



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Πολιτικών Μηχανικών - Τομέας Δομοστατικής
Εργαστήριο Οπλισμένου Σκυροδέματος

**«Μελέτη θερμοότητας και προϊόντων
ενυδάτωσης κοινών τσιμέντων»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σοφία Θ. Μπουλούτα

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Ε. ΜΠΑΔΟΓΙΑΝΝΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2015

Μπουλούτα Σοφία (2015)

Μελέτη θερμότητας και προϊόντων ενυδάτωσης κοινών τσιμέντων

Διπλωματική Εργασία

Εργαστήριο Οπλισμένου Σκυροδέματος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

Boulouta Sofia (2015)

Study on hydration heat and products of common cements

Diploma Thesis

Reinforced Concrete Laboratory, National Technical University of Athens, Greece

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Μελέτη θερμότητας και προϊόντων ενυδάτωσης κοινών τσιμέντων», έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας Σκυροδέματος του ομίλου TITAN, στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της ΣΧΜ Ε.Μ.Π. και στο Εργαστήριο Οπλισμένου Σκυροδέματος της ΣΠΜ Ε.Μ.Π.

Ολοκληρώνοντας τη διπλωματική μου εργασία, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα κ. Μπαδογιάννη Ε., Λέκτορα της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, τις γνώσεις, την πολύτιμη καθοδήγηση και συμπαράσταση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας αυτής, καθώς και στους καθηγητές που συμπληρώνουν την τριμελή επιτροπή εξέτασης, κ. Βουγιούκα Ε., Λέκτορα Ε.Μ.Π. και κ. Κακάλη Γ., Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., για την επιστημονική τους συμμετοχή σε αυτή τη σημαντική εκπαιδευτική διαδικασία.

Ευχαριστίες οφείλω επίσης, στο διδακτικό και ερευνητικό προσωπικό του Εργαστηρίου «Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας» της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., για την υλικοτεχνική υποστήριξή τους κατά τη διεξαγωγή τμήματος των πειραμάτων. Συγκεκριμένα, ευχαριστώ τον Υ.Δ. κ. Ασπιώτη Κ. για τη συνδρομή του στη διεξαγωγή των μετρήσεων με XRD και TGA. Επίσης θερμές ευχαριστίες στον Δ/ντή του Εργ. Ελέγχου Ποιότητας Σκυροδέματος του ομίλου TITAN, κ. Λεπτοκαρίδη Χ., στον κ. Κυπριώτη Γ, Γεωλόγο, Προϊστάμενο του Εργαστηρίου και στους τεχνίτες κκ. Μποροβίνο Π. και Αγαθή Α. για την αδιαμφισβήτητη σημασία συνδρομή τους, στην προετοιμασία των συνθέσεων και στις σκυροδετήσεις.

Φτάνοντας στο τέλος, δε θα μπορούσα να μην αποδώσω εύφημο μνεία σε όλους εκείνους που τάχθηκαν στο πλευρό μου καθόλη τη διάρκεια αυτής της διαδρομής και φυσικά στην οικογένειά μου αλλά και τους φίλους, για την αέναη υποστήριξη και συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Μπουλούτα Σοφία, ΕΜΠ 2015

sofiab_91s@hotmail.com



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ - ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΔΟΜΟΣΤΑΤΙΚΗΣ - ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ
**«ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΚΟΙΝΩΝ
ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ»**

Σοφία Θ. Μπουλούτα - Διπλωματική εργασία

Επιβλέπων: Ε. Μπαδογιάννης

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της εκλυόμενης θερμότητας και η μελέτη των παραγόμενων προϊόντων κατά την ενυδάτωση πέντε (5) διαφορετικών κοινών εμπορικών τσιμέντων. Για τη μέτρηση της θερμότητας ενυδάτωσης, παρασκευάστηκαν και εξετάστηκαν ανά τσιμέντο, από δύο δείγματα τσιμεντόπαστας, κονιάματος και σκυροδέματος. Ταυτόχρονα, παρασκευάστηκαν ανά τσιμέντο πρισματικά δοκίμια διαστάσεων $40 \times 40 \times 160$ mm, προκειμένου να προσδιοριστεί η αντοχή σε κάμψη και θλίψη. Τέλος, ανά τσιμέντο μελετήθηκαν συνθέσεις σκυροδέματος και παρασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια σκυροδέματος, ακμής 100 mm, για τον προσδιορισμό της θλιπτικής αντοχής.

Η εργασία περιλαμβάνει αρχικά το θεωρητικό μέρος, όπου αναλύεται τόσο η έννοια της θερμότητας ενυδάτωσης, όσο και των παραγόντων που την επηρεάζουν και γίνεται περιγραφή της διαδικασίας προσδιορισμού της. Στη συνέχεια υπογραμμίζεται η σημασία της στις ογκώδεις κατασκευές και τα ενδεχόμενα προβλήματα που προκαλεί. Τέλος, παρουσιάζονται τρόποι περιορισμού της.

Στο πειραματικό μέρος, ακολουθεί η παρουσίαση των δοκιμών που διεξήχθησαν και των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Πιο συγκεκριμένα, η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε, τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των τσιμέντων μέσω Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF) τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών χαρακτηριστικών των τσιμέντων και των δοκιμίων τσιμεντόπαστας μέσω της ανάλυσης περίθλασης ακτίνων - X (XRD) και της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA). Στη συνέχεια περιλαμβάνονται οι μετρήσεις θερμότητας ενυδάτωσης, μέσω δύο μεθόδων (ισοθερμική θερμοδομετρία και ήμι-αδιαβατική θερμοδομετρία) ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων των κονιαμάτων των τσιμέντων (θλιπτική – εφελκυστική αντοχή), ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων νωπού (μετρήσεις μον. βάρους και ποσοστού εγκλ. αέρα) και σκληρυμένου σκυροδέματος (δοκιμές μονοαξονικής θλίψης).

Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν την επαναληψιμότητα των μετρήσεων των δύο μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της θερμότητας ενυδάτωσης. Επίσης έγινε σαφής η άμεση συσχέτιση της ποσότητας της εκλυόμενης θερμότητας ενυδάτωσης με το ποσοστό του περιεχόμενου κλίνκερ, αλλά και των συστατικών του τσιμέντου. Όλα τα προϊόντα ενυδάτωσης ταυτοποιήθηκαν μέσω των αναλυτικών τεχνικών και συσχετίστηκε η θερμότητα ενυδάτωσης με τη θλιπτική αντοχή.

Λέξεις κλειδιά: Τσιμέντο, θερμότητα ενυδάτωσης, προϊόντα ενυδάτωσης, θλιπτική αντοχή, σκυρόδεμα.



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS - SCHOOL OF CIVIL
ENGINEERING
DIVISION OF STRUCTURAL ENGINEERING - REINFORCED CONCRETE
LABORATORY

“Study on hydration heat and products of common cements”

Boulouta Sofia - Diploma Thesis

Supervisor: E. Badogiannis

Abstract

The main goal of this diploma thesis is to study the heat released during the hydration process and the reaction products, of five types of common cements. For the measurement of the hydration heat, there were prepared and examined two cement pastes, two mortar and two concrete samples of each cement type. Additionally, there were prepared prismatic pieces, measuring $40 \times 40 \times 160$ mm, of each type of cement in order to determine the bending and compressive strength. Finally, concrete compositions were prepared, leading to the preparation of cubic pieces, measuring $100 \times 100 \times 100$ mm, to determine the compressive strength.

This diploma thesis initially includes the theory section, in which both the concept of heat of hydration, and the factors affecting it are analyzed, including a description of its experimental measurement. Subsequently, the importance of hydration heat in massive constructions is pointed out in addition to the potential problems that it may cause to concrete. Finally, there is a presentation of various reduction precaution measures .

In the experimental part, the presentation of the tests conducted and the results from the measurements comes next. More specifically, the test procedure involved determining the chemical composition of cement by Spectroscopy X-Ray Fluorescence (XRF), determination of the mineralogical characteristics of cements and cement paste specimens by X-Ray Diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). Subsequently, there is a presentation of the heat of hydration measurements, the characterization of properties of mortar (compressive - tensile strength), the characterization of raw properties (measurement of unit weight and proportion of entrained air) and hardened concrete (compressive strength tests).

The results confirmed the fine reproducibility of the conducted methods for the hydration measurement. They were also indicated the direct dependence of the heat hydration levels to the percentage of clinker content, but also to other cement components. All hydration products were identified by analytical techniques and the heat of hydration was associated with the compressive strength of the cements' mortar and concrete.

Keywords: Cement, heat of hydration, hydration products, compressive strength, concrete.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ VIII

1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1.1 Ιστορική αναδρομή	1
1.2 Συνδετικές ύλες.....	1
1.3 Σκυρόδεμα.....	2
1.3.1 Συστατικά σκυροδέματος	2
1.4 Τσιμέντο Portland	6
1.4.1 Ορολογία και συμβολισμοί.....	6
1.4.2 Χημική σύσταση τσιμέντου.....	7
1.4.3 Ιδιότητες των κύριων ανόργανων συστατικών τσιμέντου.....	10
1.4.4 Τύποι και κατηγορίες τσιμέντων	12
1.5 Θερμότητα ενυδάτωσης και μηχανισμοί.....	15
1.5.1 Εισαγωγή	15
1.5.2 Μηχανισμοί κατά την ενυδάτωση του C_3S (αλίτη).....	17
1.5.2.1 Αρχική αντίδραση.....	18
1.5.2.1.1 Θεώρηση του μετασταθούς στρώματος (metastable barrier)	18
1.5.2.1.2. Θεώρηση βήματος αργής διάλυσης.....	21
1.5.2.2 Περίοδος επιτάχυνσης	24
1.5.2.2.1 Χρονική εξέλιξη πυρηνοποίησης C-S-H.....	24
1.5.2.2.2 Μηχανισμός ανάπτυξης και μορφολογία C-S-H.....	25
1.5.2.2.3 Έναρξη φάσης "N + G".....	25
1.5.2.3 Περίοδος επιβράδυνσης.....	26
1.5.3 C_3A και αργλικό στάδιο	28
1.5.4 Επίδραση των διαφόρων ορυκτών του κλίνκερ στον ρυθμό των αντιδράσεων ενυδάτωσης.....	31
1.5.5 Θερμότητας ενυδάτωσης σε ογκώδεις κατασκευές.....	33
1.5.5.1 Ορισμός	33
1.5.5.2 Αυτοένταση	33
1.5.5.2.1 Εσωτερική αυτοένταση	34

1.5.5.2.2 Εξωτερική αυτοένταση	34
1.5.6 Μέθοδοι ελέγχου της ποσότητας και του ρυθμού έκλυσης θερμότητας	35
1.5.7 Μέθοδοι μέτρησης θερμότητας ενυδάτωσης.....	38
1.5.7.1 Θερμότητα διάλυσης	38
1.5.7.2 Θερμιδομετρία αγωγιμότητας	39
1.5.7.3 Αδιαβατική θερμιδομετρία	40
1.5.7.4 Ημι-αδιαβατική μέθοδος.....	41
1.5.7.5 Σύγκριση μεθόδων	42
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	44
2.1 Αναλυτικές Τεχνικές	44
2.1.1 XRF	44
2.1.2 XRD.....	45
2.1.3 TGA	46
2.2 Υλικά.....	47
2.2.1 Τσιμέντα	47
2.2.2 Αδρανή	48
2.2.3 Ρευστοποιητής - Νερό	48
2.3 Πειραματικές διαδικασίες	48
2.3.1 Πάστες τσιμέντων.....	49
2.3.1.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης.....	49
2.3.1.2 Μελέτη προϊόντων ενυδάτωσης	49
2.3.2 Κονιάματα τσιμέντων	50
2.3.2.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης.....	50
2.3.2.2 Μελέτη ιδιοτήτων κονιαμάτων.....	50
2.3.3 Σκυρόδεμα	51
2.3.3.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης.....	51
2.3.3.2 Μελέτη ιδιοτήτων σκυροδέματος.....	53
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	54
3.1 Υλικά.....	54
3.1.1 Τσιμέντα	54
3.1.2 Αδρανή	59

3.2 Πειραματικές Διαδικασίες.....	60
3.2.1 Πάστες τσιμέντων.....	60
3.2.1.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης.....	60
3.2.1.2 Μελέτη προϊόντων ενυδάτωσης	68
3.2.2 Κονιάματα τσιμέντων	70
3.2.2.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης.....	70
3.2.2.2 Μελέτη ιδιοτήτων κονιαμάτων.....	78
3.2.3 Σκυρόδεμα	79
3.2.3.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης.....	79
3.2.3.2 Μελέτη ιδιοτήτων σκυροδέματος.....	81
4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	82
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	83
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	84

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1:	Συμβατικά και ειδικά αδρανή [5].....	4
Σχήμα 2:	Μεταβολή της ταχύτητας πήξης δύο τσιμέντων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε θειικά [12].....	10
Σχήμα 3:	Ποσοστό ενυδάτωσης του αλίτη συναρτήσει χρόνου σύμφωνα με μετρήσεις ισοθερμικής θερμιδομετρίας[24]	18
Σχήμα 4:	Συγκεντρώσεις πυριτίου (y-άξονας σε $\mu\text{mol/L}$) και ασβεστίου (x-άξονας σε mmol/L).Αναφέρεται σε καθαρό διάλυμα πάστας τσιμέντου [33], και ερμηνεύεται ως ένδειξη ότι καθέννας από τους δύο τύπους C-S-H μπορεί να δημιουργήσει ισορροπία στο διάλυμα[24].....	19
Σχήμα 5:	Βάθμωση της συγκέντρωσης σε υδρογόνου αναλόγως με το βάθος και το χρόνο, κατά τη διάρκεια της περιόδου αρχικής και βραδείας αντίδρασης, για ενυδάτωση του τρικλινούς C_3S στους 30°C [35]	20
Σχήμα 6:	Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης των στρωμάτων επιφάνειας επί του τρικλινούς C_3S κατά τη διάρκεια της περιόδου αργής αντίδρασης, με βάση το προφίλ βάθους υδρογόνου μετρούμενο με Ανάλυση Πυρηνικής Αντίδρασης με Συντονισμό (NRRA)[24].....	21
Σχήμα 7:	Τομή διαγράμματος διαλυτότητας του συστήματος $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [24,39].....	22
Σχήμα 8:	Θερμική εξέλιξη ανεπεξέργαστου αλίτη (διακεκομμένη γραμμή) και κατεργασμένου στους 650°C για 6 ώρες (συνεχείς γραμμές), με στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Όλες οι μετρήσεις διεξήχθησαν στους 20°C και η αναλογία w/c διατηρήθηκε στο 0,4[24].....	23
Σχήμα 9:	Διάγραμμα του Δείκτη Δεσμευμένου Νερού (BWI) συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης του C_3S βάσει μετρήσεων QENS [68].....	28
Σχήμα 10:	Καμπύλες ρυθμού εξέλιξης της θερμότητας, κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του C_3A , σε διαλύματα κορεσμένα σε πορτλαντίτη (μάζα υγρού / μάζα στερεού = 25), όπου πραγματοποιούνται με αύξηση της ποσότητας γύψου [75]	29
Σχήμα 11:	Κόκκος του C_3A παρουσία θεικού ασβεστίου, μετά από 10 λεπτά ενυδάτωσης περιβαλλοντικών κυττάρων σε υψηλή τάση επιτάχυνσης [79].....	30
Σχήμα 12:	Ρυθμός αντίδρασης των κύριων φάσεων του κλίνκερ για 4 διαφορετικούς τύπους τσιμέντων, [80].....	31

Σχήμα 13:	Αντίδραση C ₂ S σε καθαρό τσιμέντο Portland και μείγματα σκωρίας [81]	32
Σχήμα 14:	Επίδραση της σκωρίας στην αντίδραση της φάσης του φερρίτη.....	33
Σχήμα 15:	Μηχανισμός σχηματισμού ρωγμών λόγω εσωτερικής αυτοέντασης. ...	34
Σχήμα 16:	Μηχανισμός σχηματισμού ρωγμών λόγω της εξωτερικής αυτοέντασης [85]	35
Σχήμα 17:	Θερμοκρασίες σκυροδέματος σε μείγματα με περιεκτικότητα τσιμέντου 311 kg/m ³	36
Σχήμα 18:	Επιρροή των εσωτερικών αγωγών ψύξης.....	37
Σχήμα 19:	Θερμότητα ενυδάτωσης τσιμεντόπαστας μετρημένη με ισοθερμική θερμιδομετρία, Τσιμέντο A (20 ⁰ C, w/c=0.44, μέγιστος ρυθμός: 4.09 W/kg στις 11.7 h)	40
Σχήμα 20:	Θερμότητα ενυδάτωσης τσιμεντόπαστας μετρημένη με ισοθερμική θερμιδομετρία, Τσιμέντο A + 0.5% SO ₃ (20 ⁰ C, w/c=0.44, μέγιστος ρυθμός: 4.07 W/kg στις 9.4 h).....	40
Σχήμα 21:	Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF.....	45
Σχήμα 22:	Θρυμματισμός τσιμεντόπαστας	45
Σχήμα 23:	Συσκευή περιθλασιμετρίας ακτίνων - X.....	46
Σχήμα 24:	Ακτινογράφημα τσιμέντου C1 (1:C ₂ S,2:C ₃ S,3:C ₄ AF,4:γύψος,5:C ₃ A) ..	55
Σχήμα 25:	Ακτινογράφημα τσιμέντου C2 (1:ασβεστίτης,2:χαλαζίας,3:ανυδρίτης γύψου,4:γύψος,5:ανορθίτης,6:C ₃ S,7:C ₄ AF,8:C ₂ S).....	55
Σχήμα 26:	Ακτινογράφημα τσιμέντου C3 (1:ασβεστίτης,2:χαλαζίας,3:ανυδρίτης γύψου,4:γύψος,5:ανορθίτης,6:C ₃ S,7:C ₄ AF,8:C ₂ S).....	56
Σχήμα 27:	Ακτινογράφημα τσιμέντου C4 (1:C ₂ S,2:γύψος,3:C ₃ S,4:C ₄ AF,5:christoballite,6:ανυδρίτης γύψου).....	56
Σχήμα 28:	Ακτινογράφημα τσιμέντου C5 (1:ασβεστίτης,2:χαλαζίας,3:ανυδρίτης γύψου,4:γύψος,5:ανορθίτης,6:C ₃ S,7:C ₄ AF,8:C ₂ S).....	57
Σχήμα 29:	TGA τσιμέντου C1	58
Σχήμα 30:	TGA τσιμέντου C2	58
Σχήμα 31:	TGA τσιμέντου C3	58
Σχήμα 32:	TGA τσιμέντου C4	59
Σχήμα 33:	TGA τσιμέντου C5	59
Σχήμα 34:	Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης πάστας τσιμέντου PC1	62

Σχήμα 35:	Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης πάστας τσιμέντου PC2	62
Σχήμα 36:	Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης πάστας τσιμέντου PC3	63
Σχήμα 37:	Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης πάστας τσιμέντου PC4	63
Σχήμα 38:	Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης πάστας τσιμέντου PC5	64
Σχήμα 39:	Συγκριτικό διάγραμμα ανάπτυξης θερμότητας ενυδάτωσης στις πάστες τσιμέντων	65
Σχήμα 40:	Θερμότητα ενυδάτωσης παστών τσιμέντων, στις 3 ώρες.....	66
Σχήμα 41:	Θερμότητα ενυδάτωσης παστών τσιμέντων, στις 24 ώρες.....	66
Σχήμα 42:	Θερμότητα ενυδάτωσης παστών τσιμέντων, στις 72 ώρες.....	67
Σχήμα 43:	Θερμότητα ενυδάτωσης παστών τσιμέντων, στις 168 ώρες.....	67
Σχήμα 44:	TGA πάστας PC3 μετά από 7 ημέρες ενυδάτωσης	68
Σχήμα 45:	TGA πάστας PC3 μετά από 14 ημέρες ενυδάτωσης	69
Σχήμα 46:	TGA πάστας PC3 μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης	69
Σχήμα 47:	Ακτινογραφήματα πάστας PC1 μετά από 7, 14 και 28 ημέρες ενυδάτωσης (1:ασβεστίτης,2:C ₃ AH ₈ ,3:πορτλαντίτης,4:C ₂ S).....	70
Σχήμα 48:	Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης κονιάματος MC1	72
Σχήμα 49:	Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης κονιάματος MC2	72
Σχήμα 50:	Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης κονιάματος MC3	73
Σχήμα 51:	Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης κονιάματος MC4	73
Σχήμα 52:	Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης κονιάματος MC5	74
Σχήμα 53:	Συγκριτικό διάγραμμα θερμότητας ενυδάτωσης κονιαμάτων.....	75
Σχήμα 54:	Θερμότητα ενυδάτωσης κονιαμάτων τσιμέντων, στις 3 ώρες.....	76
Σχήμα 55:	Θερμότητα ενυδάτωσης κονιαμάτων τσιμέντων, στις 24 ώρες.....	76
Σχήμα 56:	Θερμότητα ενυδάτωσης κονιαμάτων τσιμέντων, στις 72 ώρες.....	77
Σχήμα 57:	Θερμότητα ενυδάτωσης κονιαμάτων τσιμέντων, στις 168 ώρες.....	77
Σχήμα 58:	Διάγραμμα συσχέτισης ανάπτυξης θλιπτικής αντοχής και θερμότητας ενυδάτωσης 7 ημερών κονιαμάτων	79
Σχήμα 59:	Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιακής μεταβολής σκυροδεμάτων	80
Σχήμα 60:	Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασίας ενυδάτωσης σκυροδεμάτων	80

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.	Κωδικοποίηση των οξειδίων του τσιμέντου	7
Πίνακας 2.	Συμβολισμοί διαφόρων ενώσεων που σχετίζονται με τη χημεία του τσιμέντου.....	7
Πίνακας 3.	Γενικοί τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το EN 197-1.....	13
Πίνακας 4.	Τύποι Τσιμέντων όπως προδιαγράφονται από το EN 197-1	14
Πίνακας 5.	Απαιτήσεις, μηχανικές και φυσικές, οριζόμενες ως χαρακτηριστικές τιμές.....	15
Πίνακας 6.	Χρησιμοποιούμενοι τύποι τσιμέντων και κωδικοποίηση δειγμάτων τους.....	48
Πίνακας 7.	Σύνθεση δειγμάτων πάστας	49
Πίνακας 8.	Σύνθεση δειγμάτων κονιάματος	50
Πίνακας 9.	Σύνθεση δοκιμίων κονιάματος για δοκιμές αντοχής	51
Πίνακας 10.	Σύνθεση σκυροδέματος.....	52
Πίνακας 11.	Αποτελέσματα δοκιμών νωπού σκυροδέματος.....	52
Πίνακας 12.	Συνθέσεις μειγμάτων (Kg/m^3) και ιδιότητες νωπού σκυροδέματος ...	53
Πίνακας 13.	Χημική ανάλυση (% κ.β.) τσιμέντων, μέσω της αναλυτικής τεχνικής XRF.....	54
Πίνακας 14.	Κοκκομετρική διαβάθμιση (διερχόμενο, Pi%) αδρανών	60
Πίνακας 15.	Θερμότητα ενυδάτωσης τσιμεντόπαστας στις 7 ημέρες.....	61
Πίνακας 16.	Θερμότητα ενυδάτωσης κονιαμάτων στις 7 ημέρες	71
Πίνακας 17.	Αντοχή σε κάμψη κονιαμάτων.....	78
Πίνακας 18.	Αντοχή σε θλίψη κονιαμάτων	78
Πίνακας 19.	Πυκνότητα και αντοχή 7 και 28 ημερών των δοκιμίων σκυροδέματος.....	81

1 Θεωρητικό μέρος

1.1 Ιστορική αναδρομή

Το 1756, ο Βρετανός μηχανικός John Smeaton παρασκεύασε για πρώτη φορά το σύγχρονο τσιμέντο. Η ανάγκη του να παρασκευάσει κατάλληλη κονία η οποία να σκληραίνει και μέσα στο νερό, τον οδήγησε στην ανακάλυψη ότι με το ψήσιμο ενός ειδικού πετρώματος (αργιλικού ασβεστολίθου) σχηματίζεται υδραυλική κονία. Πολλοί ακόμα ασχολήθηκαν με την παρασκευή τσιμέντου καθώς και ιδρύθηκαν αρκετές βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου στην Αγγλία, την Αμερική και σε άλλες χώρες, οι οποίες ως πρώτη ύλη πάντοτε χρησιμοποιούσαν ορισμένο πέτρωμα με κατάλληλες αναλογίες των οξειδίων ασβεστίου, πυριτίου και αργιλίου. Τα τσιμέντα που παρασκευάζονται με αυτόν τον τρόπο είναι γνωστά ως φυσικά τσιμέντα και σήμερα ελάχιστες χώρες συνεχίζουν να τα παράγουν.

Ο Άγγλος εφευρέτης Joseph Aspdin ήταν ο πρώτος που σκέφτηκε να μην χρησιμοποιήσει αυτούσιο ένα πέτρωμα, αλλά να παρασκευάσει μείγμα από διάφορα πετρώματα, ώστε να πετύχει τις καλύτερες αναλογίες οξειδίων και να παράγει επομένως ανώτερης ποιότητας τσιμέντο (τεχνητό τσιμέντο). Έτσι το 1824 εφηύρε το τσιμέντο Portland, το οποίο έχει παραμείνει ο κυρίαρχος τύπος τσιμέντου που χρησιμοποιείται στην παραγωγή σκυροδέματος. Τέλος, το οπλισμένο σκυρόδεμα εφευρέθηκε το 1849 από τον Joseph Monier, ο οποίος κατοχύρωσε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1867 και παρουσίασε την εφεύρεση του στην έκθεση Παρισιού. Ο Joseph Monier ήταν ένας παριζιάνος κηπουρός που έκανε γλάστρες κήπου και σκάφες από σκυρόδεμα, ενισχυμένο με πλέγμα σιδήρου.

1.2 Συνδετικές ύλες

Με τον όρο συνδετική ύλη ή κονία εννοούμε κάθε υλικό που με κατάλληλη προεργασία μπορεί να γίνει πλαστική και να παρουσιάσει συγκολλητικές ιδιότητες. Το υλικό αυτό στερεοποιείται βαθμιαία, έως ότου να σχηματισθεί σκληρή και συμπαγής μάζα, δηλαδή μετά από ορισμένο χρόνο πήγνυται και σκληρύνεται. Οι κονίες διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους, τον τρόπο πήξης και στερεοποίησής τους.

Ανάλογα με την προέλευσή τους διακρίνονται σε:

- Φυσικές κονίες. Αυτές που βρίσκονται ελεύθερες στη φύση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμέσως, χωρίς οποιαδήποτε κατεργασία. Παραδείγματα τέτοιων κονιών είναι η ποζολάνη, η πηλοκονία κ.ά.
- Τεχνητές κονίες. Παρασκευάζονται τεχνητά με κατάλληλες χημικές ή φυσικές μεθόδους και πρώτες ύλες. Παραδείγματα τέτοιου είδους είναι ο ασβέστης, το τσιμέντο, διάφορα ασφαλτικά υλικά κ.ά.

Ανάλογα με τον τρόπο στερεοποίησής τους διακρίνονται σε:

- Αερικές κονίες, που σκληραίνουν μόνο όταν έρθουν σε επαφή με τον αέρα και αυτό γίνεται με τη βοήθεια του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) της ατμόσφαιρας. Στις αερικές κονίες ανήκουν η γύψος, η αερική άσβεστος κ.α .
- Υδραυλικές κονίες, που σκληραίνουν παρουσία νερού, με ή χωρίς την παρουσία αέρα και παραμένουν σκληρές ακόμα και κάτω από το νερό. Η ιδιότητα που έχουν οι κονίες αυτές καλείται υδραυλικότητα και οφείλεται στην ειδική χημική σύστασή τους. Στις υδραυλικές κονίες ανήκουν η υδραυλική άσβεστος, το τσιμέντο, η τραχεία γύψος κ.α [1].

1.3 Σκυρόδεμα

Το σκυρόδεμα είναι ένα σύνθετο υλικό που αποτελείται κυρίως από νερό, αδρανή και τσιμέντο. Πρόσθετα και ενισχύσεις (όπως οπλισμός από χάλυβα) μπορούν να συμπεριληφθούν στο μείγμα για να επιτευχθούν οι επιθυμητές φυσικές ιδιότητες του τελικού υλικού. Όταν αυτά τα συστατικά αναμιγνύονται μαζί, μέσα από μια χημική αντίδραση που ονομάζεται ενυδάτωση, το τσιμέντο και το νερό σκληραίνουν, αναπτύσσοντας συνάφεια με τα αδρανή και τον χάλυβα και σχηματίζουν μια λεπτότατη κρυσταλλική δομή. Στο πλαίσιο αυτής της διαδικασίας, το ρευστό μείγμα αρχικά παραμένει εργάσιμο για περιορισμένο χρονικό διάστημα ενώ στη συνέχεια αποκτά συγκεκριμένα επίπεδα αντοχών, διατηρώντας σταθερό τον όγκο του.

1.3.1 Συστατικά σκυροδέματος

Νερό

Το νερό αποτελεί βασικό συστατικό των αντιδράσεων ενυδάτωσης που παράγουν την πάστα τσιμέντου και επιδρά στην ανάπτυξη της αντοχής του σκυροδέματος.

Υπάρχουν δύο βασικοί λόγοι για τους οποίους η ξήρανση είναι σκυροδέματος έχει ανεπιθύμητα αποτελέσματα.

