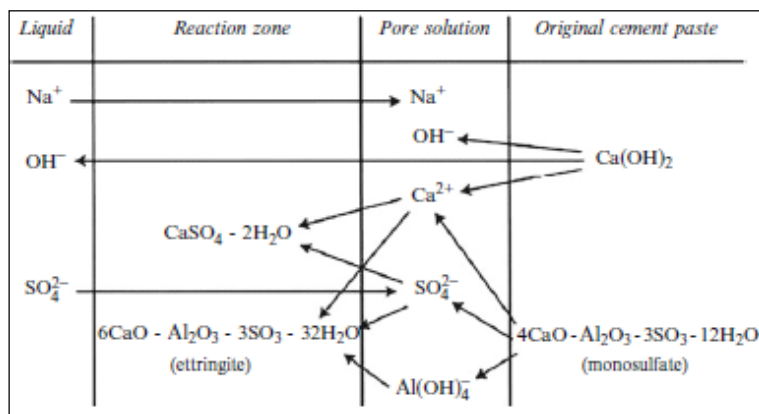
Όταν το σκυρόδεμα αλλοιωθεί από θειϊκά αλκαλίων, οι επιφάνειες προσβολής παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες με αυτές που αναπτύσσονται από την προσβολή θειϊκού ασβεστίου:

- Ζώνες με ετρινγκίτη που προκαλείται από το μετασχηματισμό του μονοθειϊκού και σχετίζονται με τοπική μείωση της συγκέντρωσης πορτλαντίτη
- Ζώνες με κρυστάλλωση της γύψου, που παρατηρούνται με τη μείωση του πορτλαντίτη και τη μερική αποσβεστοποίηση του C-S-H (μείωση του λόγου CaO/SiO<sub>2</sub>, στο C-S-H)
- Προσρόφηση θειϊκών στο αποσβεστοποιημένο C-S-H

Το σκυρόδεμα το οποίο έχει εν μέρει αντιδράσει ίσως εμφανίσει λίγη ή καθόλου αλλαγή στη δομή του.

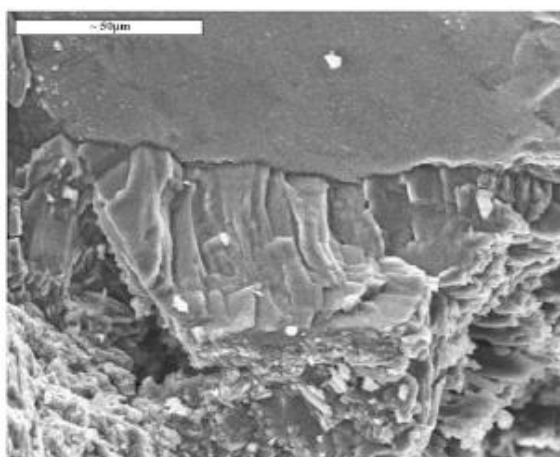
Καθώς τα αλκαλικά ιόντα είναι σχετικά μικρά μπορούν να διεισδύσουν στο σκυρόδεμα και τείνουν να εισέλθουν προς το εσωτερικό του προκαλώντας αύξηση στην αλκαλικότητα της υδατικής φάσης. Ως συνέπεια και υπό δυσμενείς συνθήκες, μια αλκαλικό-πυριτική αντίδραση συμβαίνει ενώ παράλληλα ιόντα υδροξυλίου (OH<sup>-</sup>) βγαίνουν προς τα έξω. Οι πιθανές αντιδράσεις απεικονίζονται στο **Σχήμα 11**. Η αρχική αντίδραση θειϊκών αλκαλίων έχει ως αποτέλεσμα αύξηση της αντοχής εξαιτίας της πλήρωσης των πόρων με νέο σχηματισμένο ετρινγκίτη. Ωστόσο η διαδικασία είναι από τη φύση της διογκωτική και προκαλούνται θλιπτικές τάσεις: από την άλλη απαιτείται ανάπτυξη εφελκυστικών τάσεων στο σκυροδέμα, οπότε προκαλείται ρηγμάτωση και θρυμματισμός. Επιφανειακή απολέπιση συχνά προκαλείται εξαιτίας του τοπικού σχηματισμού γύψου ή της κρυσταλλοποίησης της γύψου ή και από τα δύο. Μικρορηγματώσεις επίσης προκαλούνται ως αποτέλεσμα της απασβεστοποίησης και της συρρίκνωσης του C-S-H.

Σε περίπτωση υψηλής θερμοκρασίας και υψηλής συγκέντρωσης θειϊκών στο διάλυμα που βρίσκεται στους πόρους είναι πιθανόν να σχηματιστεί U-phase [4CaO·0.9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1.1SO<sub>3</sub>·0.5Na<sub>2</sub>O·16H<sub>2</sub>O], παρά ετρινγκίτης. Σε εργαστηριακά πειράματα σχηματισμός U-phase παρατηρήθηκε σε δείγματα εμβαπτισμένα σε 1 M NaOH διάλυμα στους 20°C και 80°C [49]. Η φθορά του σκυροδέματος συντελείται από το διογκωτικό σχηματισμό της U-phase ή από το μετασχηματισμό της σε ετρινγκίτη. Μελέτες στο σύστημα CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O υπό την παρουσία οξειδίου του νατρίου δείχνει σταθερότητα της U-phase και εξασθένηση της σταθερότητας του ετρινγκίτη [45].



**Σχήμα 11:** Πιθανές χημικές αντιδράσεις τσιμεντόπαστας με διαλύματα θειϊκών αλκαλίων [41]

Συχνά η γύψος φαίνεται με μορφή πυκνών κρυστάλλων διατεταγμένων σε παράλληλη ανάπτυξη κατά στήλες όπως φαίνεται στο **Σχήμα 12** [42,43].



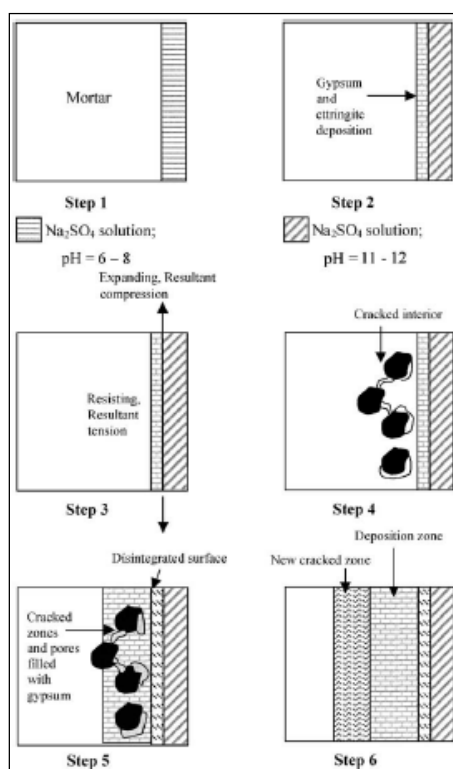
**Σχήμα 12:** Κρυστάλλωση της γύψου στη διεπιφάνεια αδρανών-πάστας. Τα αδρανή είναι από πάνω και φύλλα κιονοειδούς γύψου (κέντρο) έχουν πληρώσει τη ζώνη μεταξύ αδρανών και πάστας

Ο μηχανισμός προσβολής από διάλυμα θειϊκού νατρίου παρουσιάζεται σχηματικά στο **Σχήμα 13**. Το βήμα 1 απεικονίζει το αρχικό στάδιο της διαδικασίας. Αρχικά, το διάλυμα θειϊκού νατρίου έχει pH 6-8 το οποίο αλλάζει σε 11-12 λίγο μετά την εμβάπτιση των δειγμάτων. Όταν το διάλυμα είναι στάσιμο, όπως στην περίπτωση ενός εργαστηριακού πειράματος το pH παραμένει στο εύρος 11-12. Ωστόσο στην πράξη (πχ. υπόγεια ύδατα) το pH παραμένει χαμηλό στο επίπεδο 6-8. Όταν το pH είναι σε χαμηλά επίπεδα ο χρόνος έναρξης της διόγκωσης (στάδιο 1) είναι πιο σύντομος, ωστόσο ο ρυθμός διόγκωσης μετά την έναρξη της (στάδιο 2) δεν διαφοροποιείται σημαντικά. Έτσι η προσβολή μπορεί να περιγραφεί με το παρακάτω μοντέλο.

Στο στάδιο 2 γύψος και ετρινγκίτης αρχίζει να σχηματίζεται σε περιοχές κοντά στην εξωτερική επιφάνεια του δοκιμίου. Το στρώμα επιφανειακά του κονιάματος όπου η διογκωτική γύψος και ετρινγκίτης έχουν σχηματιστεί, συμπεριφέρεται σαν μια ζώνη η οποία προσπαθεί να διογκωθεί. Η υπόλοιπη μάζα του κονιάματος η οποία δεν έχει προσβληθεί χημικά προσπαθεί να αντισταθεί στη διόγκωση. Έτσι όπως απεικονίζεται στο στάδιο 3 παράγεται μια θλιπτική δύναμη στην περιοχή της επιφάνειας, ενώ η υπόλοιπη μάζα του κονιάματος υπόκειται σε εφελκυστικές τάσεις. Έτσι προκαλείται ρηγματώση στο εσωτερικό του κονιάματος όπως απεικονίζεται στο στάδιο 4.

Με την πάροδο του χρόνου η επιφανειακή ζώνη αποσυντίθεται εξαιτίας της συνεχιζόμενης διείσδυσης του διαλύματος. Όταν το διάλυμα φτάσει ως τις ρηγματωμένες εσωτερικές ζώνες του κονιάματος αντιδρά με τα προϊόντα ενυδάτωσης και οδηγεί στην απόθεση προϊόντων μέσα στις ρηγματώσεις καθώς και στην τσιμεντόπαστα Έτσι αρχικά στις ρηγματώσεις και στα κενά εναποτίθεται γύψος διότι αυτές οι περιοχές αποτελούν κατάλληλες εστίες πυρήνωσης. Ως εκ τούτου, αναπτύσσεται μια νέα περιοχή στο εσωτερικό του κονιάματος, ως ζώνη αποσύνθεσης, όπως απεικονίζεται στο στάδιο 5. Αυτή η περιοχή τείνει να διογκωθεί προκαλώντας εφελκυστικές τάσεις στο εσωτερικό του κονιάματος και νέες ρηγματώσεις εμφανίζονται σε εσωτερικές ζώνες. Κατά το στάδιο αυτό (Στάδιο 6) διακρίνονται τρεις ξεχωριστές ζώνες μέσα στο κονίαμα: η αποσυντιθέμενη επιφάνεια, η ζώνη εναπόθεσης των προϊόντων και η εσωτερική ρηγματωμένη ζώνη η οποία είναι χημικά αμετάβλητη. Η αποσυντιθέμενη επιφανειακή ζώνη είναι επίσης επιρρεπής στο σχηματισμό ταουμασίτη, υπό κατάλληλες συνθήκες, διότι το θειϊκό διάλυμα έχει άμεση πρόσβαση στο αποσβεστοποιημένο C-S-H και στον

ετρινγκίτη αυτής της περιοχής. Η προσβολή συνεπώς προοδεύει με σταθερό ρυθμό μέχρις ότου επέλθει πλήρης αποσύνθεση στο δείγμα.



Σχήμα 13: Προτεινόμενος μηχανισμός από προσβολή θειϊκού νατρίου[26]

## Πειραματική διερεύνηση δράσης θειϊκών

Ως συνέπεια των χαρακτηριστικών της προσβολής θειϊκών ιόντων, οι δοκιμές για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του σκυροδέματος συχνά επικεντρώνονται σε ένα συγκεκριμένο μηχανισμό υπό καθορισμένες συνθήκες, δηλαδή στην εσωτερική ή εξωτερική επίθεση κάτω από συνεχή, μερική ή και κυκλική έκθεση σε διάλυμα θειϊκών [10,30,39]. Καθώς η εμφάνιση σε θειϊκά αλκαλικά διαλύματα είναι ευρέως διαδεδομένη ως δοκιμή αξιολόγησης της ανθεκτικότητας τσιμεντών έναντι θειϊκών, είναι εξέχουσας σημασίας η ποσοτικοποίηση των αντιδράσεων. Βέβαια η ποσοτικοποίηση είναι δύσκολη για διάφορους λόγους: 1) υπάρχει ένας άπειρος αριθμός πιθανοτήτων, και προφανώς λείπει ένα έγκυρο σύστημα παρεμβολής και προεκβολής. Συνεπώς άπειρος αριθμός πειραμάτων θα ήταν απαραίτητος για την ποσοτικοποίηση 2) οι υφιστάμενες μέθοδοι δοκιμής δεν ελέγχουν επαρκώς όλες τις μεταβλητές και 3) ακόμη και όταν προκύψουν γενικές τάσεις από τις δοκιμές, η φύση της προσβολής θειϊκών και η επιλογή των συνθηκών δοκιμής μπορεί να απέχει πολύ από την πραγματικότητα.

## 1.7 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Ο Kamile Tosum-Felekoglu [16] σε αυτή την εργασία ασχολήθηκε με την επίδραση της περιεκτικότητας σε  $\text{C}_3\text{A}$  στην ανθεκτικότητα σε θειϊκό περιβάλλον τσιμεντών στα οποία έχει προστεθεί ποσότητα ασβεστόλιθου σε διάφορες αναλογίες. Χρησιμοποιήθηκαν δύο

τσιμέντα CEM I 42.5R με διαφορετικές περιεκτικότητες σε  $C_3A$  4.59% και 11.25% αντίστοιχα, στα οποία προστέθηκε ασβεστόλιθος με αναλογία 5%, 10%, 20%, 40% κατά βάρος. Παρασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια 50x50x50 mm και πρισματικά δοκίμια 25x25x285 mm στα οποία εξετάστηκε η επίδραση προσβολής τους έναντι περιβάλλοντος θειϊκών ιόντων με βάση τη μεταβολή του μήκους, τον υπολογισμό της θλιπτικής αντοχής μετά την έκθεση στα διάφορα διαλύματα, την αξιολόγηση της διόγκωσης σε συνδυασμό με τη μεταβολή της θλιπτικής αντοχής καθώς και αναλύσεις της εσωτερικής δομής τους με XRD και SEM.

Τα δοκίμια αφού τοποθετήθηκαν για ένα μήνα σε νερό κατόπιν εκτέθηκαν σε διάλυμα θειϊκών σε θερμοκρασία 5°C και 20°C για περίοδο έξι μηνών. Τα διαλύματα διέφεραν ως προς τον τύπο του κατιόντος συγκεκριμένα εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα θειϊκού μαγνησίου και θειϊκού νατρίου συγκέντρωσης 200 g/L. Επιπλέον μια παρτίδα πρισμάτων εμβαπτίστηκε σε νερό.

Τα βασικά συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την παρούσα εργασία είναι τα εξής: Όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε  $C_3A$  τόσο επιταχύνεται ο ρυθμός αλλοίωσης των κονιαμάτων στα διαλύματα  $Na_2SO_4$  και  $MgSO_4$ . Αυτό παρατηρείται πιο έντονα όταν το ποσοστό του ασβεστόλιθου είναι υψηλό και κυρίως στις χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον ο μηχανισμός αλλοίωσης της εσωτερικής δομής εξαρτάται άμεσα από την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε  $C_3A$ .

Ο τύπος των κατιόντων των θειϊκών διαλυμάτων επηρεάζει τη διόγκωση και τη θλιπτική αντοχή με διάφορους τρόπους. Ενώ η διόγκωση σε διάλυμα  $Na_2SO_4$  είναι πιο έντονη σε σχέση με το διάλυμα  $MgSO_4$ , η θλιπτική αντοχή μειώνεται πιο αισθητά στην περίπτωση του  $MgSO_4$ . Έντονος σχηματισμός ετρινγκίτη διαπιστώθηκε μετά από έκθεση στο διάλυμα  $Na_2SO_4$  και στις δύο θερμοκρασίες. Αντιθέτως η απώλεια αντοχής και η εξωτερική αλλοίωση των πρισμάτων σε  $MgSO_4$ , οφείλεται στην καταστροφή της δομής του C-S-H, εκτός από το σχηματισμό του ταουμασίτη και της γύψου.

Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι εξίσου σημαντική ανάλογα με τον τύπο του κατιόντος και τον τύπο του τσιμέντου. Οι χειρότερες συνθήκες από το θέμα της θλιπτικής αντοχής παρουσιάστηκαν στη χαμηλή θερμοκρασία και στα δύο διαλύματα. Συγκεκριμένα στην περίπτωση του τσιμέντου με προσθήκη ασβεστόλιθου σε ποσοστό 40% κατά μάζα, η απώλεια αντοχής έφτασε το 60-80%.

Η περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο πάνω από 20%, είναι προβληματική ως προς την αντίσταση τους σε θειϊκό περιβάλλον. Τα ασβεστολιθικά τσιμέντα δεν ενδείκνυται να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σκυροδέματος που πρόκειται να εκτεθεί σε περιβάλλον θειϊκών και όταν επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες.

Στην παρούσα εργασία των R. El-Hachem et al. [17], εξετάζεται η επίδραση του λόγου νερού προς τσιμέντο και της χημικής σύνθεσης του τσιμέντου προκειμένου να αξιολογηθεί ο μηχανισμός αλλοίωσης κατά την έκθεση σε περιβάλλον θειϊκών. Κατόπιν της πειραματικής διερεύνησης εξήχθησαν σημαντικές πληροφορίες για την επίδραση της έκπλυσης και της διάχυσης στους μηχανισμούς αλλοίωσης λόγω του θειϊκού περιβάλλοντος. Χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά είδη τσιμέντων τα οποία έχουν διαφορετική περιεκτικότητα σε  $C_3A$ . Παρασκευάστηκαν πρίσματα διαστάσεων 2x2x16 mm τα οποία τοποθετήθηκαν σε διάλυμα  $Ca(OH)_2$  για 3 και 28 ημέρες αντίστοιχα, και μετά εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα θειϊκού νατρίου συγκέντρωσης 3 g/L  $SO_4^{2-}$ . Παράλληλα εμβαπτίστηκαν πρίσματα σε νερό.

Τα βασικά συμπεράσματα της παρούσας εργασίας είναι τα εξής:

Όταν η διείσδυση των θειϊκών ιόντων έφτασε σε μια κρίσιμη αναλογία ως προς την διατομή των πρισμάτων, πυροδοτήθηκε η συνολική διόγκωση των δειγμάτων. Αυτό επιβεβαιώθηκε από τη μικροτομογραφία η οποία έδειξε κατεστραμμένη εξωτερική επιφάνεια και αμετάβλητο πυρήνα με εγκάρσιες ρωγμές.

Η έκπλυση του πορτλαντίτη είναι σημαντική για το μηχανισμό αλλοίωσης. Η διάλυση του συμβαίνει παράλληλα με την διείσδυση των θειϊκών. Αυτό οδηγεί σε αυξημένο πορώδες, ευκολότερη διάχυση θειϊκών ιόντων και σχηματισμό γύψου. Ανεξάρτητα από τη σύνθεση του τσιμέντου, τα τρία κονιάματα παρουσίασαν διόγκωση και ρηγμάτωση. Τα δύο τσιμέντα που είχαν μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου βρέθηκαν πιο ευάλωτα στην προσβολή θειϊκών ιόντων.

Μεταβάλλοντας το λόγο νερού προς τσιμέντο παρατηρούμε άμεση επιρροή στη διάχυση. Χαμηλότερος λόγος νερού προς τσιμέντο οδήγησε σε χαμηλό ρυθμό διάχυσης και καθυστέρηση της μετρούμενης διόγκωσης. Ωστόσο από τη στιγμή που ξεκίνησε η έναρξη της διόγκωσης, οι ρυθμοί διόγκωσης ήταν περίπου οι ίδιοι και τελικά οδήγησαν σε συνεχόμενες ρηγματώσεις, ανεξαρτήτως του λόγου νερού προς τσιμέντο.