1. Η αντίδραση μεταξύ του τσιμέντου και του νερού (ενυδάτωση) συνεχίζεται για πολλές ημέρες ή και εβδομάδες μετά την αρχική ανάμιξη. Εάν το νερό απομακρυνθεί με ξήρανση, η αντίδραση αυτή θα σταματήσει και το σκυρόδεμα δεν θα μπορεί να αναπτύξει περαιτέρω αντοχή.
2. Το σκυρόδεμα όταν ξηραίνεται συρρικνώνεται. Πιο συγκεκριμένα, η πάστα τσιμέντου του σκυροδέματος συρρικνώνεται, λόγω του συστήματος των πόρων της. Αυτή η συρρίκνωση σχετίζεται πρωτίστως με την επιφανειακή τάση του νερού. Αυτό έχει αρνητικά αποτελέσματα δεδομένου ότι ένα μεγάλο τμήμα του σκυροδέματος δεν μπορεί να συρρικνωθεί ομοιόμορφα λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους και του βάρους του. Αντ'αυτού, η επιφάνεια στεγνώνει πρώτα ενώ το εσωτερικό παραμένει υγρό. Καθώς η επιφάνεια ξηραίνεται έχει την τάση να συρρικνωθεί, αλλά δεν μπορεί επειδή το σκυρόδεμα στο εσωτερικό δεν μεταβάλλεται ανάλογα. Αυτό θέτει το επιφανειακό στρώμα του σκυροδέματος σε μια κατάσταση έντασης. Όταν αυτή η τάση εφελευσμού υπερβαίνει την αντοχή του σκυροδέματος, δημιουργούνται ρωγμές. Οι ρωγμές μειώνουν την αντοχή του, το καθιστούν λιγότερο ανθεκτικό, προσφέροντας εύκολη πρόσβαση στο νερό και άλλα διαβρωτικά ιόντα, και είναι

αντιαισθητικές. Για το λόγο αυτό, πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά μέτρα για να κρατηθεί η επιφάνεια του νωπού σκυροδέματος υγρή. Ένας τρόπος είναι η κάλυψη με πλαστικό ή υγρή λινάτσα. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τις ζεστές ή με ισχυρούς ανέμους ημέρες. Με την πάροδο του χρόνου μόλις το σκυρόδεμα αναπτύξει αντοχή είναι σε θέση να αντισταθεί στην ξήρανση χωρίς ρωγμές. Ωστόσο, σε οποιαδήποτε ηλικία είναι σε καλύτερη κατάσταση υγρό από ό,τι ξηρό.

Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα που σχετίζεται με το νερό στο μείγμα είναι η ποσότητα που προστίθεται σε σχέση με την ποσότητα του τσιμέντου. Αυτή η σημαντική παράμετρος ονομάζεται αναλογία νερού / τσιμέντου ή w/c και αναφέρεται πάντοτε στα βάρη τους. Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν πολλές παράμετροι που αφορούν τη σύνθεση και τη διαδικασία ωρίμανσης του σκυροδέματος που επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες του, το w/c είναι ίσως η πιο σημαντική. Εάν η αναλογία w/c είναι πολύ χαμηλή, το σκυρόδεμα δεν θα έχει την επιθυμητή εργασιμότητα. Ωστόσο, όσο χαμηλότερος είναι ο λόγος w/c, τόσο ισχυρότερο και πιο ανθεκτικό είναι το τελικό προϊόν. Αυτό συμβαίνει γιατί ο όγκος στο νωπό σκυρόδεμα που αρχικά καταλαμβάνεται από το νερό, καταλήγει ως πορώδες στο σκληρυμένο σκυρόδεμα. Το πορώδες μειώνει την αντοχή και καθιστά ευκολότερη τη διάβρωση, τη δημιουργία ρωγμής και τον θρυμματισμό. Για το λόγο αυτό, ο λόγος w/c θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο χαμηλός, αλλά ταυτόχρονα αρκετά υψηλός έτσι ώστε το σκυρόδεμα να μπορεί να χυτευθεί σωστά. Αυτό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως την ποσότητα, το μέγεθος και το σχήμα των αδρανών, τη λεπτότητα του τσιμέντου, το είδος και τη μορφή του καλουπιού όπου το σκυρόδεμα που τοποθετείται, και τον τύπο του οπλισμού. Υπάρχουν επίσης ειδικές χημικές ουσίες που ονομάζονται ρευστοποιητές που μπορούν να προστεθούν στο μείγμα με σκοπό να βελτιώσουν την εργασιμότητα του και έτσι να μειώσουν την ποσότητα του νερού που χρειάζεται [2].

Αδρανή

Τα αδρανή του σκυροδέματος, σκύρα, γαρμπίλι, χαλίκι και άμμος συνιστούν την πετρώδη δομή του, της οποίας τα κενά πρέπει να είναι πληρωμένα όσο το δυνατόν περισσότερο με τη συνδετική κονία. Τα αδρανή του σκυροδέματος αποτελούν, κατά προσέγγιση, το 80% του συνολικού βάρους του και καταλαμβάνουν το 70-75% του όγκου του. Τα αδρανή μπορεί να είναι θραυστά ή συλλεκτά (προκύπτουν από φυσική αποσάθρωση πετρωμάτων). Για παραγωγή υψηλής ποιότητας σκυροδέματος, τα αδρανή καθαρίζονται και κοκκομετρώνται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις με μηχανικές διεργασίες, όπως η πλήρης ανάμιξή τους, η σύνθλιψη, ο διαχωρισμός με κόσκινα και η έκπλυση (μηχανική προετοιμασία). Κατάλληλα για χρήση ως αδρανή σκυροδέματος είναι υλικά, τα οποία δεν επηρεάζουν τη σκλήρυνση του τσιμέντου, έχουν ισχυρή πρόσφυση με τον τσιμεντοπολτό και δεν αποτελούν κίνδυνο για την ανθεκτικότητά του [3].

Συγκεκριμένα οι ιδιότητες του σκυροδέματος που επηρεάζονται από τα αδρανή είναι:

Η εργασιμότητα (συνοχή) του νωπού σκυροδέματος, η οποία εξαρτάται από το σχήμα και την κατανομή των χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων αδρανών στο μείγμα. Η δομή της πάστας τσιμέντου γύρω από τα αδρανή είναι περισσότερο πορώδης, το οποίο επηρεάζει διάφορες ιδιότητες. Αυτή η περιοχή ονομάζεται διεπιφανειακή ζώνη μετάβασης (ιτρακοναζόλη). Τέλος, σε ορισμένες περιπτώσεις, τα αδρανή αντιδρούν

με την πάστα τσιμέντου, με αποτέλεσμα την υδρόλυση, την διόγκωση και τη φθορά. Στο **Σχήμα 1** παρατίθεται ένα παράδειγμα από συμβατικά και ειδικά αδρανή [4].

Συμβατικά και ειδικά αδρανή		
Συμβατικά αδρανή	Πυκνότητα 2.2–3 kg/dm ³	Από φυσικές παροχές, π.χ. ποτάμια, λίμνες. Μπορεί να είναι συλλεκτά ή θραυστά (από εκσκαφές σε μέτωπα)
Βαριά αδρανή	Πυκνότητα >3.0 kg/dm ³	Όπως βαρίτης, σιδηρούχα μεταλλεύματα, χαλύβδινα αδρανή. Για την παραγωγή βαρέων σκυροδεμάτων (π.χ. σκυρόδεμα θωρακίσεων σε εγκαταστάσεις πυρηνικών εφαρμογών και εκπομπής ακτινοβολίας)
Ελαφρά αδρανή	Πυκνότητα <2.0 kg/dm ³	Όπως διογκωμένη άργιλος, ηφαιστειακά πετρώματα, πολυστυρένιο. Για ελαφροσκυρόδεμα, σκυρόδεμα μόνωσης.
Σκληρά αδρανή	Πυκνότητα >2.0 kg/dm ³	Όπως χαλαζίας, κορούνδιο. Για γρανολιθική τελική επιφάνεια σκυροδέματος.
Ανακυκλούμενα αδρανή	Πυκνότητα περίπου 2.4 kg/dm ³	Από θραύση παλαιού σκυροδέματος κτλ.

Σχήμα 1: Συμβατικά και ειδικά αδρανή [5]

Οπλισμός και ίνες

Το σκυρόδεμα έχει πολύ μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή από ότι εφελκυστική. Αυτό συμβαίνει γιατί το σκυρόδεμα είναι ένα εύθραυστο υλικό και όταν ένα εύθραυστο υλικό έχει ρωγμές ή άλλες ατέλειες τότε αυτές εξαπλώνονται πιο γρήγορα όταν το υλικό βρίσκεται σε εφελκυσμό. Αντίθετα η θλιπτική φόρτιση δεν ενθαρρύνει εξαπλώση των ατελειών και για αυτό το λόγο η θλιπτική αντοχή επηρεάζεται σε πολύ μικρότερο βαθμό από αυτές τις ατέλειες. Έτσι το σκυρόδεμα μηχανικά σχεδιάζεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να αναλαμβάνει κυρίως θλιπτικά φορτία.

Προκειμένου να επιτραπεί στο σκυρόδεμα να αναλάβει καμπτικά φορτία προστίθεται σε αυτό οπλισμός. Οι ράβδοι χάλυβα τίθενται εντός του σκυροδέματος στις περιοχές που αναμένεται να υπόκεινται σε εφελκυσμό. Ο χάλυβας βοηθά επίσης το σκυρόδεμα να αντισταθεί στις δυνάμεις εφελκυσμού που σχετίζονται με τη συστολή ξήρανσης.

Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένα μειονεκτήματα που σχετίζονται με τον οπλισμό. Ένα είναι η διάβρωση του χάλυβα από ιόντα χλωρίου, τα οποία διαχέονται μέσω της πάστας του τσιμέντου και έτσι έχουν πρόσβαση στον εσωτερικό οπλισμό. Η διάβρωση του χάλυβα είναι μια επεκτατική αντίδραση που οδηγεί σε ρωγμές και εξασθένηση του σκυροδέματος.

Ένας τρόπος για να γίνει το σκυρόδεμα λιγότερο εύθραυστο και επιρρεπές σε ρηγματώση είναι η προσθήκη ινών. Επειδή οι ίνες είναι ισχυρές έναντι εφελκυσμού, βοηθούν την πρόληψη της ανάπτυξης ρωγμών και σταθεροποιούν το σκυρόδεμα έναντι συρρίκνωσης. Μπορούν επίσης να αυξήσουν την αντοχή σε κρούση, διάτμηση

και κόπωση του σκυροδέματος. Κάποια από τα είδη που χρησιμοποιούνται είναι γυάλινες, χαλύβδινες, πολυπροπυλενίου, ανθρακικές και φυσικές ίνες. Οι ίνες αμιάντου επίσης λειτουργούν πολύ καλά με το σκυρόδεμα, αλλά δεν χρησιμοποιούνται πλέον, λόγω των προβλημάτων υγείας που μπορεί να επιφέρουν, κατά την επεξεργασία των ινών [6].

Χημικά πρόσμικτα

Οι χημικές προσμίξεις είναι υδατοδιαλυτές χημικές ουσίες που προστίθενται σε σχετικά μικρές ποσότητες στο σκυρόδεμα, προκειμένου να αλλάξουν ορισμένες ιδιότητες του. Παρακάτω αναφέρονται μερικές από τις πιο κοινές κατηγορίες χημικών προσμίξεων.

Επιταχυντές

Είναι χημικές ουσίες που αυξάνουν το ποσοστό της πρόωρης ενυδάτωσης του τσιμέντου, έτσι ώστε το τσιμέντο να πήξει γρηγορότερα. Ο πιο συνηθισμένος λόγος για τη χρήση τους είναι η επιτάχυνση του ρυθμού κατασκευής, μειώνοντας το χρόνο που απαιτείται για το σκυρόδεμα ώστε να έχει κάποια ελάχιστη φέρουσα ικανότητα. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου το ποσοστό πρόωρης ενυδάτωσης μπορεί να είναι δύο ή τρεις φορές πιο μικρό από ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο οι επιταχυντές τείνουν να έχουν αρνητική επίδραση στη μακροχρόνια αντοχή και σε άλλες ιδιότητες. Ένας πολύ οικονομικός και αποτελεσματικός επιταχυντής είναι το γλωριούχο ασβέστιο.

Επιβραδυντές

Είναι χημικές ουσίες που επιβραδύνουν την πρόωρη ενυδάτωση. Χρησιμοποιούνται κυρίως για να παρατείνουν την περίοδο της εργασιμότητας του νωπού σκυροδέματος. Αυτό είναι επιθυμητό για παράδειγμα όταν η σκυροδέτηση γίνεται σε πολλαπλές φάσεις, προκειμένου να καθυστερήσει τον χρόνο πήξης μέχρι να τοποθετηθεί και η τελευταία στρώση. Επίσης σε ορισμένες περιπτώσεις, η μεταφορά του σκυροδέματος από το εργοστάσιο μέχρι το εργοτάξιο είναι μεγαλύτερη από την κανονική περίοδο της εργασιμότητας. Σε αντίθεση με τους επιταχυντές, η χρήση των επιβραδυντών δεν τείνει να βλάψει τις μακροπρόθεσμες ιδιότητες του σκυροδέματος. Τα σάκχαρα (όπως η σουκρόζη, επιτραπέζια ζάχαρη) είναι πολύ οικονομικοί και αποτελεσματικοί επιβραδυντές.

Αερακτικό

Είναι χημικές ουσίες που καθιστούν το σκυρόδεμα λιγότερο επιρρεπή σε βλάβη που προκαλείται από την ψύξη του νερού στους πόρους του. Προάγουν τον σχηματισμό πολύ μικρών φυσαλίδων αέρα στο σκυρόδεμα κατά την ανάμιξη, με αποτέλεσμα να προκαλούν ένα σύστημα από περίπου σφαιρικά κενά που είναι ομοιόμορφα καταναμημένα σε όλη την σκληρυμένη πάστα τσιμέντου. Τα κενά μπορεί επίσης να είναι γεμάτα με υγρό πόρου ανάλογα με τις συνθήκες υγρασίας. Όταν το υγρό των

πόρων παγώνει, διαστέλλεται. Το σύστημα με κενά αέρα παρέχει επιπλέον χώρο για τον πάγο, έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν μεγάλες εντάσεις που βλάπτουν το σκυρόδεμα. Τα αερακτικά δεν επηρεάζουν δυσμενώς την αντοχή του σκυροδέματος, επειδή τα κενά αέρα που δημιουργούνται είναι μικρότερα από τα συνήθη. Η χρήση τους είναι συνηθισμένη πρακτική σε οποιοδήποτε περιβάλλον μπορεί να εμφανιστούν χαμηλές θερμοκρασίες, και είναι ίσως η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη χημική πρόσμιξη.

Μειωτές νερού / ρευστοποιητές

Είναι χημικές ουσίες που βελτιώνουν την εργασιμότητα της πάστας. Αυτό επιτρέπει τη χρήση χαμηλότερου λόγου w/c με αποτέλεσμα υψηλότερης ποιότητας σκυροδέματος. Ωστόσο, αυτές οι χημικές ουσίες τείνουν να έχουν επιβραδυντική και αερακτική επίδραση, γεγονός που περιορίζει τα ποσοστά στα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν (και συνεπώς τη δράση τους). Οι συμβατικές εκδοχές αυτών των χημικών ουσιών, επιτρέπουν την μείωση του λόγου w/c κατά 5-15%. Μια άλλη εκδοχή αυτών των χημικών ουσιών, που ονομάζεται υπερρευστοποιητές ή μειωτές νερού υψηλού εύρους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και επιτρέπουν μεγαλύτερη μείωση του w/c, έως 30%. Όταν οι υπερρευστοποιητές χρησιμοποιούνται για να ληφθεί μια πολύ μεγάλη μείωση του w/c, η αντοχή αυξάνεται τόσο πολύ που το σκυρόδεμα αναφέρεται ειδικά ως "υψηλής αντοχής" [7].

Τσιμέντο

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 και σκληρύνεται έχοντας έκτοτε την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και τη σταθερότητα της ακόμη και κάτω από το νερό (EN 197-1).

1.4 Τσιμέντο Portland

Το τσιμέντο Portland κατασκευάζεται από ασβεστόλιθο και πηλό, ή άλλες χημικά παρόμοιες κατάλληλες πρώτες ύλες, οι οποίες καίγονται μαζί σε ένα περιστροφικό κλίβανο για να σχηματίσουν ένα κλίνκερ πλούσιο σε πυριτικά άλατα ασβεστίου. Το κλίνκερ αλέθεται σε λεπτή σκόνη με ένα μικρό ποσοστό της γύψου (θευκό ασβέστιο), το οποίο ρυθμίζει το ρυθμό πήξης όταν το τσιμέντο αναμιγνύεται με το νερό [8].

1.4.1 Ορολογία και συμβολισμοί

Στις υψηλές θερμοκρασίες που υπάρχουν σε ένα κλίβανο τσιμέντου, όλα τα συστατικά των πρώτων υλών είτε απομακρύνονται ως αέρια ή μετατρέπονται σε μια μορφή οξειδίου. Στην συγγραφή των αντιδράσεων κλινκεροποίησης και για την επεξήγηση των φαινομένων ενυδάτωσης έχει επικρατήσει διεθνώς ένα σύστημα συντμήσεων. Η κωδικοποίηση αυτή παρατίθενται στον **Πίνακα 1**.

Επιπλέον, στον **Πίνακα 2** συνοψίζονται οι διάφοροι τρόποι που υπάρχουν για να περιγράψουν μερικές από τις κύριες στερεές φάσεις που σχετίζονται με τη χημεία του τσιμέντου [9].

Πίνακας 1. Κωδικοποίηση των οξειδίων του τσιμέντου

Οξείδια	Συμβολισμός
CaO	C
SiO ₂	S
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
SO ₃	\bar{S}
H ₂ O	H

Πίνακας 2. Συμβολισμοί διαφόρων ενώσεων που σχετίζονται με τη χημεία του τσιμέντου

Χημική Ονομασία	Χημικός Τύπος	Τύπος οξειδίου	Συμβολισμός	Ονομασία
Πυριτικό τριασβέστιο	Ca ₃ SiO ₅	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	Αλίτης
Πυριτικό διασβέστιο	Ca ₂ SiO ₄	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	Βελίτης
Αργιλικό τριασβέστιο	Ca ₃ Al ₂ O ₆	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	Σελίτης
Αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο	Ca ₂ AlFeO ₅	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	Φερρίτης
Υδροξείδιο του ασβεστίου	Ca(OH) ₂	CaO.H ₂ O	CH	Πορτλανίτης
Διένυδρο θεικό ασβέστιο	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaO.SO ₃ .2H ₂ O	C \bar{S} H ₂	Γύψος
Οξείδιο του ασβεστίου	CaO	CaO	C	Άσβεστος

1.4.2 Χημική σύσταση τσιμέντου

Το τσιμέντο συνίσταται από τα κύρια συστατικά του, τα δευτερεύοντα συστατικά του, η γύψος και τα πρόσθετα. Τα κύρια συστατικά του παρατίθενται παρακάτω:

- K** – κλίνκερ
- S** –σκωρία υψικαμίνων
- D** – silica fume (πυριτική παιπάλη)
- P** –φυσική ποζολάνη
- Q** –φυσική ποζολάνη μετά από πύρωση
- V** –πυριτική ιπτάμενη τέφρα
- W** –ασβεστιτική ιπτάμενη τέφρα
- L, LL** –ασβεστόλιθος
- T** – burnt shale (Ψημένος σχιστόλιθος)

Κλίνκερ τσιμέντου Portland, K

Είναι ένα υδραυλικό υλικό που συνίσταται τουλάχιστον από τα 2/3 κ.β. από C_3S και C_2S ενώ το υπόλοιπο κατά κύριο λόγο συνίσταται από τις αργλικές και σιδηραργλικές φάσεις του κλίνκερ. Η αναλογία CaO/SiO_2 δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 2 και το περιεχόμενο MgO δεν πρέπει να ξεπερνά το 5% κ.β. Το κλίνκερ τσιμέντου Portland παρασκευάζεται με έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης 1380-1420 °C ενός σωστά επιλεγμένου, πλήρως ομογενοποιημένου και κατάλληλα αλεσμένου μείγματος πρώτων υλών που περιέχει CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και μικρές ποσότητες από άλλα στοιχεία.

Σκωρία υψικαμίνων, S

Είναι ένα υλικό με λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες ενώ παρουσιάζει και ποζολανικές ιδιότητες όταν ενεργοποιείται κατάλληλα. Η απαίτηση του για τη χρήση ως κύριου συστατικού είναι να περιέχει τουλάχιστον τα 2/3 κ.β. υαλώδη σκωρία και το άθροισμα $CaO + MgO + SiO_2$ να αποτελεί τουλάχιστον τα 2/3 κ.β. της μάζας της. Η σκωρία υψικαμίνων παράγεται με ταχεία ψύξη μείγματος σκωρίας κατάλληλης σύστασης που προέρχεται από την παραγωγή σιδήρου στις υψικαμίνους.

Silica fume, D

Παράγεται ως υποπροϊόν κατά την αναγωγή της υψηλής καθαρότητας χαλαζία με άνθρακα σε καμίνους ηλεκτρικού τόξου για την παραγωγή κραμάτων πυριτίου και σιδηροπυριτίου. Το υλικό αυτό, θα πρέπει να καλύπτει τις εξής απαιτήσεις :

- Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου πρέπει να είναι τουλάχιστον 85% κ.β.
- Η απώλεια πύρωσης πρέπει να είναι μικρότερη του 4% κ.β.
- Η ειδική του επιφάνεια πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 15 m²/g.

Ποζολανικά υλικά, P, Q

Είναι φυσικά ή βιομηχανικά υλικά, πυριτικής, αργιλοπυριτικής ή συνδυασμού των προηγούμενων σύστασης. Τα ποζολανικά υλικά δεν σκληρύνονται με την παρουσία νερού, αλλά όταν είναι λεπτοαλεσμένα αντιδρούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με το $Ca(OH)_2$ και σχηματίζουν ασβεστοπυριτικές και ασβεσταργλικές ενώσεις που αναπτύσσουν αντοχές.

Ιπτάμενες τέφρες, V, W

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ιπτάμενης τέφρας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν: α) οι αργιλοπυριτικές που προέρχονται από την καύση ανθράκων ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος και με ποζολανικές ιδιότητες β) οι ασβεστοπυριτικές προερχόμενες από την καύση ανθράκων και λιγνιτών και έχουν υδραυλικές ιδιότητες που αποδίδονται στο ελεύθερο CaO . Οι προδιαγραφές EN 450

για την τέφρα στο σκυρόδεμα επισημαίνουν μέγιστη απώλεια πύρωσης στο 5% και απαιτούν τη χρήση τεφρών με υπόλοιπο στο κόσκινο των 45 μm έως 40%. Ειδικότερα για την πυριτική ιπτάμενη τέφρα, πρέπει να αποτελείται κυρίως από δραστικό SiO₂ και Al₂O₃ και μικρότερα ποσοστά Fe₂O₃ και άλλα οξείδια. Η αναλογία του δραστικού CaO πρέπει να είναι μικρότερη από 10% κ.β. και θα πρέπει να εξασφαλίζεται ότι το ελεύθερο CaO δεν θα υπερβαίνει το 2.5% ενώ η διόγκωση σύμφωνα με το ΕΛΟΤ EN 196-3 χρησιμοποιώντας μείγμα 30% τέφρα και 70% τσιμέντου αναφοράς, θα πρέπει να είναι μικρότερη των 10mm. Τέλος το δραστικό SiO₂ δεν θα πρέπει να είναι μικρότερο από 25%κ.β. Όσο αφορά στην ασβεστιτική πυριτική τέφρα, είναι μια λεπτή κονία με υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες. Αποτελείται κυρίως από CaO, SiO₂ και Al₂O₃. Η περιεκτικότητα του σε δραστικό οξείδιο του ασβεστίου δεν πρέπει να είναι χαμηλότερη από 10% κ.β. Η διόγκωση της τέφρας αυτής, δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10mm υπολογιζόμενη με τον ίδιο τρόπο με τη πυριτική. Εάν η περιεκτικότητα σε θειικά στην ιπτάμενη τέφρα υπερβαίνει το επιτρεπόμενο ανώτερο όριο, τότε θα πρέπει αυτό να ληφθεί υπόψη κατά την παραγωγή του τσιμέντου και να μειωθούν ανάλογα τα συστατικά που περιέχουν θεικό ασβέστιο.

Ασβεστόλιθος, L, LL

Όταν ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό πρέπει να καλύπτει τις παρακάτω απαιτήσεις :

- Το περιεχόμενο CaCO₃ υπολογιζόμενο μέσω του αναλυτικού προσδιορισμού του Ca, πρέπει να είναι τουλάχιστον 75% κ.β.
- Η περιεχόμενη άργιλος, προσδιοριζόμενη από το τεστ του κυανού του μεθυλίου, πρέπει να είναι μικρότερη του 1.2 g/ 100g , όταν ο ασβεστόλιθος είναι αλεσμένος στα 500 cm²/g.
- Ο περιεχόμενο ολικός οργανικός άνθρακας δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0.5%.

Burnt shale, T

Παράγεται με πύρωση του σχιστόλιθου σε θερμοκρασία 800°C, εμφανίζει ήπιες υδραυλικές ιδιότητες, περιέχει μικρά ποσοστά ελεύθερου CaO και CaSO₄ και μεγαλύτερες αναλογίες από SiO₂. Το πρόβλημά είναι το πολύ υψηλό ποσοστό σε SO₃ που ξεπερνά το ανώτατο επιτρεπτό όριο. Η διόγκωση του πρέπει να είναι μικρότερη από 10mm.

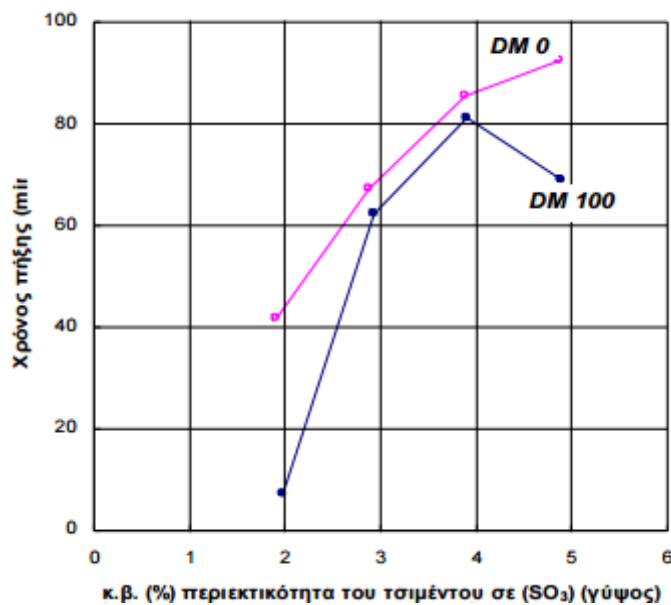
Δευτερεύοντα συστατικά

Τα δευτερεύοντα συστατικά (MAC) προστίθενται στο τσιμέντο σε μικρά ποσοστά. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται τα υλικά που είναι γνωστά ως γεμιστικά, (fillers). Για τα MAC επιτρέπεται η ενσωμάτωση έως 5% κ.β. Κυρίως χρησιμοποιούνται υλικά από τα βασικά συστατικά, η προσθήκη των οποίων γίνεται σε ποσοστό υψηλότερο στους αντίστοιχους τύπους τσιμέντου, όπως η σκωρία υψικαμίνων, φυσική ποζολάνη, βιομηχανική ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα κ.λ.π. Θα

πρέπει να σημειωθεί ότι ως MAC δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κύριο συστατικό που θα προσδιορίσει τον τύπο του τσιμέντου [10].

Θεικό ασβέστιο / Γύψος

Η γύψος προστίθεται στο τσιμέντο για την ρύθμιση της ταχύτητας πήξης. Η γύψος σε ποσοστό προσθήκης μέχρι 6% στο τσιμέντο επιβραδύνει την πήξη του τσιμεντοπολυτούπου. Η επιβράδυνση αυτή οφείλεται στο ότι η γύψος σε ποσοστό >3% ευνοεί την αντίδραση του C₃A για τη δημιουργία ετρινγκίτη και παρεμποδίζει την αντίδραση του C₃A προς σχηματισμό ένυδρων ασβεστοαργιλικών ενώσεων. Στο **Σχήμα 2** φαίνεται η επιβράδυνση της ταχύτητας πήξης με την προσθήκη γύψου σε τσιμέντο [11].



Σχήμα 2: Μεταβολή της ταχύτητας πήξης δύο τσιμέντων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε θειικά [12].

Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι υλικά που σκοπό έχουν να βελτιώσουν είτε την παραγωγική διαδικασία είτε τις ιδιότητες του τσιμέντου. Η ποσότητά τους δεν πρέπει να υπερβαίνει σε ξηρή βάση το 1% κ.β. για ανόργανα πρόσθετα και 0.5% για οργανικά πρόσθετα.

1.4.3 Ιδιότητες των κύριων ανόργανων συστατικών τσιμέντου

Περίπου το 90-95% ενός τσιμέντου Portland αποτελείται από τα τέσσερα συστατικά, τα οποία είναι C₃S, C₂S, C₃A και C₄AF, με το υπόλοιπο να αποτελείται από θειικό ασβέστιο, αλκαλικά θειικά, CaO, MgO που δεν αντέδρασαν (ελεύθερα), και άλλα

δευτερεύοντα συστατικά που απέμειναν από το κλίνκερ και τα βήματα της άλεσης. Τα 4 αυτά ανόργανα συστατικά έχουν πολύ διαφορετικούς ρόλους στη διαδικασία ενυδάτωσης που μετατρέπει το ξηρό τσιμέντο σε σκληρυμένη πάστα τσιμέντου. Τα C_3S και C_2S συμβάλουν ουσιαστικά σε όλες τις ευεργετικές ιδιότητες δημιουργώντας το κύριο προϊόν ενυδάτωσης, C-S-H. Ωστόσο, το C_3S ενυδατώνεται πολύ πιο γρήγορα από ότι το C_2S και επομένως είναι υπεύθυνο για την ανάπτυξη πρώιμων αντοχών. Τα C_3A και C_4AF ενυδατώνονται επίσης, αλλά τα προϊόντα που σχηματίζονται συμβάλλουν ελάχιστα στις ιδιότητες της πάστας τσιμέντου.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά των ορυκτών:

Πυριτικό τριασβέστιο (C_3S)

Το C_3S είναι το πιο άφθονο ορυκτό στο τσιμέντο Portland, καταλαμβάνοντας 40-70% κ.β. του τσιμέντου, και είναι επίσης το πιο σημαντικό. Η ενυδάτωση του C_3S δίνει στον τσιμεντοπολτό το μεγαλύτερο μέρος της αντοχής του, ιδίως σε πρώιμους χρόνους.

Το καθαρό C_3S μπορεί να σχηματίσει τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Σε θερμοκρασίες κάτω από $980^\circ C$ η δομή ισορροπίας είναι τρικλινική. Σε θερμοκρασίες μεταξύ $980^\circ C$ - $1070^\circ C$ η δομή είναι μονοκλινή, και πάνω από $1070^\circ C$ είναι ρομβοεδρική. Επιπλέον, κάθε μία από την τρικλινική και μονοκλινή δομή διαθέτει τρεις πολυμορφικές μορφές, έτσι υπάρχουν συνολικά επτά πιθανές δομές. Ωστόσο, όλες αυτές οι δομές είναι μάλλον παρόμοιες και δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην δραστηριότητα. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό της δομής είναι μια τυχαία και ασύμμετρη τοποθέτηση των ιόντων ασβεστίου και οξυγόνου που αφήνει μεγάλα κενά στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ουσιαστικά, τα ιόντα δεν ταιριάζουν μεταξύ τους πολύ καλά, με αποτέλεσμα η κρυσταλλική δομή να έχει υψηλή εσωτερική ενέργεια. Για αυτό το λόγο το C_3S είναι εξαιρετικά δραστικό.

Το C_3S που σχηματίζεται στο κλίνκερ του τσιμέντου περιέχει περίπου 3-4% όλων των οξειδίων πλην των CaO και SiO_2 . Σε ένα τυπικό κλίνκερ το C_3S περιέχει περίπου 1% κ.β. καθένα από τα MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και, μαζί με πολύ μικρότερες ποσότητες Na_2O , K_2O , P_2O_5 , και SO_3 [13]. Αυτές οι ποσότητες μπορούν να ποικίλουν σημαντικά αναλόγως με τη σύνθεση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για το τσιμέντο.

Πυριτικό διασβέστιο (C_2S)

Όπως και με το C_3S , το C_2S μπορεί να σχηματιστεί με μία ποικιλία διαφορετικών δομών. Υπάρχει η α-δομή της υψηλής θερμοκρασίας με τρία πολύμορφα, η β-δομή όπου βρίσκεται σε ισορροπία σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες και η γ-δομή χαμηλής θερμοκρασίας. Μια σημαντική πτυχή του C_2S είναι ότι, το γ- C_2S έχει μια πολύ σταθερή κρυσταλλική δομή που είναι εντελώς αδρανής στο νερό. Ευτυχώς, η β-δομή εύκολα σταθεροποιείται από τα άλλα περιεχόμενα οξείδια του ενώ η γ-δομή δεν εμφανίζεται ποτέ στο τσιμέντο Portland. Η κρυσταλλική δομή του β- C_2S είναι ακανόνιστη, αλλά σημαντικά μικρότερη από ό, τι εκείνη του C_3S , και αυτό εξηγεί την χαμηλότερη αντιδραστικότητα του C_2S . Το C_2S στο τσιμέντο περιέχει ελαφρώς υψηλότερα επίπεδα προσμίξεων από το C_3S . Σύμφωνα με τον Taylor [13], η

συνολική υποκατάσταση των οξειδίων είναι 4-6%, με σημαντικές ποσότητες Al_2O_3 , Fe_2O_3 και K_2O .

Αργιλικό τριασβέστιο (C_3A)

Το αργιλικό τριασβέστιο (C_3A) καταλαμβάνει το 0% έως 14% του τσιμέντου Portland. Όπως το C_3S , είναι εξαιρετικά δραστικό, απελευθερώνοντας ένα σημαντικό ποσό της εξώθερμης θερμότητας κατά τη διάρκεια της πρώιμης περιόδου ενυδάτωσης. Δυστυχώς, τα προϊόντα ενυδάτωσης που σχηματίζεται από το C_3A συμβάλλουν ελάχιστα στην αντοχή ή σε άλλες μηχανικές ιδιότητες της πάστας του τσιμέντου. Σε ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες (δηλαδή, παρουσία των θεικών ιόντων), το C_3A και τα προϊόντα του μπορούν να βλάψουν πραγματικά το σκυρόδεμα, συμμετέχοντας σε διασταλτικές αντιδράσεις που οδηγούν σε ένταση και στη δημιουργία ρωγμών.

Το αμιγές C_3A σχηματίζει μόνο μία κυβική κρυσταλλική δομή. Η δομή χαρακτηρίζεται από άτομα Ca^{+2} και δαχτυλίδια από έξι τετράεδρα AlO_4 . Όπως και με το C_3S , οι δεσμοί της δομής είναι απομακρυσμένοι από τις θέσεις ισορροπίας τους, οδηγώντας σε υψηλή εσωτερική ενέργεια και ως εκ τούτου μια υψηλή δραστικότητα. Σημαντικές ποσότητες CaO και Al_2O_3 στη δομή του C_3A μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα οξείδια, και σε υψηλά επίπεδα υποκατάστασης, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε άλλες κρυσταλλικές δομές. Το C_3A στο κλίνκερ τσιμέντου Portland, το οποίο συνήθως περιέχει υποκατάσταση του αζώτου περίπου 13%, είναι κατά κύριο λόγο κυβικής δομής, με μικρότερες ποσότητες ορθορομβικού C_3A . Τα ορυκτά C_3A και C_4AF σχηματίζονται από μία ταυτόχρονη κατακρήμνιση καθώς ψύχεται η υγρή φάση που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κλινκεροποίησης, με αποτέλεσμα τα ορυκτά να είναι στενά αναμειγμένα. Το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολο τον προσδιορισμό της ακριβής σύνθεσης των δύο φάσεων. Η κυβική μορφή γενικά περιέχει περίπου 4% SiO_2 , περίπου 5% Fe_2O_3 , και περίπου 1% ξεχωριστά για καθένα από τα Na_2O , K_2O και MgO . Η ορθορομβική μορφή έχει παρόμοια επίπεδα, αλλά με μια μεγαλύτερη (~ 5%) K_2O .

Αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο (C_4AF)

Μία σταθερή ένωση που μπορεί να σχηματιστεί με οποιαδήποτε σύνθεση μεταξύ των C_2A και C_2F , και το ορυκτό που ονομάζεται C_4AF είναι μια προσέγγιση που απλά ο αντιπροσωπεύει το μέσο αυτής της σειράς σύνθεσης. Η κρυσταλλική δομή είναι πολύπλοκη, και πιστεύεται ότι σχετίζεται με εκείνη του ορυκτού περοβσκίτη. Το πραγματικό ποσοστό του C_4AF στο κλίνκερ τσιμέντου είναι γενικά υψηλότερο από ό, τι το ποσοστό του αλουμινίου ή του σιδήρου, και υπάρχει σημαντική υποκατάσταση του SiO_2 και MgO . Ο Taylor [13] αναφέρει ότι τυπική σύνθεση (σε κανονική χημική στοιχειομετρία) είναι $Ca_2AlFe_{0.6}Mg_{0.2}Si_{0.15}Ti_{0.5}O_5$. Ωστόσο, η σύνθεση θα ποικίλει σε κάποιο βαθμό, ανάλογα με τη συνολική σύνθεση του κλίνκερ τσιμέντου [14].

1.4.4 Τύποι και κατηγορίες τσιμέντων

Στην Ευρώπη όλοι οι τύποι τσιμέντων συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις του Προτύπου EN 197-1 (σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης). Το

πρότυπο αυτό κατηγοριοποιεί το κοινό τσιμέντο σε 5 κύριους τύπους, οι οποίοι παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3**.

Πίνακας 3. Γενικοί τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το EN 197-1

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

Το είδος και το ποσοστό των συστατικών του τσιμέντου, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σύμφωνα με το πρότυπο, καθορίζουν τους τύπους και τα 27 προϊόντα τσιμέντου που αναλυτικά αναφέρονται στον **Πίνακα 4**.

Επίσης προδιαγράφονται και 6 κατηγορίες αντοχών, στις οποίες κατατάσσονται τα τσιμέντα, ανάλογα με την αντοχή σε θλίψη τσιμεντοκονιάματος, σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1. Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου - Μέρος 1 : Προσδιορισμός αντοχών.

Κάθε κατηγορία ορίζεται από ένα κατώτερο και ένα ανώτερο όριο αντοχής. Το κατώτερο όριο αντοχής των 28 ημερών χαρακτηρίζει την συγκεκριμένη κατηγορία. Κάθε μία από τις παραπάνω περιλαμβάνει δύο υποκατηγορίες ανάλογα με τον χρόνο ανάπτυξης της αντοχής: Κανονική (N) ή Ταχεία (R). (**Πίνακας 5**)

Πίνακας 4. Τύποι Τσιμέντων όπως προδιαγράφονται από το EN 197-1

ΤΥΠΟΣ	Ονομασία	Κύρια συστατικά										Δευτ.συστ.
		Κλίνκερ	Σκωρία υψικαμίνου	Πυριτική παυτάλη	Ποζολάνη	Ιπτάμενες τέφρες			Ψημένος σχιστόλιθος	Ασβεστό-λιθος		
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL	
ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND												
CEM I	CEM I	95-100										0-5
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND												
CEM II	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----->									
CEM II/B-M	65-79	<-----21-35----->										0-5
ΣΚΩΡΙΟΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM III	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
ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM IV	CEM IV/A	65-89	-	<-----11-35----->				-	-	-	-	0-5
	CEM IV/B	45-64	-	<-----36-55----->				-	-	-	-	0-5
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM V	CEM V/A	40-64	18-30	-	<-----18-30----->			-	-	-	-	0-5
	CEM V/B	20-39	31-50	-	<-----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												

Πίνακας 5. Απαιτήσεις, μηχανικές και φυσικές, οριζόμενες ως χαρακτηριστικές τιμές

Κατηγορία Αντοχής	Αντοχή στη θλίψη MPa				Αρχικός χρόνος πήξης	Διόγκωση (Διαστολή)
	Αρχική αντοχή		Τυπική αντοχή			
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		min	mm
32,5 N	-	≥ 16.0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
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	-				

Κάθε κατηγορία αντοχής ορίζεται από ένα :

- Κατώτερο όριο με ασφάλεια 95%
- Ανώτερο όριο με ασφάλεια 90%

Το διάστημα μεταξύ άνω και κάτω ορίου είναι 20 MPa για κάθε κατηγορία.

Επιπλέον ο έλεγχος συμμόρφωσης εισάγει και οριακές τιμές για μεμονωμένα αποτελέσματα τις οποίες πρέπει να ικανοποιούν όλα τα αποτελέσματα του αυτοελέγχου.

1.5 Θερμότητα ενυδάτωσης και μηχανισμοί

1.5.1 Εισαγωγή

Η ανάγκη παραγωγής περισσότερο αειφόρων υλικών σκυροδέματος έχει οδηγήσει σε πολύπλοκες συνθέσεις. Αυτές περιλαμβάνουν σε αυξημένες ποσότητες, προσθήκη δευτερογενών ορυκτών, τα οποία συχνά είναι υποπροϊόντα άλλων βιομηχανικών διεργασιών, και μια ευρεία ποικιλία χημικών προσμίξεων για την ενίσχυση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών. Για την βέλτιστη επιλογή των αναλογιών των μειγμάτων καθώς και για τον σχεδιασμό και την επιλογή των χημικών προσθέτων είναι απαραίτητη η ολοκληρωμένη γνώση των βασικών μηχανισμών της κινητικής της ενυδάτωσης.

Η ενυδάτωση του τσιμέντου περιλαμβάνει μια σειρά χημικών διεργασιών, καθεμία από την οποία λαμβάνει χώρα με ένα ρυθμό που προσδιορίζεται τόσο από τη φύση της διαδικασίας όσο και από την κατάσταση του συστήματος εκείνη τη στιγμή.

Αυτές οι μέθοδοι εμπίπτουν σε μία από τις ακόλουθες κατηγορίες:

1. Η διάλυση / διαχωρισμός που περιλαμβάνει την αποκόλληση των μοριακών μονάδων από την επιφάνεια ενός στερεού όταν έρχεται σε επαφή με το νερό.
2. Η διάχυση που περιγράφει τη μεταφορά των συστατικών του διαλύματος μέσω του όγκου των πόρων της πάστας τσιμέντου [15,16], ή κατά μήκος των επιφανειών των στερεών στο στρώμα προσρόφησης [17,18].
3. Η ανάπτυξη που συνεπάγεται την επιφανειακή προσάρτηση, την ενσωμάτωση των μορίων μέσα στη δομή ενός κρυσταλλικού ή άμορφου στερεού εντός του στρώματος αυτο-προσρόφησης τους [19].
4. Η πυρηνοποίηση που ενεργοποιεί την κατακρήμνιση των στερεών ετερογενώς σε στερεές επιφάνειες ή ομοιογενώς στο διάλυμα. Η ενεργοποίηση γίνεται όταν το μεγαλύτερο μέρος της ελεύθερης ενέργειας που είναι το δυναμικό για τη διαμόρφωση του στερεού ξεπερνά την τιμή ενεργότητας του σχηματισμού του νέου στερεού-υγρού [20].
5. Η σύμπλεξη όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταξύ απλών ιόντων για τον σχηματισμό συμπλεγμάτων ιόντων ή την προσρόφηση μοριακών συμπλεγμάτων σε στερεές επιφάνειες [21,22].
6. Η προσρόφηση είναι η συσσώρευση των ιόντων ή άλλων μορίων σε μία επιφάνεια διεπαφής, όπως είναι η επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου σε ένα υγρό [17,18,22].

Αυτές οι διεργασίες μπορούν να λαμβάνουν χώρα παράλληλα, σε σειρά ή σε λίγο περισσότερο πολύπλοκους συνδυασμούς. Όταν είναι σε σειρά, αυτά τα στάδια συνδέονται με την έννοια ότι τα προϊόντα ενός βήματος είναι αντιδρώντα του επόμενου, κ.ο.κ.. Συχνά, αλλά όχι πάντα, ένα βήμα έχει ένα σημαντικά χαμηλότερο ρυθμό από οποιοδήποτε από τα άλλα βήματα στην αλληλουχία. Στην περίπτωση αυτή, όλα εκτός από το βραδύτερο βήμα που ελέγχει το ρυθμό, μπορούν να φτάσουν σε συνθήκες ισορροπίας και θα καθορίσουν τις χημικές δραστηριότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων του βήματος που ελέγχει το ρυθμό [22]. Σε αυτή την απλή περίπτωση όπου ένα βήμα ελέγχει τον ρυθμό, αυτό το βήμα είναι το μόνο υπεύθυνο για την εξίσωση κινητικής της αντίδρασης, τη σταθερά της και τη θερμοκρασιακή εξάρτησή της. Όταν ο ρυθμός δύο ή περισσότερων αντιδράσεων είναι συγκρίσιμος, τότε η σταθερά της αντίδρασης και η εξάρτησή τους από τις μεταβλητές του συστήματος μπορεί να είναι σημαντικά πιο πολύπλοκο και δύσκολο να προσδιοριστεί πειραματικά [22].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το πυριτικό τριασβέστιο C_3S , που αναφέρεται ως αλίτης, αποτελεί περίπου το 40% έως 70% του κοινού τσιμέντου Portland κατά μάζα. Η πρόοδος στη βασική κατανόηση της κινητικής γίνεται πιο εφικτή, εντοπίζοντας την προσοχή σε αυτό το απλούστερο χημικό υποσύστημα διότι η ανάλυση της χημικής κινητικής γίνεται όλο και πιο πολύπλοκη με την αύξηση του αριθμού των συνιστωσών και των φάσεων. Επιπλέον, ο αλίτης τείνει να κυριαρχήσει κατά την πρώιμη περίοδο της ενυδάτωσης που περιλαμβάνει τη ρύθμιση και την ανάπτυξη πρώιμων αντοχών, διότι είναι η συνιστώσα που είναι περισσότερο υπεύθυνη για τον

σχηματισμό της γέλης (gel) ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H), του κύριου προϊόντος ενυδάτωσης.

Οι περισσότερες από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα παρακολουθούν το καθαρό ποσοστό της ενυδάτωσης, που είναι η συνολική πρόοδος της ενυδάτωσης χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η πρόοδος των επιμέρους χημικών αντιδράσεων. Τέτοιες μέθοδοι περιλαμβάνουν:

- την ισοθερμική θερμιδομετρία
- τη συνεχή παρακολούθηση της χημικής συρρίκνωσης
- την επί τόπου ποσοτική περίθλαση ακτίνων X (XRD)
- την ημισυνεχή ανάλυση των πόρων της σύνθεσης του διαλύματος
- τον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό (NMR)
- την οιονεί ελαστική σκέδαση νετρονίων (QENS)
- την μικρής-γωνίας σκέδαση νετρονίων (SANS)

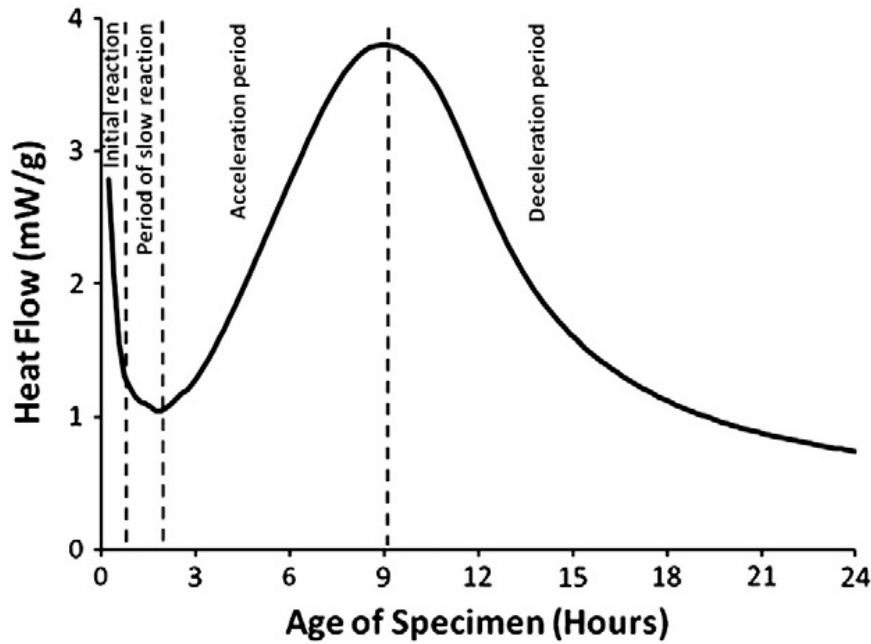
Καμία από αυτές τις τεχνικές δεν αναλύει τις λεπτομέρειες οποιουδήποτε συγκεκριμένου μηχανισμού, αλλά έχουν αποδειχθεί χρήσιμες για τη σύγκριση της ενυδάτωσης διαφορετικών τσιμέντων, για το χαρακτηρισμό της επιρροής των μεταβλητών όπως η λεπτότητα του τσιμέντου, η αναλογία νερού προς τσιμέντο (w/c), η σύνθεση του τσιμέντου, η θερμοκρασία, ο τύπος και η δοσολογία των προσμειξέων. Η σύγκριση των διαφόρων μεθόδων μπορεί να παρέχει γνώσεις σχετικά με τη διαδικασία ενυδάτωσης που δεν μπορούν να ληφθούν από οποιαδήποτε μεμονωμένη μέθοδο.

1.5.2 Μηχανισμοί κατά την ενυδάτωση του C₃S (αλίτη)

Οι ρυθμοί της ενυδάτωσης του τρικλινούς C₃S, αλίτη, έχει παρατηρηθεί ότι μεταβάλλονται με το χρόνο κατά ένα περίπλοκο, μονοσήμαντο τρόπο. Αυτό έχει οδηγήσει στη διαίρεση της συνολικής προόδου της ενυδάτωσης σε τέσσερα ή πέντε στάδια, που ορίζονται από κάπως αυθαίρετα σημεία, σε ένα διάγραμμα του ρυθμού ενυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου [23]. Οι τέσσερις περίοδοι που αναφέρονται στην θερμιδομετρία φαίνονται στο διάγραμμα του ρυθμού ενυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου στο **Σχήμα 3**:

- (1) η αρχική αντίδραση (Initial reaction)
- (2) η περίοδος της αργής αντίδρασης (Period of slow reaction)
- (3) η περίοδος επιτάχυνσης (Acceleration period)
- (4) η περίοδος επιβράδυνσης (Deceleration period)

Η αρχή και το τέλος των σταδίων αυτών είναι δύσκολο να εντοπιστούν με ακρίβεια.



Σχήμα 3: Ποσοστό ενυδάτωσης του αλίτη συναρτήσει χρόνου σύμφωνα με μετρήσεις ισοθερμικής θερμιδομετρίας[24]

1.5.2.1 Αρχική αντίδραση

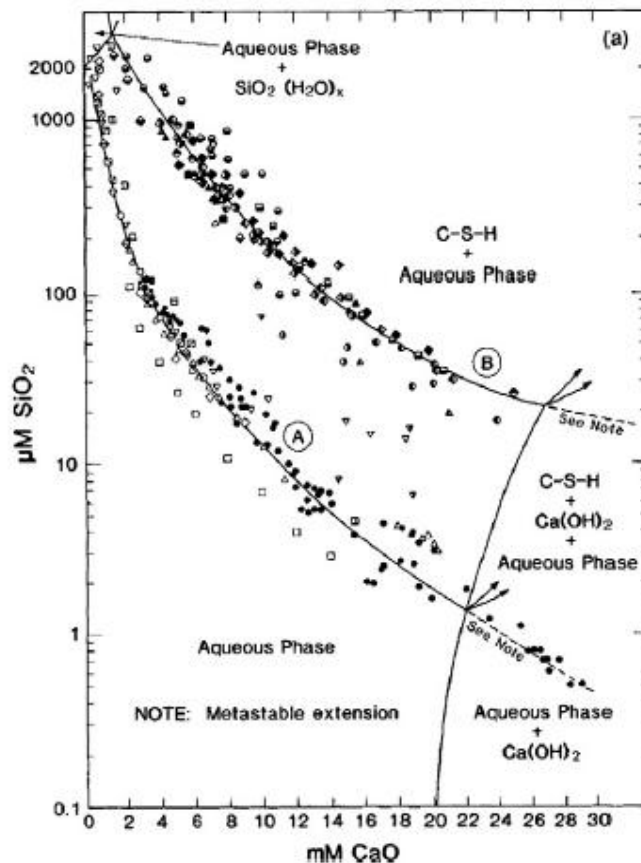
Η αρχική περίοδος χαρακτηρίζεται από ταχείες αντιδράσεις μεταξύ του C_3S και του νερού που αρχίζουν αμέσως μετά τη διαβροχή, και η οποία σε πειράματα ισοθερμικής θερμιδομετρίας καταγράφεται ως ισχυρά εξώθερμη αντίδραση (large exothermic signal). Η θερμότητα που εκλύεται κατά τη διαβροχή της σκόνης τσιμέντου συμβάλλει στην πρόωμη εξώθερμη έκλυση, (early exothermic signal), αλλά σημαντική ποσότητα θερμότητας απελευθερώνεται από τη διάλυση του C_3S .

Σύμφωνα με χημικές αναλύσεις των φάσεων του διαλύματος [25-29] έχει αποδειχθεί ότι το C_3S διαλύεται σταδιακά και αρκετά γρήγορα στα πρώτα δευτερόλεπτα μετά την διαβροχή. Σε αραιά διαλύματα του C_3S , για παράδειγμα, η αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτίου κατά τα πρώτα 3s υποδηλώνει ότι ο ρυθμός διάλυσης μπορεί να είναι τουλάχιστον $10 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Εν συνεχεία, είναι γνωστό ότι ο ρυθμός διάλυσης του C_3S επιβραδύνεται πολύ γρήγορα, ενώ το διάλυμα εξακολουθεί να είναι ακόρεστο. Ο μηχανισμός αυτής της πρόωρης επιβράδυνση του C_3S υπήρξε αντικείμενο σημαντικών συζητήσεων κατά τη διάρκεια των ετών, και έχουν προταθεί πολλές θεωρίες. Η παρούσα εργασία θα επικεντρωθεί σε δύο θεωρίες που έχουν αναλυθεί από πρόσφατες ερευνητικές εργασίες.

1.5.2.1.1 Θεώρηση του μετασταθούς στρώματος (metastable barrier)

Πολλοί ερευνητές [30,31] υποστηρίζουν ότι η επιβράδυνση προκαλείται από την ταχεία διαμόρφωση ενός συνεχούς, αλλά λεπτού μετασταθούς στρώματος μιας φάσης ένυδρου πυριτικού ασβεστίου, η οποία ο Gartner [32], έχει ονομάσει C-S-H (m). Το στρώμα αυτό είτε αδρανοποιεί αποτελεσματικά την επιφάνεια και περιορίζει την πρόσβαση σε νερό είτε περιορίζει την διάχυση των αποσπώμενων ιόντων μακριά από την επιφάνεια. Αυτό το λεπτό στρώμα θεωρείται ότι θα φθάσει σε ισορροπία με το

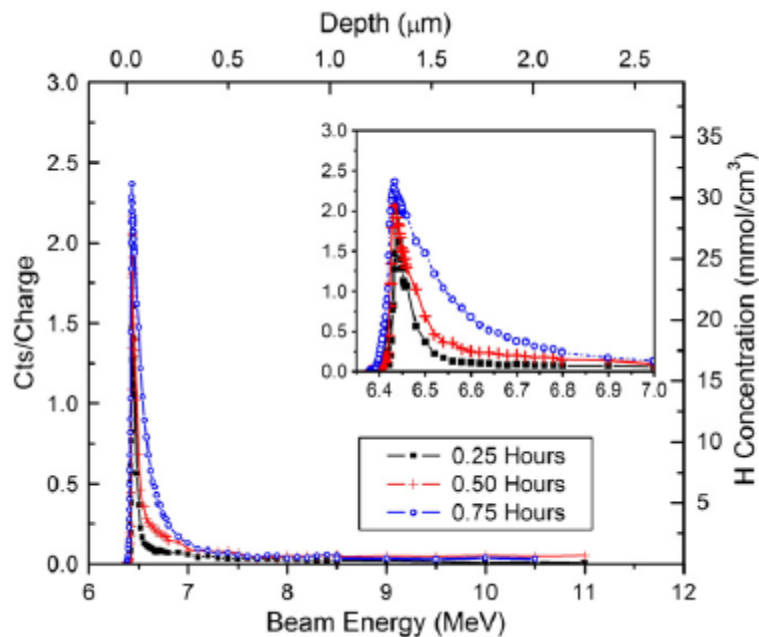
διάλυμα στο τέλος της περιόδου αρχικής αντίδρασης. Ο Jennings [33] έδειξε ότι σε ένα διάγραμμα συσχέτισης της συγκέντρωσης ασβεστίου έναντι πυριτίου, υπάρχει η τάση δημιουργίας δύο κατά μήκος καμπύλων, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4**. Η καμπύλη με υψηλότερες συγκεντρώσεις Ca και Si ερμηνεύθηκε ότι αντικατοπτρίζει την ισορροπία του διαλύματος με ένα ένυδρο μετασταθές στρώμα που έχει μεταβλητό μοριακό λόγο Ca/Si.



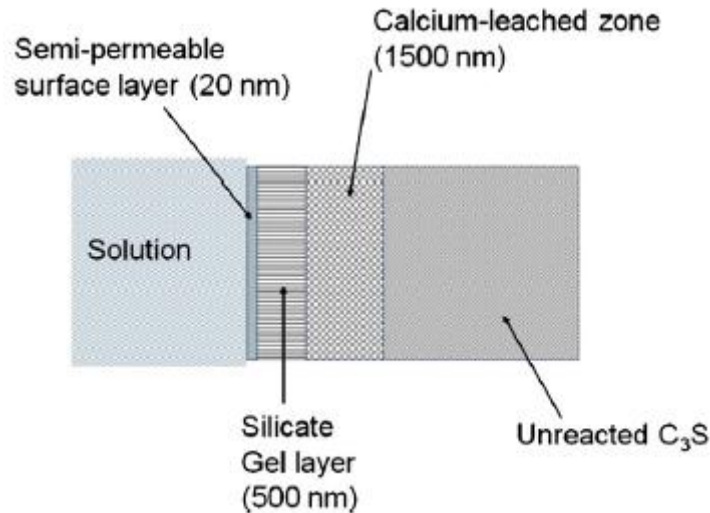
Σχήμα 4: Συγκεντρώσεις πυριτίου (y-άξονας σε $\mu\text{mol/L}$) και ασβεστίου (x-άξονας σε mmol/L). Αναφέρεται σε καθαρό διάλυμα πάστας τσιμέντου [33], και ερμηνεύεται ως ένδειξη ότι καθένας από τους δύο τύπους C-S-H μπορεί να δημιουργήσει ισορροπία στο διάλυμα [24]

Η υπόθεση μετασταθούς στρώματος υποδηλώνει ότι η μετασταθής ένυδρη ουσία απομονώνει τον αλίτη από το διάλυμα, ο οποίος στη συνέχεια έρχεται σε ισορροπία με το C-S-H. Ωστόσο, ο μηχανισμός για το τέλος της περιόδου καθυστέρησης δεν είναι προφανής. Το γεγονός ότι, η αρχή και το τέλος της περιόδου βραδείας αντιδράσεως έχει τόσο ακριβή και επαναλήψιμη τιμή, υποδεικνύει ότι πρέπει να υπάρχει κάποια κρίσιμη διαδικασία που ενεργοποιείται κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Αυτή πρέπει να έχει τη μορφή κάποιας συνεχιζόμενης χημικής αντίδρασης ή αντιδράσεων που ενδεχομένως να αποσταθεροποιούν με κάποιο τρόπο το μετασταθές στρώμα [23,32]. Πράγματι, μετρήσεις θερμιδομετρίας δείχνουν ότι ο ρυθμός της παραγωγής θερμότητας μηδενίζεται κατά τη διάρκεια της περιόδου της βραδείας αντιδράσεως.