Οι αναλογίες των διογκωτικών προϊόντων και η δυναμική τους ως προς τις αλλοιώσεις επηρεάζονται από την περιεκτικότητα τους σε  $C_3A$ . Για δεδομένο ρυθμό διάχυσης, η διόγκωση εξαιτίας των θειϊκών ιόντων εξαρτάται από τη χημική σύσταση της πάστας τσιμέντου. Ο ρυθμός διόγκωσης αυξάνεται με την περιεκτικότητα  $C_3A$ , εξαιτίας της έντονης επίδρασης της ρηγμάτωσης στο ρυθμό διάχυσης αποσαθρωμένων δειγμάτων. Χαμηλή περιεκτικότητα σε  $C_3A$ , συμβαίνει μέτριας έντασης ρηγμάτωση, οπότε και σε σταθερό ρυθμό διόγκωσης, εξαιτίας του σταθερού ρυθμού διάχυσης.

Στην εργασία των Wolfgang Kunher et al. [18] μελετήθηκε η συμπεριφορά κονιαμάτων υπό την επίδραση διαλύματος θειϊκών ιόντων. Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι τσιμέντων CEM I και CEM III/B. Παρασκευάστηκαν πρίσματα  $25 \times 25 \times 150$  mm τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα θειϊκού νατρίου συγκέντρωσης  $0.35 \text{ mol/L}$ , θειϊκού μαγνησίου συγκέντρωσης  $0.35 \text{ mol/L}$  και  $0.035 \text{ mol/L}$ , θειϊκού ασβεστίου συγκέντρωσης  $0.88 \text{ mol/L}$ , θειϊκού καλλίου συγκέντρωσης  $0.044 \text{ mol/L}$ . Επιπλέον υπήρξε και διάλυμα με μίγμα θειϊκού νατρίου και θειϊκού μαγνησίου. Η διαπίστωση επίδρασης της προσβολής πραγματοποιήθηκε με βάση τον υπολογισμό μεταβολής μήκους των πρισμάτων και με SEM ανάλυση.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία είναι τα εξής:

Αυτή η μελέτη επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το διάλυμα θειϊκού μαγνησίου επιφέρει περισσότερη επιφανειακή αλλοίωση σε σχέση με το διάλυμα θειϊκού νατρίου. Επίσης υπάρχει διαφοροποίηση στους δύο τύπους τσιμέντου. Στα δείγματα με τσιμέντο τύπου CEM I επικρατεί η διόγκωση παρόλο που η επιφανειακή αλλοίωση είναι αισθητή. Στα δείγματα με τσιμέντο τύπου CEM III, παρατηρείται επιφανειακή αλλοίωση, χωρίς τη μέτρηση μακροσκοπικής διόγκωσης. Αυτό δείχνει την αδυναμία της μεθόδου των μετρήσεων της διόγκωσης, να διακρίνει την επίδραση του τύπου του τσιμέντων.

Το δεύτερο σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι τα δείγματα που ήταν σε διάλυμα με συνδυασμό των δύο κατιόντων παρουσίασαν λιγότερη διόγκωση και επιφανειακή αλλοίωση από αυτά που ήταν μόνο σε διάλυμα θειϊκού μαγνησίου ή νατρίου. Ο συνδυασμός των δύο κατιόντων δεν αντιστοιχεί στην άθροιση των μεμονωμένων επιδράσεων κάθε κατιόντος. Μάλιστα η δράση άλλων ανιόντων, όπως των δια-ανθρακικών, μειώνει αισθητά τη διόγκωση από θειϊκά ιόντα. Μίξη διαλυμάτων είναι πολύ πιθανόν να συμβεί στο εξωτερικό περιβάλλον..



Οι Thidar Aye και Chiaki T. Oguchi [19] διερεύνησαν την αντίσταση σε θειικό περιβάλλον κονιαμάτων υπό διαφορετικές συνθήκες έκθεσης οι οποίες αντιστοιχούν σε συνθήκες έκθεσης σε θειικό περιβάλλον, συμβατικές (εργαστηρίου) αλλά και φυσικού περιβάλλοντος (πεδίου). Αξιολογήθηκαν κονιάματα κλασσικών τσιμέντων τύπου Portland αλλά και τσιμέντων ανθεκτικών σε θειικά, στα οποία προστέθηκαν συστατικά σε συγκεκριμένες αναλογίες κατά βάρος συγκεκριμένα 25% ιπτάμενη τέφρα, 8% πυριτική παιπάλη και 8% γη διατομήτη. Τα δείγματα εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα 10% θειικού νατρίου, 10% θειικού μαγνησίου και σε νερό. Οι συνθήκες έκθεσης ήταν πλήρης εμβάπτιση σε σταθερή θερμοκρασία, πλήρης εμβάπτιση, μερική εμβάπτιση σε σταθερή θερμοκρασία, μερική εμβάπτιση κατόπιν κύκλου ξήρανσης-αφύγρανσης. Προέκυψε ότι η προσθήκη ποζολανών βελτιώνει την αντίσταση σε προσβολή από διάλυμα θειικού νατρίου, όχι όμως και την αντίσταση σε περιβάλλον θειικού μαγνησίου, όπου καταγράφηκε έντονη χημική προσβολή. Τα κονιάματα με σύνθετα τσιμέντα, αποδείχτηκαν ευάλωτα απέναντι στους κύκλους έκθεσης σε διάλυμα θειικού νατρίου. Αντίθετα, συνέπειες της φυσικής επίθεσης με διάλυμα θειικού μαγνησίου, δεν καταγράφηκαν ούτε στα κονιάματα με αμιγές τσιμέντο, ούτε στα κονιάματα με σύνθετα τσιμέντα. Τέλος το διάλυμα θειικού μαγνησίου αποδείχτηκε πιο καταστροφικό από το διάλυμα θειικού νατρίου από την άποψη της χημικής επίθεσης. Όμως το διάλυμα του θειικού νατρίου είναι πιο επιβλαβές από το διάλυμα θειικού μαγνησίου, όταν συμβαίνει φυσική επίθεση.

Ο Seung-Tae Lee [20] στην παρούσα εργασία εξετάζει μια πειραματική μελέτη ως προς την αντίσταση σε διάλυμα θειικού νατρίου τσιμέντων Portland με διάφορες χημικές συνθέσεις ως προς την περιεκτικότητα τους σε  $C_3A$  και ως προς τον πυριτικό δείκτη, καθώς και σύνθετων τσιμέντων με 50% σκωρία και 20% ιπτάμενη τέφρα κ.β. τσιμέντου. Παρασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια 50x50x50 mm, πρισματικά δοκίμια 25x25x285 mm τα οποία εμβαπτίστηκαν σε νερό καθώς και σε διάλυμα θειικού νατρίου συγκεντρώσεως 0.5%, 1.5% και 5.0%. Η επίδραση της προσβολής διαπιστώνεται με οπτική εξέταση των δοκιμίων, μετρήσεις διόγκωσης σύμφωνα με το ASTM C1012, XRD, DSC για την αξιολόγηση των προϊόντων ενυδάτωσης και της χημικής αντίδρασης και απώλεια θλιπτικής αντοχής. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, επιβεβαιώνεται ο ρόλος της σύνθεσης του τσιμέντου στο βαθμό αλλοίωσης των κονιαμάτων, εκτεθειμένων σε θειικό περιβάλλον. Στις δοκιμές που έγιναν και διήρκεσαν έως και δύο χρόνια συμπεριλαμβανομένου της οπτικής εξέτασης, της διόγκωσης και της απώλειας θλιπτικής αντοχής η αλλοίωση στα PC1 (υψηλότερου  $C_3A$  και πυριτικού δείκτη) ήταν πιο εμφανής σε σχέση με τα PC2 (χαμηλού  $C_3A$  και πυριτικού δείκτη). Αυτή η τάση είναι αξιοσημείωτη με αυξημένη συγκέντρωση των θειικών ιόντων. Σε αντίθεση με την περιεκτικότητα σε  $C_3A$ , ο πυριτικός δείκτης αποτελεί μια ευαίσθητη παράμετρο στην αντίσταση έναντι θειικών των τσιμέντων Portland. Επιπλέον, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν την ευεργετική επίδραση της προσθήκης ορυκτών προσμίξεων, όπως η σκωρία και η ιπτάμενη τέφρα, στη μείωση της διόγκωσης και της απώλειας της θλιπτικής αντοχής, καθώς και στις επιφανειακές αλλοιώσεις των δειγμάτων, εξαιτίας της βελτίωσης του πορώδους, της διάλυσης του  $C_3A$  και της κατανάλωσης του υδροξειδίου του ασβεστίου από την ποζολανική αντίδραση.

Οι M. Sahmaran et al. [21] παρουσιάζουν μια πειραματική έρευνα σχετικά με την αντίσταση σε περιβάλλον θειικών κονιαμάτων σύνθετων τσιμέντων που περιέχουν διάφορες ποσότητες φυσικής ποζολάνης ή/και ιπτάμενης τέφρας Class-F. Ως τσιμέντο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα OPC και ένα τσιμέντο ανθεκτικό σε θειικά (SRPC). Εκτός από τη σύνθεση των υπό μελέτη τσιμέντων μια άλλη παράμετρος που εξετάστηκε ήταν ο

λόγος νερό προς τσιμέντο. Παρασκευάστηκαν κονιάματα τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα θειϊκού νατρίου για τα οποία μετρήθηκε η απώλεια αντοχής καθώς και η διόγκωση τους. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD και SEM σε πάστες τσιμέντου.

Τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την παρούσα εργασία είναι τα εξής: Μετρήσεις της αντοχής σε θλίψη που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα μέχρι και ενός έτους δεν αποτέλεσαν αξιόπιστο μέσο για τον εντοπισμό των επιβλαβών επιπτώσεων της θειϊκής προσβολής. Όμως, οι μετρήσεις διόγκωσης όπως περιγράφονται στο πρότυπο ASTM C 1012 βρέθηκαν να είναι περισσότερο ευαίσθητες στις επιπτώσεις της θειϊκής προσβολής, ειδικά στην περίπτωση του τσιμέντου αναφοράς.

Η χημική σύσταση του τσιμέντου αποτελεί σημαντική παράμετρο για την ανθεκτικότητα των κονιαμάτων τους σε περιβάλλον θειϊκών. Σημαντική επιδείνωση παρατηρήθηκε στα πρίσματα κονιάματος που παρασκευάζονται με OPC. Για αυτά τα τσιμέντα, όσο ο λόγος W/C μειώνεται τόσο πιο δραστικά μειώνεται η έκταση της φθοράς. Ωστόσο, το OPC αποδείχτηκε χαμηλής ανθεκτικότητας, ανεξάρτητα από τον λόγο W/C. Η μείωση της περιεκτικότητας σε  $C_3A$  και  $C_4AF$ , εμποδίζει το σχηματισμό ετρινγκίτη. Ωστόσο τα κονιάματα με SRPC δεν έδειξαν καλή συμπεριφορά στο περιβάλλον θειϊκών ανεξαρτήτως το λόγο νερό προς τσιμέντο. Και στις δύο περιπτώσεις λόγου νερό προς τσιμέντο το SRPC θεωρήθηκε αποτελεσματικό μόνο για το μέτριας συγκέντρωσης διάλυμα θειϊκών. Συνεπώς ακόμα και ένα τσιμέντο ανθεκτικό σε θειϊκά (με περιεκτικότητα σε  $C_3A$  3.6%), πρέπει πρώτα να ελέγχεται και κατόπιν να χρησιμοποιείται σε υψηλό περιβάλλον θειϊκών. Για το SRPC η δεύτερη σημαντική παράμετρος είναι πυριτικός δείκτης ( $C_3S/C_2S$ ). Σύνθετα τσιμέντα που παρασκευάζονται με ορυκτά πρόσμικτα (ιπτάμενη τέφρα και φυσική ποζολάνη) βελτίωσαν την αντίσταση των κονιαμάτων στην επίθεση θειϊκών λόγω της μείωσης της περιεκτικότητας τους σε  $C_3A$ . Ωστόσο οι ποζολανικές αντιδράσεις των σύνθετων τσιμέντων μείωσαν την περιεκτικότητα C-H η οποία είναι απαραίτητη για το σχηματισμό γύψου. Έτσι ανάλογα την ποσότητα και την αποτελεσματικότητα των ορυκτών πρόσμικτων τα σύνθετα τσιμέντα θεωρούνται πιο ανθεκτικά τόσο σε μέτριο όσο και σε υψηλό περιβάλλον θειϊκών.

Η επιρροή του λόγου νερού προς τσιμέντο είναι ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση των τσιμέντων που δεν είναι ανθεκτικά σε θειϊκά (με υψηλή περιεκτικότητα σε  $C_3A$ ). Αντίθετα, τσιμέντα που είναι ανθεκτικά σε θειϊκά, δεν επηρεάζονται σημαντικά από το λόγο νερού προς τσιμέντο. Συμπερασματικά η χημική σύσταση του τσιμέντου φαίνεται να επιδρά περισσότερο σε σχέση με το λόγο νερό προς τσιμέντο, συμψηφίζοντας τις καταστρεπτικές συνέπειες του περιβάλλοντος θειϊκών στο σκυρόδεμα.

Οι Shane Donatello et al. [22] εξετάζουν την ανθεκτικότητα σε περιβάλλον θειϊκών τσιμεντόπαστας και κονιάματος σε τσιμέντα με υψηλή περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα. Χρησιμοποιήθηκε υβριδικό τσιμέντο αποτελούμενο από 80% ιπτάμενη τέφρα κ.β. και 20% κ.β. τσιμέντου και ως τσιμέντο αναφοράς ένα εμπορικό CEM II SR. Η παρούσα εργασία προσπάθησε να αξιολογήσει την αντίσταση τσιμέντων με μεγάλο ποσοστό ιπτάμενης τέφρας έναντι θειϊκών διαλυμάτων. Μετά από σύγκριση με ένα εμπορικά διαθέσιμο τσιμέντο ανθεκτικά σε θειϊκά μπορούν να διατυπωθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα: Το υβριδικό τσιμέντο παρουσίασε ικανοποιητική αντίσταση έναντι των θειϊκών διαλυμάτων συγκρινόμενο με το εμπορικό τσιμέντο. Και τα δύο σκευάσματα επέδειξαν επαρκή αντίσταση στο διάλυμα θειϊκού νατρίου και στο πρότυπο, κατά ASTM, θαλασσινό νερό, όπου παρέμειναν εμβαπτισμένα για περίοδο μεγαλύτερη των 90 ημερών.

Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Aft στις πάστες με τσιμέντο CEM II SR επέτρεψαν τη μερική μετατροπή του Aft σε Friedels salt, όταν χρησιμοποιήθηκε διάλυμα με ιόντα χλωρίου. Έτσι, στο θαλασσινό νερό, μετατρέπεται το Aft σε Friedels salt ενώ σε διάλυμα HCl το AFm καταγράφεται ως ενδιάμεσο προϊόν.

Η πάστα με τσιμέντο CEM II SR παρουσίασε υψηλότερη αντίσταση στο αρχικό οξύ από την FAN-4 πάστα. Αυτό οφείλεται στην παρουσία  $\text{Ca(OH)}_2$  και  $\text{CaCO}_3$  που ενεργούν ως χρήσιμα ρυθμιστικά διαλύματα οξέων. Ακόμα και μετά από εμβάπτιση 90 ημερών σε διάλυμα 0.1M HCl, καταγράφεται ετρινγκίτης και πορτλαντίτης από τα XRD και SEM/EDX στα εσωτερικά μέρη της πάστας με τσιμέντο CEM II SR. Στην πάστα FAN-4 δεν παρουσιάστηκε πορτλαντίτης. Τέλος, και στις δύο πάστες, καταγράφηκε η αποδόμηση του C-S-H, εξαιτίας της δράσης του οξέος.

Οι Barzin Mobasher et al. [23] στην παρούσα εργασία διεξάγουν πειράματα και αναλυτική εργασία ώστε να συσχετίσουν το επίπεδο βελτίωσης της ανθεκτικότητας σε εξωτερική προσβολή θειϊκών, του σκυροδέματος, κατόπιν προσθήκης ιπτάμενης τέφρας σε διάφορα ποσοστά. Οι δοκιμές διόγκωσης πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το ASTM 1012. Επιπλέον μελετήθηκε η εσωτερική δομή των δειγμάτων με SEM ανάλυση, ώστε να καταγραφούν οι μεταβολές της σύνθεσης και ο σχηματισμός των ρηγματώσεων εξαιτίας της προσβολής θειϊκών. Παρουσιάζεται ωστόσο ένα απλοποιημένο μοντέλο το οποίο χρησιμοποιεί τη χημική σύνθεση του τσιμέντου και τη φυσική αντίσταση του σκυροδέματος, για να προβλέψει τη διείσδυση ιόντων. Το μοντέλο μπορεί να εντοπίσει την αλληλεπίδραση ποικίλων παραμέτρων χρησιμοποιώντας βαθμονομημένα δεδομένα από τις συνθέσεις της ιπτάμενης τέφρας.

Η αντίσταση έναντι θειϊκών τσιμέντων με δύο είδη ιπτάμενης τέφρας μελετήθηκε και συγκρίθηκε με πρίσματα σύμφωνα με το ASTM 1012 καθώς και με τροποποιημένα ως προς το μέγεθος πρίσματα. Πραγματοποιήθηκε μέτρηση της διόγκωσης καθώς και μελέτη της εσωτερικής δομής των πρισμάτων με SEM. Παρατηρήθηκε ότι η γενική συμπεριφορά ως προς τη διόγκωση μπορεί να αποτυπωθεί σε συντομότερο χρονικό διάστημα, χρησιμοποιώντας τροποποιημένα πρίσματα. Εφαρμόστηκε ένα θεωρητικό μοντέλο προσομοίωσης για την πρόβλεψη της αλλοίωσης εξαιτίας της προσβολής θειϊκών. Το μοντέλο βασίστηκε στη σειρά πολλών λύσεων και χρησιμοποιεί ένα συντελεστή διάχυσης ικανό να προβλέπει τα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιώντας μέσες τιμές ιδιοτήτων. Η προσομοίωση κατόπιν σειράς παραμετρικών δοκιμών-λύσεων, δείχνει ότι τόσο η επιρροή της διάχυσης του υλικού όσο και ο λόγος νερό προς τσιμέντο, παίζει σημαντικό ρόλο στα χαρακτηριστικά της διείσδυσης των ιόντων.