Βασική δυσκολία στην υπόθεση του μετασταθούς στρώματος, υπήρξε η αδυναμία άμεσης πειραματικής απόδειξης για την ύπαρξη ενός τέτοιου στρώματος. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος σε αυτή η περιοχή. Η ανάλυση πυρηνικής αντίδρασης με συντονισμό (NRRA), έχει χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του βάθους του προφίλ του υδρογόνου πάνω σε και κάτω από την επιφάνεια του δείγματος, με ανάλυση βάθους λίγων nm και ευαισθησία σε υδρογόνο λίγων $\mu\text{g/g}$ [21,22]. Με ανίχνευση κάτω από τις επιφάνειες των τσιμεντοειδών φάσεων, βυθισμένων σε υδατικό διάλυμα για διαφορετικούς χρόνους, έχουν παρατηρηθεί διαφορές των προφίλ βάθους υδρογόνου ως συνάρτηση του χρόνου. Μερικά προφίλ τυπικών βαθών για την ενυδάτωση τρικλινούς C_3S παρουσιάζονται στο **Σχήμα 5**. Το προφίλ χαρακτηρίζεται από μία κατανομή Gauss στην επιφάνεια, και μία καμπύλη που μοιάζει με διάχυση στο βάθος του δείγματος. Η κορυφή Gauss έχει ερμηνευτεί ως ένα λεπτό αλλά συνεχές ενυδατωμένο στρώμα [35]. Βασισμένο σε στοιχεία από τη βιβλιογραφία για τη διάβρωση του γυαλιού, το συνολικό βάθος του προφίλ του υδρογόνου, μετρούμενο με NRRA, έχει ερμηνευτεί ως ένα σύνολο επιπέδων με διαφορετικούς βαθμούς εναλλαγής ασβεστίου / υδρογόνου, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6**. Παρά το γεγονός ότι η κορυφή Gauss παραμένει ουσιαστικά σταθερή σε μετέπειτα χρόνους (**Σχήμα 5**), το προφίλ εκτείνεται προοδευτικά βαθύτερα στο στερεό, καταγράφοντας αξιόλογες συγκεντρώσεις υδρογόνου σε βάθος 0,4 μm μετά από 45 λεπτά στους 30°C . Αυτή η αύξηση του μέσου βάθους διείσδυσης του υδρογόνου δείχνει ότι σημαντικές αντιδράσεις ενυδάτωσης συμβαίνουν ακόμα και κατά τη διάρκεια της περιόδου βραδείας αντίδρασης.



Σχήμα 5: Βάθμωση της συγκέντρωσης σε υδρογόνο αναλόγως με το βάθος και το χρόνο, κατά τη διάρκεια της περιόδου αρχικής και βραδείας αντίδρασης, για ενυδάτωση του τρικλινούς C_3S στους 30°C [35]



Σχήμα 6: Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης των στρωμάτων επιφάνειας επί του τρικλινούς C_3S κατά τη διάρκεια της περιόδου αργής αντίδρασης, με βάση το προφίλ βάθους υδρογόνου μετρούμενο με Ανάλυση Πυρηνικής Αντίδρασης με Συντονισμό (NRRA)[24]

Όλες αυτές οι μελέτες παρέχουν ισχυρές ενδείξεις άμεσης συσχέτισης μεταξύ της διάρκειας της περιόδου βραδείας αντίδρασης και του ρυθμού ανάπτυξης του υδρίτη στην επιφάνεια του C_3S . Μια πρόκληση που απομένει είναι να προσδιοριστεί εάν η ανάπτυξη του υδρίτη ελέγχει τον ρυθμό ενυδάτωσης ή εάν ο ρυθμός ενυδάτωσης ελέγχει την ανάπτυξη του υδρίτη στην επιφάνεια του C_3S .

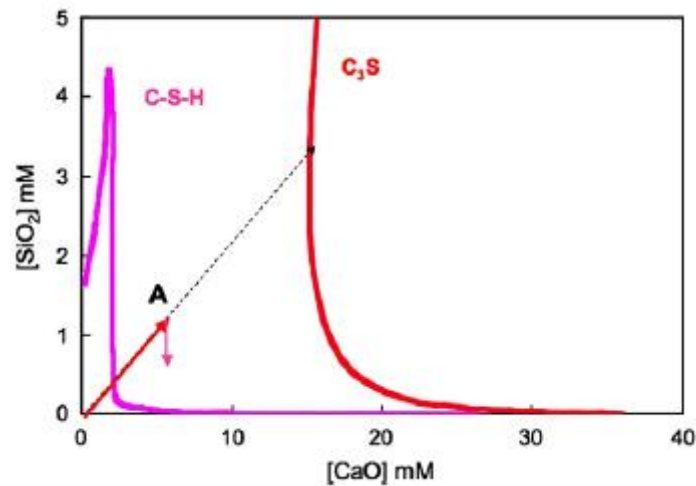
Εάν η υπόθεση μετασταθούς στρώματος είναι σωστή, το στρώμα πρέπει όχι μόνο να καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του C_3S αλλά και να είναι αρκετά πυκνό ώστε να είναι σε θέση να μπλοκάρει αποτελεσματικά τη διάχυση ενός ή περισσότερων διαλυμένων συστατικών.

1.5.2.1.2. Θεώρηση βήματος αργής διάλυσης

Αν αγνοηθεί η θεώρηση του σχηματισμού μετασταθούς στρώματος, τότε ο ρυθμός της διάλυσης του C_3S , κατά την περίοδο της αρχικής αντίδρασης, θα συνεχίσει να είναι ταχύς σε διαλύματα με πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώσεων ασβεστίου και πυριτίου. Ωστόσο, διάφοροι ερευνητές υποθέτουν ότι ο ρυθμός διάλυσης του C_3S μειώνεται γρήγορα για κάποιο λόγο.

Ο Barret και άλλοι [25,26] προτείνουν το σχηματισμό ενός "Επιφανειακού ένυδρου στρώματος" στις επιφάνειες του C_3S που βρίσκονται σε επαφή με το νερό, και ότι η διάσταση των ιόντων από το στρώμα αυτό γίνεται με πολύ βραδύτερο ρυθμό από τον αναμενόμενο για ακόρεστο διάλυμα στερεού. Ο Nonat και άλλοι [29,36-38] έχουν υιοθετήσει αυτή την εξήγηση για την αργή διάλυση του C_3S και στη συνέχεια ανέπτυξαν μια εναλλακτική μηχανιστική εξήγηση για τις αρχικές αντιδράσεις. Αυτή βασίζεται σε μια σταθερή κατάσταση ισορροπίας μεταξύ της βραδείας διάλυσης του C_3S και της αρχικά βραδείας ανάπτυξης του C-S-H. Σύμφωνα με αυτούς τους συγγραφείς, η φαινομενική διαλυτότητα του επιφανειακού ένυδρου στρώματος C_3S είναι πολύ χαμηλότερη από εκείνη που υπολογίστηκε, και ο ρυθμός διάλυσης μειώνεται πολύ γρήγορα όταν η συγκέντρωση του υδροξειδίου του ασβεστίου αυξάνεται λόγω της διάλυσης. Όταν το διάλυμα υπερβαίνει μια μέγιστη τιμή

κορεσμού σε σχέση με το C-S-H, το C-S-H πυρηνοποιείται πολύ γρήγορα στις επιφάνειες του C₃S και αρχίζει να αναπτύσσεται σιγά-σιγά εξαιτίας της αρχικά μικρής επιφανειακής του ανάπτυξης. Η αύξηση του C-S-H προκαλεί την μείωση της πυριτικής συγκέντρωσης στο διάλυμα και την αύξηση της μοριακής αναλογίας Ca/Si. Μέσα σε λίγα λεπτά δημιουργείται μία κατάσταση ισορροπίας, στην οποία το διάλυμα είναι υπέρκορο σε C-S-H, αλλά ακόρεστο σε C₃S. Αυτή η συμπεριφορά φαίνεται στο **Σχήμα 7**, όπου παρουσιάζεται ένα διάγραμμα διαλυτότητας του συστήματος CaO-SiO₂-H₂O, με καμπύλες για αμφότερα C₃S και C-S-H. Το διακεκομμένο βέλος στο σχήμα υποδεικνύει τη διαδρομή που ακολουθείται από τις συγκεντρώσεις του διαλύματος κατά τη διάρκεια της ανάλογης διάλυσης του C₃S. Η συγκέντρωση αυξάνεται, πέρα από τη διαλυτότητα του C-S-H, μέχρις ότου επιτευχθεί η μέγιστη τιμή κορεσμού. Από τη στιγμή αυτή το C-S-H μειώνεται αμέσως (σημείο A). Η πυρηνοποίηση του C-S-H προκαλεί τη μείωση στη συγκέντρωση SiO₂ (μαύρα βέλη στο σχήμα) όσο η σύνθεση του διαλύματος προσεγγίζει την καμπύλη διαλυτότητας για το C-S-H.



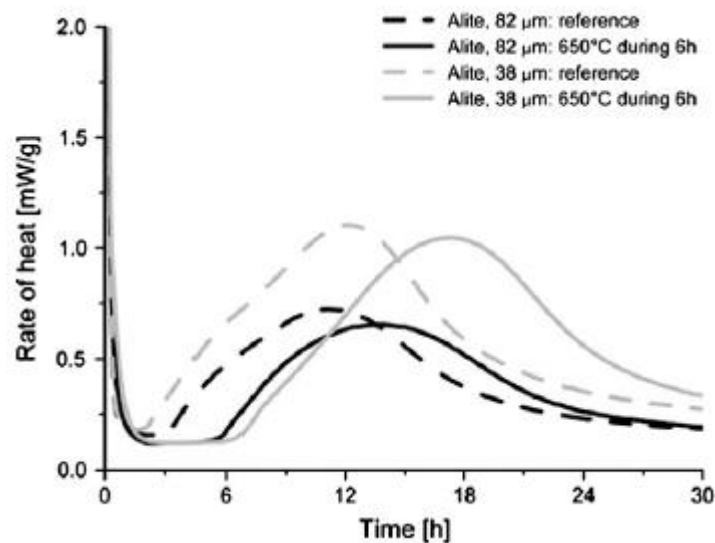
Σχήμα 7: Τομή διαγράμματος διαλυτότητας του συστήματος CaO-SiO₂-H₂O [24,39]

Στο ίδιο πνεύμα, ο ρυθμός διάλυσης πολλών φυσικών ορυκτών αλάτων σε υδατικά διαλύματα δεν ακολουθεί μια ομαλή πορεία σε σχέση με την κατάσταση κορεσμού του διαλύματος [40-42]. Εν συντομία, ανάλογα με την κατάσταση κορεσμού του διαλύματος διαφορετικοί μηχανισμοί διάλυσης ελέγχουν το ρυθμό. Μακριά από την ισορροπία, τα υψηλά ποσοστά διάλυσης ενεργοποιούνται από ανοίγματα που οφείλονται σε επιφανειακά ελαττώματα. Πιο κοντά στην ισορροπία και για διάλυμα που εξακολουθεί να είναι σημαντικά ακόρεστο, το δυναμικό δεν επαρκεί για να ενεργοποιηθούν τα ανοίγματα και η διάλυση προκύπτει κυρίως από ένα φθίνοντα μηχανισμό ο οποίος είναι σημαντικά πιο βραδύς.

Αυτή η προσέγγιση για ορυκτά χαμηλής διαλυτότητας έχει εφαρμοστεί στο C₃S. Πολλές πειραματικές παρατηρήσεις έχουν δείξει ότι το ποσοστό διάλυσης του C₃S επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος [29,36,38]. Η σημασία της αρχικής κατάστασης κορεσμού έχει επιβεβαιωθεί από παρατηρήσεις μέσω του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) σε μη αλεσμένες επιφάνειες ένυδρου C₃S σε διάφορα αραιά διαλύματα. Δείγματα ενυδατωμένα σε απιονισμένο νερό έδειξαν σημαντική διάβρωση της επιφάνειάς τους με την παρουσία μικρών

ανοιγμάτων (διαμέτρου της τάξης των εκατοντάδων nm), ενώ δείγματα ενυδατωμένα σε κορεσμένο διάλυμα ασβεστίου διατηρούν μια ομαλή επίπεδη επιφάνεια [43]. Άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε C_3S ή σε πάστες τσιμέντου έχουν επίσης αποκαλύψει την παρουσία ανοιγμάτων σε πρώιμους χρόνους ενυδάτωσης [44-46]. Αυτός ο μηχανισμός ενεργοποίησης ή απενεργοποίησης ανοιγμάτων ανάλογα με το δυναμικό, υποδηλώνει ότι η διάλυση είναι ο μηχανισμός ελέγχου του ρυθμού των αντιδράσεων που επιτρέπει να υφίστανται χαμηλά ποσοστά διάλυσης C_3S σε διαλύματα χαμηλού κορεσμού, στη φάση της “αρχικής αντιδράσεως” των αντιδράσεων ενυδάτωσης.

Η θεώρηση της ύπαρξης βήματος βραδείας διάλυσης για την περίοδο αργής αντίδρασης υποστηρίζεται από τον ρόλο των κρυσταλλογραφικών ελαττωμάτων που παρατηρούνται στις διαδικασίες πρώιμης ενυδάτωσης, οι οποίες έχουν μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές [47-49]. Ο Maycock και άλλοι [39], καθώς και ο Odler Schüppstuhl [48] μελέτησαν την επίδραση της επιβράδυνσης του ρυθμού των αντιδράσεων του C_3S και διαπίστωσαν ότι η μεγάλη επιβράδυνση είναι ικανή να προκαλέσει κρυσταλλικές ανωμαλίες, που οδηγούν σε μείωση της επαγωγικής περιόδου. Οι Fierens και Verhaegen [47] μετά από ψύξη του C_3S σε διαφορετικές τιμές από $1600^{\circ}C$ έως $1300^{\circ}C$ πριν από την επιβράδυνση, ομοίως βρήκαν ότι η διάρκεια της περιόδου επώασης είχε σχέση με τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας. Πιο πρόσφατα, ο Juilland και άλλοι [46], εκτέλεσαν μια μετα-θερμική επεξεργασία ανόπτησης στους $650^{\circ}C$, σε C_3S με στενή κατανομή του μεγέθους σωματιδίων, με σκοπό τη μείωση των ατελειών. Παρουσιάστηκε μια αλλαγή πολυμορφισμού από μονοκλινές M3 σε τρικλινές T1 χωρίς κάποια σημαντική αλλαγή στην κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων. Δεδομένα ισοθερμικής θερμιδομετρίας από τα δείγματα ανόπτησης δείχνουν την παρουσία μιας πολύ μακράς περιόδου επώασης, για τα δείγματα που υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία (Σχήμα 8), που υποστηρίζει την υπόθεση ότι τα επιφανειακά ελαττώματα ελέγχουν το ρυθμό διάλυσης και συνεπώς επηρεάζουν τη διάρκεια της περιόδου επώασης.



Σχήμα 8: Θερμική εξέλιξη ανεπεξέργαστου αλίτη (διακεκομμένη γραμμή) και κατεργασμένου στους $650^{\circ}C$ για 6 ώρες (συνεχείς γραμμές), με στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Όλες οι μετρήσεις διεξήχθησαν στους $20^{\circ}C$ και η αναλογία w/c διατηρήθηκε στο 0,4[24]

Πρέπει να σημειωθεί ότι με την υπόθεση βήματος βραδείας διάλυσης είναι δύσκολη η συσχέτιση του ρυθμού διάλυσης με την συγκέντρωση των πυριτικών στα πρώτα λεπτά της ενυδάτωσης, η οποία με τη σειρά της είναι εξαρτημένη με το χρόνο. Πειράματα δείχνουν μια απότομη αιχμή στη συγκέντρωση πυριτικών στα πρώτα λεπτά μετά τη διαβροχή, η οποία μειώνεται με σχεδόν αντίστοιχο ρυθμό και ακολουθείται από μία μακρύτερη περίοδο με πολύ αργό ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια της βραδείας αντιδράσεως. Πριν από την κορυφή, η αύξηση της συγκέντρωσης των πυριτικών μπορεί να ερμηνευθεί λόγω της διάλυσης του C_3S . Η απότομη μείωση έχει ερμηνευθεί ως η κατανάλωση των πυριτικών λόγω πυρηνοποίησης του C-S-H.

1.5.2.2 Περίοδος επιτάχυνσης

Σε μη επεξεργασμένα συστήματα C_3S και αλίτη, η περίοδος επιβράδυνσης αντιστοιχεί στην περίοδο που καταγράφεται ο ελάχιστος ρυθμός ενυδάτωσης και λαμβάνει χώρα αμέσως μετά την αρχική αντίδραση και πριν από την έναρξη της επιταχυνόμενης ανάπτυξης των προϊόντων ενυδάτωσης [23]. Μόνο στην περίπτωση που προστίθενται χημικοί επιβραδυντές ή όταν τα υλικά υπόκεινται σε επεξεργασία υπάρχει μια πραγματική περίοδος επώασης ως διακριτό στάδιο. Επιπλέον, η καθυστέρηση αυτή φαίνεται να είναι ακριβώς η συνέπεια της βραδείας αντίδρασης (που οφείλεται σε έναν από τους μηχανισμούς που περιγράφηκε προηγουμένως) μέχρι να επιτευχθεί ένα κρίσιμο σημείο όπου ο ρυθμός ανάπτυξης των πυρήνων αρχίζει να επιταχύνεται. Ως εκ τούτου, δεν θεωρείται ως ξεχωριστό τμήμα αυτή η περίοδος της αργής αντίδρασης, προκειμένου αντ'αυτού να εξεταστούν οι πτυχές της μόνο όσον αφορά το χρονικό διάστημα έναρξης της περιόδου επιτάχυνσης, το οποίο είναι γενικά αποδεκτό ότι σχετίζεται με τους μηχανισμούς πυρηνοποίησης και ανάπτυξης (N+G).

Καθ'όλη την περίοδο "N+G" της ενυδάτωσης του C_3S και του αλίτη, ο ρυθμός ενυδάτωσης έχει επικρατήσει ότι εξαρτάται από την ποσότητα του C-S-H. Αυτό αποδεικνύεται από μεγάλο αριθμό πειραμάτων και μοντελοποιήσεων [23,25,27,37,50-54], όπου γίνεται φανερό ότι ο ρυθμός ελέγχου της ταχύτητας ενυδάτωσης κατά τη διάρκεια της περιόδου αυτής σχετίζεται με την ετερογενή πυρηνοποίηση και ανάπτυξη του C-S-H στον αλίτη και ίσως και σε άλλες επιφάνειες ορυκτών. Το C-S-H παρατηρήθηκε ότι κυρίως σχηματίζεται στις επιφάνειες του C_3S και του αλίτη [23,55,56]. Επιπλέον, σύμφωνα με τον Zajac [57], πειραματικά ο ρυθμός ενυδάτωσης του C_3S είναι ανάλογος της επιφάνειας του C-S-H, όπως μετράται με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Εάν η αύξηση του C-S-H είναι ρυθμιστής του ρυθμού, τότε ο ρυθμός ενυδάτωσης αναμένεται να είναι ανάλογος με το ρυθμό ανάπτυξης του C-S-H (με το εμβαδόν επιφάνειάς του).

1.5.2.2.1 Χρονική εξέλιξη πυρηνοποίησης C-S-H

Η πυρηνοποίηση μιας σταθερής μορφής του C-S-H παρουσιάζεται μετά το σχηματισμό ενός στρώματος μετασταθούς C-S-H στις επιφάνειες του C_3S και αυτό συμβαίνει είτε άμεσα είτε μέσω ενός μηχανισμού διάλυσης. Άλλες πειραματικές μελέτες και μοντέλα που έχουν διεξαχθεί τα τελευταία 10 χρόνια, δείχνουν ότι η δημιουργία πυρήνων και η ανάπτυξη του C-S-H μπορεί να συμβεί σε πολύ πρώιμους χρόνους και μπορεί να μην απαιτούν μια προϋπάρχουσα ένυδρη φάση.

Άμεσες παρατηρήσεις των πρώτων πυρήνων C-S-H σε συστήματα C_3S ή αλίτη είναι δύσκολο να γίνουν. Συμπεράσματα που υπάρχουν στην πρόσφατη βιβλιογραφία βασίζονται ως επί το πλείστον σε ερμηνείες των πειραματικών δεδομένων. Για παράδειγμα, οι Garrault και Nonat [36] λαμβάνοντας υπόψη την υπόθεση βραδείας διάλυσης, ερμήνευσαν ότι η μείωση της συγκέντρωσης των πυριτικών στα πρώτα λεπτά ή δευτερόλεπτα ενυδάτωσης, είναι το αποτέλεσμα της πυρηνοποίησης του C-S-H, θεωρώντας έτσι δυνατή την ισορροπία μεταξύ της διάλυσης του C_3S και της ανάπτυξης του C-S-H.

Η σημασία της πυρηνοποίησης του (σταθερού) C-S-H ως παράγοντα ελέγχου στην πρώιμη ηλικία ενυδάτωσης του C_3S , υπογραμμίζεται από πειράματα και αναφέρονται από τον Thomas και άλλους [53]. Στα πειράματα αυτά προστέθηκε μια δραστική μορφή του C-S-H στις πάστες C_3S κατά τη στιγμή της ανάμιξης. Παρατηρήθηκε ότι η περίοδος επώασης ουσιαστικά εξαλείφθηκε ενώ η ενυδάτωση προχώρησε στη φάση N+G και μάλιστα με ταχύτερο ρυθμό. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η χρονική στιγμή της έναρξης του ρυθμού επιτάχυνσης που χαρακτηρίζονται από την περίοδο N+G, εξαρτάται κυρίως από το αν το C-S-H έχει αναπτυχθεί τόσο ώστε να δώσει ένα αξιόλογο ρυθμό ενυδάτωσης.

1.5.2.2.2 Μηχανισμός ανάπτυξης και μορφολογία C-S-H

Φαίνεται να έχει εδραιωθεί η άποψη ότι η αύξηση του C-S-H ελέγχει την κινητική ενυδάτωσης από την περίοδο επιβράδυνσης μέχρι κάποιο χρονικό διάστημα μετά το μέγιστο ρυθμό. Ο μηχανισμός ανάπτυξης πρέπει να συνδέεται στενά με την παρατηρούμενη ανάπτυξη της δομής του C-S-H, είτε ως το άθροισμα των νανοσωματιδίων [58-62], είτε ως μεγάλα, αλλά ελαττωματικά φύλλα πυριτικού στρώματος [63]. Ο Gartner [63] πρότεινε ένα μηχανισμό ανάπτυξης, ο οποίος είναι σύμφωνος με την παρατηρούμενη κινητική της ενυδάτωσης. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει την προσάρτηση του πυριτικού τετραέδρου στις αναπτυσσόμενες πυριτικές αλυσίδες σε όλο το μήκος της περιμέτρου των 2D φύλλων και την ενσωμάτωση ασβεστίου και υδροξυλίου στα ενδιάμεσα στρώματα αυτών των φύλλων για το σχηματισμό μιας μορφής τοπερμορίτη. Ωστόσο, καθώς τα φύλλα αναπτύσσονται σε 2D, η πιθανότητα δημιουργίας ελαττώματος στο στρώμα αυξάνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των θέσεων ανάπτυξης. Λόγω της ανάπτυξης ενός ελαττώματος, τα φύλλα μπορεί να λυγίσουν και να αποκλίνουν το ένα από το άλλο, προκαλώντας έτσι μια αποδιοργάνωση της κρυσταλλικής δομής. Αυτός ο μηχανισμός είναι γενικά συμβατός με την κινητική που παρατηρείται. Επιπλέον η θεωρία ότι τα νανοσωματίδια του C-S-H στην πραγματικότητα είναι, όχι μόνο περιοχές ενώσεων, αλλά και ελαττωματικών στρωμάτων πυριτικού ασβεστίου, θα μπορούσε να εξηγήσει την υψηλή συνοχή του C-S-H καθώς επίσης και ότι οι νανοκρύσταλλοι δεν εκτραχύνονται αισθητά παρόλο που έχουν μεγάλη επιφάνεια ανάπτυξης.

1.5.2.2.3 Έναρξη φάσης "N + G"

Ο Gartner και άλλοι [23] πρότειναν τέσσερις μηχανισμούς για την έναρξη της επιτάχυνσης του ρυθμού ενυδάτωσης μετά την φάση επώασης, οι οποίοι είναι:

1. Πυρηνοποίηση και ανάπτυξη του C-S-H

Η πυρηνοποίηση και ανάπτυξη της σταθερής φάσης C-S-H λαμβάνει χώρα στο τέλος της περιόδου επιβράδυνσης και ελέγχει το ρυθμό ενυδάτωσης κατά την περίοδο επιτάχυνσης. Ως μετασταθές προστατευτικό ένυδρο στρώμα γίνεται χημικώς μετασταθές και προκαλεί την υψηλή διαλυτότητα του C₃S.

2. Η ανάπτυξη σταθερής φάσης C-S-H
Σταθεροί πυρήνες C-S-H, που έχουν ήδη σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της αρχικής αντίδρασης, αυξάνονται με σχεδόν εκθετικό ρυθμό. Η ανάπτυξη C-S-H ελέγχει το ρυθμό ενυδάτωσης. Στον μηχανισμό αυτό δεν εμπλέκεται το μετασταθές ένυδρο στρώμα C-S-H.
3. Η ρήξη του αρχικού στρώματος C-S-H
Το μετασταθές στρώμα C-S-H είναι ημιπερατό. Το διάλυμα στο εσωτερικό του είναι κοντά στον κορεσμό σε σχέση με το C₃S. Η οσμωτική πίεση προκαλεί τη ρήξη του.
4. Η πυρηνοποίηση του πορτλαντίτη (CH)
Η πυρηνοποίηση και ανάπτυξη του πορτλαντίτη ελέγχει τον ρυθμό ενυδάτωσης (και έτσι έμμεσα ελέγχει τον ρυθμό της αύξησης του C-S-H).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα μοντέλα "N+G" προϋποθέτουν ότι:

- ο ρυθμός ανάπτυξης των επιμέρους προϊόντων των αντιδράσεων προς οποιαδήποτε γραμμική κατεύθυνση είναι σταθερός με το χρόνο, όπως είναι ο ρυθμός σχηματισμού πυρήνων. Ως εκ τούτου, τα μοντέλα αυτά υποδηλώνουν ότι ο μοναδικός λόγος για τη μεταβολή του συνολικού ποσοστού ενυδάτωσης με το χρόνο είναι η διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ των στοιχείων του προϊόντος και του διαλύματος.
- θεωρείται ότι το δυναμικό για τη δημιουργία και για την ανάπτυξη πυρήνων είναι σχετικά σταθερό με τον χρόνο, τουλάχιστον κατά την περίοδο όπου ο ρυθμός των αντιδράσεων ενυδάτωσης μεγιστοποιείται, προκειμένου τα πειραματικά αποτελέσματα για την ανάπτυξη πυρήνων και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, να συγκλίνουν.
- ο ρυθμός διάλυσης του C₃S ελέγχεται από το ρυθμό σχηματισμού και ανάπτυξης πυρήνων και όχι το αντίστροφο. Τόσο η υπόθεση μετασταθούς στρώματος C-S-H όσο και η υπόθεση βήματος αργής διάλυσης μπορούν να εξηγήσουν αυτή την εξάρτηση του ρυθμού διάλυσης από το ρυθμό πυρηνοποίησης και ανάπτυξης του C-S-H.

1.5.2.3 Περίοδος επιβράδυνσης

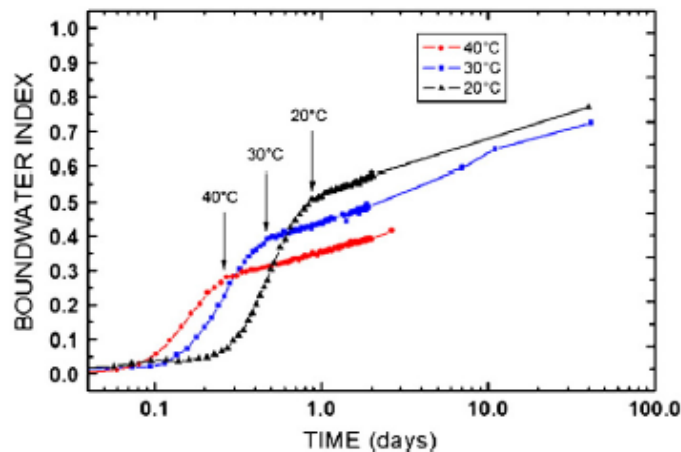
Παρόλο που η περίοδος επιβράδυνσης της ενυδάτωσης είναι σημαντική στην τεχνολογία σκυροδέματος, λόγω της βραδύτερης ανάπτυξης της αντοχής, υπάρχουν σχετικά λίγες μελέτες για αυτήν την περίοδο. Είναι ευρέως διαδεδομένο ότι σε ύστερο χρόνο ο ρυθμός ενυδάτωσης ελέγχεται από μια διαδικασία διάχυσης. Ωστόσο, αναφέρονται ονομαστικά διάφοροι άλλοι παράγοντες:

1. Η ταχεία κατανάλωση των μικρών σωματιδίων, που αφήνει πλέον μόνο μεγάλα σωματίδια διαθέσιμα προς αντίδραση
2. Η έλλειψη χώρου
3. Η έλλειψη νερού

Ο τρίτος παράγοντας είναι ιδιαίτερα σημαντικός στην πράξη. Ο συνολικός όγκος των ένυδρων αλάτων είναι ελαφρώς μικρότερος από το συνολικό όγκο του τσιμέντου με το νερό (κατά περίπου 5% έως 10%). Αυτή η μείωση του συνολικού όγκου, γνωστή ως χημική ή συρρίκνωση Le Chatelier, οδηγεί μετά την πήξη στο σχηματισμό πορώδους και στη μείωση της εσωτερικής σχετικής υγρασίας, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα ενυδάτωσης. Ως εκ τούτου, η ανάλυση της κινητικής της αντίδρασης κατά την περίοδο αυτή πρέπει να εξετάζει κατά πόσον το σύστημα ήταν σε επαφή με νερό ή είχε απομονωθεί από εξωτερικές πηγές νερού.

Η επίδραση της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων είναι σημαντική όχι μόνο κατά τη διάρκεια της κύριας κορυφής ενυδάτωσης, αλλά και μετά από αυτή. Σε ένα τυπικό τσιμέντο, το μέγεθος των αρχικών σωματιδίων κυμαίνεται από περίπου 50 μm ~ 60 μm έως σε $< 1 \mu\text{m}$. Σωματίδια μικρότερα από περίπου 3 μm καταναλώνονται εντελώς μέσα σε περίπου 10 ώρες και τα σωματίδια κάτω των 7 μm σε 24 ώρες [64,65]. Ο Knudsen υποστήριξε το 1980 [65] ότι η θεωρία της ταυτόχρονης ενυδάτωσης σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών προσκρούει στη θεωρία μηχανισμού ελέγχου του ρυθμού. Το επιχείρημα του ισχύει μάλλον μόνο σε μεταγενέστερους χρόνους, διότι ο μηχανισμός πυρηνοποίησης και η ανεμπόδιση ανάπτυξη των C-S-H εξαρτώνται μόνο από τη συνολική επιφάνεια και επομένως δεν επηρεάζονται από την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων.

Η χρονική εξάρτηση του αθροιστικού ποσοστού της αντίδρασης μερικές φορές κάνει ένα διακριτό "γόνατο", όπως φαίνεται από το διάγραμμα του Δείκτη Δεσμευμένου Νερού (BWI) που προκύπτει από μετρήσεις QENS στο **Σχήμα 9**. Όταν παρατηρείται το "γόνατο", συχνά θεωρείται ότι αντιστοιχεί στο χρονικό σημείο έναρξης της διάχυσης. Υποστηρίζοντας αυτήν την ιδέα, μαθηματικές προσαρμογές του BWI συναρτήσεως του χρόνου, συχνά δείχνουν μια μετάβαση σε μια παραβολική καμπύλη εξάρτησής του με το χρόνο, σε αυτήν την περιοχή. Από την άλλη πλευρά, η μετάβαση αυτή δεν είναι πάντα τόσο ευδιάκριτη όσο στο **Σχήμα 9**. Ακόμα και σε μελέτες QENS, το "γόνατο" δεν είναι τόσο ευδιάκριτο όταν στον υπολογισμό BWI λαμβάνονται υπόψη τρεις περιοχές δεσμευμένου νερού [62,66,67], αντί για δύο [68]. Ουσιαστικά, αρχικά οι καμπύλες σκέδασης νετρονίων και θερμιδομετρίας σχεδόν ταυτίζονται, αλλά μετά τη μέγιστη κορυφή πολλές φορές αποκλίνουν [66,68,69]. Ένας λόγος μπορεί να είναι ότι με τη θερμιδομετρία κυρίως υπολογίζεται η εξώθερμη διάλυση του C_3S , ενώ με τη σκέδαση νετρονίων εντοπίζονται χαρακτηριστικά της μικροδομής των προϊόντων ενυδάτωσης (π.χ. καταστάσεις του νερού) ως δείκτες για την πρόοδο της αντίδρασης. Αυτή η διαφορά στον τρόπο υπολογισμού μπορεί να σημαίνει ότι, το "γόνατο" που παρατηρείται στα δεδομένα QENS αντανακλά περισσότερο την εμφάνιση κάποιας αλλαγής στην μικροδομή, παρά την μεταβολή του ρυθμού αντίδρασης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι, το "γόνατο" δεν συμπίπτει με τον μέγιστο παρατηρούμενο ρυθμό ενυδάτωσης, da/dt . Ο μέγιστος ρυθμός στην πραγματικότητα είναι το σημείο καμπής στην αθροιστική καμπύλη, όπου δεν υπάρχει καμία ένδειξη αλλαγής του μηχανισμού ελέγχου του ρυθμού.



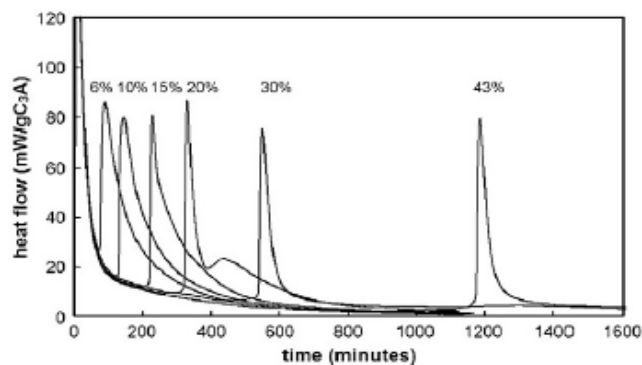
Σχήμα 9: Διάγραμμα του Δείκτη Δεσμευμένου Νερού (BWI) συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης του C_3S βάσει μετρήσεων QENS [68]

Από όλα αυτά τα στοιχεία, φαίνεται πλέον απίθανο ότι μία αλλαγή του ρυθμού ελέγχου της διάχυσης να οριοθετεί την πρώτη περίοδο επιβράδυνσης, αμέσως μετά την κύρια κορυφή. Ωστόσο, η διάχυση θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι ελέγχει το ρυθμό σε μεταγενέστερες χρόνους. Καθώς αυξάνονται τα προϊόντα ενυδάτωσης, μειώνεται ο χώρος για περαιτέρω ανάπτυξη προϊόντων και έτσι εξηγείται η μετάβαση από επιταχυνόμενο σε επιβραδυνόμενο ρυθμό ενυδάτωσης [70]. Οι Bishnoi και Scrivener [71], πρότειναν πρόσφατα ότι ο σχηματισμός της κύριας κορυφής κατά την ενυδάτωση είναι αποτελέσματα μιας ταχείας -προς τα έξω- αύξησης του διάχυτου και εξαιρετικά πορώδους C-S-H.

1.5.3 C_3A και αργλικό στάδιο

Στα τσιμέντα Portland, τα οποία αποτελούν τη βάση για πάνω από το 99% των τσιμεντών που χρησιμοποιούνται, εκτός από το C_3S η φάση που επηρεάζει περισσότερο την κινητική της ενυδάτωσης κατά τις πρώτες ημέρες, είναι το C_3A . Η αντίδραση του C_3A απουσία θεικού ασβεστίου είναι πολύ γρήγορη και σε αντίθεση με τον αλίτη, δεν υπάρχει περίοδος βραδείας αντίδρασης. Τα πρώτα ένυδρα σχηματίζονται στα κακώς κρυσταλλωμένα υδροξείδια του αργιλίου ή στις φάσεις AFm, που γενικά περιγράφονται ως C_2AH_8 και C_4AH_{13} [13,72-74]. Με την πάροδο του χρόνου, αυτές οι μετασταθείς φάσεις μετατρέπονται στο σταθερό προϊόν - C_3AH_6 . Αυτός ο μετασχηματισμός αρχίζει σε διάστημα 25 λεπτών σε θερμοκρασία δωματίου [72] ενώ ο ρυθμός μετασχηματισμού αυξάνει με τη θερμοκρασία. Αυτή η ταχεία συμπεριφορά είναι ανεπιθύμητη στο σκυρόδεμα, όπου ως γνωστόν είναι απαραίτητη μία περίοδος αυξημένης ρευστότητας και εργασιμότητας για την μορφοποίησή του στα καλούπια (π.χ. ξυλότυπο). Για το λόγο αυτό, προστίθεται στα τσιμέντα μία πηγή θεικού ασβεστίου για τον έλεγχο της αντίδρασης της αργλικής φάσης. Το θεικό ασβέστιο που προστίθεται είναι γενικά με τη μορφή της γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), ενώ και ο ανυδρίτης ($CaSO_4$) συχνά συναντάται στις περισσότερες φυσικές πηγές γύψου. Η ημιένυδρη μορφή ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$) μπορεί να είναι επίσης παρούσα λόγω της μερικής αφυδάτωσης της γύψου κατά την διάρκεια της άλεσης.

Υπό την παρουσία μιας πηγής θεικού ασβεστίου το μοτίβο αντίδρασης του C_3A αλλάζει δραματικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10 [75]. Υπάρχει μια αρχική περίοδος ταχείας αντίδρασης, μετά την οποία ο ρυθμός μειώνεται μέσα σε λίγα λεπτά. Κατά τη διάρκεια της αρχικής αντίδρασης, ο ετρινγκίτης ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) είναι η κύρια ένυδρη φάση που σχηματίζεται. Αυτή η αρχική περίοδος ταχείας αντίδρασης γρήγορα διαδέχεται από μια περίοδο χαμηλής έκλυσης θερμότητας, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από την ποσότητα του θεικού ασβεστίου στο σύστημα. Όταν η προστιθέμενη ποσότητα θεικού ασβεστίου καταναλωθεί, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει ταχέως και πάλι, με το μονοθεικό ασβέστιο ως κύριας φάση του προϊόντος. Στα τσιμέντα, η περίοδος αργής αντίδρασης του C_3A θα πρέπει να διαρκεί μέχρι και μετά τον κύριο μέγιστο ρυθμό του αλίτη, ώστε να διασφαλιστεί η σωστή ρύθμιση και σκλήρυνση τους.



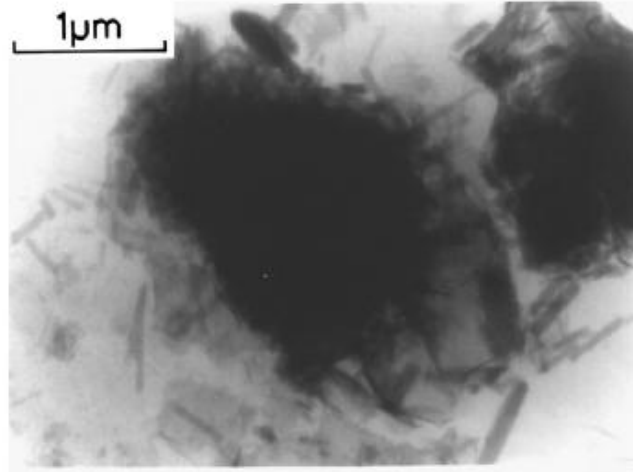
Σχήμα 10: Καμπύλες ρυθμού εξέλιξης της θερμότητας, κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του C_3A , σε διαλύματα κορεσμένα σε πορτλαντίτη (μάζα υγρού / μάζα στερεού = 25), όπου πραγματοποιούνται με αύξηση της ποσότητας γύψου [75]

Το βασικό ερώτημα σχετικά με τους μηχανισμούς ενυδάτωσης του C_3A παρουσία θεικού ασβεστίου, είναι η αιτία για την ταχεία επιβράδυνση στην αρχική του αντίδραση. Υπάρχουν τρεις πιθανές εξηγήσεις:

1. Η φάση ετρινγκίτη επιβραδύνει την αντίδραση με το σχηματισμό ενός στρώματος διάχυσης στις επιφάνειες του C_3A .
2. Κάποιες άλλες φάσεις, για παράδειγμα η AFm, επιβραδύνουν την αντίδραση κατά τον ίδιο τρόπο.
3. Η αντίδραση επιβραδύνεται άμεσα λόγω της προσρόφησης κάποιας διαλυμένης ουσίας που παρέχεται από τη διάλυση του θεικού ασβεστίου.

Τα περισσότερα εγχειρίδια [13,76,77], αποδίδουν τον επιβραδυνόμενο ρυθμό στο σχηματισμό και στην αύξηση του πάχους του φράγματος της κρυσταλλικής δομής του ετρινγκίτη. Ωστόσο, όπως επεσήμαναν οι Scrivener και Pratt [78], η μορφολογία του ετρινγκίτη (εξαγωνικές ράβδοι) είναι απίθανο να αποτελεί σημαντικό εμπόδιο για τη μεταφορά ιόντων. Άμεσες παρατηρήσεις της πρόωρης αντίδρασης του C_3A παρουσία θεικού ασβεστίου, σε υγρό κελί ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, δείχνουν διάσπαρτες ράβδους στο διάλυμα (**Σχήμα 11**). Όταν τα δείγματα

ξηραίνονται για εξέταση στο SEM, οι ράβδοι καταρρέουν πάνω σε μία επιφάνεια όπου εισάγεται το δείγμα, αλλά ακόμη και σε αυτή τη διαμόρφωση, η μορφή των ράβδων είναι εξαιρετικά πορώδης.



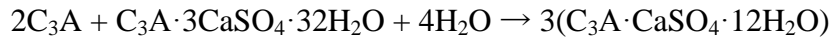
Σχήμα 11: Κόκκος του C_3A παρουσία θεικού ασβεστίου, μετά από 10 λεπτά ενυδάτωσης περιβαλλοντικών κυττάρων σε υψηλή τάση επιτάχυνσης [79]

Ο Minard και άλλοι [75] απέδωσαν την πρόωγη επιβράδυνση της αντίδρασης του C_3A στην προσρόφηση των θεικών ιόντων στην επιφάνεια του C_3A . Αυτό μπορεί να επίσης να εξηγήσει γιατί η αντίδραση επιβραδυνόταν πιο γρήγορα με την ταχεία διάλυση ημιϋδρίτη παρά με τη διάλυση γύψου.

Το μήκος της περιόδου βραδείας αντιδράσεως για το σύστημα C_3A και θεικού ασβεστίου, έχει αναφερθεί ότι αυξάνει περίπου ως το τετράγωνο της αρχικής αναλογίας θεικού/αργλικού του συστήματος [76,77]. Σε αντίθεση, ο Minard και άλλοι [75] έδειξαν ότι η διάρκεια της περιόδου βραδείας αντιδράσεως έχει σχεδόν γραμμική εξάρτηση με την ποσότητα του θεικού ασβεστίου, αν και η κατάσταση περιπλέκεται από την διασπορά των μεγεθών των σωματιδίων. Μια γραμμική εξάρτηση συνεπάγεται ότι ο σχηματισμός του ετρινγκίτη και η κατανάλωση των θεικών κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, συμβαίνουν με περίπου σταθερό ρυθμό, ο οποίος ελέγχεται από τη διάλυση του C_3A . Μια γραμμική εξάρτηση υποστηρίζει το συμπέρασμα ότι η μείωση του ρυθμού οφείλεται στην αλλαγή του ρυθμού διάλυσης και όχι σε ένα επιφανειακό στρώμα φραγμού. Στην δεύτερη περίπτωση θα αναμενόταν ο ρυθμός να μειωθεί καθώς αυξάνεται η ποσότητα των προϊόντων ενυδάτωσης.

Όταν όλο το προστιθέμενο θεικό ασβέστιο καταναλωθεί, η εξάντληση των θεικών ιόντων στο διάλυμα προκαλεί μια καθαρή εκρόφηση των θεικών ιόντων από την επιφάνεια του C_3A . Αυτό συμβαίνει σε μια προσπάθεια να αποκατασταθεί η δυναμική ισορροπία μεταξύ των προσροφημένων ειδών και το διάλυμα. Συνεπώς παρατηρείται μία ταχεία αύξηση του ρυθμού διάλυσης. Αυτή η εξήγηση είναι επίσης πιο λογική από την υπόθεση ότι ένα στρώμα ετρινγκίτη είναι υπεύθυνο για την αργή αντίδραση του C_3A επειδή τα πειράματα δείχνουν ότι ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνει πριν ο ετρινγκίτης αρχίσει να καταναλώνεται από την αντίδραση.

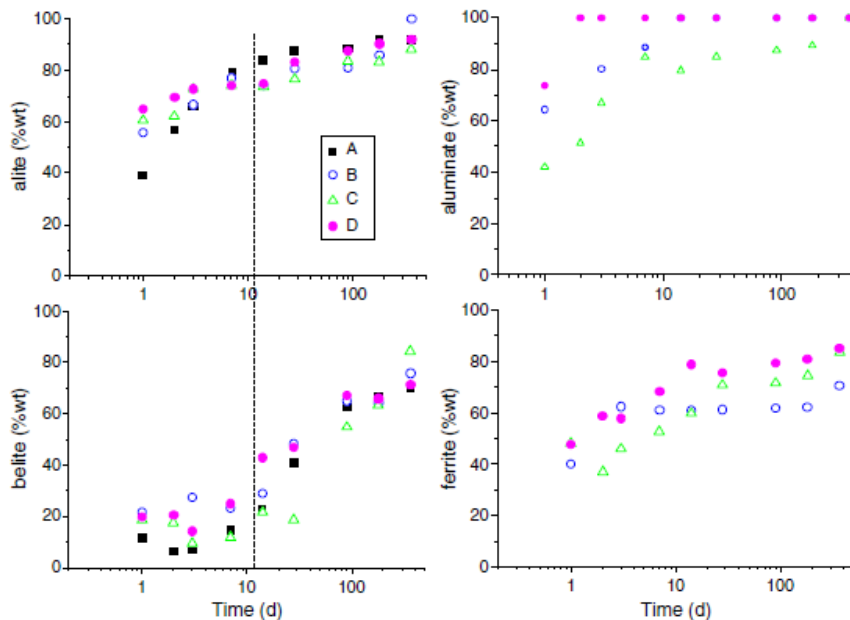
Η περίοδος της ανανεωμένης διάλυσης του C_3A , μετά την κατανάλωση των θεικών, οδηγεί στο σχηματισμό του αργλικού μονοθεικού ασβεστίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Το σχήμα της κορυφής της θερμιδομετρίας για αυτήν την αντίδραση, είναι αρκετά διαφορετικό από εκείνο της κύριας κορυφής ενυδάτωσης του αλίτη. Στην περίπτωση του αλίτη υπάρχει ένα σχεδόν κατακόρυφο τμήμα επιτάχυνσης που ακολουθείται από έναν εκθετικά φθίνοντα κλάδο.

1.5.4 Επίδραση των διαφόρων ορυκτών του κλίνκερ στον ρυθμό των αντιδράσεων ενυδάτωσης

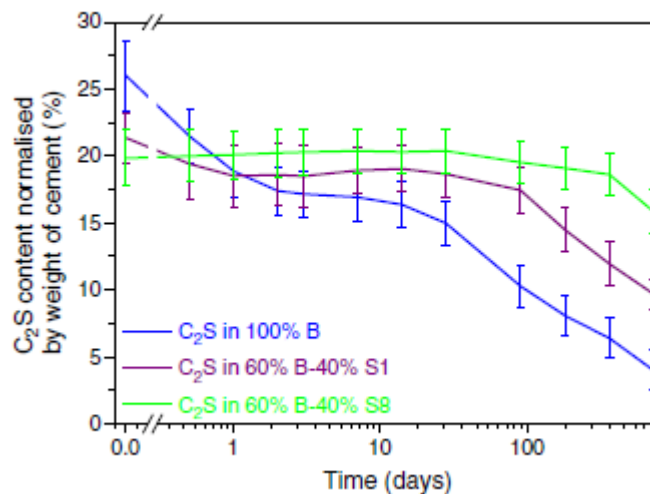
Είναι γνωστό ότι οι διαφορετικές φάσεις του κλίνκερ έχουν διαφορετικούς ρυθμούς αντίδρασης. Οι μελέτες έχουν γενικά επικεντρωθεί στον αλίτη και στην αργλική φάση ως τις πιο δραστικές. Το **Σχήμα 12** παρουσιάζει δεδομένα για το ρυθμό της αντίδρασης από τη μελέτη του Kocaba [80], για 4 διαφορετικά τσιμέντα. Παρά τη διακύμανση των αποτελεσμάτων, όπως είναι αναμενόμενο όταν συγκρίνονται διαφορετικές μελέτες για διαφορετικά υλικά, ξεχωρίζουν αρκετά γενικά χαρακτηριστικά. Ο αλίτης και η αργλική φάση επιβεβαιώνεται ότι είναι οι πιο δραστικές, με ρυθμούς αντίδρασης μεταξύ 40-60% για τον αλίτη και 20-80% για την αργλική φάση σε διάστημα μίας ημέρας.



Σχήμα 12: Ρυθμός αντίδρασης των κύριων φάσεων του κλίνκερ για 4 διαφορετικούς τύπους τσιμέντων, [80]

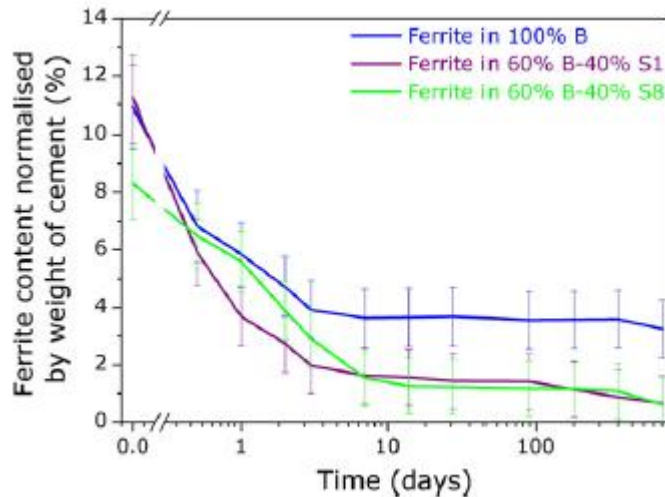
Ίσως το πιο εντυπωσιακό χαρακτηριστικό είναι τα δεδομένα για τον βελίτη (C_2S), τα οποία δείχνουν ότι πρόκειται για μία σαφώς αργή αντίδραση (λιγότερο από 20%) που

διαρκεί έως 7-10 ημέρες. Φαίνεται ότι η συγκέντρωση του διαλύματος που παράγεται από την ενυδάτωση του αλίτη αναστέλλουν τη διάλυση του C_2S . Στην μελέτη του Kocaba [80], , επισημαίνονται τέτοιες επιδράσεις από δεδομένα σχετικά με το ρυθμό της αντίδρασης του C_2S σε μείγματα από σκωρία, **Σχήμα 13**. Τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι η χαμηλή ταχύτητα αντίδρασης του C_2S παρατείνεται, μέχρι 100 ημέρες ή και περισσότερο σε αυτά συστήματα, πιθανώς λόγω των συνθηκών που επικρατούν στο διάλυμα από την αντίδραση της σκωρίας. Είναι σαφής λοιπόν η ανάγκη για την ελαχιστοποίηση της περιεκτικότητας του C_2S στο τσιμέντο με χρήση πρόσθετων SCMs.



Σχήμα 13: Αντίδραση C_2S σε καθαρό τσιμέντο Portland και μείγματα σκωρίας [81]

Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δεδομένα για την δραστικότητα της φάσης του φερρίτη C_4AF , η οποία χαρακτηρίζεται γενικά ως χαμηλή, παρόλο που ο ρυθμός της αντίδρασης δεν είναι πολύ μικρότερος από τον αντίστοιχο της αργλικής φάσης, με το ποσοστό του να φτάνει το 40% σε μία ημέρα σύμφωνα με τον Kocaba [80]. Σε αντίθεση με το C_2S , βρέθηκε ότι ο ρυθμός αντίδρασης του C_4AF ήταν πολύ αυξημένος παρουσία σκωρίας (**Σχήμα 14**), με σχεδόν πλήρη αντίδραση μετά από μερικές εβδομάδες. Τα ευρήματα αυτά είναι προφανώς σε αντίθεση με παρατηρήσεις της μικροδομής, όπου περιοχές του C_4AF μπορεί να ενυδατώνονται για πολλά χρόνια ακόμα και σε σκυρόδεμα [82]. Φαίνεται ότι ενώ τα οξείδια του σιδήρου παραμένουν ουσιαστικά στην ίδια θέση, το ασβέστιο και τα περιεχόμενα οξείδια του αργιλίου μπορούν να ενσωματωθούν σε προϊόντα ενυδάτωσης [83].



Σχήμα 14: Επίδραση της σκωρίας στην αντίδραση της φάσης του φερρίτη

1.5.5 Θερμότητας ενυδάτωσης σε ογκώδεις κατασκευές

1.5.5.1 Ορισμός

Το σημαντικό χαρακτηριστικό που διακρίνει τις ογκώδεις κατασκευές από τις συνήθειες, είναι η θερμική συμπεριφορά τους. Συγκεκριμένα, στα ογκώδη έργα προκαλούνται σημαντικές διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ του εσωτερικού και της εξωτερικής επιφάνειας της δομής τους. Αυτό μπορεί να προκαλέσει ρηγματώσεις λόγω της μεταβολής του όγκου και της αυτοέντασης του φορέα. Επισημαίνεται η ανάγκη ενδελεχούς ανάλυσης του φαινομένου, στην οποία θα ληφθεί υπόψη και η χρονική στιγμή αφυδάτωσης και η αντίστοιχη θερμοκρασία σκυροδέματος, δεδομένου ότι είναι ο καθοριστικός παράγων στη διαμόρφωση του πλήθους, του εύρους και της μορφής των ρωγμών.

Ως ογκώδες σκυροδέμα ορίζεται από το Ινστιτούτο Αμερικανικού Σκυροδέματος (American Concrete Institute-ACI) ως εξής:

Κάθε όγκος σκυροδέματος με διαστάσεις αρκετά μεγάλες ώστε να απαιτείται η λήψη μέτρων για την αντιμετώπιση της παραγωγή θερμότητας από την ενυδάτωση του τσιμέντου και της επακόλουθης μεταβολής του όγκου, για την ελαχιστοποίηση των ρωγμών.

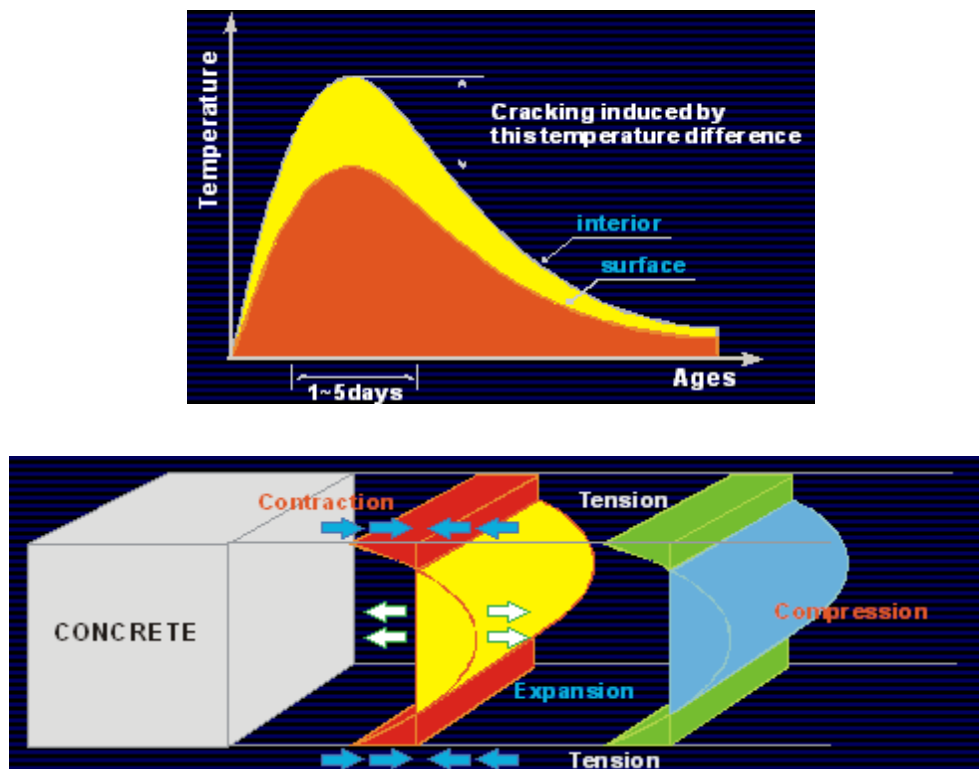
1.5.5.2 Αυτοένταση

Εάν ένα στοιχείο σκυροδέματος μπορούσε να παραμορφωθεί ανεμπόδιστα, δεν θα αναπτυσσόταν ένταση εφελκυσμού ή αυτοένταση. Ωστόσο, οι μετακινήσεις εμποδίζονται σε κάποιο βαθμό από τα στοιχεία στήριξης ή από διάφορα τμήματα του ίδιου του στοιχείου. Στα συστήματα αυτά προκαλούνται εφελκυστικές και θλιπτικές τάσεις που οφείλονται συνήθως σε θερμοκρασιακές μεταβολές. Ενώ το σκυροδέμα έχει μεγάλη αντοχή έναντι των θλιπτικών τάσεων, οι εφελκυστικές τάσεις μπορεί να οδηγήσουν σε ρηγματώση λόγω χαμηλής εφελκυστικής αντοχής. Επιπλέον αναπτύσσεται εσωτερική και εξωτερική αυτοένταση. Οι δύο αυτοί τύποι είναι

αλληλένδεται και συνήθως υπάρχουν σε όλα τα στοιχεία σκυροδέματος, σε κάποιο βαθμό (ACI 207.2R-07).