Στην εργασία των Mittermayr et al. [24], εξετάζονται ως προς την ανθεκτικότητα τους έναντι θειϊκών δύο-οικολογικά, με μειωμένο ποσοστό τσιμέντου, σκυροδέματα. Πρόκειται για σκυροδέματα με τσιμέντο υψηλής περιεκτικότητας σε ασβεστόλιθο και χαμηλό λόγο νερό προς τσιμέντο. Δοκίμια κονιαμάτων εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα θειϊκού νατρίου και κορεσμένου υδροξειδίου του ασβεστίου για 200 ημέρες, στους 8°C. Για την αξιολόγηση των μηχανισμών αντίδρασης και την πρόοδο της προσβολής θειϊκών εφαρμόζεται μια συνδυασμένη προσέγγιση, κατόπιν μηχανικών δοκιμών, καθώς και εξέτασης των ορυκτολογικών χαρακτηριστικών και της μικροδομής. Ο σχηματισμός γύψου σχετίζεται γραμμικά με τη διόγκωση κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε θειϊκά, με εξαίρεση ένα δείγμα, όπου παράγεται ετρινγκίτης. Σχηματισμός ταουμασίτη δεν παρατηρείται παρόλο που οι συνθήκες είναι ευνοϊκές. Αυτό θεωρείται ότι οφείλεται στη χημική σύσταση διαλυμάτων έκθεσης, στο χαμηλό ρυθμό των χημικών αντιδράσεων και στο σχηματισμό

ανθρακικού ασβεστίου που πυροδοτείται από τη χρησιμοποίηση υπερευστοποιητή. Και τα δύο σκυροδέματα παρουσίασαν καλύτερη αντίσταση έναντι θειικών από τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς. Το σκυροδέμα με τσιμέντο CEM III/B παρουσίασε εξαιρετική ανθεκτικότητα έναντι θειικών και ίσως μπορεί να αντισταθεί εντονότερης επίθεσης θειικών, παρά το γεγονός ότι ο λόγος νερό προς τσιμέντο είναι υψηλότερος, από αυτόν που προβλέπεται από το πρότυπο. Καταγράφηκε πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ ρυθμού διόγκωσης και εξωτερικής φθοράς για όλα τα δοκίμια, ενώ η συσχέτιση με την απομένουσα θλιπτική αντοχή, δεν ήταν αποδοτική. Ο σχηματισμός των φάσεων των θειικών, συσχετίζεται γραμμικά με το ρυθμό διόγκωσης. Στα σκυροδέματα με υψηλά ποσοστά ασβεστόλιθου και Ι.Τ., καταγράφηκε χαμηλός ρυθμός διόγκωσης σε σχέση με τα αντίστοιχα αμιγή. Ωστόσο ο ρυθμός διόγκωσης των σκυροδέματος με σκωρία, ήταν χαμηλότερος. Τέλος, σκυροδέματα με  $W/P \leq 0.35$ , χαμηλό ποσοστό κλίνκερ και υψηλό ποσοστό ασβεστόλιθου, αποδείχθηκαν ανθεκτικά σε περιβάλλον έκθεσης θειικών κατηγορίας ΧΑ1, σκυροδέματα με  $W/P \leq 0.35$ , χαμηλό ποσοστό κλίνκερ και υψηλό ποσοστό σκωρίας, αποδείχθηκαν ανθεκτικά σε περιβάλλον έκθεσης θειικών κατηγορίας ΧΑ2 και σκυροδέματα με  $W/P \leq 0.35$ , και ενδεχομένως ανθεκτικά σε περιβάλλον έκθεσης θειικών κατηγορίας ΧΑ3, κατόπιν κατάλληλης συντήρησης.

Στην εργασία των Ashlee M. Hossack et al. [25], γίνεται ευρέως κατανοητό ότι η περιεκτικότητα σε αργιλικό τριασβέστιο στα τσιμέντα Portland σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος έναντι προσβολής θειικών. Επιπλέον η πρόσφατη έρευνα έχει δείξει μια συσχέτιση μεταξύ υψηλών ποσοστών ασβεστόλιθου και της επιτάχυνσης της προσβολής θειικών, κυρίως με το σχηματισμό ταουμασίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από  $10^{\circ}\text{C}$ ). Σε αυτό το άρθρο μελετώνται οι συσχετίσεις μεταξύ της περιεκτικότητας στο τσιμέντο του αργιλικού τριασβεστίου, του ασβεστόλιθου και των πρόσθετων υλικών, όπως ιπτάμενη τέφρα και πυριτική παιπάλη. Τα πρίσματα με υψηλή περιεκτικότητα σε αργιλικό τριασβέστιο αστόχησαν νωρίτερα σε σχέση με τα αντίστοιχα χαμηλής περιεκτικότητας. Η προσβολή θειικών πραγματοποιήθηκε πιο γρήγορα στους  $5^{\circ}\text{C}$  παρά στους  $23^{\circ}\text{C}$ . Η περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο δεν επηρέασε το ρυθμό προσβολής των θειικών. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα εξής: Η μερική αντικατάσταση του τσιμέντου Portland με ιπτάμενη τέφρα τύπου F βελτίωσε την αντίσταση έναντι θειικών και στις δύο θερμοκρασίες  $23^{\circ}\text{C}$  και  $5^{\circ}\text{C}$ . Το τσιμέντο Portland με ιπτάμενη τέφρα τύπου F και πυριτική παιπάλη βελτίωσε επιπλέον την αντίσταση έναντι θειικών. Η βελτίωση έναντι θειικών είναι εμφανής στους  $5^{\circ}\text{C}$ , η παρουσία της πυριτικής παιπάλης είχε μικρή επιρροή στους  $23^{\circ}\text{C}$ . Η διαφορά της επίδρασης της πυριτικής παιπάλης στους  $5^{\circ}\text{C}$  και  $23^{\circ}\text{C}$  ίσως οφείλεται στην ικανότητα της πυριτικής παιπάλης να αντιδρά ραγδαία κατά την αρχή της ενυδάτωσης, και έτσι η ενυδάτωση να έχει ολοκληρωθεί σε σημαντικό βαθμό πριν την εμβάπτιση στο διάλυμα θειικών στους  $5^{\circ}\text{C}$ . Ειδικά στους  $5^{\circ}\text{C}$  τα πρίσματα χαμηλής περιεκτικότητας σε αργιλικό τριασβέστιο παρουσίασαν καλύτερη αντίσταση έναντι θειικών σε σχέση με αυτά υψηλής περιεκτικότητας. Καμία διαφορά δεν παρουσιάστηκε στους  $23^{\circ}\text{C}$ . Καμία αξιοσημείωτη συσχέτιση δεν παρατηρήθηκε μεταξύ της περιεκτικότητας σε ασβεστόλιθο και την ηλικία, σχετικά με την φθορά των πρισμάτων και στις δύο θερμοκρασίες.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 1 ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας ένταξης ποζολανικών τσιμέντων με Ελληνική ιπτάμενη τέφρα στην κατηγορία των τσιμέντων ανθεκτικών σε θειικά (SR) σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1. Ειδικότερα, ποζολανικών τσιμέντων με ιπτάμενη τέφρα ασβεστόχας σύστασης (calcareous fly ash). Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1, όπως αναφέρθηκε (**Πίνακας 5**), προβλέπει την ένταξη ενός ποζολανικού τσιμέντου με ιπτάμενη τέφρα στην κατηγορία των ανθεκτικών σε θειικά, πλην όμως αυτή πρέπει να είναι πυριτικής σύστασης (siliceous fly ash).

Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν εργαστηριακά έξι (6) διαφορετικές συνθέσεις ποζολανικών τσιμέντων με ανάμιξη συγκεκριμένης αναλογίας πρώτων υλών έτσι ώστε οι συνθέσεις να ικανοποιούν τις απαιτήσεις του Ευρωπαϊκού προτύπου για τα ποζολανικά τσιμέντα (CEM IV) σύμφωνα με τον **Πίνακα 2**. Επιπλέον οι συνθέσεις πρέπει να ικανοποιούν τις φυσικές (αρχικός χρόνος πήξης, σταθερότητα όγκου) και μηχανικές (θλιπτική αντοχή 2, 7, 28 ημερών) απαιτήσεις σύμφωνα με τον **Πίνακα 3**, καθώς και τις πρόσθετες χημικές απαιτήσεις σύμφωνα με τον **Πίνακα 4**. Τέλος, όσον αφορά τις χημικές απαιτήσεις για τα ποζολανικά τσιμέντα (CEM IV) απαιτείται η περιεκτικότητα σε θειικά να μην υπερβαίνει το 3.50%, η περιεκτικότητα σε χλωριόντα να μην υπερβαίνει το 0.10% και να ικανοποιείται το τεστ ποζολανικότητας.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ποζολανικών τσιμέντων είναι κλίνκερ Καμαρίου, φυσική ποζολάνη, ασβεστόλιθος, γύψος καθώς και δύο ποιότητες ιπτάμενης τέφρας W<sub>1</sub> και W<sub>2</sub>. Η αντικατάσταση του κλίνκερ και στις έξι συνθέσεις έφτασε το 35% δεδομένου ότι κατά τις συνθέσεις το ποσοστό του κλίνκερ Καμαρίου διατηρήθηκε στο κατώτερο όριο, συγκεκριμένα στο 65%. Δευτερεύων κύριο συστατικό αποτελεί η ιπτάμενη τέφρα και η φυσική ποζολάνη.

Τα έξι ποζολανικά τσιμέντα κατηγοριοποιούνται σε δύο ομάδες. Σε τρία από αυτά κατά τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα W<sub>1</sub> σε ποσοστό 30%, 20% και 10%. Έτσι, στην περίπτωση των δύο πρώτων, δευτερεύων κύριο συστατικό αποτελεί η ιπτάμενη τέφρα W<sub>1</sub> ενώ στο τρίτο η φυσική ποζολάνη. Η ίδια αναλογία ποσοστών διατηρήθηκε και στα υπόλοιπα τρία ποζολανικά τσιμέντα με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα W<sub>2</sub>. Το ποσοστό του ασβεστόλιθου διατηρήθηκε σταθερό στο 5% και στις έξι εργαστηριακές συνθέσεις. Όντας σταθερά το ποσοστό του κλίνκερ Καμαρίου, της ιπτάμενης τέφρας W<sub>1</sub> και W<sub>2</sub> αντίστοιχα και του ασβεστόλιθου, τα ποσοστά της γύψου και της φυσικής ποζολάνης υπολογίστηκαν έτσι ώστε το άθροισμα όλων των θειικών να μην υπερβαίνει το 3.50%.

Ως αναφορά σύγκρισης χρησιμοποιήθηκαν τρία (3) τσιμέντα δύο από τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των ανθεκτικών σε θειικά (SR). Το πρώτο είναι τσιμέντο τύπου I (CEM I) και δεδομένου ότι η περιεκτικότητα του κλίνκερ που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση του σε αργιλικό τριασβέστιο είναι 3.88% πρόκειται για τσιμέντο CEM I-SR 5. Επίσης χρησιμοποιήθηκε εμπορικό σκωριοτσιμέντο Ιταλικής προέλευσης CEM III/A και τσιμέντο τύπου CEM IV/A-SR/P-30. Το πρώτο και το τρίτο τσιμέντο αναφοράς παρασκευάστηκαν εργαστηριακά.

Ανακεφαλαιώνοντας, ο συνολικός αριθμός τσιμέντων που μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι εννέα (9) εκ των οποίων τα οκτώ (8) παρασκευάστηκαν εργαστηριακά.

## 2 ΥΛΙΚΑ, ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

### 2.1 Υλικά

Για τη σύνθεση των τσιμέντων, χρησιμοποιήθηκαν, δύο (2) διαφορετικοί τύποι Κλίνκερ (Κλίνκερ Καμαρίου, Κλίνκερ Ζλάτνας), Ασβεστόλιθος, Φυσική ποζολάνη, Γύψος, Ιπτάμενη τέφρα ( $W_1$ ), Ιπτάμενη τέφρα ( $W_2$ )

Η χημική σύσταση των πρώτων υλών παρουσιάζεται στον **Πίνακα 10**.

*Πίνακας 10:* Χημικές αναλύσεις πρώτων υλών

	Κλίνκερ (ZLT)	Κλίνκερ (KMR)	Ασβεστόλιθος	Γύψος	I.T. ( $W_1$ )	I.T. ( $W_2$ )	Φυσική ποζολάνη
SiO <sub>2</sub>	21.22	20.55	8.21	1.00	47.98	31.08	74.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.43	4.85	0.83	1.00	17.08	12.88	11.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.68	3.73	0.52	0.01	8.57	4.97	1.29
CaO	65.12	64.79	49.77	32.55	13.34	33.15	1.79
MgO	1.19	3.51	0.47	1.00	2.68	4.45	0.21
K <sub>2</sub> O	0.89	0.57	0.17	0.00	1.72	0.87	3.99
Na <sub>2</sub> O	0.18	0.12	0.01	0.00	0.57	0.37	2.49
TiO <sub>2</sub>	0.21	0.25	0.03	-	0.81	0.57	-
SO <sub>3</sub>	0.92	1.28	0.09	44.00	2.21	6.82	0.10
Cl	0.04	0.03	0.00	-	-	-	-
LOI	1.04	0.33	-	21.00	1.88	2.98	4.08
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Η περιεκτικότητα του κλίνκερ σε θειικά παραμένει σε μικρό ποσοστό, με μια πολύ μικρή διαφοροποίηση στα δύο χρησιμοποιούμενα κλίνκερ. Όσον αφορά τις χρησιμοποιούμενες ιπτάμενες τέφρες παρατηρείται ότι η ιπτάμενη τέφρα  $W_2$  εμφανίζει σαφώς μεγαλύτερα ποσοστά θειικών σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα  $W_1$ . Συγκεκριμένα η περιεκτικότητα τους σε θειικά είναι σχεδόν τριπλάσια δεδομένου ότι η  $W_1$  έχει 2.18% ενώ η  $W_2$  6.80%. Η περιεκτικότητα σε θειικά, λαμβάνεται υπόψη, διότι κατά το σχεδιασμό των εργαστηριακών συνθέσεων το ποσοστό των θειικών αθροιστικά έπρεπε να τηρηθεί σε χαμηλό επίπεδο της τάξης του 3.50% σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο.

Οι ιπτάμενες τέφρες  $W_1$  και  $W_2$  παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό οξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) παρά ταύτα, χαρακτηρίζονται ασβεστούχες δεδομένου της υψηλής περιεκτικότητας τους σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450.

Η ποζολάνη χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά οξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και οξειδίου του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Επιπλέον οι ορυκτολογικές φάσεις των δύο ειδών κλίνκερ δίνονται στον **Πίνακα 11**.



*Πίνακας 11:* Ορυκτολογική σύσταση και δείκτες των δύο κλίνκερ

	Κλίνκερ (KMR)	Κλίνκερ (ZLT)
<b>C<sub>3</sub>S</b>	70.13	68.13
<b>C<sub>2</sub>S</b>	6.40	10.04
<b>C<sub>3</sub>A</b>	6.58	3.88
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	11.43	14.36
<b>LSF</b>	0.99	0.96
<b>S<sub>M</sub></b>	2.40	2.30
<b>A<sub>M</sub></b>	1.30	0.95

## 2.2 Παρασκευή τσιμέντων

Παρασκευάστηκαν οκτώ (8) εργαστηριακές συνθέσεις τσιμέντων. Η άλεση πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο, δυναμικότητας πέντε (5) Kg (**Σχήμα 14**). Η αναλογία των συστατικών ανά σύνθεση υπολογίστηκε με βάση τις αναλογίες που προβλέπονται για τους διάφορους τύπους τσιμέντου στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1. Στους υπολογισμούς δε συμπεριλαμβάνεται η γύψος ως ποσοστό, οπότε ο υπολογισμός γίνεται ως εξής:

$$\text{Klinker (composition)} = (100 - G) \cdot \text{Klinker (real)} \quad 2.1$$

όπου:

Klinker (composition): το ποσοστό του κλίνκερ που συμμετέχει στη σύνθεση

Klinker (real): το ποσοστό του κλίνκερ που ορίζεται στους **Πίνακες 2 & 5**.

G: το ποσοστό της γύψου



*Σχήμα 14:* Εργαστηριακός σφαιρόμυλος χωρητικότητας πέντε (5) Kg

Η περιγραφή της κωδικοποίησης των εργαστηριακών τσιμέντων παρουσιάζεται ενδεικτικά για ένα τσιμέντο αναφοράς και για ένα ποζολανικό τσιμέντο.

**CEM I SR 5:** Πρόκειται για τσιμέντο τύπου I με περιεκτικότητα σε κλίνκερ 95% (με ανεκτά όρια για το συγκεκριμένο τύπο τσιμέντου 95% έως 100%). Δεν περιέχει κάποιο δευτερεύων κύριο συστατικό παρά μόνο ασβεστόλιθο ως δευτερεύων συστατικό σε ποσοστό 5% (με επιτρεπτά όρια 0% έως 5%). Πρόκειται για SR 5 διότι η περιεκτικότητα του κλίνκερ σε C<sub>3</sub>A είναι 3.88% ≤ 5%.

**CEM IV/A W<sub>1</sub>-30:** Πρόκειται για τσιμέντο τύπου IV/A διότι περιέχει κλίνκερ σε ποσοστό 65% (με επιτρεπτά όρια 65% έως 89%), δευτερεύων κύριο συστατικό ιπτάμενη τέφρα W<sub>1</sub> σε ποσοστό 28.90% (με επιτρεπτά όρια 11% έως 35%) και ασβεστόλιθο σε ποσοστό 5% ως δευτερεύων συστατικό (με επιτρεπτά όρια 0% έως 5%).

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζεται η σύσταση των εργαστηριακών συνθέσεων καθώς και η κωδικοποίηση τους.

*Πίνακας 12:* Αναλογίες πρώτων υλών των εργαστηριακών συνθέσεων και κωδικοποίηση

Κωδικός τσιμέντου	Κλίνκερ (KMR)	Κλίνκερ (ZLT)	Γύψος	Φυσική ποζολάνη	I.T. W <sub>1</sub>	I.T. W <sub>2</sub>	Ασβεστόλιθος
<b>CEM I SR 5</b>	-	91.00	4.50	-	-	-	4.50
<b>CEM IV/A-SR/P-30</b>	62.10	-	4.50	28.40	-	-	5.00
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-30</b>	63.00	-	3.10	-	28.90	-	5.00
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-20</b>	62.70	-	3.60	9.50	19.20	-	5.00
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-10</b>	62.40	-	4.00	19.10	9.50	-	5.00
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-30</b>	65.00	-	-	-	-	30.00	5.00
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-20</b>	64.10	-	1.40	9.50	-	20.00	5.00
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-10</b>	63.10	-	2.90	19.00	-	10.00	5.00

## 2.2.1 Χαρακτηρισμός ιδιοτήτων και καταλληλότητα τσιμέντων SR

### A) Χημική σύσταση τσιμέντων

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των εργαστηριακών συνθέσεων, όπως αυτή προσδιορίστηκε με ανάλυση φθορισμού (XRF).

*Πίνακας 13: Χημική σύσταση των εργαστηριακών συνθέσεων*

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	LOI	SUM
<b>CEM I SR 5</b>	19.7	4.1	4.3	63.0	1.1	2.8	0.2	0.8	0.2	1.9	100.00
<b>CEM IV/A-SR/P-30</b>	33.6	6.7	2.6	44.9	2.2	2.5	0.8	1.5	0.2	4.9	100.00
<b>CEM IV/A-SR/W<sub>1</sub>-30</b>	26.2	8.5	5.1	49.1	3.1	2.5	0.9	0.3	0.2	4.2	100.00
<b>CEM IV/A-SR/W<sub>1</sub>-20</b>	28.4	7.9	4.1	47.9	2.8	2.4	1.1	0.4	0.2	4.8	100.00
<b>CEM IV/A-SR/W<sub>1</sub>-10</b>	30.7	7.3	3.4	46.4	2.5	2.5	1.3	0.6	0.2	5.1	100.00
<b>CEM IV/A-SR/W<sub>2</sub>-30</b>	22.1	7.7	3.9	54.7	3.7	2.4	0.7	0.2	0.1	4.6	100.00
<b>CEM IV/A-SR/W<sub>2</sub>-20</b>	25.7	7.0	3.5	52.2	3.2	2.4	0.4	1.0	0.2	4.5	100.00
<b>CEM IV/A-SR/W<sub>2</sub>-10</b>	29.4	6.9	3.1	48.8	2.7	2.4	0.6	1.3	0.2	4.6	100.00
<b>CEM III/A</b>	26.2	8.5	1.8	53.7	4.4	2.2	0.5	0.4	0.2	2.2	100.00

#### **B) Λεπτότητα (Blaine-Alpine) – Ειδικό βάρος**

Η λεπτότητα και το ειδικό βάρος των τσιμέντων των εργαστηριακών συνθέσεων προσδιορίστηκε σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196-6. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον **Πίνακα 14**.