1.5.5.2.1 Εσωτερική αυτοένταση

Όταν τοποθετείται το σκυρόδεμα, υπάρχει ταχεία αύξηση της εσωτερικής του, θερμοκρασίας του λόγω της παραγόμενης θερμότητας ενυδάτωσης. Για το λόγο αυτό ο εσωτερικός όγκος διαστέλλεται ενώ αντίθετα ο όγκος της επιφάνειας συστέλλεται λόγω της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, όπως διαπιστώνεται και στο **Σχήμα 15**. Η διαφορά της θερμοκρασίας σε νεαρά σκυροδέματα μεταξύ του πυρήνα και της επιφάνειας μπορεί να προκαλέσει θερμική καταπόνηση και ρηγμάτωση, όταν η εφελκυστική τάση που αναπτύσσεται είναι μεγαλύτερη από ότι η αντοχή σε εφελκυσμό. Οι θερμικές ρωγμές παράγονται συνήθως όταν η μέγιστη θερμοκρασία αναπτύσσεται μέσα σε 1-5 ημέρες μετά την τοποθέτηση του σκυροδέματος.



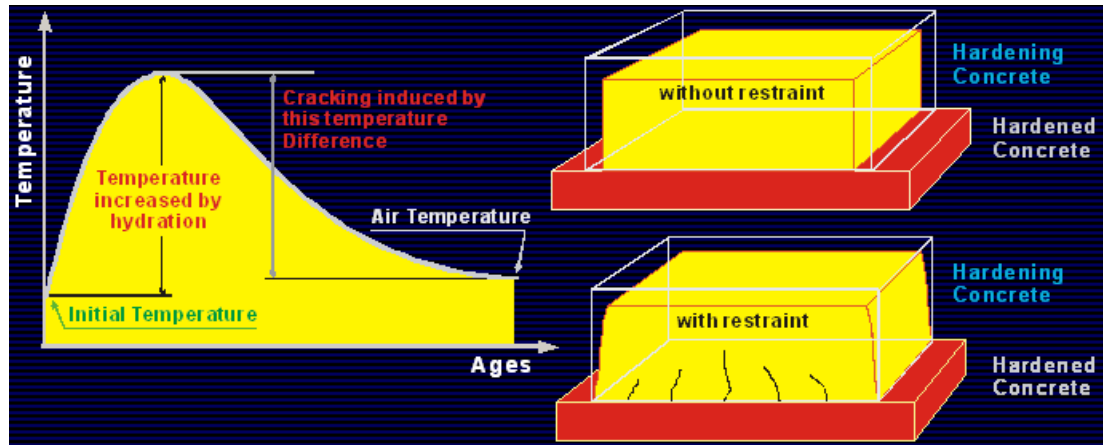
Σχήμα 15: Μηχανισμός σχηματισμού ρωγμών λόγω εσωτερικής αυτοέντασης.

1.5.5.2.2 Εξωτερική αυτοένταση

Σε κάποιο μεταγενέστερο χρόνο, ένα εσωτερικό τμήμα του σκυροδέματος εισέρχεται σε φάση ψύξεως ελεγχόμενης από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος αφού η μέγιστη θερμοκρασία έχει επιτευχθεί. Αυτή η μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί μια συστολή του όγκου του σκυροδέματος. Σε άκαμπτα στοιχεία, όπως είναι τα θεμέλια, οι συνεχείς μετακινήσεις εμποδίζονται. Αυτός ο μηχανισμός είναι γνωστός ως εξωτερική αυτοένταση και οδηγεί σε ρηγματώσεις (**Σχήμα 16**). Λόγω της εξωτερικής

αυτοέντασης αναπτύσσονται θλιπτικές τάσεις σε πρώιμη ηλικία και εφελκυστικές τάσεις αργότερα.

Η ρηγμάτωση εξαρτάται κυρίως από την ποσότητα ή το βαθμό της αυτοέντασης. Ο βαθμός αυτοέντασης κυμαίνεται μεταξύ 0 και 100%, ανάλογα με τις συννοριακές συνθήκες και από τη γεωμετρία της κατασκευής [85]. Ο βαθμός της αυτοέντασης εξαρτάται κυρίως από τις σχετικές διαστάσεις, την αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας του συγκεκριμένου σκυροδέματος και του υλικού αυτοέντασης (ACI 207.2R-07).



Σχήμα 16: Μηχανισμός σχηματισμού ρωγμών λόγω της εξωτερικής αυτοέντασης [85]

1.5.6 Μέθοδοι ελέγχου της ποσότητας και του ρυθμού έκλυσης θερμότητας

Υπάρχουν γενικά καθορισμένα όρια θερμοκρασίας για την αποφυγή τόσο της θερμικής ρηγμάτωσης όσο και προβλημάτων ανθεκτικότητας. Τα όρια θερμοκρασίας συνήθως προσδιορίζονται με τη μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία σκυροδέματος, που είναι 57°C και τη μέγιστη επιτρεπόμενη διαφορά θερμοκρασίας σκυροδέματος μεταξύ του κέντρου του και της επιφάνειάς του, που είναι 19°C [86]. Σε πολλές περιπτώσεις, ωστόσο, τα καθορισμένα όρια είναι αυθαίρετα και προσδιορίζονται από το κάθε έργο. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τον έλεγχο της αύξησης της θερμοκρασίας, που κυμαίνονται από απλές έως σύνθετες οι κυριότερες από τις οποίες περιγράφονται παρακάτω.

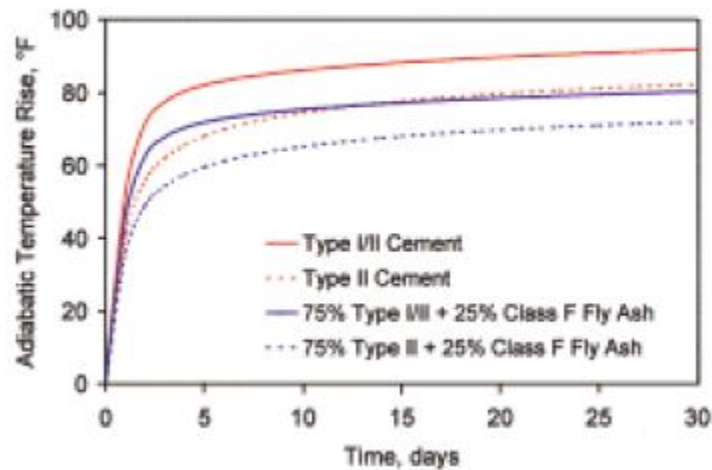
Υλικά χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας

Ο έλεγχος της χρησιμοποιούμενης ποσότητας τσιμέντου είναι ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει τη θερμική καταπόνηση. Όταν το τσιμέντο αντιδρά πλήρως με το νερό εκλύεται θερμότητα που είναι αποτέλεσμα εξώθερμης χημικής αντίδρασης. Η θερμότητα ενυδάτωσης επιφέρει την αύξηση της εσωτερικής θερμοκρασίας του σκυροδέματος, ωστόσο επειδή η θερμική αγωγιμότητα του σκυροδέματος είναι σχετικά μικρή ενεργεί σαν ένας μονωτής. Γενικά, αύξηση της περιεκτικότητας σε τσιμέντο της τάξης των 10 kg/m³, μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας στην εσωτερική περιοχή του σκυροδέματος, περίπου 0,7°C ~

1,1°C, και μπορεί να ρυθμίσει την εσωτερική και εξωτερική διαφορά θερμοκρασίας σε 0,3°C ~ 0,4°C [87].

Η εκλυόμενη ποσότητα θερμότητας ενυδάτωσης εξαρτάται και από τον τύπο τσιμέντου. Στις ογκώδεις κατασκευές επιλέγονται μείγματα σκυροδέματος με χαμηλή παραγωγή θερμότητας έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν ενδεχόμενα θερμικά προβλήματα. Αυτά τα μείγματα περιέχουν το μέγιστο επιτρεπόμενο ποσοστό ποζολάνης - για παράδειγμα ιπτάμενη τέφρα Κατηγορίας F ή σκωρία - σαν υποκατάστατο του τσιμέντου, και το ελάχιστο ποσοστό των συνολικών τσιμεντοειδών υλικών που χρειάζονται για να επιτευχθούν οι απαιτήσεις του έργου. Η ιπτάμενη τέφρα Κατηγορίας F παράγει περίπου το μισό ποσό της θερμότητας σε σχέση με το τσιμέντο και συχνά χρησιμοποιείται με ποσοστό αντικατάστασης 15-25%. Επιπλέον, για τη μείωση της θερμότητας ενυδάτωσης συχνά χρησιμοποιείται σκωρία υψικαμίνου με ποσοστό αντικατάστασης 65-80%.

Στο **Σχήμα 17** απεικονίζεται η επίδραση της ιπτάμενης τέφρας Κατηγορίας F σε 2 διαφορετικά είδη τσιμέντου στην αδιαβατική αύξηση της θερμοκρασίας του σκυροδέματος. Αδιαβατική είναι η θεωρητική αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τη θερμοκρασία έναρξης, εάν το σκυρόδεμα δεν αφήνεται να ψυχθεί.



Σχήμα 17: Θερμοκρασίες σκυροδέματος σε μείγματα με περιεκτικότητα τσιμέντου 311 kg/m³

Πρόψυξη του σκυροδέματος

Η θερμοκρασία του σκυροδέματος κατά τη στιγμή της τοποθέτησης έχει μεγάλη επίδραση στην μέγιστη θερμοκρασία σκυροδέματος. Τυπικά, για κάθε αύξηση ή μείωση 1°F στην αρχική θερμοκρασία σκυροδέματος, η μέγιστη θερμοκρασία μεταβάλλεται αντίστοιχα περίπου 1°F. Για παράδειγμα, για να επιτευχθεί μείωση της μέγιστη θερμοκρασία κατά 10°F θα πρέπει κατά τη στιγμή της τοποθέτησης να μειωθεί η θερμοκρασία του σκυροδέματος αντίστοιχα κατά 10°F.

Μέθοδοι πρόψυξης του σκυροδέματος περιλαμβάνουν τη σκίαση και το ράντισμα των αδρανών (κατά περίπτωση), τη χρήση παγωμένο νερού στο μείγμα και την αντικατάσταση του νερού του μείγματος με πάγο. Η ψύξη των αδρανών έχει την πιο

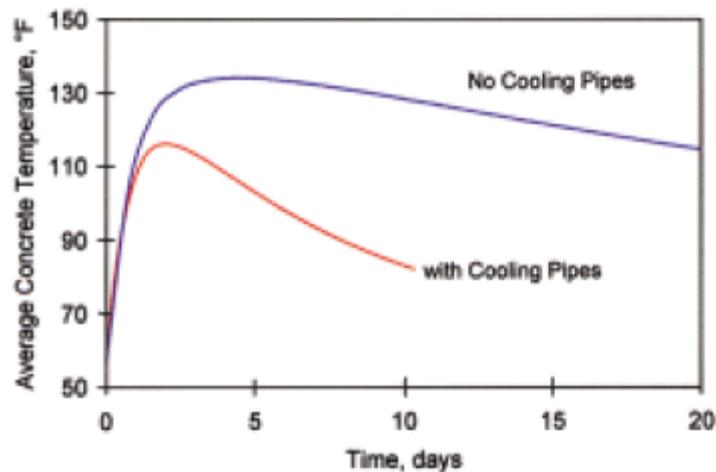
έντονη επίδραση στη θερμοκρασία του σκυροδέματος δεδομένου ότι αντιπροσωπεύουν το 70 με 85% του βάρους του.

Το υγρό άζωτο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την πρόψυξη του σκυροδέματος ή των συστατικών του. Ωστόσο αυτή η επιλογή μπορεί να αυξήσει σημαντικά το κόστος. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε εξαιρετικά ογκώδεις κατασκευές.

Μεταγενέστερη ψύξη του σκυροδέματος

Συχνά για τη μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας και την ταχεία μείωση των εσωτερικών θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται σωλήνες ψύξης. Αυτή η μέθοδος έχει υψηλό αρχικό και λειτουργικό κόστος, αλλά τα οφέλη συχνά αντισταθμίζουν αυτές τις δαπάνες αν το μέγεθος των σωλήνων, οι μεταξύ τους αποστάσεις και οι θερμοκρασίες βελτιστοποιηθούν κατάλληλα.

Το **Σχήμα 18** απεικονίζει την μείωση της μέσης θερμοκρασίας σε μάζα σκυροδέματος η οποία περιέχει εσωτερικούς σωλήνες ψύξης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αν το σύστημα σωλήνων ψύξης δεν σχεδιαστεί και εφαρμοστεί σωστά τότε υπάρχει κίνδυνος δημιουργίας εσωτερικών και επιφανειακών ρηγματώσεων. Ωστόσο, αν σχεδιαστεί σωστά, τότε το σύστημα αυτό μπορεί να επιφέρει σημαντική μείωση θερμοκρασίας και μείωση της διάρκειας του χρόνου που απαιτείται για την ψύξη.



Σχήμα 18: Επιρροή των εσωτερικών αγωγών ψύξης

Επιφανειακή μόνωση

Μόνωση ή μονωμένα καλούπια χρησιμοποιούνται συχνά για τη θέρμανση της επιφάνειας του σκυροδέματος ώστε να μειωθεί η θερμοκρασιακή διαφορά, η οποία με τη σειρά της ελαχιστοποιεί τη δυνατότητα για θερμική ρηγματώση. Η μόνωση της επιφάνειας δεν αυξάνει σημαντικά τη μέγιστη θερμοκρασία, αλλά μπορεί να μειώσει σημαντικά το ρυθμό της ψύξης του. Η μέθοδος αυτή είναι οικονομική, αλλά η

καθυστέρηση που μπορεί να προκληθεί από το μειωμένο συντελεστή ψύξης μπορεί να είναι δαπανηρή. Η μόνωση σε πολλές περιπτώσεις πρέπει να παραμείνει στη θέση της για αρκετές εβδομάδες ή και περισσότερο. Πρόωρη αφαίρεση της μπορεί να προκαλέσει την ταχεία ψύξη της επιφάνειας και συνεπώς ρηγματώσεις.

Πολλοί τύποι μονωτικών υλικών είναι διαθέσιμοι, και τα επίπεδα μόνωσης μπορεί να βελτιστοποιηθούν για να καλύψουν τις απαιτούμενες διαφορές θερμοκρασίας και τη μεγιστοποίηση του ρυθμού ψύξης.

Αδρανή

Οι θερμικές ιδιότητες των αδρανών μπορεί να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο ογκώδες σκυρόδεμα. Τα σκυρόδεμα που περιέχουν αδρανή χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας, όπως ο γρανίτης και ο ασβεστόλιθος, επιτρέπουν γενικά υψηλότερη μέγιστη επιτρεπόμενη διαφορά θερμοκρασίας και συνεπώς μειώνουν τον κίνδυνο θερμικής ρηγμάτωσης.

1.5.7 Μέθοδοι μέτρησης θερμότητας ενυδάτωσης

Με βάση τα παραπάνω κρίνεται αναγκαία η εύρεση μιας δόκιμης μεθόδου πρόβλεψης της ανόδου της θερμοκρασίας, ώστε αυτή να ελεγχθεί με σκοπό να περιοριστεί η διαπερατότητα και να βελτιωθεί η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος. Η άνοδος της θερμοκρασίας, όπως προαναφέρθηκε, συνδέεται με την περιεκτικότητα του τσιμέντου στο σκυρόδεμα (ανά μονάδα όγκου νωπού σκυροδέματος) καθώς και με άλλα χημικά χαρακτηριστικά του σκυροδέματος και των συστατικών του.

1.5.7.1 Θερμότητα διάλυσης

Η μέθοδος μέτρησης της θερμότητας διάλυσης για τον υπολογισμό της εκλυόμενης θερμότητας ενυδάτωσης του τσιμέντου Πόρτλαντ αναπτύχθηκε από τους Woods et al. [88] και υιοθετήθηκε ως η πρότυπη μέθοδος από πολλά διεθνή πρότυπα [89,90]. Η μέθοδος αντικαταστάθηκε αργότερα σε διάφορα εργαστήρια με την μέθοδο θερμιδομετρίας ισόθερμης αγωγιμότητας αλλά τα περισσότερα ευρωπαϊκά εθνικά πρότυπα διατήρησαν την παραδοσιακή προσέγγιση.

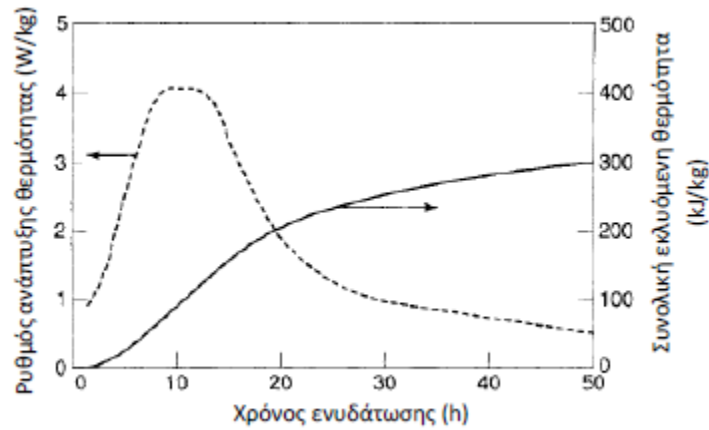
Η μέθοδος της θερμότητας διάλυσης περιλαμβάνει την μέτρηση σε συγκεκριμένη ηλικία (συνήθως αυτή των 7 ημερών) της διαφοράς της εκλυόμενης θερμότητας μερικώς ενυδατωμένου τσιμέντου και άνυδρου τσιμέντου σε μείγμα νιτρικού και υδροφθορικού οξέος. Η διαφορά αυτή είναι το ισοδύναμο της θερμότητας ενυδάτωσης στην συγκεκριμένη ηλικία. Η διάλυση του τσιμέντου και της πάστας του πραγματοποιείται σε ειδικά διαμορφωμένο θερμιδόμετρο με οξύμαχη επίστρωση (π.χ. κέρινη επίστρωση στην εσωτερική επιφάνεια) στο οποίο εφαρμόζεται ένα θερμόμετρο Beckman, που επίσης προστατεύεται από κέρινη επίστρωση, επιτρέποντας τη μέτρηση της θερμοκρασίας με ακρίβεια του ενός βαθμού Κελσίου. Σύγχρονα θερμιδόμετρα που ακολουθούν το συγκεκριμένο πρότυπο αποτελούνται από αδιαβατικό δοχείο (Dewar flask) και ψηφιακό θερμόμετρο ακριβείας που καταγράφει θερμοκρασίες σε χρόνους μικρότερους του δευτερολέπτου με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων. Μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η ακρίβειά της καθώς σημειώνει μεγάλη απόκλιση στην αναπαραγωγισιμότητα $\pm 17.6 \text{ J/g}$ και την επαναληψιμότητα $\pm 8 \text{ J/g}$.

1.5.7.2 Θερμιδομετρία αγωγιμότητας

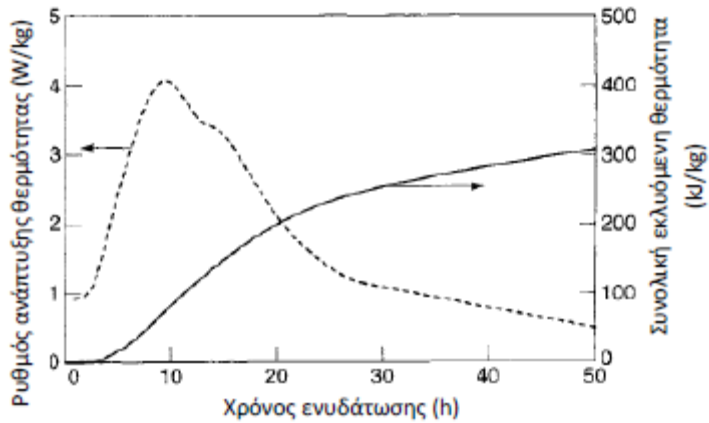
Έχουν καταγραφεί στην διεθνή βιβλιογραφία πλήθος μελετών [91-96] που αφορούν την μέτρηση θερμότητας ενυδάτωσης του τσιμέντου χρησιμοποιώντας θερμιδομετρία αγωγιμότητας. Η ισοθερμική θερμιδομετρία, συχνά αναφερόμενη και ως θερμιδομετρία θερμικής αγωγιμότητας ή θερμικής ροής, διατηρεί το αντιδρών σύστημα σε σχεδόν σταθερή θερμοκρασία. Η αρχή λειτουργίας τους ακολουθεί τις οδηγίες διαδικασίας του Cembureau [97] και μπορούν να μελετήσουν τις θερμοκρασιακές ανόδους μέχρι και τις 28 μέρες σε ελεγχόμενες θερμοκρασίες από 5 έως 60°C. Για να μετρηθεί η θερμική αγωγιμότητα πρέπει να μεταδοθεί η θερμότητα που παράγεται από το δοχείο που γίνεται η αντίδραση, προς ή από ένα περιβάλλοντα απαγωγέα θερμότητας. Στην συνέχεια γίνεται διόρθωση αυτής της μικρής διαφοροποίησης στη θερμοκρασία με μονάδες θερμοηλεκτρικής ψύξης [98] που τοποθετούνται στη θερμοκρασιακή διαβάθμιση του αντιδρώντος συστήματος, μεταξύ του βολβού αντίδρασης και του περιβάλλοντα απαγωγέα θερμότητας, ούτως ώστε να μπορεί να μετρηθεί η μεταφορά ενέργειας. Έχει χρησιμοποιηθεί πληθώρα απαγωγέων θερμότητας σε θερμιδόμετρα θερμικής αγωγιμότητας [99]. Σύγχρονες συσκευές όπως τα θερμιδόμετρα TAM της TA Instruments χρησιμοποιούν διπλούς αντιδραστήρες στην διάταξή τους που συνδυάζουν την μέτρηση ενός συστήματος αναφοράς και του αντιδρώντος συστήματος. Το καταγραμμένο θερμιδομετρικό σήμα είναι η διαφορά μεταξύ των δύο σημάτων, μηδενίζοντας έτσι την σημαντική ποσότητα εξωτερικού θορύβου. Θερμιδόμετρα τέτοιου είδους είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα και έχουν εξαιρετική σταθερότητα σε βάθος χρόνου. Η βαθμονόμηση των ισοθερμικών θερμιδόμετρων γίνεται με ηλεκτρική αντίσταση, όπου μια γνωστή ποσότητα ενέργειας παρέχεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ώστε να ρυθμιστεί το θερμιδομετρικό σήμα.[98]

Ένα τυπικό θερμιδόμετρο θερμικής αγωγιμότητας μπορεί να μετρήσει ρυθμούς ανάπτυξης θερμότητας από 10 mW έως 200 mW για δείγματα τσιμέντου από 0.1g έως 50g και για χρονικές περιόδους από λίγες ώρες έως μερικές εβδομάδες, ενώ ταυτοχρόνως διατηρεί την θερμοκρασία σταθερή με απόκλιση 1°C. Η συνολική θερμότητα του τσιμέντου και ο ρυθμός ανάπτυξής της μπορούν να μετρηθούν με σφάλμα μικρότερο από 1%, ενώ πολλές συγκρίσεις έχουν αναφερθεί σε σχέση με την συμβατική μέθοδο μέτρησης της θερμότητας διάλυσης του τσιμέντου, οι οποίες αναφέρονται εκτενώς στη συνέχεια.

Η ισοθερμική θερμιδομετρία επιτρέπει μία καλή διάκριση των αντιδράσεων ενυδάτωσης των διαφορετικών ορυκτολογικών φάσεων που βρίσκονται στο τσιμέντο. Μέσα από δεδομένα περιθλασιμετρίας ακτίνων X σε ενυδατωμένες πάστες τσιμέντου, είναι δυνατή η αντιστοίχιση των χημικών αντιδράσεων στις διαφορετικές κορυφές κατά την ανάπτυξη θερμότητας σε χρονικές περιόδους ενυδάτωσης που πλησιάζουν τις 250 h. Πιστεύεται ότι για να πετύχει το τσιμέντο τη βέλτιστη απόδοσή του θα πρέπει η κορυφή που σχετίζεται με τον ρυθμό ενυδάτωσης του C₃A να καθυστερήσει με την βοήθεια προσθήκης SO₃ μέχρι να περάσει το μέγιστό της η ενυδάτωση του C₃S. Χαρακτηριστικό παράδειγμα φαίνεται στα **Σχήματα 19** και **20** [100]



Σχήμα 19: Θερμότητα ενυδάτωσης τσιμεντόπαστας μετρημένη με ισοθερμική θερμιδομετρία, Τσιμέντο A (20 °C, w/c=0.44, μέγιστος ρυθμός: 4.09 W/kg στις 11.7 h)



Σχήμα 20: Θερμότητα ενυδάτωσης τσιμεντόπαστας μετρημένη με ισοθερμική θερμιδομετρία, Τσιμέντο A + 0.5% SO₃ (20 °C, w/c=0.44, μέγιστος ρυθμός: 4.07 W/kg στις 9.4 h)

Έχουν επιτευχθεί ιδιαίτερες εξελίξεις στα ισοθερμικά θερμιδόμετρα ώστε να είναι εφικτή η μέτρηση της ανάπτυξης θερμότητας σε θερμοκρασίες έως και 300⁰C. Αυτές οι συσκευές είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στην ανάπτυξη τύπων τσιμέντου που πρέπει να πηξουν και να σκληραίνουν σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, όπως για παράδειγμα τα τσιμέντα πετρελαιοπηγών.

1.5.7.3 Αδιαβατική θερμιδομετρία

Μία τρίτη μέθοδος, η αδιαβατική θερμιδομετρία, χρησιμοποιείται για να τον υπολογισμό της θερμοκρασιακής απόδοσης ογκωδών κατασκευών σκυροδέματος. Καθώς η συνολική θερμότητα που εκλύεται από την ενυδάτωση ενός τσιμέντου σε αδιαβατικές συνθήκες είναι μερικώς εξαρτημένη από την τελική θερμοκρασία, η μετρούμενη θερμότητα ενυδάτωσης (δηλ. η αύξηση της θερμοκρασίας) θα εξαρτάται τόσο από την θερμοχωρητικότητα των συστατικών ανάμιξης όσο και από την θερμότητα που εκλύθηκε. Για να επιτευχθεί ο υπολογισμός της θερμοκρασιακής

άνοδου μιας ποσότητας σκυροδέματος ή κονιάματος υπό αδιαβατικές συνθήκες, επιτρέποντας τους διαφορετικούς ρυθμούς ανάπτυξης θερμότητας να εξελιχθούν αυξανόμενων του χρόνου και της θερμοκρασίας, απαιτούνται ισόθερμες καμπύλες θερμότητας ενυδάτωσης του τσιμέντου για τουλάχιστον δύο θερμοκρασίες. Επίσης πρέπει να είναι γνωστές οι ειδικές θερμότητες του τσιμέντου και των αδρανών καθώς και οι αναλογίες ανάμιξης του σκυροδέματος/κονιάματος.

Η αναλυτική μέθοδος υπολογισμού χρησιμοποιεί την εξίσωση του Arrhenius (1):

$$K = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1)$$

όπου K είναι η σταθερά ειδικού ρυθμού ενυδάτωσης,

E η ενέργεια ενεργοποίησης της ενυδάτωσης,

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων,

T η απόλυτη θερμοκρασία και

A η σταθερά της αντίδρασης

Εφόσον η αντίδραση της ενυδάτωσης δεν μπορεί να θεωρηθεί ως μία μοναδική χημική αντίδραση, κατά την πρόοδο της ενυδάτωσης, για κάθε αύξηση της εκλυόμενης θερμότητας (10 kJ/kg), υπολογίζεται ξεχωριστή ενέργεια ενεργοποίησης. Με τον τρόπο αυτό, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας για συγκεκριμένο σκυρόδεμα διαφοροποιείται τόσο από την θερμοκρασία στην οποία ενυδατώνεται το τσιμέντο, όσο και από την ενέργεια ενεργοποίησης που σχετίζεται με την συγκεκριμένη θερμοκρασία ενυδάτωσης.[101]

1.5.7.4 Ημι-αδιαβατική μέθοδος

Μία σύγχρονη παραλλαγή της αδιαβατικής θερμιδομετρίας είναι η ημι-αδιαβατική μέθοδος που προτυποποιήθηκε πρόσφατα [102] και έχει βρει εφαρμογή σε διάφορα εργαστήρια. Η διαδικασία της ημι-αδιαβατικής μεθόδου μέτρησης θερμότητας ενυδάτωσης τσιμέντου περιλαμβάνει την εισαγωγή δείγματος φρέσκου νωπού κονιάματος σε ένα θερμιδόμετρο με σκοπό τον προσδιορισμό της ποσότητας της θερμότητας που εκλύεται υπολογιζόμενη σε σχέση με την ανάπτυξη της θερμοκρασίας. Η θερμότητα ενυδάτωσης του τσιμέντου σε κάθε χρονική στιγμή ισούται με την θερμότητα που συσσωρεύεται στο θερμιδόμετρο στην οποία προστίθεται και η απώλεια θερμότητας στην ατμόσφαιρα κατά την διάρκεια της δοκιμής. Η άνοδος της θερμοκρασίας του κονιάματος συγκρίνεται με την θερμοκρασία δείγματος αδρανούς κονιάματος σε θερμιδόμετρο αναφοράς. Για τον υπολογισμό της εκλυόμενης θερμότητας ενυδάτωσης σε δεδομένο χρόνο t, ακολουθείται η εξίσωση (2):

$$Q = \frac{c}{m_c} \theta_i + \frac{1}{m_c} \int_0^t a \cdot \theta_t \cdot dt \quad (2)$$

οπού m_c η μάζα του τσιμέντου στο εξεταζόμενο δείγμα σε g,

t ο χρόνος ενυδάτωσης σε h,

c η συνολική θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου σε J/K,
 a ο συντελεστής απώλειας θερμότητας του θερμιδόμετρου σε J/h/K και
 θt η άνοδος της θερμοκρασίας του εξεταζόμενου δείγματος τον δεδομένο χρόνο t σε K.

1.5.7.5 Σύγκριση μεθόδων

Έρευνα που πραγματοποιήθηκε από μεγάλη γερμανική τσιμεντοβιομηχανία σε συνεργασία με ανεξάρτητους φορείς [101] κατέληξε σε συμπεράσματα που αφορούν τη σύγκριση της μεθόδου θερμότητας διάλυσης, θερμιδομετρίας αγωγιμότητας και συγκεκριμένα του θερμιδόμετρου TAM Air και της ημι-αδιαβατικής μεθόδου. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε σε 24 εργαστήρια 6 διαφορετικών χωρών και ελέγχθηκαν 5 διαφορετικά τσιμέντα με την μέθοδο που υποστήριζε το κάθε εργαστήριο.

Η μέση επαναληψιμότητα που υπολογίστηκε για την μέθοδο θερμότητας διάλυσης ήταν ίση με αυτήν που προβλέπει το [90], δηλαδή ± 8 J/g και η αναπαραγωγιμότητα ± 17.6 J/g έναντι των ± 18 J/g του προτύπου. Για την αξιολόγηση της θερμιδομετρίας αγωγιμότητας –όπου συμπεριλήφθηκαν όλα τα όργανα που εφαρμόζουν την μέθοδο υπολογίστηκε επαναληψιμότητα ± 5.5 J/g και αναπαραγωγιμότητα ± 20 J/g. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα που αφορούσαν μόνο το θερμιδόμετρο TAM Air έδειξαν ακόμα πιο μειωμένη επαναληψιμότητα στα ± 4.6 J/g και αναπαραγωγιμότητα ± 13.6 J/g. Και οι δύο τιμές είναι σημαντικά μικρότερες από αυτές των τυπικών αποκλίσεων της μεθόδου θερμότητας διάλυσης και υπογραμμίζουν την ακρίβεια και ποιότητα της θερμιδομετρίας αγωγιμότητας. Δυστυχώς τα εργαστήρια που πραγματοποίησαν τη δοκιμή της ημι-αδιαβατικής μεθόδου δεν ήταν αρκετά σε αριθμό ώστε να μπορέσει η μέθοδος να ληφθεί υπόψη στην στατιστική ανάλυση. Η σύγκριση των χαρακτηριστικών των δύο διαδικασιών φανερώνει ξεκάθαρα την υπεροχή της μεθόδου θερμιδομετρίας αγωγιμότητας έναντι αυτής της μέτρησης θερμότητας διάλυσης.

Πλεονέκτημα της μεθόδου θερμότητας διάλυσης είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μακροχρόνιες μετρήσεις, δηλ. ηλικίες που ξεπερνούν τις 28 μέρες και ότι το συγκεκριμένο θερμιδόμετρο είναι χαμηλού κόστους. Παρόλα αυτά η μέθοδος θερμότητας διάλυσης απαιτεί σημαντική εργασία και κόστος για να πραγματοποιηθεί μία μέτρηση. Για να ληφθούν επαναλήψιμα αποτελέσματα πρέπει να πραγματοποιείται η δοκιμή από έμπειρο χειριστή, ενώ συστηματικά σφάλματα μπορεί να συμβούν λόγω μη διαλυτότητας συγκεκριμένων συστατικών του τσιμέντου, π.χ. σκωρίες ή τέφρες. Το πρότυπο ASTM C 186 δηλώνει ξεκάθαρα ότι η μέθοδος είναι ανακριβής αν κάποια από τα συστατικά του τσιμέντου είναι αδιάλυτα στο μείγμα νιτρικού - υδροφθορικού οξέος. Επιπλέον, η μέθοδος διάλυσης είναι μία έμμεση διαδικασία όπου η θερμότητα ενυδάτωσης είναι η διαφορά μεταξύ δύο μεγάλων τιμών. Τέλος, η διαχείριση υδροφθορικού οξέος μπορεί να προκαλέσει σοβαρούς κινδύνους στην υγεία των χειριστών.

Αντίθετα, η θερμιδομετρία θερμικής αγωγιμότητας απαιτεί αισθητά λιγότερη εργασία και χρόνο, μειώνοντας έτσι το κόστος της ανάλυσης. Δεν έχει υψηλές απαιτήσεις στην εμπειρία των χειριστών και έχει την δυνατότητα να μετρήσει κάθε είδος τσιμέντου. Καθώς αποτελεί συνεχή μέτρηση, μπορούν να ανακτηθούν δεδομένα και όχι συγκεκριμένες τιμές, όπως δεδομένα ρυθμού απελευθέρωσης ενέργειας και τιμές πρώιμων ηλικιών. Οι τυπικές αποκλίσεις είναι μικρότερες από αυτές της μεθόδου θερμότητας διάλυσης και δεν χρησιμοποιούνται επικίνδυνα χημικά. Υπάρχουν βεβαίως μειονεκτήματα όπως το κόστος της συσκευής και η διάρκεια των

πειραμάτων που περιορίζεται από την ικανότητα του εξοπλισμού να μετρά πολύ χαμηλούς ρυθμούς ανάπτυξης θερμότητας.

2 Πειραματικό μέρος

Σκοπός του πειραματικού μέρους είναι η καταγραφή της ανάπτυξης της θερμότητας ενυδάτωσης σε 5 διαφορετικούς τύπους κοινών τσιμέντων, η επιρροή των διαφορετικών συστατικών του τσιμέντου στη ποσότητα της εκλυόμενης θερμότητας και προσπάθεια συσχέτισης της θερμότητας ενυδάτωσης με την αναπτυσσόμενη αντοχή. Είναι σαφές ότι η χημική σύσταση του τσιμέντου κατέχει κυρίαρχο ρόλο στην τελική ποσότητα της εκλυόμενης θερμότητας ενυδάτωσης, καθώς αυτή επηρεάζεται από το ποσοστό του κλίνκερ στο τσιμέντο. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του κλίνκερ τόσο μεγαλύτερη θα είναι και θερμότητα ενυδάτωσης, διότι η έκλυσή της οφείλεται κύρια στην ενυδάτωση των φάσεων του κλίνκερ C_3S και C_3A . Για το λόγο αυτό εξετάζονται τσιμέντα με υψηλό και με χαμηλό ποσοστό κλίνκερ, αλλά και τσιμέντα που περιέχουν δευτερεύοντα συστατικά, προκειμένου να αναδειχτεί ο ρόλος τους.

Για τη βέλτιστη συσχέτιση των αποτελεσμάτων, κρίθηκε απαραίτητη η χρήση της επιστήμης και της τεχνολογίας των ενόργανων αναλυτικών τεχνικών, οι οποίες επιτρέπουν τον προσδιορισμό της χημικής ταυτότητας (χημικών στοιχείων ή ενώσεων) των μειγμάτων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η Μονάδα Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X (XRF) για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των 5 διαφορετικών τύπων τσιμέντου. Στη συνέχεια, μέσω της περίθλασης ακτίνων X (XRD) καταγράφηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ και των συστατικών του κάθε τσιμέντου καθώς και οι φάσεις που σχηματίστηκαν λόγω της διαδικασίας ενυδάτωσης του κάθε τσιμέντου. Τέλος, με τη μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA), σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του XRD, εκτιμήθηκαν ποσοτικά οι παραγόμενες φάσεις. Σύντομα περιγράφονται οι χρησιμοποιούμενες αναλυτικές τεχνικές και παρατίθενται τα αποτελέσματα.

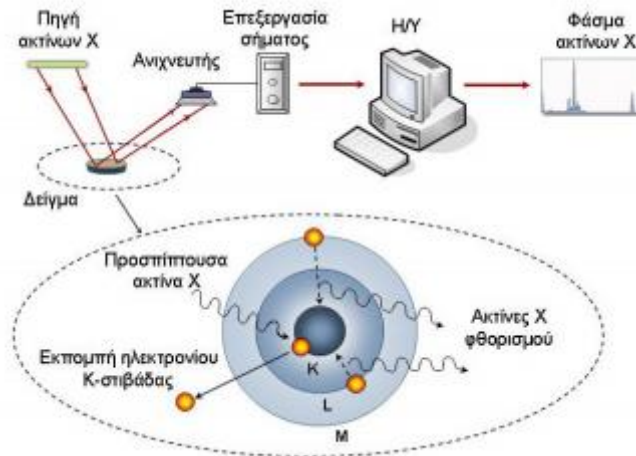
2.1 Αναλυτικές Τεχνικές

2.1.1 XRF

Η Μονάδα Φασματοσκοπίας Ακτίνων X Φθορισμού (X-Ray Fluorescence, XRF) στεγάζεται σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο του Εργαστηρίου Ελέγχου Ποιότητας Παραγωγής στο εργοστάσιο της Α.Ε. Τσιμέντων TITAN. Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Η μέθοδος XRF, συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές πλεονεκτεί κατά το ό,τι είναι μη καταστροφική, πολυ-στοιχειακή, ταχεία και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, από 100% έως μερικά ppm. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από χαμηλό λειτουργικό κόστος, δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων και η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή.

Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση (**Σχήμα 21**). Στο φάσμα ακτίνων X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι

σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση).

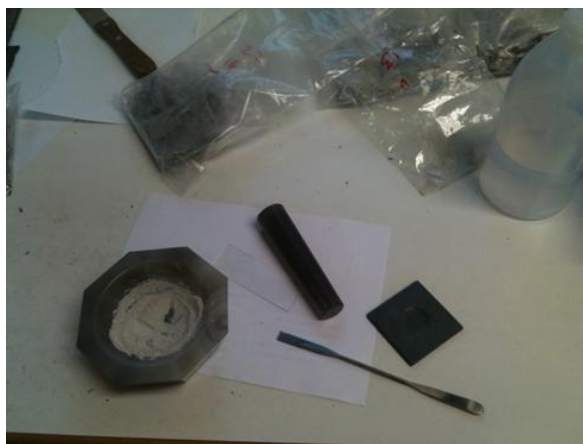


Σχήμα 21: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF

Η τυπική διάταξη Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X αποτελείται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το δείγμα.

2.1.2 XRD

Η περίθλαση ακτίνων X (x - ray diffraction, XRD) από δείγματα σε μορφή σκόνης (Σχήμα 22), είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές σε πολλούς κλάδους της επιστήμης και της τεχνολογίας, για τον προσδιορισμό κυρίως ορυκτολογικών χαρακτηριστικών των υλικών. Με τη συγκεκριμένη τεχνική μπορούμε να προσδιορίσουμε π.χ. ποιοτικά και ποσοτικά την ύπαρξη διαφορετικών φάσεων σε ένα υλικό, τη μοναδιαία κυψελίδα και τη δομή ενός κρυστάλλου, το μέγεθος των κρυσταλλιτών, τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών κ.ά.



Σχήμα 22: Θρυμματισμός τιμεντόπαστας

Το σύστημα (**Σχήμα 23**) λειτουργεί στη γεωμετρία $\theta - 2\theta$ και είναι ικανό να μετρά από ελάχιστη γωνία 1θ έως 90θ . Τα δείγματα που είναι δυνατόν να μελετηθούν μπορεί να είναι είτε λεπτή σκόνη είτε υμένα. 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. Επίσης, έχουν εγκατασταθεί προγράμματα διερεύνησης και πιστοποίησης ακτινογραφημάτων που καταγράφονται.



Σχήμα 23: Συσκευή περιθλασιμετρίας ακτίνων - X

Σκοπός της εφαρμογής της παραπάνω μεθόδου, είναι η καταγραφή των αναμενόμενων φάσεων που σχηματίζονται εξαιτίας της διαδικασίας θερμότητας ενυδάτωσης.

2.1.3 TGA

Η θερμοβαρτομετρική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis TGA) είναι η μέτρηση της μεταβολής του βάρους των δειγμάτων συναρτήσει της μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας του υλικού και του ποσοστού των πτητικών συστατικών της. Η μέτρηση πραγματοποιείται υπό ροή αέρα ή κάποιου αδρανούς αερίου (He, Ar, N₂) ή μπορεί επίσης να λάβει χώρα σε συνθήκες κενού. Η χρήση του αέρα προκαλεί οξείδωση του υλικού και καύση πιθανών οργανικών φάσεων λόγω παρουσίας του οξυγόνου. Όταν

οι μετρήσεις πραγματοποιούνται υπό αδρανές αέριο, τότε λαμβάνει χώρα διάσπαση των οργανικών μορίων του υλικού και εκρόφησή τους υπό μορφή πτητικών ενώσεων. Πολλές φορές, η μέτρηση πραγματοποιείται υπό ροή αερίων με μικρό ποσοστό O₂ ώστε να επιτευχθεί επιβράδυνση της οξειδωσης.

Εκτός από τη θερμοβαρυτική ανάλυση, υπάρχει η διαφορική θερμική ανάλυση DTA, η οποία καταγράφει τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός ή περισσοτέρων δειγμάτων αναφοράς και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC, η οποία καταγράφει τη ροή θερμότητας του δείγματος έναντι των δειγμάτων αναφοράς. Η ανάλυση TGA-DTA/DSC είναι η ταυτόχρονη μέτρηση της μεταβολής μάζας και της ροής θερμότητας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Με αυτή τη μέτρηση, επιτυγχάνεται η διαφοροποίηση ανάμεσα σε ενδόθερμα και εξώθερμα φαινόμενα με τα οποία δεν σχετίζεται απώλεια μάζας (π.χ. τήξη, κρυσταλλοποίηση) και σε φαινόμενα τα οποία περιλαμβάνουν απώλεια μάζας (π.χ. αποσύνθεση).

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της θερμοκρασίας αποσύνθεσης υλικών, της απορρόφησης υγρασίας, του ποσοστού οργανικών και ανόργανων συνθετικών των υλικών, των σημείων αποσύνθεσης εκρηκτικών και της παρουσίας υπολοίπων διαλυτών. Επίσης, βρίσκει χρήση στη μελέτη της κινητικής της διάβρωσης κατά την οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η διάταξη της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης περιλαμβάνει ένα ζυγό υψηλής ακριβείας για την καταγραφή των μικρών μεταβολών στο βάρος του δείγματος και έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο με δυνατότητα ακριβούς ρύθμισης του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας.

2.2 Υλικά

Για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν 5 διαφορετικοί τύποι τσιμέντων, απιονισμένο νερό και νερό ύδρευσης καθώς και ασβεστολιθικά αδρανή δεδομένης κοκκομετρίας και φυσικών ιδιοτήτων. Η επιλογή της τελικής σύνθεσης των δοκιμών πάστας, κονιάματος και σκυροδέματος έγινε με σκοπό την παρασκευή ομοίων δοκιμών για βέλτιστη αξιολόγηση της επιρροής των διαφορετικών τύπων τσιμέντων στην εκλυόμενη θερμότητα ενυδάτωσης. Για την καλύτερη εργασιμότητα, κατά τη σκυροδέτηση κάθε δοκιμίου σκυροδέματος χρησιμοποιήθηκε ρευστοποιητής DOMYLCO CHEM 174.

2.2.1 Τσιμέντα

Στον **Πίνακα 6** παρουσιάζονται τα χρησιμοποιούμενα τσιμέντα και η κωδικοποίηση με την οποία θα γίνεται η αναφορά τους στη συνέχεια. Με αυτά τα τσιμέντα παρήχθησαν πάστες, κονιάματα και σκυροδέματα, η κωδικοποίηση των οποίων παρουσιάζεται επίσης στον **Πίνακα 6**. Παραδείγματα κωδικοποίησης : **PC1** πάστα (P=paste) τσιμέντου **C1** (CEM-I 52.5), **MC1** Κονίαμα (M=mortar) τσιμέντου **C1** (CEM-I 52.5), **CC1** σκυρόδεμα (C=concrete) τσιμέντου **C1** (CEM-I 52.5).

Πίνακας 6. Χρησιμοποιούμενοι τύποι τσιμέντων και κωδικοποίηση δειγμάτων τους

ΤΣΙΜΕΝΤΑ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΠΑΣΤΑΣ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΚΟΝ/ΤΟΣ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΚΥΡ/ΤΟΣ
CEM I/ 52.5N	C1	PC1	MC1	CC1
CEM II/B-M (P-L-W) 32.5N	C2	PC2	MC2	CC2
CEM II/A-M (P-L-W) 42.5N	C3	PC3	MC3	CC3
CEM III/A 32.5N	C4	PC4	MC4	CC4
CEM IV/B (P-W) 32.5N	C5	PC5	MC5	CC5

2.2.2 Αδρανή

Για την παρασκευή του σκυροδέματος χρησιμοποιήθηκαν ασβεστολιθικά αδρανή δύο διαβαθμίσεων: άμμος 0-4 mm, γαρμπίλι 8-16 mm. Για την παρασκευή των κονιαμάτων χρησιμοποιήθηκε μόνο άμμος. Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους δίνονται στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων

2.2.3 Ρευστοποιητής - Νερό

Για την παρασκευή πάστας τσιμέντου και κονιαμάτων έγινε χρήση απιονισμένου νερού, ενώ για την παραγωγή σκυροδέματος έγινε χρήση νερού ύδρευσης. Επιπλέον, για τη σύνθεση δοκιμίων σκυροδέματος προστέθηκε ρευστοποιητής CHEM 174 για την επίτευξη κατά το δυνατόν ίδιας εργασιμότητας σε όλες τις συνθέσεις σκυροδέματος.

2.3 Πειραματικές διαδικασίες

Στόχος της εκτέλεσης των πειραματικών διαδικασιών είναι ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων του τσιμέντου που συμβάλλουν το φαινόμενο της ενυδάτωσης. Καταρχάς, πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές μέτρησης της εκλύομενης θερμότητας ενυδάτωσης σε διάστημα 7 ημερών ενώ στην περίπτωση των δοκιμίων σκυροδέματος καταγράφηκε η μεταβολή της θερμοκρασίας τους. Επιπλέον, για λόγους πληρότητας υλοποιήθηκαν έλεγχοι νωπού σκυροδέματος καθώς και δοκιμές αντοχής τόσο στα δοκίμια σκυροδέματος όσο και στα δοκίμια κονιαμάτων. Στη συνέχεια γίνεται περιγραφή όλων των πειραματικών διαδικασιών.

2.3.1 Πάστες τσιμέντων

2.3.1.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης

Ο υπολογισμός της θερμότητας ενυδάτωσης έγινε με τη διάταξη I-CAL 2000 HPC σύμφωνα με τη μέθοδο της αδιαβατικής θερμιδομετρίας, η οποία έχει περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η βασική αρχή αυτής της διάταξης είναι ότι τοποθετείται ένα δείγμα σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας των 20°C και μετράται η εκλυόμενη ποσότητα θερμότητας ενυδάτωσης με βάση ένα μεταλλικό δείγμα αναφοράς. Συνοπτικά η διαδικασία της δοκιμής περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Ζύγιση των υλικών, τσιμέντου και απιονισμένου νερού
2. Τοποθέτηση τους στη διάταξη για 3 ώρες ώστε να αποκτήσουν σταθερή θερμοκρασία (~20°C)
3. Ανάμιξη των υλικών με το χέρι για διάστημα ενός λεπτού και στη συνέχεια εισαγωγή του δείγματος στο κελί της διάταξης
4. Συνεχής μέτρηση της εκλυόμενης θερμότητας για 7 ημέρες
5. Συλλογή και ανάλυση των αποτελεσμάτων

Στον **Πίνακα 7** φαίνεται η σύνθεση της τσιμεντόπαστας. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν 5 τύποι τσιμέντου, όπου για κάθε τύπο έγιναν 2 δοκιμές.

Πίνακας 7. Σύνθεση δειγμάτων πάστας

ΥΛΙΚΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ (g)
ΤΣΙΜΕΝΤΟ	50
ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	25
ΣΥΝΟΛΟ	75
W/C	0.5

2.3.1.2 Μελέτη προϊόντων ενυδάτωσης

Η μελέτη των προϊόντων ενυδάτωσης έγινε με τις αναλυτικές τεχνικές XRD και TGA, οι οποίες έχουν περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενη ενότητα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής: κατόπιν της μέτρησης θερμότητας ενυδάτωσης λαμβάνονται δείγματα πάστας τσιμέντου, στα οποία γίνεται διακοπή της ενυδάτωσης σε 7, 14 και 28 ημέρες. Η διακοπή της ενυδάτωσης έγινε αρχικά με έκπλυση των δειγμάτων με ακετόνη και στη συνέχεια με διαιθυλαιθέρα και ξήρανση τους υπό κενό σε ήπια θερμοκρασία (40°C). Στη συνέχεια, τα δείγματα θρυμματίζονται ώστε να

γίνουν σκόνη. Τα δείγματα της πάστας, συγκρίθηκαν με δείγματα αναφοράς, άνυδρου τσιμέντου.

2.3.2 Κονιάματα τσιμέντων

2.3.2.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης

Ο υπολογισμός της θερμότητας ενυδάτωσης έγινε όπως και στην περίπτωση της τσιμεντόπαστας. Συνοπτικά η διαδικασία της δοκιμής περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Ζύγιση των υλικών, τσιμέντου, απιονισμένου νερού και ξηρής άμμου λεπτότητας 0-4 mm
2. Τοποθέτηση τους στη διάταξη για 3 ώρες ώστε να αποκτήσουν σταθερή θερμοκρασία
3. Ανάμιξη των υλικών με το χέρι για διάστημα δύο λεπτών και στη συνέχεια εισαγωγή του δείγματος στο κελί της διάταξης
4. Συνεχής μέτρηση της εκλυόμενης θερμότητας για 7 ημέρες
5. Συλλογή και ανάλυση των αποτελεσμάτων

Στον **Πίνακα 8** φαίνεται η σύνθεση των κονιαμάτων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν 5 τύποι τσιμέντου, όπου για κάθε τύπο έγιναν 2 δοκιμές.

Πίνακας 8. Σύνθεση δειγμάτων κονιαματος

ΥΛΙΚΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ (g)
ΤΣΙΜΕΝΤΟ	25.00
ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	14.42
ΑΜΜΟΣ	75.00
ΣΥΝΟΛΟ	114.42
W/C	0.5
C:A	1:3

2.3.2.2 Μελέτη ιδιοτήτων κονιαμάτων

Σε μία προσπάθεια πιθανής συσχέτισης της εκλυόμενης θερμότητας και της αναπτυσσόμενης αντοχής των κονιαμάτων, καθώς επίσης και για λόγους πληρότητας, υλοποιήθηκαν δοκιμές θλιπτικής και καμπτικής αντοχής. Η διαδικασία των δοκιμών είναι η εξής:

1. Ζύγιση των υλικών τσιμέντου, απιονισμένου νερού και ξηρής άμμου λεπτότητας 0-4 mm
2. Ανάμιξη σύμφωνα με τη μέθοδο EN 196.1 και παρασκευή 3 δοκιμών 40x40x160 (mm)
3. Εξαγωγή δοκιμών από τις μήτρες και συντήρηση τους
4. Δοκιμή καμπτικής και θλιπτικής αντοχής στις 1, 7 και 28 ημέρες
5. Συλλογή και ανάλυση των αποτελεσμάτων

Στον **Πίνακα 9** παρατίθεται η σύνθεση των δοκιμών, όπου στο νερό έχει συνυπολογιστεί η ποσότητα που θα απορροφήσει η άμμος (2,56%).

Πίνακας 9. Σύνθεση δοκιμών κονιάματος για δοκιμές αντοχής

ΥΛΙΚΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ (g)
ΤΣΙΜΕΝΤΟ	450.00
ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	259.56
ΑΜΜΟΣ	1350.00
ΣΥΝΟΛΟ	2060
W/C	0.5
C:A	1:3

2.3.3 Σκυρόδεμα

2.3.3.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης

Ο προσδιορισμός της θερμότητας ενυδάτωσης για τα δοκίμια σκυροδεμάτων έγινε με τη διάταξη FCal4000-8000 σύμφωνα με την ημι-αδιαβατική μέθοδο η οποία έχει περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για κάθε μείγμα έχει ως εξής:

1. Προμήθεια των χρησιμοποιούμενων υλικών τσιμέντου, άμμου 0-4 mm, γαρμπιλιού 4-8 mm, νερού ύδρευσης σταθερής θερμοκρασίας (20°C) και ρευστοποιητή CHEM 174
2. Ξήρανση των αδρανών για 24 ώρες περίπου
3. Υπολογισμός και σύνθεση των υλικών ανά σύνθεση ώστε να ληφθεί υπόψη η απορροφητικότητα των αδρανών
4. Σκυροδέτηση 2 κυλινδρικών δοκιμών Φ100 x 200 και δοκιμές σε νωπό σκυρόδεμα (κάθιση, πυκνότητα, % εγκλωβισμένου αέρα)
5. Εργαστηριακή δοκιμή και μέτρηση θερμότητας ενυδάτωσης

6. Συλλογή και ανάλυση των αποτελεσμάτων

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι με τη διάταξη αυτή δεν μετράται απευθείας η εκλυόμενη θερμότητα αλλά η θερμοκρασία που αναπτύσσουν τα δοκίμια εξαιτίας της θερμότητας ενυδάτωσης του τσιμέντου. Έπειτα από επεξεργασία των πρωτογενών αποτελεσμάτων προέκυψε η θερμότητα ενυδάτωσης του σκυροδέματος.

Στον **Πίνακα 10** φαίνεται η σύνθεση των μειγμάτων, η οποία διατηρήθηκε σταθερή σε όλα τα μείγματα, για λόγους σύγκρισης. Για κάθε μείγμα πραγματοποιήθηκαν δοκιμές νωπού σκυροδέματος, κατά τις οποίες μετρήθηκε το μοναδιαίο βάρος, η κάθιση και ο εγκλωβισμένος αέρας και στον **Πίνακα 11** δίνονται τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών για κάθε μείγμα.

Πίνακας 10. *Σύνθεση σκυροδέματος*

ΥΛΙΚΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ (kg/m ³)
ΤΣΙΜΕΝΤΟ	400
ΑΜΜΟΣ	990
ΓΑΡΜΠΗΛΙ	770
CHEM 174	1.25
ΝΕΡΟ	200
ΣΥΝΟΛΟ	2361
W/C	1/2

Πίνακας 11. *Αποτελέσματα δοκιμών νωπού σκυροδέματος*

ΚΩΔΙΚΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5
	ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ (kg/m ³)	2376	2323	2325	2359
ΚΑΘΙΣΗ (mm)	90	10	100	120	10
% ΕΓΚΛ. ΑΕΡΑ	2.6	1.9	1.9	2.1	2.9

2.3.2.2 Μελέτη ιδιοτήτων σκυροδέματος

Όπως και στην περίπτωση των κονιαμάτων κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθούν δοκιμές θλιπτικής αντοχής σε δοκίμια σκυροδέματος, τόσο για τη πιθανή συσχέτισή τους της θερμότητας ενυδάτωσης με την αντοχή όσο και για την πληρότητα των αποτελεσμάτων. Συνοπτικά η διαδικασία για κάθε μείγμα είναι η εξής:

1. Προμήθεια των χρησιμοποιούμενων υλικών τσιμέντου, άμμου 0-4 mm, γαρμπιλιού 4-8 mm, νερού ύδρευσης σταθερής θερμοκρασίας (20°C) και ρευστοποιητή
2. Εήρανση των αδρανών για 24 ώρες περίπου
3. Υπολογισμός και σύνθεση των υλικών ανά σύνθεση ώστε να ληφθεί υπόψη η απορροφητικότητα των αδρανών
4. Σκυροδέτηση 6 κυβικών δοκιμίων 100 x 100 x 100 και δοκιμές σε νωπό σκυρόδεμα (κάθιση, πυκνότητα, % κενών αέρος)
5. Εξαγωγή δοκιμίων από τις μήτρες και συντήρηση σε νερό
6. Δοκιμή θλιπτικής αντοχής σε 3 δοκίμια, στις 7 και 28 ημέρες
7. Συλλογή και ανάλυση των αποτελεσμάτων

Στον **Πίνακα 12** παρατίθενται οι συνθέσεις και οι δοκιμές νωπού σκυροδέματος για κάθε μείγμα. Για τον σκοπό αυτών των δοκιμών, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα ρευστοποιητή, προκειμένου τα μείγματα κατά το δυνατόν να εντάσσονται στην ίδια κατηγορία κάθισης (S3). Κατά τα άλλα η σύνθεση διατηρήθηκε σταθερή.