*Πίνακας 14: Ειδ. επιφάνεια και ειδ. βάρος τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων*

Κωδικός τσιμέντου	Ειδική επιφάνεια (cm <sup>2</sup> /g)	Ειδικό βάρος (g/cm <sup>3</sup> )
<b>CEM I SR 5</b>	3000	3.18
<b>CEM IV/A-SR/P-30</b>	4000	2.96
<b>CEM III/A</b>	3410	3.03
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-30</b>	4710	2.98
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-20</b>	4180	2.96
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-10</b>	4090	2.94
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-30</b>	5940	3.09
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-20</b>	5490	2.98
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-10</b>	5350	3.01

Μετά το πέρας της άλεσης κάθε σύνθεσης στο σφαιρόμυλο πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές κοσκινήσεις. Σε πρώτη φάση κάθε τσιμέντο κοσκινίστηκε σε κόσκινο 250 μm. Μετά την κοσκίνηση σε κόσκινο 250 μm το συγκρατούμενο υλικό αλέστηκε σε δισκόμυλο, για t = 1 min. Το αλεσμένο πλέον υλικό αναμίχθηκε στην υπόλοιπη ποσότητα τσιμέντου και ομογενοποιήθηκε. Από το ομογενοποιημένο υλικό λήφθηκε μικρή ποσότητα τσιμέντου της τάξης των 100 g όπου σε αυτή την ποσότητα πραγματοποιήθηκε κοσκίνηση με τη χρήση αεροκόσκινων ανοίγματος 32 μm, 45 μm και 90 μm. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον **Πίνακα 15**.

Διευκρινίζεται ότι το τσιμέντο CEM I SR 5\* είναι αυτό που προέκυψε με άλεση 20 min, ενώ το CEM I SR 5 είναι αυτό που προέκυψε με επιπλέον χρόνο άλεσης 10 min του CEM I SR 5\*. Στη δεύτερη άλεση δε χρειάστηκε να μετρηθεί η συγκρατούμενη ποσότητα στο κόσκινο 250 μm.

**Πίνακας 15:** Συγκρατούμενη ποσότητα εργαστηριακών συνθέσεων στα κόσκινα ανοίγματος 250 μm, 32 μm, 45 μm, 90 μm

Κωδικός τσιμέντου	Συγκρατούμενη ποσότητα σε κόσκινο 250 μm (g)	Συγκρατούμενη ποσότητα σε κόσκινο 32 μm (%)	Συγκρατούμενη ποσότητα σε κόσκινο 45 μm (%)	Συγκρατούμενη ποσότητα σε κόσκινο 90 μm (%)
CEM I SR 5*	129.00	44.50	34.30	10.40
CEM I SR 5	-	32.00	20.00	2.08
CEM IV/A-SR/P-30	125.00	20.30	9.70	1.00
CEM IV/A W <sub>1</sub> -30	53.00	4.47	2.71	0.34
CEM IV/A W <sub>1</sub> -20	53.20	4.68	3.15	0.27
CEM IV/A W <sub>1</sub> -10	56.40	4.78	3.34	0.28
CEM IV/A W <sub>2</sub> -30	65.90	29.00	21.00	2.30
CEM IV/A W <sub>2</sub> -20	82.00	29.25	18.60	1.80
CEM IV/A W <sub>2</sub> -10	73.05	25.45	13.44	1.16

### Γ) Ενεργειακή κατανάλωση

Στον Πίνακα 16 δίνονται οι χρόνοι άλεσης (min), η ενεργειακή κατανάλωση (Wh) καθώς και ο συντελεστής ενέργειας E (Wh g/cm<sup>2</sup>) για την άλεση των εργαστηριακών τσιμέντων. Παρατηρείται ότι αντίστοιχα εργαστηριακά τσιμέντα, δηλαδή τσιμέντα με ίδια ποσοστά αντικατάστασης κλίνκερ από ιπτάμενη τέφρα και ποζολάνη, έχουν παραπλήσιους συντελεστές E, ανεξαρτήτως του είδους της ιπτάμενης τέφρας (π.χ. τα CEM IV/A W<sub>1</sub>-30 και CEM IV/A W<sub>2</sub>-30 έχουν αντίστοιχα E 0,095 και 0,096).

**Πίνακας 16:** Χρόνοι άλεσης και ενεργειακή κατανάλωση εργαστηριακών συνθέσεων

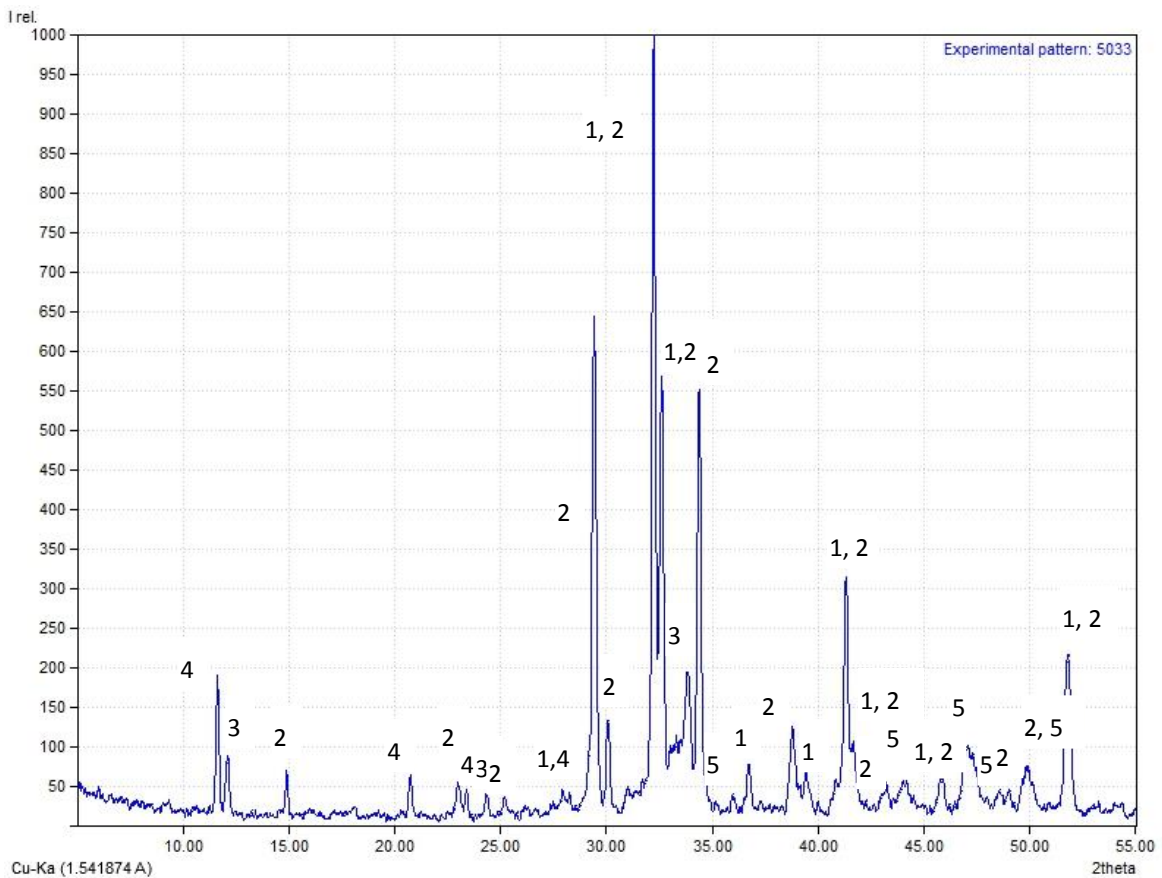
Κωδικός τσιμέντου	Χρόνος άλεσης (min)	Ειδική επιφάνεια (cm <sup>2</sup> /g)	Ενεργειακή κατανάλωση άλεσης (Wh)	E (Wh g/cm <sup>2</sup> )
<b>CEM I SR 5</b>	30	3000	306	0.102
<b>CEM IV/A-SR/P-30</b>	50	4000	445	0.111
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-30</b>	45	4710	448	0.095
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-20</b>	45	4180	441	0.106
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-10</b>	45	4090	445	0.109
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-30</b>	55	5940	568	0.096
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-20</b>	55	5490	554	0.101
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-10</b>	55	5350	551	0.103

#### Δ) Ορυκτολογική σύσταση τσιμέντων

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των τσιμέντων χρησιμοποιήθηκε η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD). Το σύστημα λειτουργεί στη γεωμετρία  $\theta - \theta$  και είναι ικανό να μετρά από ελάχιστη γωνία 1° έως 90°. Η δέσμη των ακτίνων-X παράγεται από ειδική λυχνία και μέσω διαφραγμάτων προσπίπτει στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ειδική υποδοχή. Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού περάσει από διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων-X που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης. Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με κατάλληλη βάση δεδομένων στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την ταυτοποίηση των διαφόρων κρυσταλλικών ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα.

Απώτερος σκοπός της εφαρμογής της παραπάνω μεθόδου, είναι η καταγραφή των φάσεων που αναμένεται να σχηματίζονται (κυρίως αυτής του ετρινγκίτη), εξαιτίας της δράσης των θειϊκών ριζών του διαλύματος έκθεσης. Ωστόσο σε αυτό το πειραματικό στάδιο καταγράφονται οι ορυκτολογικές φάσεις των τσιμέντων που εξετάστηκαν. Έτσι στο **Σχήμα 15** δίνεται ενδεικτικά το διάγραμμα XRD του τσιμέντου CEM I SR 5. Τα αποτελέσματα των XRD παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο (πειραματικό μέρος) για λόγους πληρότητας, σχετικά με τον χαρακτηρισμό των τσιμέντων.

Όπως φαίνεται από το αντίστοιχο διάγραμμα XRD του τσιμέντου CEM I SR 5, απαντώνται οι αναμενόμενες φάσεις του κλίνκερ (C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S, C<sub>4</sub>AF, C<sub>3</sub>A) και της γύψου.



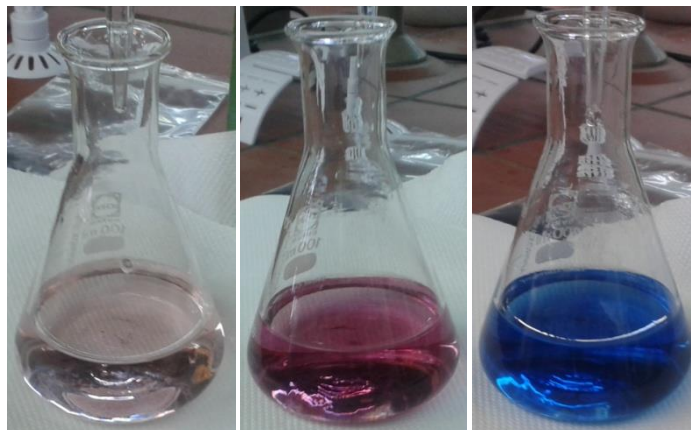
**Σχήμα 15:** Διάγραμμα XRD τσιμέντου CEM I SR 5. 1: C<sub>2</sub>S, 2: C<sub>3</sub>S, 3: C<sub>4</sub>AF, 4: γύψος και 5: C<sub>3</sub>A

### **Ε) Τεστ ποζολανικότητας κατά EN 196-5**

Το τεστ ποζολανικότητας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196-5. Σύμφωνα με αυτό, η ποζολανικότητα ενός τσιμέντου αξιολογείται συγκρίνοντας τη συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου που βρίσκονται υπό μορφή υδροξειδίου του ασβεστίου σε υδατικό διάλυμα που είναι σε επαφή με το ενυδατωμένο τσιμέντο μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, με την ποσότητα των ιόντων ασβεστίου που είναι ικανή να δημιουργήσει κορεσμό σε ένα διάλυμα ίσης αλκαλικότητας. Το τσιμέντο θεωρείται ότι ικανοποιεί το τεστ εάν η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου του διαλύματος είναι χαμηλότερη από τη συγκέντρωση κορεσμού. Εάν το τεστ ικανοποιείται στις οκτώ (8) ημέρες, δεν είναι απαραίτητο να επαναληφθεί στις δεκαπέντε (15) ημέρες σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-5.

Κατά τη διαδικασία τοποθετούνται 100 ml βραστό νερού σε πλαστικό κυλινδρικό δοχείο και κατόπιν προστίθενται 20 g τσιμέντου. Σφραγίζεται το δοχείο και αναδεύεται το διάλυμα για 20 s με περιστροφική αργή κίνηση σχηματίζοντας οριζόντιους κύκλους έτσι ώστε όλη η ποσότητα του τσιμέντου να ενυδατωθεί και να μην παραμείνει στα τοιχώματα. Κατόπιν το δοχείο τοποθετείται σε κλίβανο σταθερής θερμοκρασίας 40°C για οκτώ (8) ημέρες. Στις οκτώ (8) ημέρες το διάλυμα υπόκειται σε διήθηση. Συλλέγονται 50 ml από το διάλυμα και προστίθενται πέντε σταγόνες δείκτη methyl orange. Κατόπιν προσδιορίζεται η αλκαλικότητα του διαλύματος με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκεντρώσεως 0.1 mol/L και το τελικό σημείο της ογκομέτρησης αντιστοιχεί εκεί που το χρώμα αλλάζει από

κίτρινο (yellow) σε πορτοκαλί (orange). Ακολούθως ρυθμίζεται το pH στο 12.5 με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Τέλος προστίθεται διάλυμα EDTA συγκέντρωσης 0.03 mol/L μέχρις ότου το διάλυμα από ροζ (pink) γίνει μπλε (blue) και έτσι ώστε μια επιπλέον σταγόνα EDTA να μην αυξήσει την ένταση του μπλε.



*Σχήμα 16:* Μεταβολή χρώματος δεικτών κατά τη διαδικασία του τεστ ποζολανικότητας

### ΣΤ) Προσδιορισμός θλιπτικής αντοχής

Η θλιπτική αντοχή για κάθε ένα από τα υπό μελέτη τσιμέντα προσδιορίστηκε σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196-1. Παρασκευάστηκε κονίαμα σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου και ακολούθως χυτεύθηκε σε ορθογωνικές μήτρες τριών πρισμάτων. Μετά τη χύτευση τους οι μήτρες τοποθετήθηκαν σε θάλαμο συντήρησης για ένα εικοσιτετράωρο. Κατόπιν ξεχυτεύθηκαν και τα ορθογωνικά πρίσματα συντηρήθηκαν σε υγρό περιβάλλον. Ο προσδιορισμός της θλιπτικής αντοχής πραγματοποιήθηκε σε συμμορφούμενη με τα πρότυπα συσκευή θλίψης στις 1, 2, 7, 28 ημέρες. Τα αποτελέσματα της δοκιμής δίνονται στον **Πίνακα 17**.

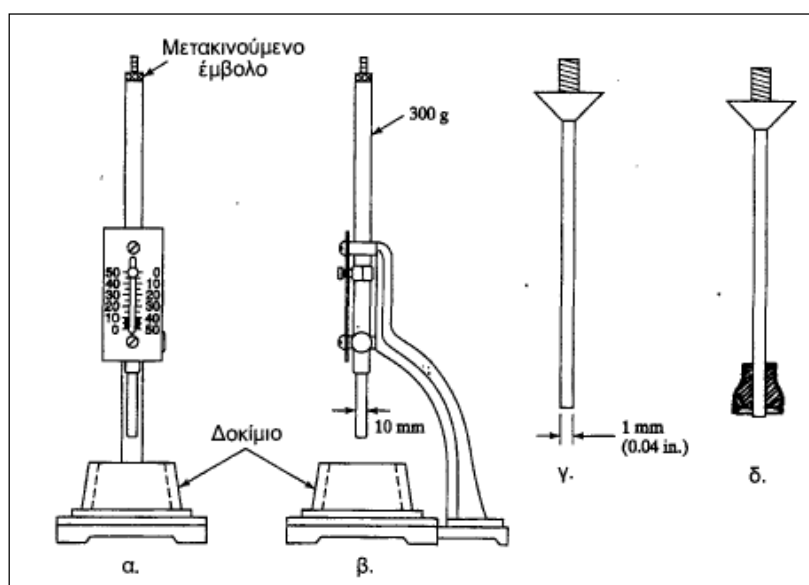
*Πίνακας 17:* Θλιπτική αντοχή τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

Κωδικός τσιμέντου	Θλιπτική αντοχή (MPa)			
	1 ημ.	2 ημ.	7 ημ.	28 ημ.
<b>CEM I SR 5</b>	10.80	21.70	34.30	42.20
<b>CEM IV/A-SR/P-30</b>	10.10	18.20	28.70	35.60
<b>CEM III/A</b>	5.50	11.70	27.90	38.40
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-30</b>	9.60	19.30	32.20	48.70
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-20</b>	8.20	17.10	29.10	43.60
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-10</b>	7.60	14.40	24.80	38.20
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-30</b>	12.50	21.40	32.90	47.10
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-20</b>	12.40	22.10	32.80	45.70
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-10</b>	10.30	18.80	29.30	41.00

## Η) Πήξεις τσιμεντών – Συνεκτικότητα

Ο προσδιορισμός του χρόνου αρχής και τέλους πήξης καθώς και της συνεκτικότητας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196-3.

Η συσκευή Vicat όπως φαίνεται στην **Σχήμα 17** αποτελείται από ένα πλαίσιο που φέρει δύο δακτύλιους, μέσα στους οποίους κινείται χωρίς τριβή ένας χαλύβδινος κύλινδρος. Στο κάτω άκρο του κυλίνδρου είναι δυνατόν να προσαρμίζονται έμβολα και βελόνες διάφορων μεγεθών. Στο κάτω μέρος η συσκευή φέρει γυάλινη πλάκα, στην οποία τοποθετείται κολουροκωνικός δακτύλιος γεμάτος με το δείγμα που πρόκειται να ελεγχθεί.



**Σχήμα 17:** Συσκευή Vicat – α,β: Όψεις συσκευής με έμβολο για πρότυπη συνεκτικότητα, γ: έμβολο για αρχή πήξης, δ: έμβολο για τέλος πήξης

Κανονικός τσιμεντοπολτός ονομάζεται ο τσιμεντοπολτός, ο οποίος παρασκευάζεται με τέτοια αναλογία τσιμέντου – νερού, ώστε κατά τον έλεγχο του δοκιμίου με τη συσκευή Vicat το έμβολο κανονικής συνεκτικότητας να διεισδύσει σε χρόνο 30 s έως ύψος  $10 \pm 1$  mm κάτω από την επιφάνεια της συσκευής. Το έμβολο κανονικής συνεκτικότητας είναι μεταλλικός κύλινδρος με μήκος 50 mm και διάμετρο 10 mm. Κατά τη δοκιμασία αυτή το κινητό μέρος της συσκευής Vicat πρέπει να έχει ολικό βάρος 300 g. Προφανώς όσο περισσότερο νερό έχει η τσιμεντόπαστα τόσο το έμβολο θα διεισδύσει σε μεγαλύτερο βάθος. Εάν αρχικά η δοκιμή αποτύχει (δεν βυθιστεί το έμβολο στο σωστό βάθος) τότε η δοκιμή επαναλαμβάνεται με νέα ποσότητα νερού.

Χρόνος αρχής της πήξης είναι ο χρόνος που πέρασε από την παρασκευή του τσιμεντοπολτού μέχρι τη στιγμή που το άκρο της ειδικής βελόνας στη συσκευή Vicat απέχει 5 mm από την πλάκα στήριξης. Η βελόνα που χρησιμοποιείται είναι χαλύβδινος κύλινδρος που έχει μήκος 50 mm και διατομή 1 mm<sup>2</sup>.

Μετά τη δοκιμή για την αρχή της πήξης αναποδογυρίζεται ο κολουροκωνικός δακτύλιος με το τσιμεντοπολτό πάνω στην πλάκα στήριξης του και οι δοκιμές για το τέλος της πήξης γίνονται στη νέα άνω επιφάνεια του τσιμεντοπολτού.

Χρόνος τέλους της πήξης είναι ο χρόνος που πέρασε από την παρασκευή του τσιμεντοπολτού μέχρι τη στιγμή όπου το άκρο της ειδικής βελόνας βυθίζεται στο



τσιμεντοπολλτό κατά 0.5 mm. Η βελόνα, η οποία χρησιμοποιείται, είναι όπως ακριβώς εκείνη για τον προσδιορισμό της αρχής της πήξης, με τη διαφορά ότι στο κάτω τμήμα της είναι προσαρμοσμένος δακτύλιος για την εύκολη και σωστή παρατήρηση μικρών βυθίσεων της βελόνας.

Η αρχή της πήξης γίνεται το ταχύτερο σε μία (1) ώρα και το τέλος το αργότερο σε δώδεκα (12) ώρες μετά την ανάμιξη του τσιμέντου με νερό. Η αρχή της πήξης είναι σημαντική για τη δυνατότητα επεξεργασίας του τσιμεντοπολλτού και διαρκεί στην πράξη 1-4 ώρες, ενώ το τέλος της πήξης 8-12 ώρες, ανάλογα με τη λεπτότητα άλεσης, τον τύπο του τσιμέντου, τη θερμότητα και την αναλογία ανάμιξης τσιμέντου και νερού.

Ο χρόνος αρχής και τέλους πήξης καθώς και η συνεκτικότητα των παρασκευασθέντων τσιμέντων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 18**.

**Πίνακας 18:** Πρότυπη συνεκτικότητα, χρόνος αρχής και τέλους πήξης τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

Κωδικός τσιμέντου	Πρότυπη Συνεκτικότητα (%)	Αρχή πήξης (min)	Τέλος πήξης (min)
<b>CEM I SR 5</b>	24.40	170	280
<b>CEM IV/A-SR/P-30</b>	28.20	220	310
<b>CEM III/A</b>	28.80	150	225
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-30</b>	28.80	220	325
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-20</b>	28.10	195	325
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-10</b>	27.90	190	290
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-30</b>	25.20	100	145
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-20</b>	25.80	130	205
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-10</b>	26.00	165	230

### 2.2.2 Έκθεση σε περιβάλλον θειϊκών

Η ανθεκτικότητα των τσιμέντων στα θειϊκά μελετήθηκε σύμφωνα με το ASTM C 1012 σε επιμήκη ορθογώνια πρίσματα. Για κάθε τσιμέντο κατασκευάστηκαν τέσσερα δοκίμια. Η σύνθεση των πρισμάτων πραγματοποιήθηκε με βάση το πρότυπο ASTM C 305. Η άμμος που χρησιμοποιήθηκε είναι πυριτικής σύστασης σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 778. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας παρασκευής του κονιάματος για κάθε σύνθεση, το κονίαμα χυτεύθηκε σε μήτρες διαστάσεων 25\*25\*285 mm και τοποθετήθηκαν στο θάλαμο συντήρησης για ένα εικοσιτετράωρο. Την επόμενη μέρα αφότου τα πρίσματα ξεκαλουπώθηκαν τοποθετήθηκαν σε δεξαμενή νερού σε θερμοκρασία 23±2 °C. Εν συνεχεία και μετά από την απαραίτητη σύμφωνα με το πρότυπο ωρίμανση, εμβαπτίστηκαν σε πλαστικές λεκάνες με διάλυμα θειϊκού νατρίου Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> συγκέντρωσης 50 g/L σύμφωνα με το πρότυπο C 1012. Κάθε τέσσερις εβδομάδες λάμβανε χώρα αλλαγή του διαλύματος θειϊκού νατρίου. Της εμβάπτισης προηγήθηκαν τα στάδια Α,Β,Γ,Δ που αναφέρονται στη συνέχεια. Το στάδιο Δ αποτέλεσε επαναλαμβανόμενη διαδικασία ανά τακτά χρονικά διαστήματα σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 1012.



*Σχήμα 18:* Εμβαπτισμένα πρίσματα σε διάλυμα θειϊκού νατρίου

### **A) Προσδιορισμός ρευστότητας – Δοκιμή εξάπλωσης**

Η πειραματική δοκιμή εξάπλωσης κονιαμάτων παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ροή των μιγμάτων με διαφορές κονίες. Ουσιαστικά η εξάπλωση είναι ένα μέτρο εργασιμότητας που εκφράζεται με τη μέση διάμετρο σε cm που αποκτά μια κωνική στήλη νωπού κονιάματος, η οποία μορφώθηκε επάνω στην τράπεζα εξάπλωσης, έπειτα από ορισμένο αριθμό δονήσεων της τράπεζας. Η συσκευή εξάπλωσης αποτελείται από μια κινούμενη διάταξη, η οποία στηρίζεται σε ένα πλαίσιο, και μπορεί να προσκρουσθεί πάνω στο πλαίσιο αυτό με τη βοήθεια ενός περιστρεφόμενου έκκεντρου.

Κατά τη διαδικασία, σκουπίζεται προσεκτικά η επιφάνεια της κινητής διάταξης της συσκευής εξάπλωσης για να είναι καθαρή και ξηρή, και τοποθετείται πάνω σε αυτή κεντρικά ένας κολουροκωνικός δακτύλιος. Τοποθετείται στο κολουροκωνικό δακτύλιο ένα στρώμα κονιάματος πάχους 25 mm (ο μισός δακτύλιος) και συμπυκνώνεται με 20 κτύπους με τον κόπανο. Η δύναμη των κτυπημάτων πρέπει να είναι τόση, όση χρειάζεται για να γεμίσει ομοιόμορφα ο δακτύλιος. Στη συνέχεια, αφαιρείται το περίσσειμα του κονιάματος με μυστρί που μετακινείται σχεδόν κάθετα και πριονωτά πάνω στα χείλη του καλουπιού ώστε να σχηματισθεί επίπεδη επιφάνεια. Αφού το μίγμα παραμείνει μέσα στο δακτύλιο για ένα (1) λεπτό, αφαιρείται ο δακτύλιος και με τον ειδικό μοχλό αφήνεται η κινητή διάταξη να πέσει 15 φορές. Το μίγμα από τη μορφή που είχε πάρει λόγω του δακτυλίου, μετά τις δονήσεις, αρχίζει να εξαπλώνεται και αποκτά ένα κυκλικό σχήμα όπως φαίνεται στο **Σχήμα 19**. Μετράται στη συνέχεια η διάμετρός του. Η ρευστότητα του κονιάματος κάθε εργαστηριακής σύνθεσης βρίσκεται στον **Πίνακα 19**.



*Σχήμα 19:* Πειραματική διάταξη εξάπλωσης

**Πίνακας 19:** Ρευστότητα τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

Κωδικός τσιμέντου	Ρευστότητα (cm)
CEM I SR 5	18.80
CEM IV/A-SR/P-30	17.70
CEM III/A	18.80
CEM IV/A W <sub>1</sub> -30	14.20
CEM IV/A W <sub>1</sub> -20	13.80
CEM IV/A W <sub>1</sub> -10	14.30
CEM IV/A W <sub>2</sub> -30	13.20
CEM IV/A W <sub>2</sub> -20	13.40
CEM IV/A W <sub>2</sub> -10	13.80

### **Β) Προσδιορισμός θλιπτικής αντοχής 28 ημερών κατά ASTM**

Η αντοχή του τσιμέντου σε θλίψη προσδιορίζεται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 109, προκειμένου να διαπιστωθεί αν τα δοκίμια έχουν αναπτύξει ικανοποιητική αντοχή, ώστε να εμβαπτιστούν σε διάλυμα θειϊκού νατρίου, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ASTM C 490. Πρόκειται για κυβικά δοκίμια πλευράς 50 mm, που παρασκευάζονται από τσιμέντο, άμμο συγκεκριμένου τύπου και νερό και συντηρούνται με προκαθορισμένο τρόπο.

Τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής για τα τσιμέντα των εργαστηριακών συνθέσεων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 20**.

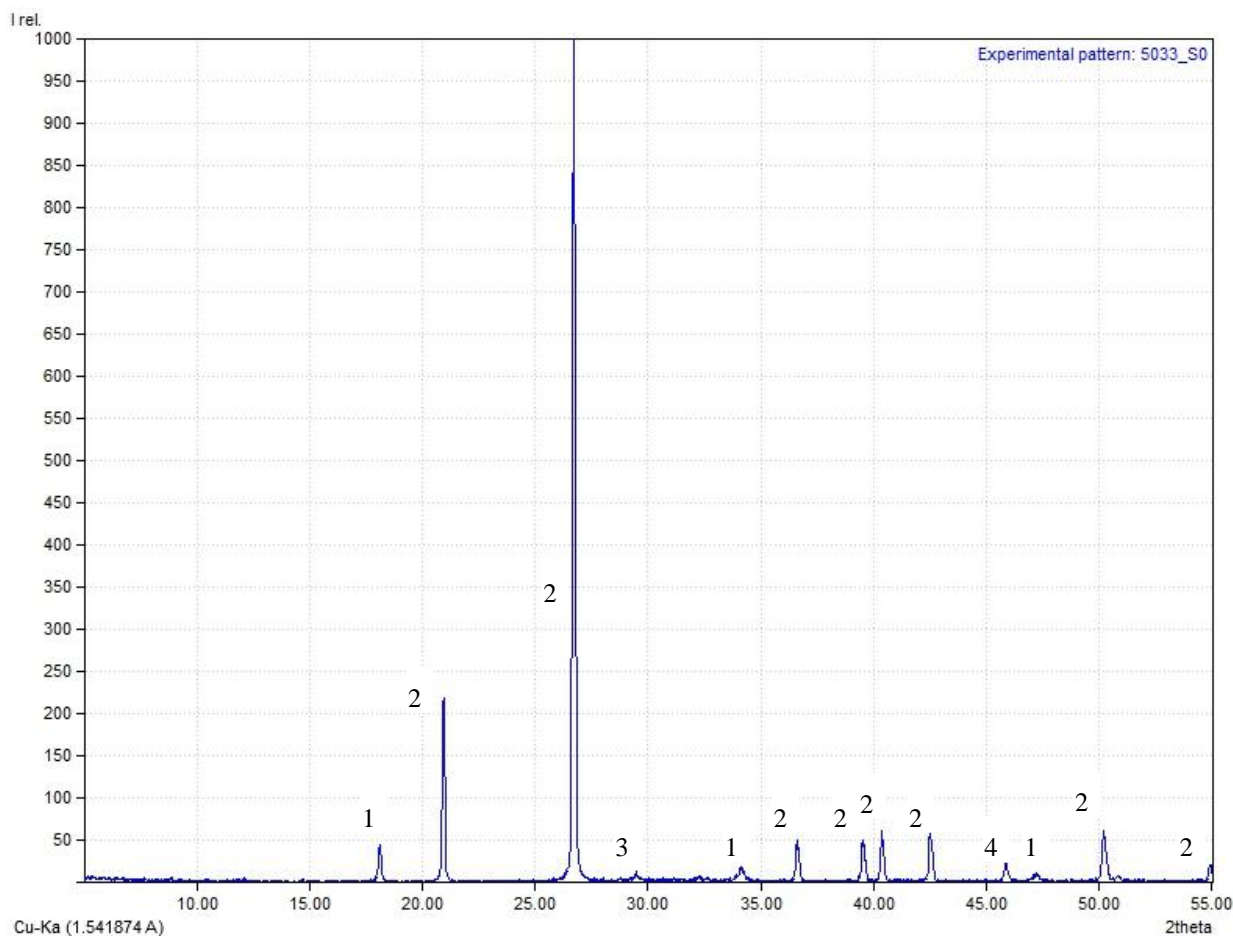
**Πίνακας 20:** Θλιπτική αντοχή τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

Κωδικός τσιμέντου	Θλιπτική αντοχή 28 ημερών (Μpa)
CEM I SR 5	39.20
CEM IV/A-SR/P-30	31.10
CEM III/A	31.40
CEM IV/A W <sub>1</sub> -30	44.00
CEM IV/A W <sub>1</sub> -20	40.00
CEM IV/A W <sub>1</sub> -10	36.30
CEM IV/A W <sub>2</sub> -30	40.20
CEM IV/A W <sub>2</sub> -20	42.00
CEM IV/A W <sub>2</sub> -10	38.80

### **Γ) Ορυκτολογική σύσταση παστών τσιμέντων κατά την έναρξη των δοκιμών**

Ακριβώς πριν την εμβάπτιση όλων των πρισμάτων σε διάλυμα θειϊκών, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD), όλων των κονιαμάτων, προκειμένου να διαπιστωθεί η πορεία των αντιδράσεων ενυδάτωσης και κατ' επέκταση η ωριμότητα των παστών τσιμέντου. Επίσης είναι σημαντικό να διαπιστωθεί αν προϋπάρχουν κρυσταλλικές φάσεις θειϊκών, προκειμένου αυτό να ληφθεί υπόψη στη δοκιμή σε περιβάλλον θειϊκών. Ενδεικτικά στο **Σχήμα 20**, δίνεται το διάγραμμα XRD του τσιμέντου CEM I SR 5. Καταγράφεται ο αναμενόμενος σχηματισμός πορτλαντίτη, ως αποτέλεσμα των

αντιδράσεων ενυδάτωσης. Δεν καταγράφεται ύπαρξη ετρινγκίτη ή οποιασδήποτε άλλης φάσης θειϊκών.



**Σχήμα 20:** Διάγραμμα XRD παστών τσιμέντου CEM I SR 5, τη στιγμή της εμβάπτισης σε διάλυμα θειϊκών: 1: Πορτλαντίτης, 2: Χαλαζίας, 3: Ασβεστίτης, 4: C<sub>2</sub>S

#### Δ) Μέτρηση μεταβολής μήκους

Για τις μετρήσεις μεταβολής του μήκους των πρισμάτων εφαρμόστηκε το πρότυπο ASTM C 490. Οι μετρήσεις μεταβολής του μήκους των πρισμάτων πραγματοποιήθηκαν πριν την εμβάπτιση μετά το πέρας της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup>, 3<sup>ης</sup>, 4<sup>ης</sup>, 8<sup>ης</sup>, 13<sup>ης</sup>, 15<sup>ης</sup>, 20<sup>ης</sup> εβδομάδας από τη στιγμή που τα πρίσματα εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα θειϊκού νατρίου.

Η μέτρηση της διόγκωσης γίνεται με μικρόμετρο Marcator 1087 Mahr GmbH Esslingen (Σχήμα 21). Για να γίνει η μέτρηση, πρέπει αρχικά έχοντας τοποθετημένο το ξύλινο δοκίμιο, η ένδειξη να είναι μηδέν. Στη συνέχεια τοποθετούμε το προς μέτρηση δοκίμιο και αφού το περιστρέψουμε κάποιες φορές, η ένδειξη σταθεροποιείται και καταγράφεται η μέτρηση.



**Σχήμα 21:** Συσκευή εκτίμησης διόγκωσης, μέσω της μεταβολής μήκους

Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 595, ένα τσιμέντο θεωρείται ανθεκτικό στα θειϊκά όταν κατόπιν δοκιμής με τη μέθοδο ASTM C 1012, εμφανίσει μεταβολή μήκους λόγω διόγκωσης  $\leq 0.10\%$  στους έξι (6) μήνες.

## **2.3 Σχολιασμός – Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων**

### **2.3.1 Χαρακτηρισμός ιδιοτήτων και καταλληλότητα τσιμέντων SR**

Η καταλληλότητα των τσιμέντων θα πραγματοποιηθεί βάσει του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 196 το οποίο καθορίζει τις φυσικές, μηχανικές καθώς και τις χημικές απαιτήσεις των τσιμέντων που χρησιμοποιούμε στην παρούσα εργασία.

#### **A) Σύνθεση τσιμέντων**

Οι εργαστηριακές συνθέσεις με την κωδική ονομασία CEM I-SR 5 και CEM IV/A-SR/P-30 εντάσσονται στην κατηγορία των ανθεκτικών σε θειϊκά τσιμέντα δεδομένου ότι η σύνθεση τους εναρμονίζεται πλήρως με τον **Πίνακα 5**.

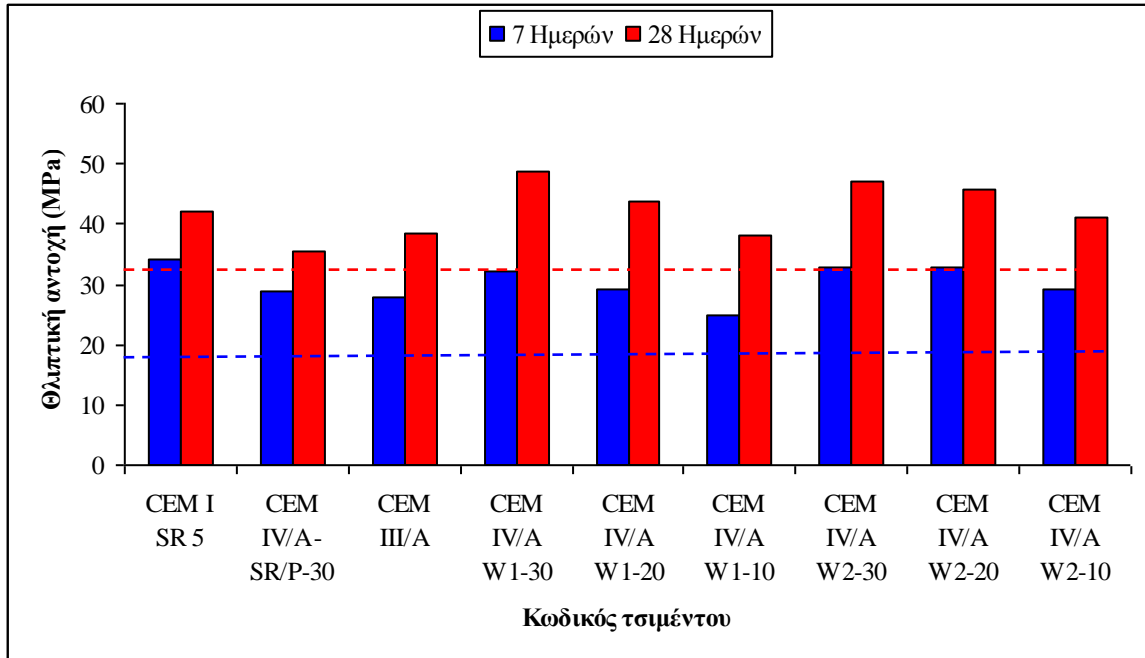
Το τσιμέντο CEM III/A είναι εργοστασιακό σκωριοτσιμέντο και δεν ανήκει στα τσιμέντα SR διότι σύμφωνα με τον **Πίνακα 5** τα σκωριοτσιμέντα που εντάσσονται στα SR είναι τα CEM III/B, CEM III/C.

Οι εργαστηριακές συνθέσεις με την κωδική ονομασία CEM IV/A W<sub>1</sub>-30, CEM IV/A W<sub>1</sub>-20, CEM IV/A W<sub>1</sub>-10, CEM IV/A W<sub>2</sub>-30, CEM IV/A W<sub>2</sub>-20, CEM IV/A W<sub>2</sub>-10 είναι ποζολανικά τσιμέντα δεδομένου ότι η σύνθεση τους εναρμονίζεται πλήρως με τον **Πίνακα 2**. Δεν πρόκειται για τσιμέντα SR διότι η χρησιμοποιούμενη ιπτάμενη τέφρα των εν λόγω εργαστηριακών συνθέσεων είναι ασβεστούχας και όχι πυριτικής σύστασης όπως ορίζει ο **Πίνακας 5**.

#### **B) Θλιπτική αντοχή**

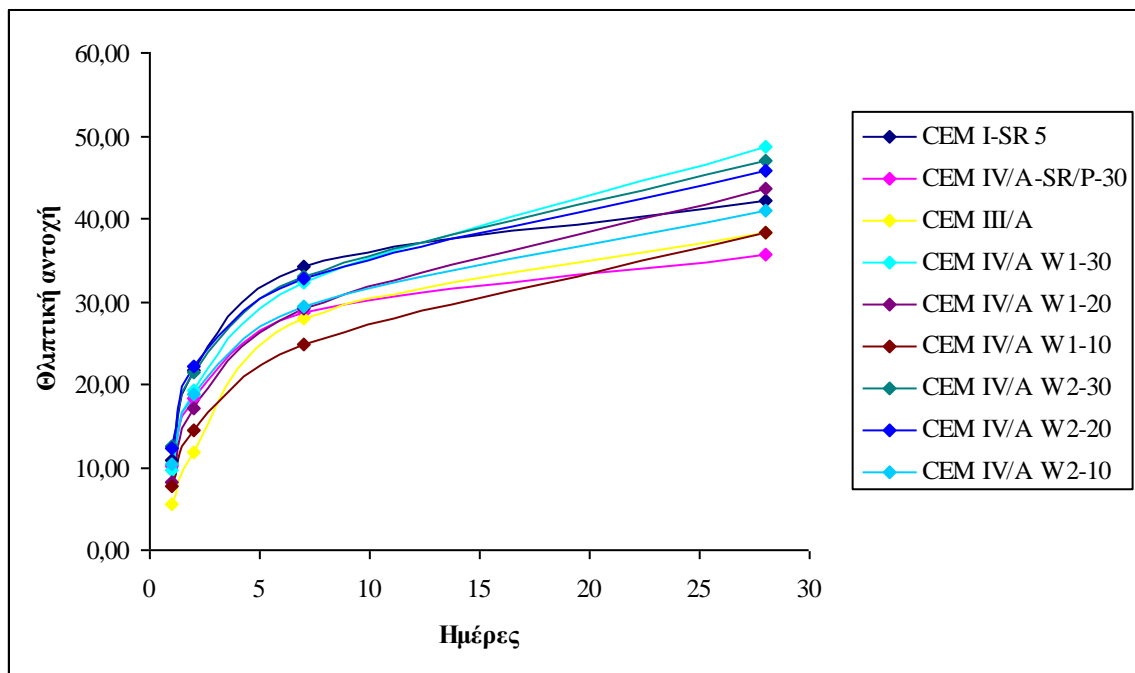
Σύμφωνα με τον **Πίνακα 3** για τα τσιμέντα κατηγορίας αντοχής 32.5 N που ανήκουν τα υπό μελέτη τσιμέντα έχουν τις εξής απαιτήσεις αντοχής σε θλίψη: η θλιπτική αντοχή των επτά (7) ημερών πρέπει να είναι  $\geq 17$  MPa και των είκοσι οκτώ (28) ημερών να είναι  $\geq 32.5$

MPa και  $\leq 52.5$  MPa. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 22** και τα εννέα (9) τσιμέντα έχουν θλιπτική αντοχή επτά (7) ημερών μεγαλύτερη από την απαιτούμενη ομοίως όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα τα εννέα (9) τσιμέντα έχουν θλιπτική αντοχή είκοσι οκτώ (28) ημερών η οποία βρίσκεται μέσα στο απαιτούμενο άνω και κάτω όριο.



**Σχήμα 22:** Διάγραμμα θλιπτικής αντοχής 7 και 28 ημερών καθώς και ελάχιστα απαιτούμενα όρια (μπλε και κόκκινα), αντίστοιχα

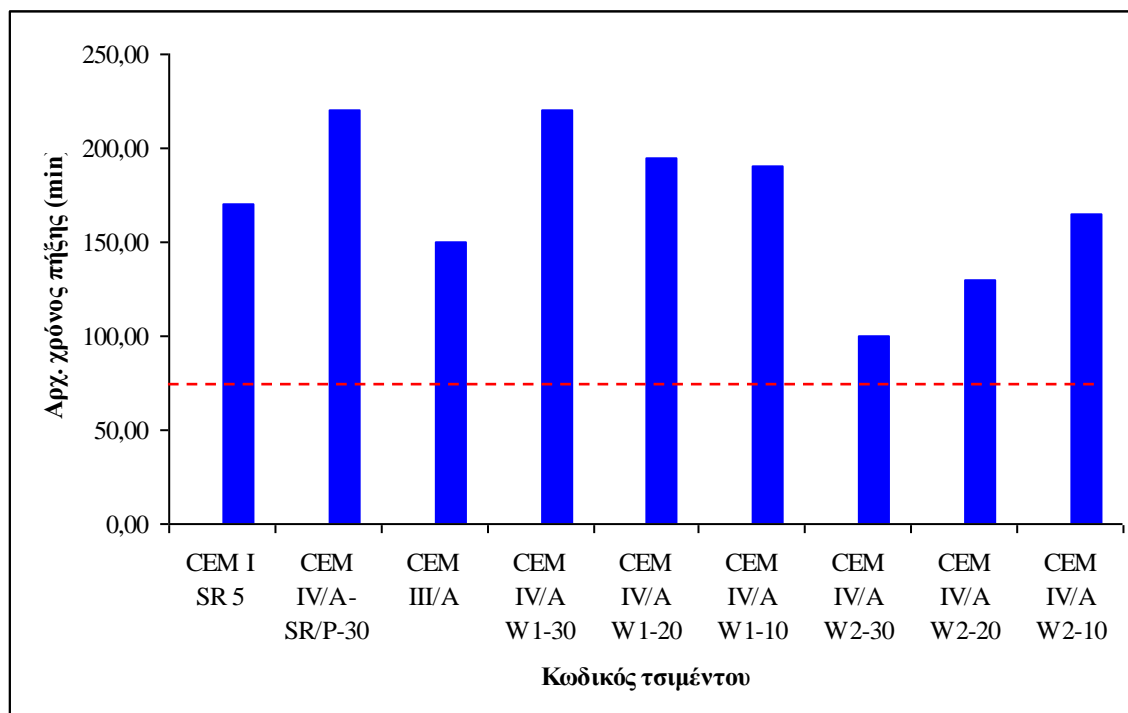
Στο **Σχήμα 23** απεικονίζεται η πορεία ανάπτυξης της θλιπτικής αντοχής όλων των τσιμέντων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 23: Ανάπτυξη θλιπτικής αντοχής τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

### Γ) Αρχικός χρόνος πήξης

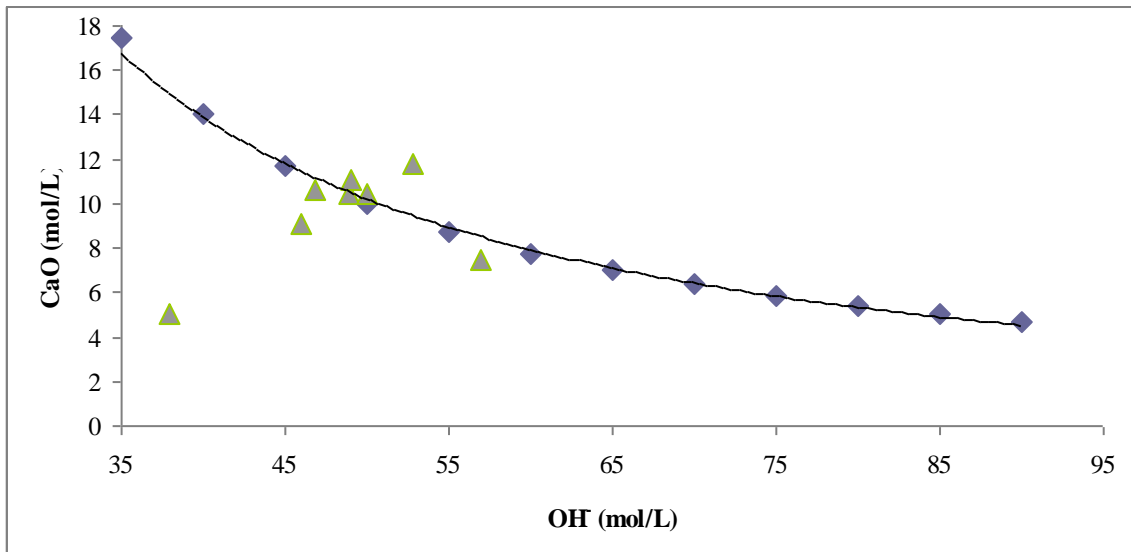
Σύμφωνα με τον Πίνακα 4 για τα τσιμέντα κατηγορίας αντοχής 32.5 N που ανήκουν τα υπό μελέτη τσιμέντα υπάρχει η απαίτηση ο αρχικός χρόνος πήξης να είναι  $\geq 75$  min. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 24 τα εννέα (9) τσιμέντα πληρούν την απαίτηση για τον αρχικό χρόνο πήξης.



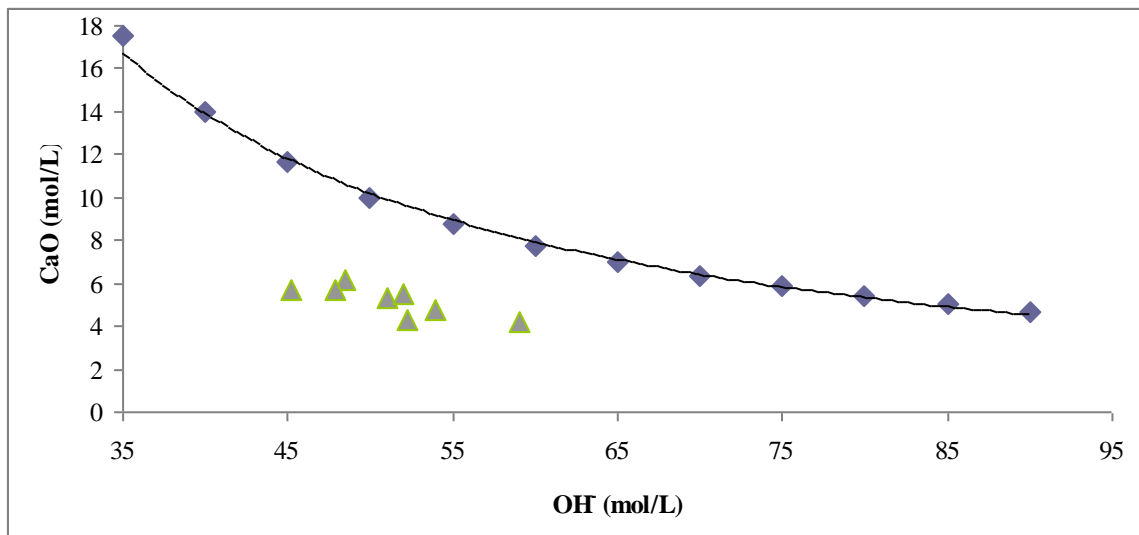
Σχήμα 24: Αρχικοί χρόνοι πήξης τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

### Δ) Τεστ ποζολανικότητας

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τεστ ποζολανικότητας για 3, 8, 15 και 28 ημέρες. Όλα τα τσιμέντα ικανοποιούν τις απαιτήσεις δοκιμής για τις 8 και 15 ημέρες, σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-5. Παράτιθενται διαγραμματικά οι μετρήσεις και για τις υπόλοιπες ηλικίες.

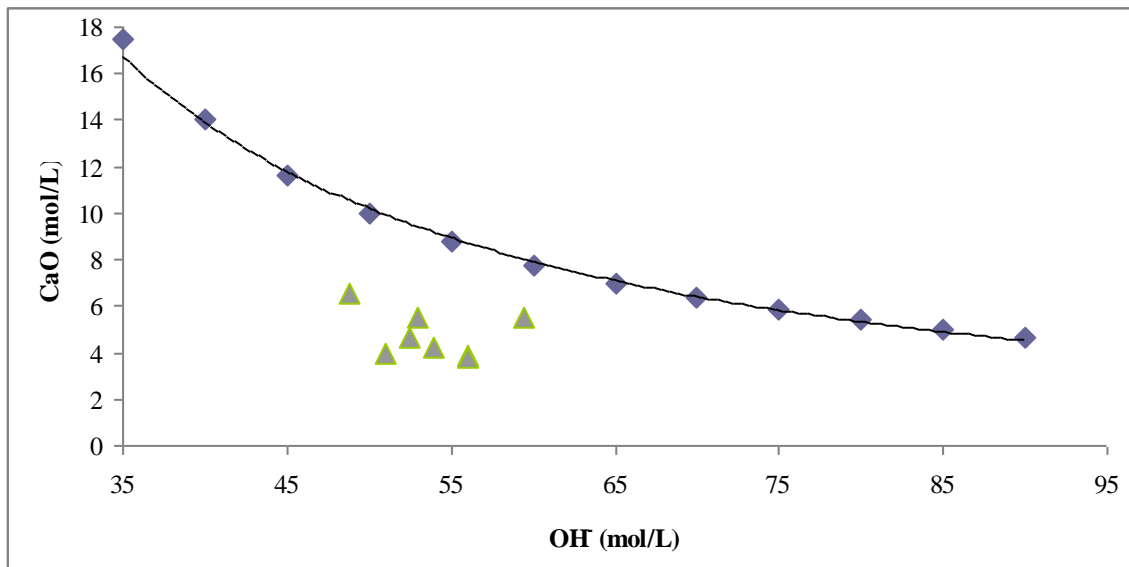


*Σχήμα 25:* Τεστ ποζολανικότητας τριών (3) ημερών

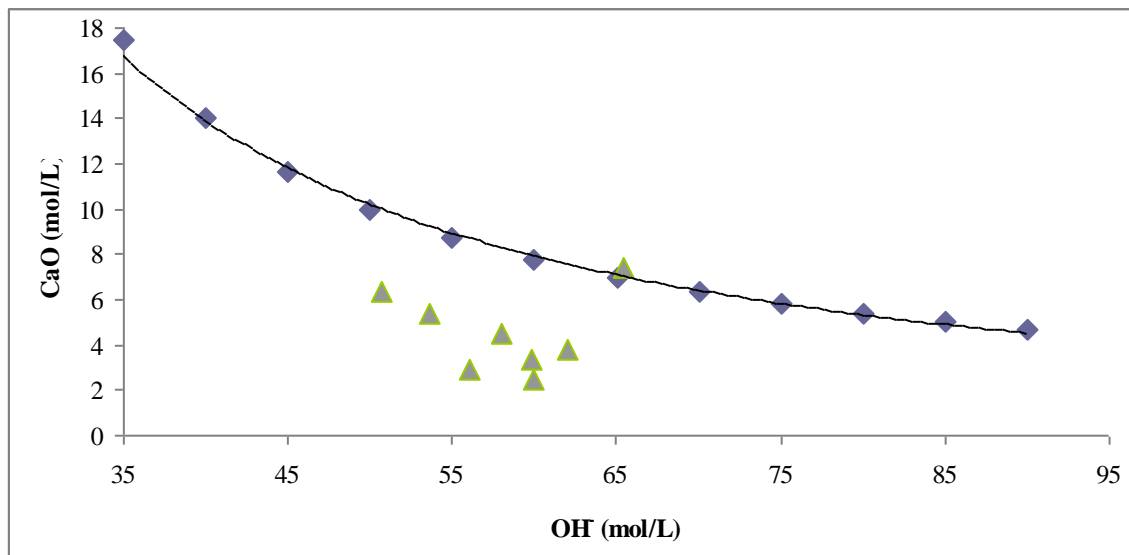


*Σχήμα 26:* Τεστ ποζολανικότητας οκτώ (8) ημερών





Σχήμα 27: Τεστ ποζολανικότητας δεκαπέντε (15) ημερών



Σχήμα 28: Τεστ ποζολανικότητας είκοσι οκτώ (28) ημερών

### Ε) Χημικές απαιτήσεις

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 4** τα τσιμέντα πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένες χημικές απαιτήσεις σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1. Τα τσιμέντα SR πρέπει επιπλέον να ικανοποιούν τις χημικές απαιτήσεις του **Πίνακα 6**. Τα υπόλοιπα υπό μελέτη τσιμέντα δεν ανήκουν στα SR αλλά στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης θα διαπιστωθεί αν παρουσιάζουν συμπεριφορά SR σε προσβολή διαλύματος θειϊκού νατρίου. Το CEM III/A δεν βρίσκεται στον πίνακα των τσιμέντων SR. Οι υπόλοιπες έξι (6) εργαστηριακές συνθέσεις ομοίως δεν ανήκουν στα τσιμέντα SR διότι η χρησιμοποιούμενη ιπτάμενη τέφρα είναι πυριτικής σύστασης. Όμως από τη στιγμή που ελέγχεται η συμπεριφορά τους σε περιβάλλον θειϊκών επιθυμείται να ικανοποιούνται οι χημικές απαιτήσεις του **Πίνακα 4** καθώς και οι πρόσθετες χημικές απαιτήσεις του **Πίνακα 6**.

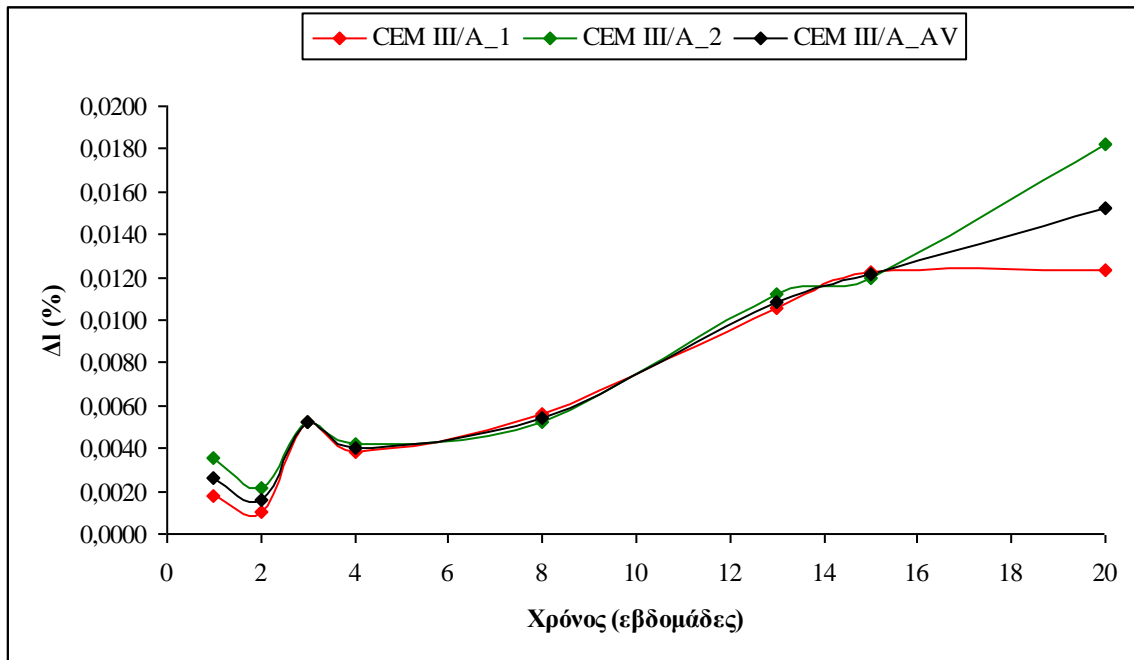
**Πίνακας 21:** Χημικές απαιτήσεις τσιμέντων εργαστηριακών συνθέσεων

Κωδικός τσιμέντου	Απώλεια πάρωσης	Αδιάλυτο υπόλειμμα	Θειικά	Χλωριόντα	Ποζολανικότητα
<b>CEM I SR 5</b>	ικαν. (5.08)	δ.μ.	ικαν. (2.81%)	ικαν. (0.03%)	δ.α.
<b>CEM IV/A-SR/P-30</b>	4.94	δ.α.	ικαν. (2.80%)	ικαν. (0.01%)	ικαν.
<b>CEM III/A</b>	ικαν. (2.20)	δ.μ.	δ.μ.	δ.μ.	δ.α.
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-30</b>	4.27	δ.α.	ικαν. (2.80%)	ικαν. (0.01%)	ικαν.
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-20</b>	4.82	δ.α.	ικαν. (2.81%)	ικαν. (0.01%)	ικαν.
<b>CEM IV/A W<sub>1</sub>-10</b>	5.11	δ.α.	ικαν. (2.78%)	ικαν. (0.01%)	ικαν.
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-30</b>	4.61	δ.α.	ικαν. (2.87%)	ικαν. (0.01%)	ικαν.
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-20</b>	4.55	δ.α.	ικαν.(2.80%)	ικαν. (0.01%)	ικαν.
<b>CEM IV/A W<sub>2</sub>-10</b>	4.60	δ.α.	ικαν. (2.78%)	ικαν. (0.01%)	ικαν.

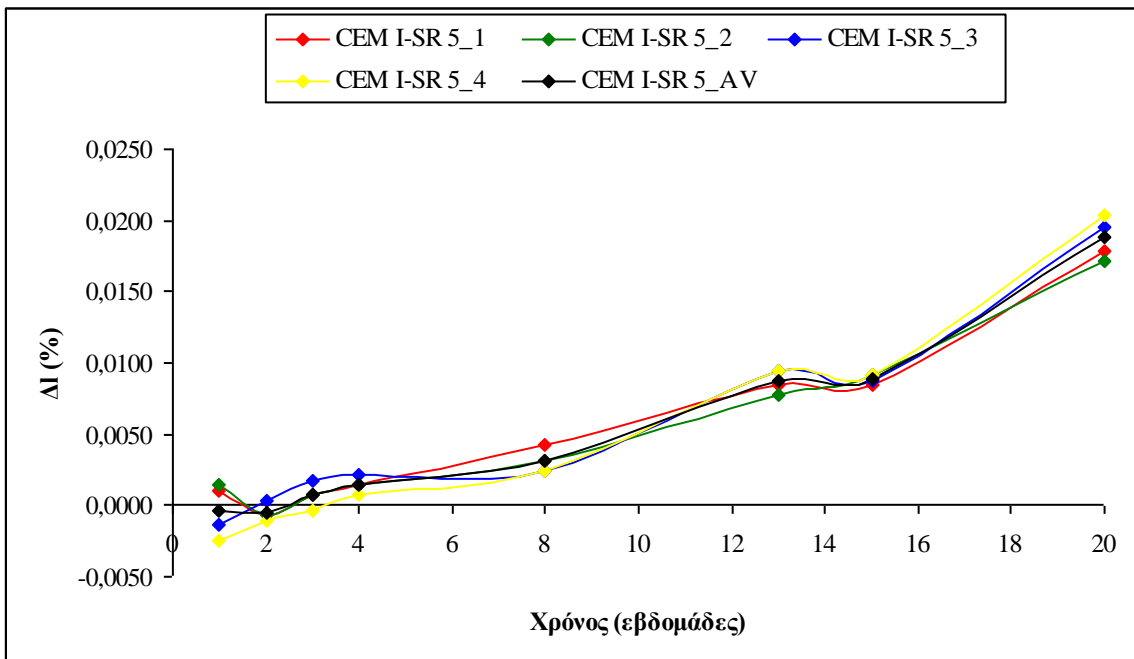
Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 21** όλα τα τσιμέντα ικανοποιούν τις απαιτήσεις της περιεκτικότητας σε θειικά και χλωριόντα. Σχετικά με τις υπόλοιπες απαιτήσεις τα τσιμέντα τύπου IV ικανοποιούν (ικαν.) τις απαιτήσεις του τεστ ποζολανικότητας, ενώ για τα υπόλοιπα είτε δεν απαιτείται (δ.α.) συμμόρφωση είτε δε μετρήθηκε (δ.μ.) η σχετική ιδιότητα.

### 2.3.2 Αποτελέσματα έκθεσης σε περιβάλλον θεικών

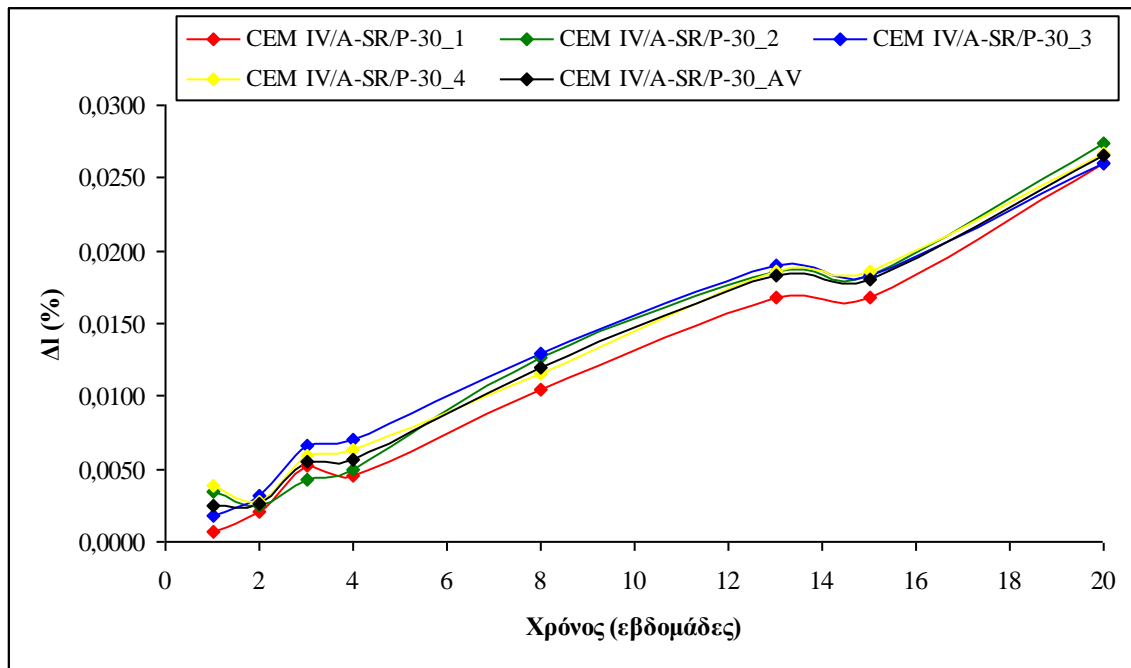
Στα **Σχήματα 29-37**, εμφανίζεται η ποσοστιαία μεταβολή μήκους στο χρόνο (εβδομάδες) για κάθε σειρά πρισμάτων, καθώς και ο μέσος όρος αυτών των μεταβολών. Παρά τις διακυμάνσεις των μετρήσεων, καταγράφεται αυξητική τάση στη μεταβολή του μήκους των δοκιμίων και σταδιακά με την πάροδο του χρόνου τα πρίσματα επιμηκύνονται. Το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στο αναμενόμενο σχηματισμό δευτερογενούς ετρινγκίτη.



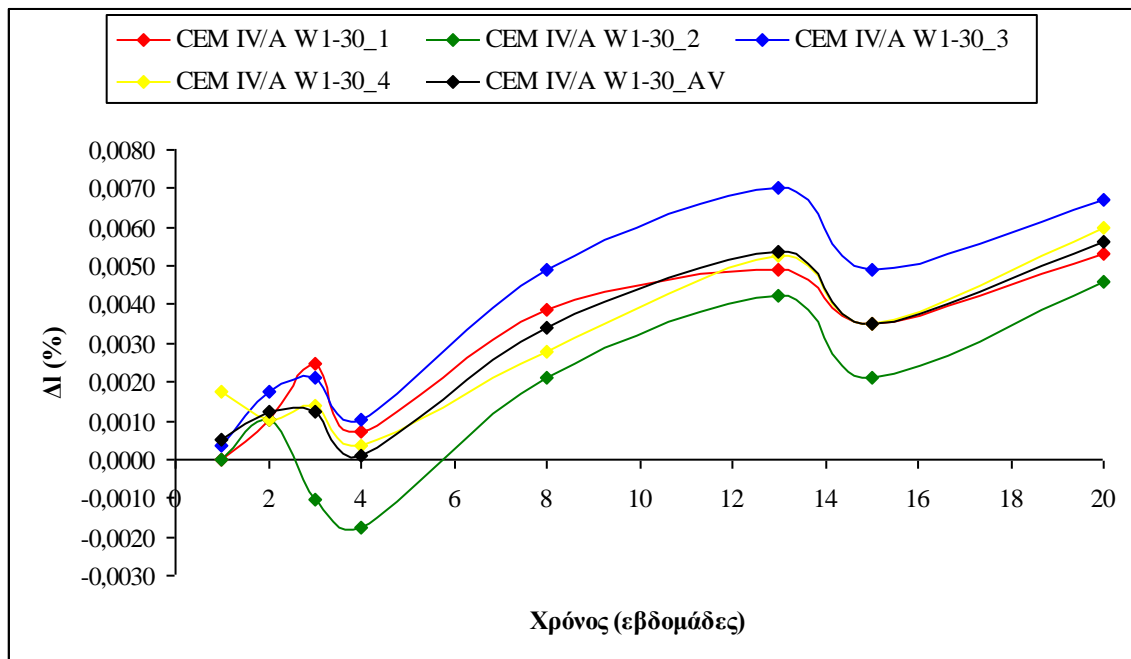
Σχήμα 29: Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM III/A, στο χρόνο (εβδομάδες)



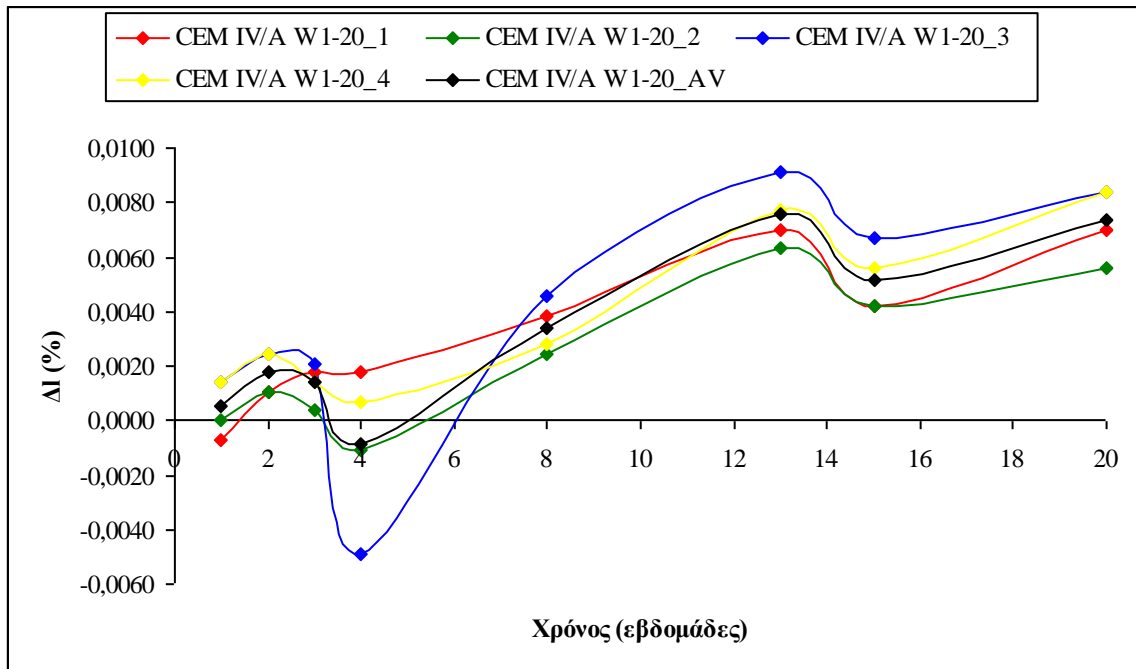
Σχήμα 30: Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM I-SR 5, στο χρόνο (εβδομάδες)



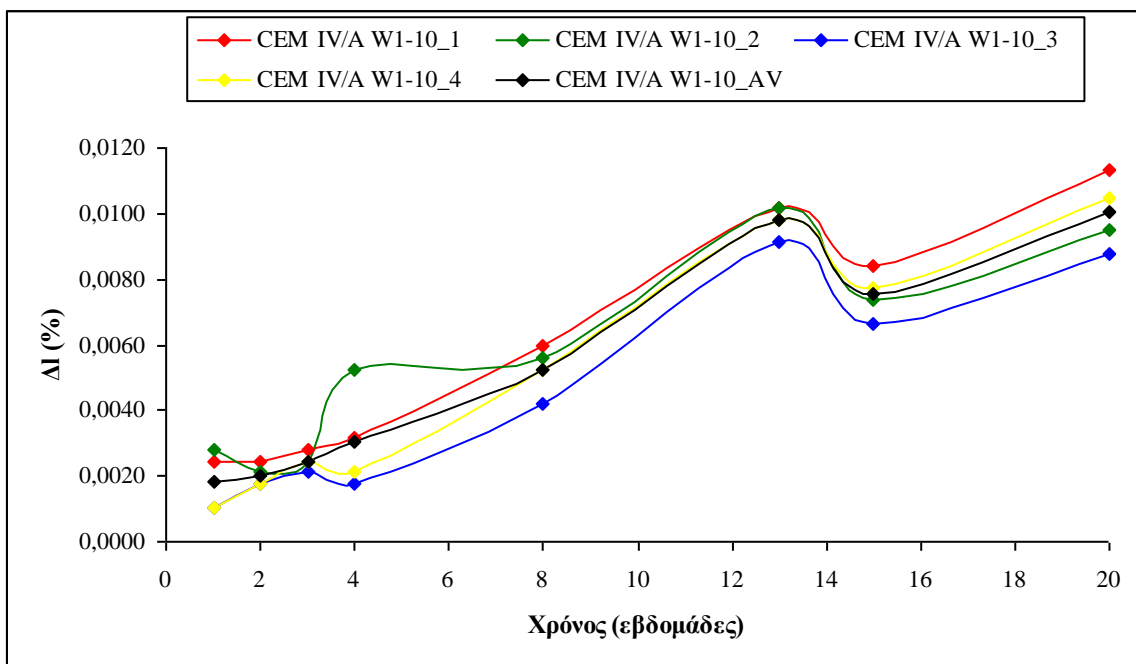
Σχήμα 31: Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A-SR/P-30, στο χρόνο (εβδομάδες)



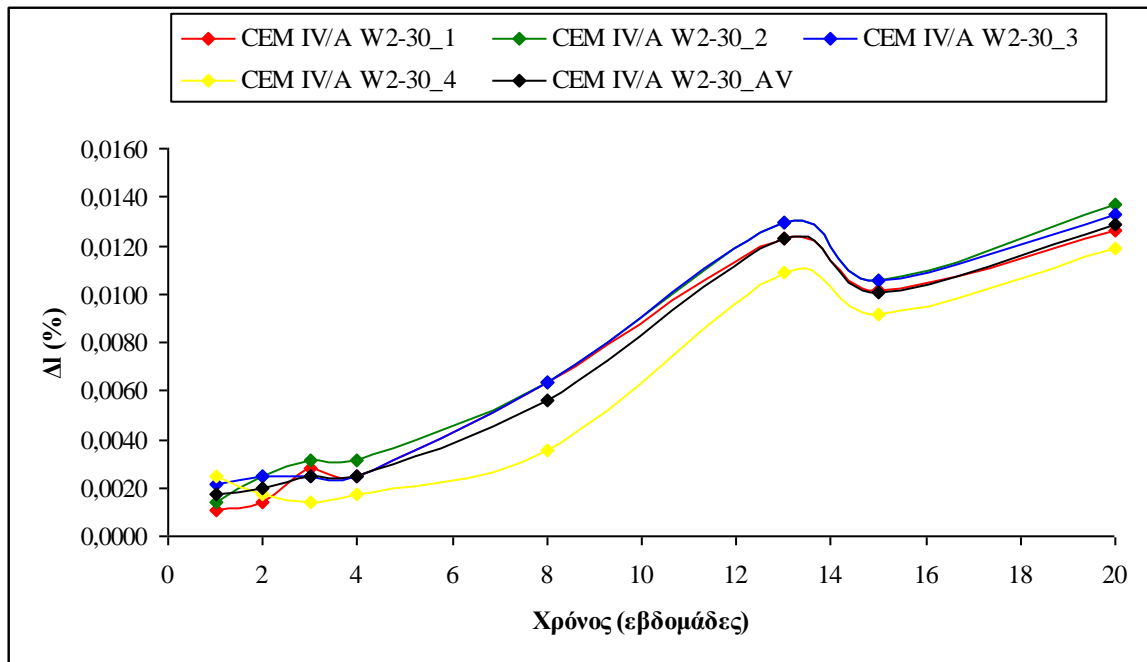
Σχήμα 32: Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>1</sub>-30, στο χρόνο (εβδομάδες)



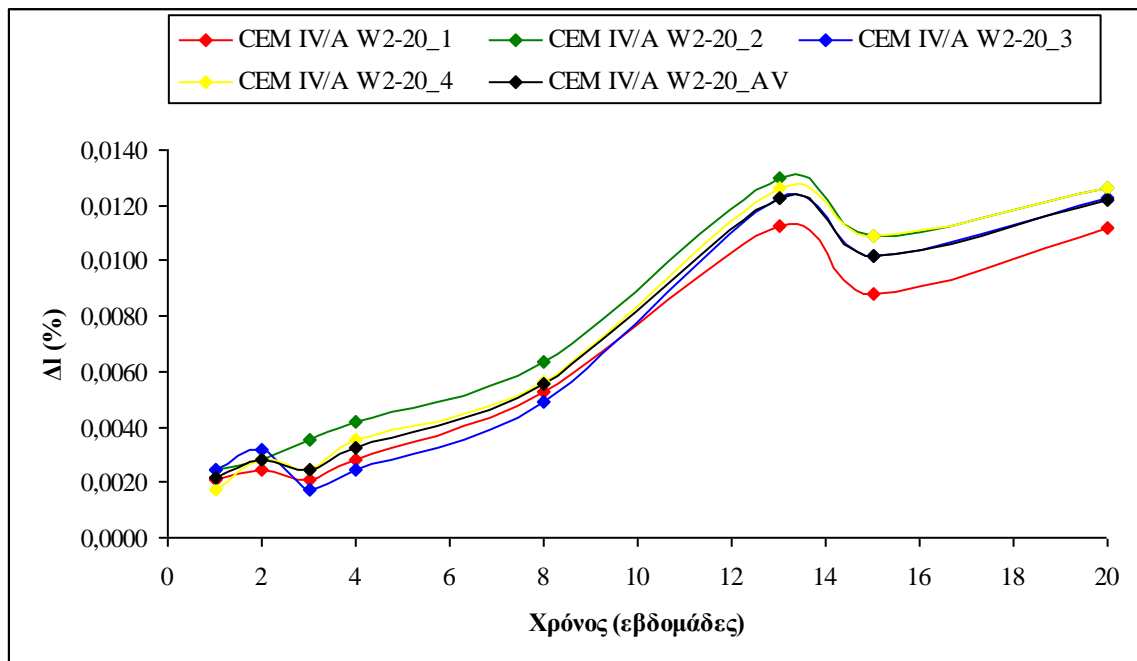
Σχήμα 33: Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>1</sub>-20, στο χρόνο (εβδομάδες)



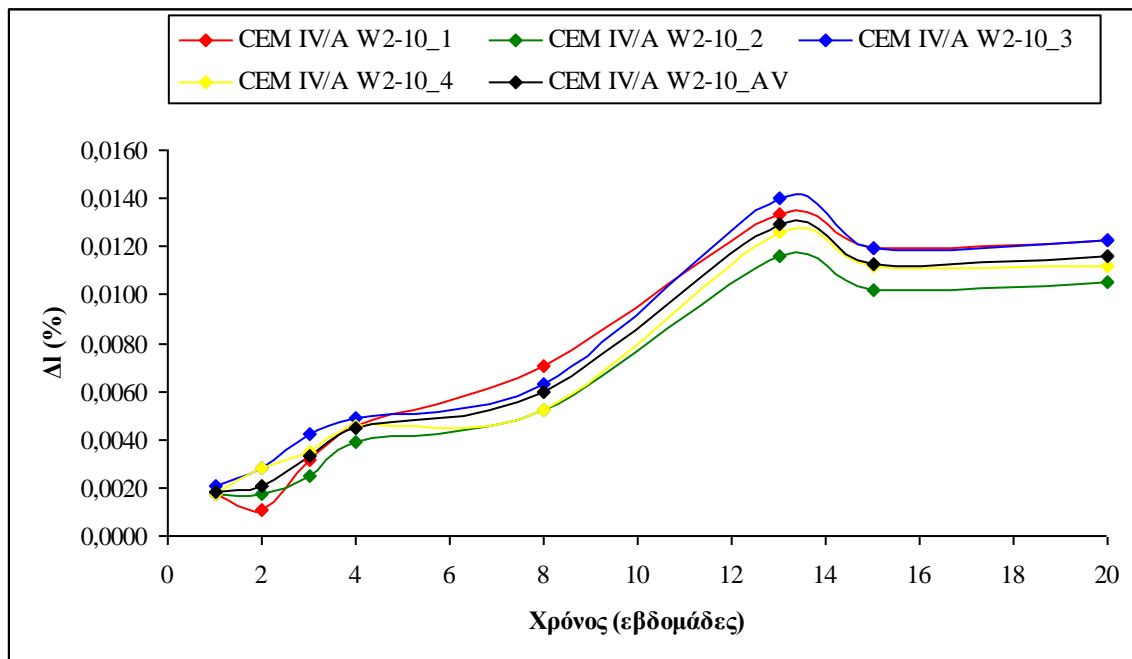
Σχήμα 34: Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>1</sub>-10, στο χρόνο (εβδομάδες)



Σχήμα 35: Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>2</sub>-30, στο χρόνο (εβδομάδες)



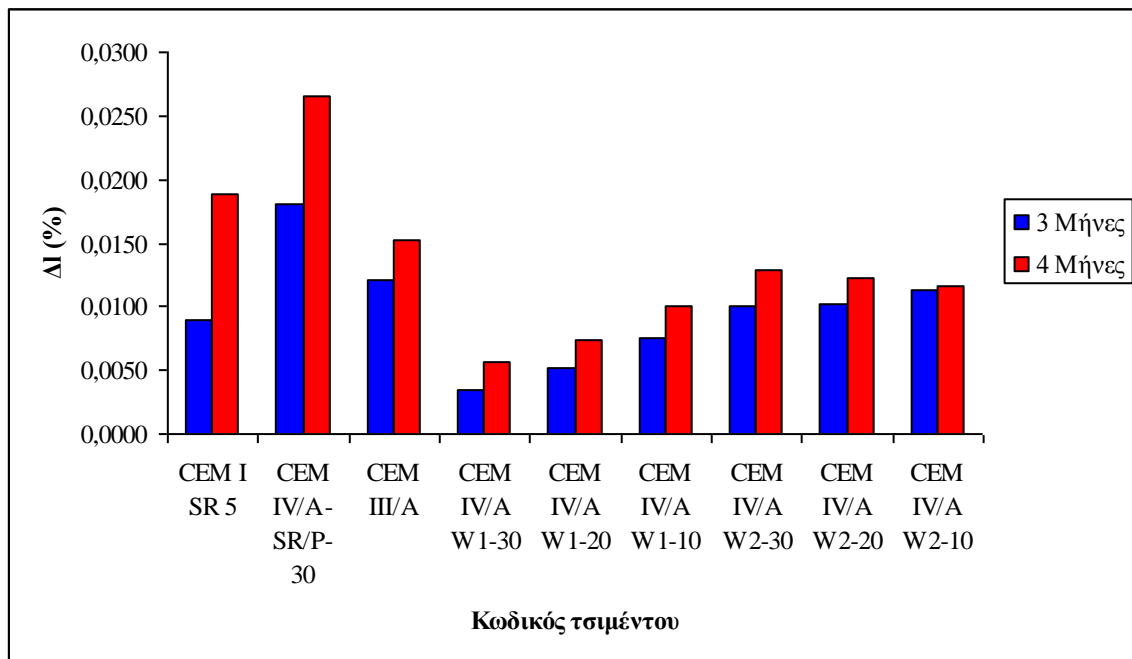
Σχήμα 36: Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>2</sub>-20, στο χρόνο (εβδομάδες)



**Σχήμα 37:** Ποσοστιαία μεταβολή μήκους τσιμέντου CEM IV/A W<sub>2</sub>-10, στο χρόνο (εβδομάδες)

Έχοντας πλέον υπόψη τα αποτελέσματα της μεταβολής του μήκους των πρισμάτων 20 εβδομάδων φαίνεται να υπάρχουν ενδείξεις ότι η αντίσταση τους σε προσβολή θειικών είναι ικανοποιητική. Η καταλληλότητα τους ή μη ως προς την αντίσταση τους σε περιβάλλον θειικών σύμφωνα με το πρότυπο απαιτεί μετρήσεις έξι μηνών. Με βάση όμως τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα όλες οι ενδείξεις είναι θετικές.

Στο **Σχήμα 38** παρατηρείται ότι τα ποζολανικά τσιμέντα με ιπτάμενη τέφρα W<sub>1</sub> παρουσιάζουν τη μικρότερη διόγκωση και όσο αυξάνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας τόσο η διόγκωση είναι μικρότερη. Το ίδιο συμβαίνει και στα ποζολανικά τσιμέντα με ιπτάμενη τέφρα W<sub>2</sub> με αυξημένες όμως, συγκριτικά με το W<sub>1</sub> τιμές διόγκωσης. Σε αυτή όμως την περίπτωση το ποσοστό συμμετοχής της ιπτάμενης τέφρας δε δείχνει να συμβάλλει ουσιαστικά στην αντίσταση θειικών. Το CEM IV/A-SR/P-30 παρουσιάζει τη μικρότερη αντίσταση έναντι θειικής προσβολής με το CEM III/A και το CEM I SR 5, να ακολουθούν.



**Σχήμα 38:** Μέσος όρος της ποσοστιαίας μεταβολής του μήκους των δοκιμίων σε διάστημα 3 και 4 μηνών

Η οπτική εξέταση των πρισμάτων (**Σχήμα 39-41**) δεν δείχνει σημαντικές αλλοιώσεις στη συνολική επιφάνεια τους παρά μόνο στις ακμές τους. Ωστόσο μικρορηγματώσεις ξεκινούν να σχηματίζονται, κατά μήκος των ακμών των δοκιμίων (**Σχήμα 42**).

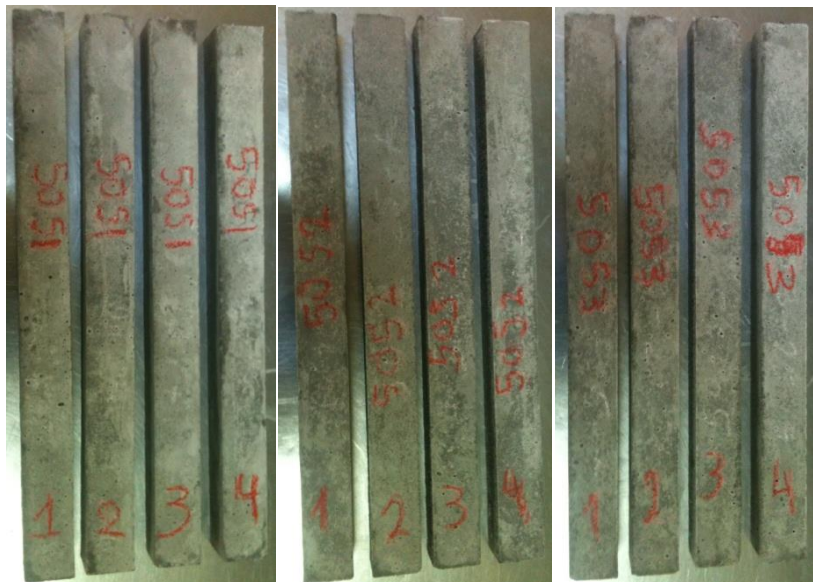


**Σχήμα 39:** Δοκίμια τσιμέντων αναφοράς την 15<sup>η</sup> εβδομάδα (3 μήνες)





Σχήμα 40: Δοκίμια ποζολανικών τσιμέντων ιπτάμενης τέφρας W<sub>1</sub> την 15<sup>η</sup> εβδομάδα (3 μήνες)



Σχήμα 41: Δοκίμια ποζολανικών τσιμέντων ιπτάμενης τέφρας W<sub>2</sub> την 15<sup>η</sup> εβδομάδα (3 μήνες)



Σχήμα 42: Μικρορηγματώσεις και αλλοιώσεις ακμών δοκιμίων (3 μήνες)

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία είναι:

- Με την προτεινόμενη σύνθεσή τους, τα ποζολανικά τσιμέντα είναι δυνατόν να ενταχθούν στα τσιμέντα SR, διότι ικανοποιούν τις απαιτήσεις του προτύπου ως προς τη θλιπτική αντοχή, τον αρχικό χρόνο πήξης, το τεστ ποζολανικότητας, την περιεκτικότητα τους σε θειικά και σε χλωριόντα.
- Με βάση τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα (4 μήνες) αποδεικνύεται ικανοποιητική η αντίσταση των ποζολανικών τσιμέντων έναντι της προσβολής θειικών. Συγκεκριμένα στα αποτελέσματα των τεσσάρων μηνών δεν παρουσιάζονται σημαντικές ενδείξεις φθοράς, αν και σύμφωνα με το πρότυπο απαιτούνται μετρήσεις διάρκειας έξι μηνών.
- Οι οπτικές παρατηρήσεις δεν δείχνουν κάποια σημαντική αλλοίωση στην επιφάνεια των δοκιμίων. Μικρορηγματώσεις και αλλοιώσεις των ακμών των δοκιμίων διακρίνονται σε πολύ μικρή έκταση.
- Παρατηρείται ότι η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας βελτιώνει την αντίσταση έναντι θειικών. Ανεξαρτήτως του είδους της χρησιμοποιούμενης τέφρας Μεγαλόπολης ( $W_1$ ) ή Πτολεμαΐδας ( $W_2$ ), τα ποζολανικά τσιμέντα με Ι.Τ. παρουσιάζουν διόγκωση πολύ μικρότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες εργαστηριακές συνθέσεις οι οποίες δεν περιέχουν ιπτάμενη τέφρα.
- Αναφορικά με τις δύο χρησιμοποιούμενες ιπτάμενες τέφρες, τα αποτελέσματα των εργαστηριακών τσιμέντων έδειξαν ότι η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης ( $W_1$ ) έχει πιο ευεργετική δράση σε σύγκριση με την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας ( $W_2$ )
- Επαληθεύεται μέσω των συνθέσεων CEM IV/A-SR/P-30 και CEM I SR 5 η επίδραση της περιεκτικότητας σε  $C_3A$  στην αντίσταση έναντι θειικών. Όσο η περιεκτικότητα σε  $C_3A$  είναι μικρότερη τόσο η αντίσταση έναντι θειικών είναι μεγαλύτερη.
- Το εργαστηριακό τσιμέντο CEM IV/A-SR/P-30 δεν έδειξε ικανοποιητική αντίσταση έναντι θειικών, συγκριτικά με τα υπόλοιπα τσιμέντα, παρόλο που ικανοποιεί όλες τις προϋποθέσεις ενός τσιμέντου SR. Η δράση της ποζολάνης σε περιβάλλον θειικών δε φαίνεται να παρουσιάζει ικανοποιητικά πλεονεκτήματα.

## **ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

Με βάση τα συμπεράσματα που προέκυψαν, προτείνονται τα εξής θέματα προς εκπόνηση:

- 1.** Η διερεύνηση της περαιτέρω βελτίωσης της συμπεριφοράς των ποζολανικών τσιμέντων με προσθήκη και άλλων συστατικών (π.χ. μεγαλύτερο ποσοστό ασβεστολίθου).
- 2.** Διερεύνηση και ερμηνεία της επίδρασης της χημικής σύστασης των προσθέτων στη συμπεριφορά των ποζολανικών τσιμέντων έναντι θειϊκών
- 3.** Μελέτη της συμπεριφοράς των ποζολανικών τσιμέντων σε διαφορετικά διαλύματα θειϊκών και υπό διαφορετικές συνθήκες (θερμοκρασίας, ποσοστού υγρασίας)
- 4.** Επέκταση της μελέτης σε δοκίμια σκυροδέματος, με προσθήκη ποζολανών ως τέταρτα συστατικά σκυροδέματος

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Τσίμας Σ. και Τσιβιλής Σ., «Χημεία και Τεχνολογία Τσιμέντου», 4η έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004
2. Τσακαλάκης Κ., 2010, Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος,
3. ΕΛΟΤ EN 197-1, «Τσιμέντο – Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα», 2000
4. EN 196 Part-1 Determination of Strength
5. EN 196 Part-2 Chemical Analysis of Cement
6. EN 196 Part-3 Determination of Setting Time and Soundness
7. EN 196 Part-5 Pozzolanicity Test for Pozzolanic Cements
8. EN 196 Part-6 Determination of Fineness
9. EN 450 Fly ash for concrete. Definition, specifications and conformity criteria
10. ASTM C1012-04 Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution
11. ASTM C305-99 Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency
12. ASTM C778-02 Standard Specification for Standard Sand
13. ASTM C109/C109M-02 Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50 mm] Cube Specimens)
14. ASTM C49-00a Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete
15. ASTM C595 Standard Specification for Blended Hydraulic Cements
16. Kamile Tosum-Felekoglu, 2012, The effect of C3A content on sulfate durability of Portland limestone cement mortars, *Construction and Building Materials*, vol. 36, pp. 437-447
17. R. El-Hachem, E. Roziere, F. Grondin, A. Loukili, 2012, Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack, *Cement and Concrete Research*, vol. 42, pp. 1327-1335
18. Wolfgang Kunther, Barbara Lothenbach, Karen L. Scrivener, 2013, Deterioration of mortar bars immersed in magnesium containing sulphate solutions, *Materials and Structures*, vol. 46, pp. 2003-2011
19. Thidar Aye, Chiaki T. Oguchi, 2011, Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulphate attacks, *Construction and Building Materials*, vol. 25, pp. 2988-2996
20. Seung-Tae Lee, 2012, Performance of mortars exposed to different sulphate concentrations, *KSCE journal of civil engineering*, vol. 16(4), pp. 601-609
21. M. Sahmaran, O. Kasap, K. Duru, I.O. Yaman, 2007, Effects of mix composition and water-cement ratio, on the sulphate resistance of blended cements, *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, pp. 159-167

22. Shane Donatello, Angel Palomo, Ana Fernandez-Jimenez, 2013, Durability of very high flyash cement pastes and mortars in aggressive solutions, *Cement and Concrete Composites*, vol. 38, pp. 12-20
23. Barzin Mobasher, Aboozar Bonakdar, Sudheen Anantharamant, 2007, Modeling of sulphate resistance of fly ash blended cement concrete materials??
24. Florian Mittermayr et al., 2015, Sulphate resistance of cement-reduced eco-friendly concretes, *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 364-373
25. Ashlee M. Hossack; Thomas Michael D.A., 2014, Evaluation of the effect of tricalcium aluminate content on the severity of sulphate attack in Portland cement and Portland limestone cement mortars, *Cement and Concrete Composites*,?????
26. Manu Santhaman, Menashi D. Cohen, Jan Olek, 2002, Mechanism of sulphate attack:a fresh look Part 2 Proposed mechanisms, *Cement and Concrete Research*, vol. 33, pp. 341-346
27. P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro, 2006, *Concrete microstructure, properties and materials*, third edition, ???
28. P.K. Mehta, Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete-another look, *Cem. Concr. Res.* 13 (3) (1983) 401–406. **52**
29. Rasheeduzzafar, O. Al-Amoudi, S. Abdulfauwad, M. Maslehuddin, Magnesium–sodium sulfate attack in plain and blended cements, *J. Mater. Civ. Eng.* 6 (2) (1994) 201–222. **53**
30. J. Skalny, J. Marchand, I. Odler, *Sulfate Attack on Concrete*, 1st ed. Spon Press, London, 2002. **500**
31. B. Tian, M.D. Cohen, Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 117–123. **501**
32. W.Müllauer, R.E. Beddoe, D. Heinz, Mechanisms of Sulfate Attack for Plain and FlyAsh Cements at Different Storage Temperatures and Sulfate Concentrations, *Proceedings of the International Congress of the Durability of Concrete*, Trondheim, 2012. **502**
33. P.K. Mehta, Mechanism of expansion associated with ettringite formation, *Cem. Concr. Res.* 3 (1973) 1–6. **503**
34. H. Lafuma, Theory of the expansion of hydraulic binders, *Rev. Mater. Constr.Trav.* Public 243 (1929) 441–444 **504**
35. H.F.W. Taylor, *Sulfate Reactions in Concrete-Microstructural and Chemical Aspects*, *Proceedings of the Cement Technology (Ceramic Transactions)*, Westerville, OH, 1989. **505**
36. G.W. Scherer, Crystallization in pores, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1347–1358. **506**

37. G.W. Scherer, Stress from crystallization of salt, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1613–1624. 507
38. Wolfram Mullauer, Robin E. Beddoe, Detlef Heinz, 2013, Sulfate attack expansion mechanisms, *Cement and Concrete Research*, vol. 52, pp. 208-215
39. Ferraris, C.F., Stutzman, P.E., Snyder, K.A.: Sulfate resistance of concrete: a new approach. PCA R&D Serial No. 2486, Published by PCA without copyright, Illinois, USA. (2006)
40. Brown, P.W.: An evaluation of the sulfate resistance of cements in a controlled environment. *Cem. Concr. Res.* 11(5–6), 719–727 (1981)
41. Skalny, J., Marchand, J., Odler, I.: *Sulfate Attack on Concrete*. Spon Press/Taylor & Francis, London (2002)
42. Menendez, E.: Electron microscopy: a tool to study degradation process in field concretes like sulfate attack and ettringite formation. In: Pietersen, H.S., Larb, J.A., Janssen, H.H.A. (eds.) *Proceedings of the 7th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, pp. 171–180, Delft (1999)
43. Menendez, E.: *Análisis del hormigón en estructuras afectados por reacción alido-alkali, ataque por sulfatos y ciclos de hielo-deshielo (Concrete analysis in structures affected by alkali-silica reaction, sulphate attack and freezing-thawing cycles)*. IECA, Madrid (2010)
44. Tixier, R., Mobasher, B.: Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. I: formulation. *J. Mater. Civil Eng.* 15(4), 305–313 (2003)
45. Damidot, D., Glasser, F.P.: Thermodynamic investigation on the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C and the influence of Na<sub>2</sub>O. *Cem. Concr. Res.* 23, 221–238 (1996)
46. IMCP Manual, 2007, *Cement Hydration: The Basics*, Centre for Transportation Research and Education (CTRE), Iowa State University.
47. Helene Minard et al., 2007, Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum, *Cement and concrete research* 37, 1418-1426
48. Alexandra Quennoz, Karen L. Scrivener, 2012, Hydration of C3A-gypsum systems, *Cement and concrete research* 42, 1032-1041
49. Moranville, M., Li, G.: The U-phase – formation and stability. In: Marchand, J., Skalny, J. (eds.) *Materials Science of Concrete, Sulfate Attack Mechanism*, pp. 175–188. The American Ceramic Society, Westerville (1999)

### *Ιστογραφία*

[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)