Πίνακας 12. Συνθέσεις μειγμάτων (Kg/m^3) και ιδιότητες νωπού σκυροδέματος

ΚΩΔΙΚΟΣ	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5
ΤΣΙΜΕΝΤΟ	400	400	400	400	400
ΑΜΜΟΣ	990	990	990	990	990
ΓΑΡΜΠΙΛΙ	770	770	770	770	770
CHEM 174	1.25	3.25	2.00	3.50	1.25
ΝΕΡΟ	200	200	200	200	200
ΣΥΝΟΛΟ	2361	2363	2362	2361	2363
MON. ΒΑΡΟΣ (kg/m^3)	2376	2392	2398	2359	2344
ΚΑΘΙΣΗ (mm)	90	160	140	120	140
% ΕΓΚΛ. ΑΕΡΑ	2.6	1.5	2.3	2.1	2.9

3 Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1 Υλικά

3.1.1 Τσιμέντα

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση των τσιμέντων, η οποία πραγματοποιήθηκε με ανάλυση XRF.

Πίνακας 13. Χημική ανάλυση (% κ.β.) τσιμέντων, μέσω της αναλυτικής τεχνικής XRF

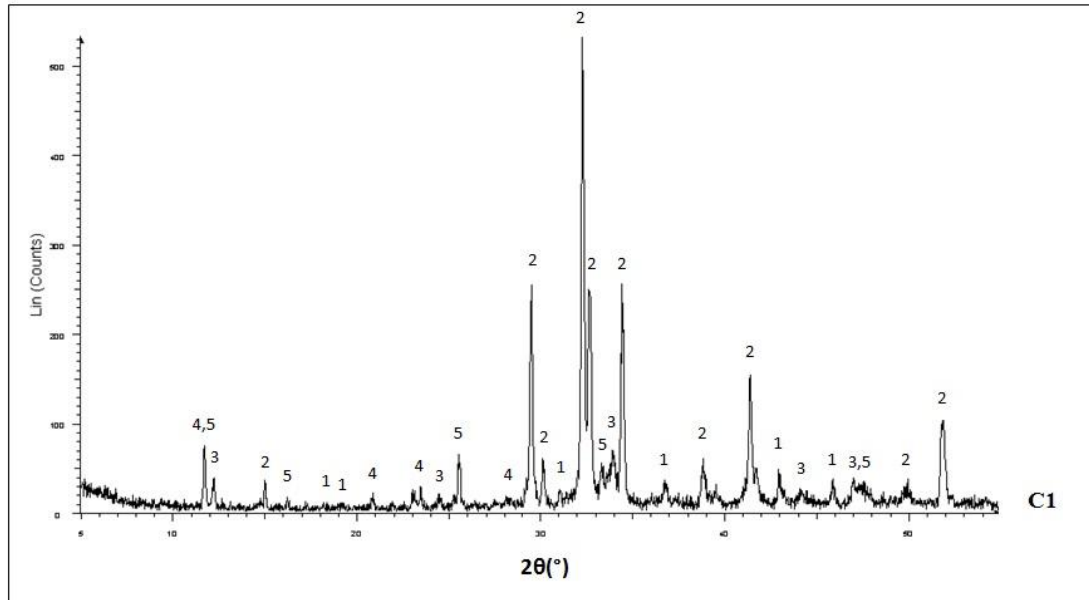
ΚΩΔΙΚΟΣ	C1	C2	C3	C4	C5
SiO ₂	19.09	26.60	20.62	27.16	25.91
Al ₂ O ₃	4.91	6.94	4.79	9.10	8.01
Fe ₂ O ₃	3.35	4.50	3.30	2.60	3.70
CaO	62.08	49.68	58.05	50.49	49.63
MgO	3.41	1.41	3.17	4.77	2.35
K ₂ O	0.49	1.01	0.69	0.49	0.84
Na ₂ O	0.15	0.43	0.32	0.46	0.64
SO ₃	2.96	2.78	2.80	2.13	3.27
TiO ₂	0.24	0.28	0.21	0.36	0.37
P ₂ O ₅	0.13	0.12	0.08	0.04	0.14
SrO	0.02	0.08	0.02	0.06	0.05
CO ₂	3.16	6.15	5.92	2.19	5.06
Cl	0.02	0.03	0.03	0.16	0.05
Sum	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, εκτός από το ποσοστό του κλίνκερ στο κάθε τσιμέντο και την περιεκτικότητα του κλίνκερ σε C₃A και C₃S, σημαντικό ρόλο έχει και το ποσοστό των θεικών σε αυτά (SO₃), που συνήθως προέρχονται από τη γύψο. Η γύψος όπως είναι γνωστό καθυστερεί την ενυδάτωση του C₃A και συνεπώς τον ρυθμό της εκλυόμενης θερμότητας ενυδάτωσης. Με βάση τη χημική ανάλυση, σημαντική διαφοροποίηση ως προς το ποσοστό των θεικών παρατηρείται για τα τσιμέντα C4 και C5, όπου καταγράφεται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή θεικών αντίστοιχα.

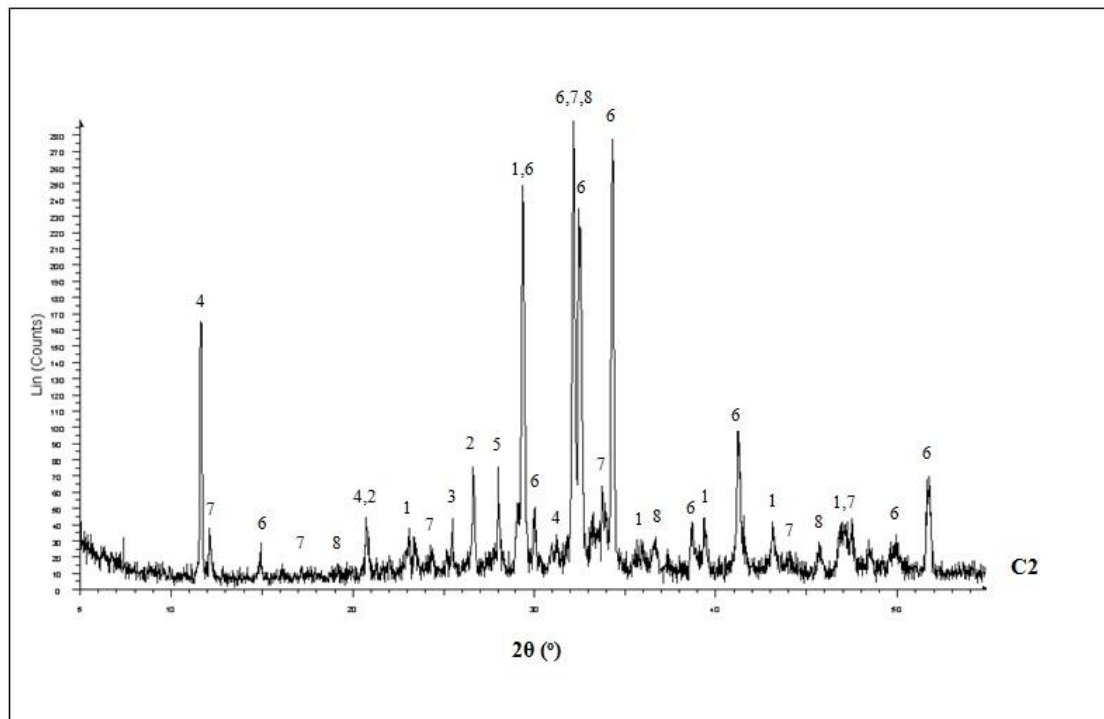
Στα Σχήματα 24-28 φαίνεται η ορυκτολογική ανάλυση των τσιμέντων, που πραγματοποιήθηκε με την αναλυτική τεχνική XRD. Στο Σχήμα 24, δίνεται η ανάλυση του C1, όπου καταγράφονται οι φάσεις του κλίνκερ και της γύψου. Αντίστοιχα στα Σχήματα 25-28 καταγράφονται οι αναμενόμενες φάσεις του κλίνκερ που περιέχεται στα τσιμέντα C2-C5, καθώς και οι υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις των υπολοίπων συστατικών που αυτά περιέχουν.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, στα τσιμέντα C2, C3 και C5 καταγράφεται η φάση του ανορθίτη, η οποία προέρχεται από τη φυσική ποζολάνη και την τέφρα. Επιπλέον, στο

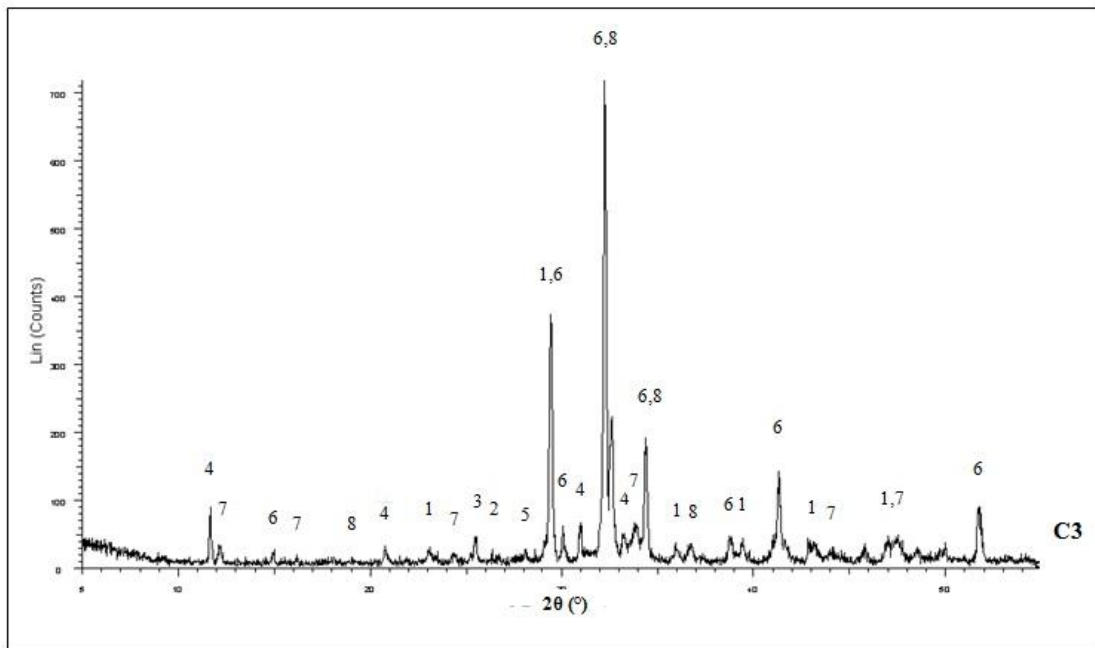
τισμέντο **C4** απαντώνται οι φάσεις του κλίνκερ, της γύψου, του oral-ct και του ανυδρίτη.



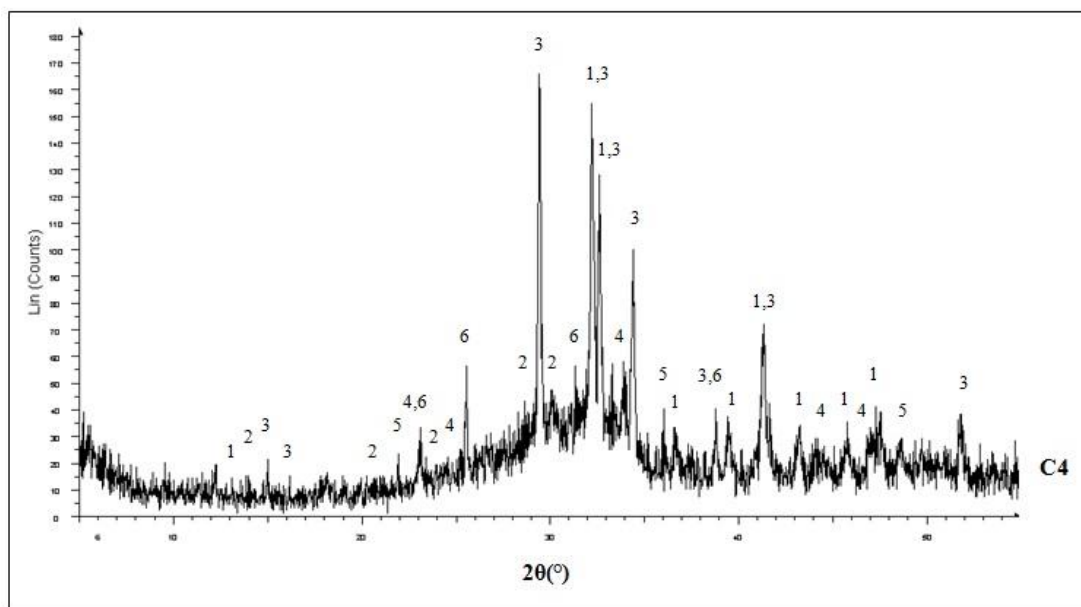
Σχήμα 24: Ακτινογράφημα τσιμέντου **C1** (1: C_2S , 2: C_3S , 3: C_4AF , 4: γύψος, 5: C_3A)



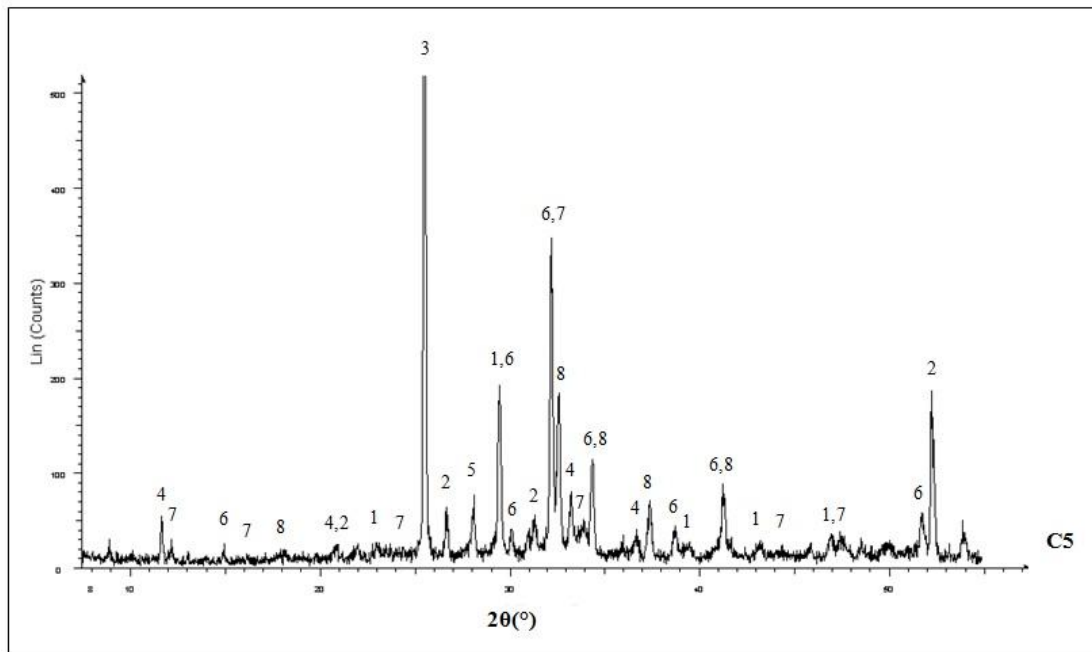
Σχήμα 25: Ακτινογράφημα τσιμέντου **C2** (1: ασβεστίτης, 2: χαλαζίας, 3: ανυδρίτης γύψου, 4: γύψος, 5: ανορθίτης, 6: C_3S , 7: C_4AF , 8: C_2S)



Σχήμα 26: Ακτινογράφημα τσιμέντου C3 (1:ασβεστίτης,2:χαλαζίας,3:ανδρίτης γύψου,4:γύψος,5:ανορθίτης,6:C₃S,7:C₄AF,8:C₂S)



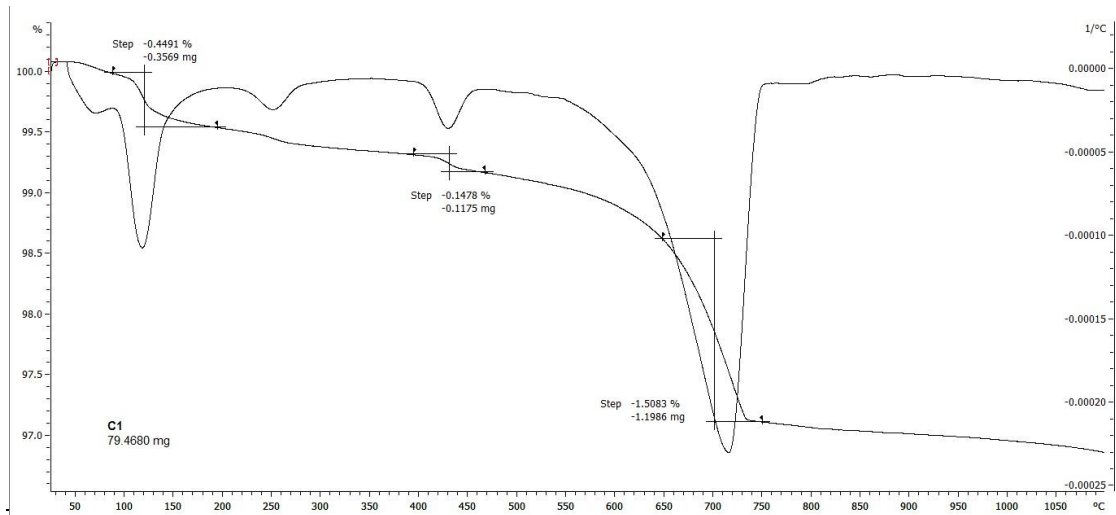
Σχήμα 27: Ακτινογράφημα τσιμέντου C4
(1:C₂S,2:γύψος,3:C₃S,4:C₄AF,5:christoballite,6:ανδρίτης γύψου)



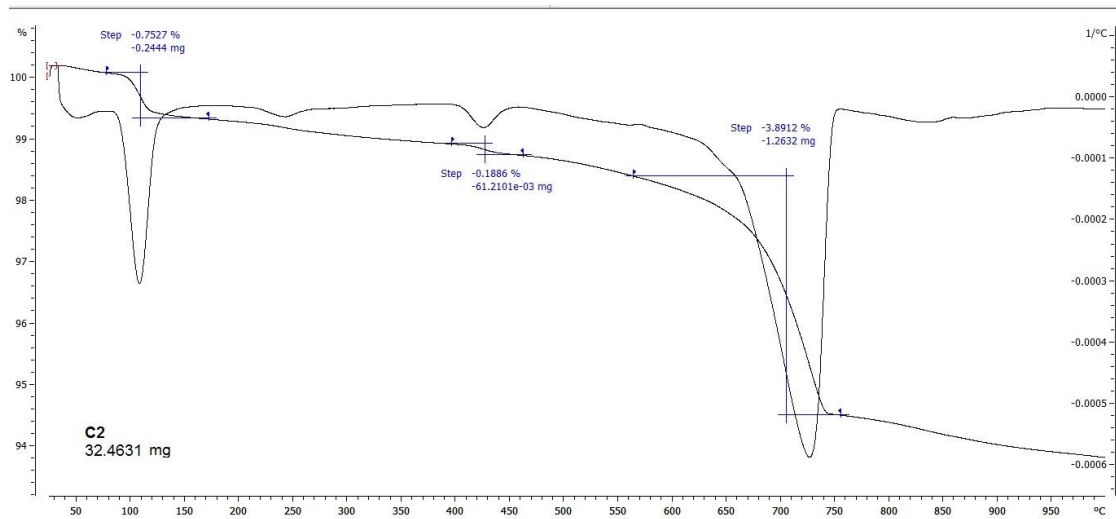
Σχήμα 28: Ακτινογράφημα τσιμέντου C5 (1:ασβεστίτης,2:χαλαζίας,3:ανυδρίτης γύψου,4:γύψος,5:ανορθίτης,6:C3S,7:C4AF,8:C₂S)

Στα Σχήματα 29-33 παρουσιάζονται οι θερμοβαρυτομετρικές αναλύσεις TGA των τσιμέντων. Οι αναλύσεις TGA των καθαρών τσιμέντων παρουσιάζουν ορισμένες ομοιότητες. Συγκεκριμένα, στις θερμοκρασίες 100-150°C φαίνεται μία εξώθερμη αντίδραση που υποδηλώνει την παρουσία γύψου, αφού στις θερμοκρασίες αυτές και παρουσία αζώτου η γύψος αφυδατώνεται. Στις θερμοκρασίες 400-500°C λαμβάνει χώρα μία μικρού σχετικά μεγέθους εξώθερμη αντίδραση όπου υποδηλώνει την παρουσία υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)₂. Παρόλο που τα τσιμέντα είναι μη ενυδατωμένα, ο πορτλαντίτης παράγεται σε μικρή ποσότητα από την ενυδάτωση που προκαλεί στο τσιμέντο ή στο οξείδιο του ασβεστίου της τέφρας, η υγρασία της ατμόσφαιρας. Τέλος η εξώθερμη αντίδραση στις θερμοκρασίες από 600 έως 800°C υποδηλώνουν την παρουσία ανθρακικών ριζών, κυρίως στη μορφή του CaCO₃ (ασβεστίτη).

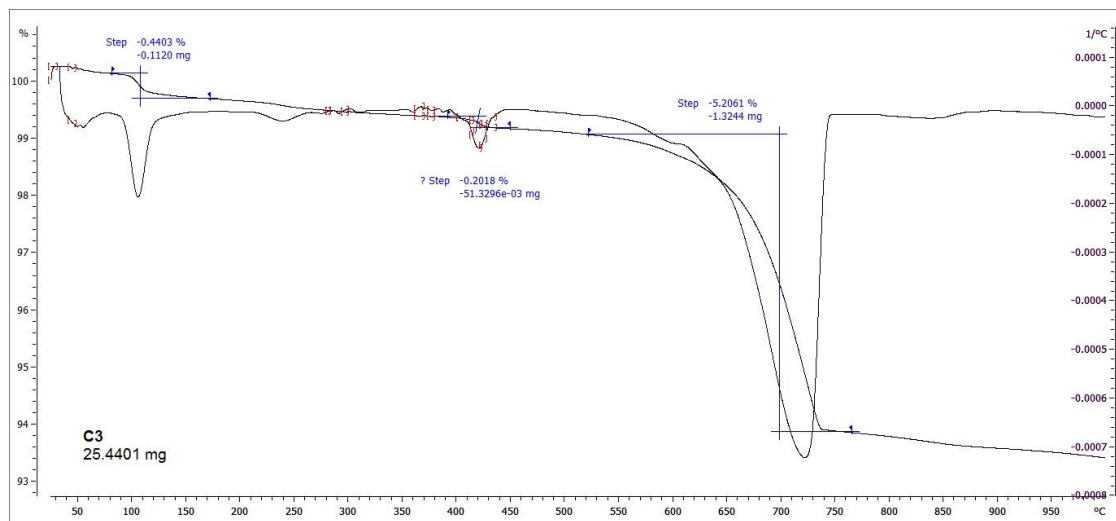
Παρά τις αρκετές ομοιότητες, υπάρχουν διαφοροποιήσεις που ανιχνεύονται μέσω της βαρυτομετρικής ανάλυσης. Στα τσιμέντα C1, C2 και C3, στη θερμοκρασιακή περιοχή των 250-300°C, καταγράφεται μια εξώθερμη αντίδραση, η οποία είναι ιδιαίτερα έντονη στο C1 και πιθανόν να οφείλεται σε κάποιο από τα δευτερεύοντα συστατικά του τσιμέντου (άργιλος). Στα ίδια τσιμέντα όπως και στο C4 και C5, καταγράφεται μικρή απώλεια μάζας λίγο πριν τους 400°C και λίγο πριν τους 700°C, που πιθανόν να οφείλεται στην αποσύνθεση του Mg(OH)₂ και MgCO₃.



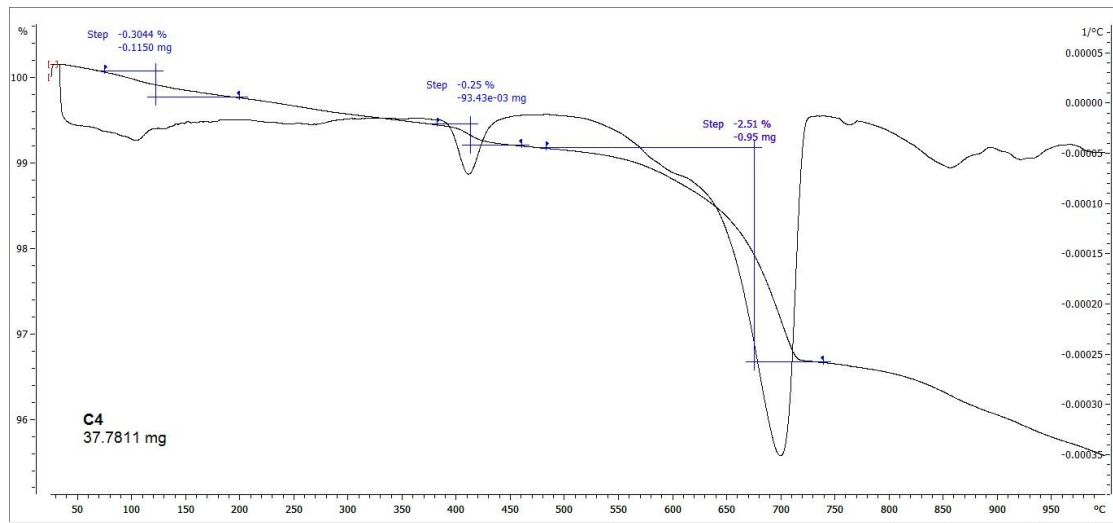
Σχήμα 29: TGA τιμέντου C1



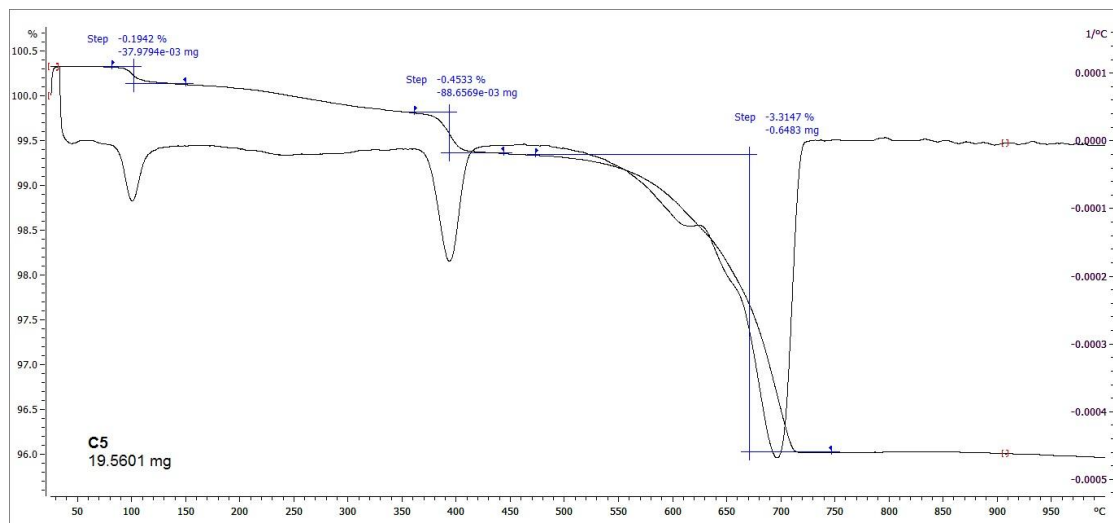
Σχήμα 30: TGA τιμέντου C2



Σχήμα 31: TGA τιμέντου C3



Σχήμα 32: TGA τιμέντου C4



Σχήμα 33: TGA τιμέντου C5

3.1.2 Αδρανή

Στον Πίνακα 14 φαίνονται η κοκκομετρική διαβάθμιση των αδρανών που χρησιμοποιήθηκαν στις συνθέσεις κονιάματος και σκυροδέματος, καθώς και οι φυσικές τους ιδιότητες που σχετίζονται με τη μελέτη σύνθεσης. Όσον αφορά στις φυσικές ιδιότητες, κατά την παρασκευή των κονιαμάτων και του σκυροδέματος, λήφθηκε υπόψη η απορροφητικότητα της άμμου, προκειμένου να τροποποιηθεί κατάλληλα η ποσότητα του νερού που προστίθεται στο μείγμα, έτσι ώστε η αναλογία N/T να διατηρηθεί σταθερή. Όσον αφορά στην κοκκομετρία, εφόσον επλέκθηκαν αδρανή μέχρι το μέγ. μέγεθος των 16 mm, και επιλέχθηκε η κατάλληλη αναλογία

άμμου και γαρμπιλιού, προκειμένου η κοκκομετρική κατανομή του μείγματος των αδρανών, να ικανοποιεί τις σχετικές κανονιστικές απαιτήσεις (ΚΤΣ-97).

Είναι προφανές ότι τα αδρανή δεν επηρεάζουν την ανάπτυξη της θερμότητας ενυδάτωσης, συγκριτικά μεταξύ των συνθέσεων σκυροδέματος και κονιαμάτων, εφόσον η αναλογία τους παραμένει σταθερή.

Πίνακας 14. Κοκκομετρική διαβάθμιση (διερχόμενο, $P_i\%$) αδρανών

Κοκκομετρική διαβάθμιση			
Κόσκινα (mm)	Διερχόμενο ($P_i\%$)		
	Άμμος	Γαρμπίλι	Μείγμα (Άμμος 56% - Γαρμπίλι 44%)
16	100	100	100
11.2	100	73	87
8	100	24	62
5.6	100	2	56
4	95	1	48
2	70	1	36
1	48	1	25
0.5	30	0	15
0.25	22	0	12
0.063	11	0	6
Φυσικές ιδιότητες			
Ειδ. βάρος	2.63	2.68	
Απορ/τα	2.2	0.25	

3.2 Πειραματικές Διαδικασίες

3.2.1 Πάστες τσιμεντών

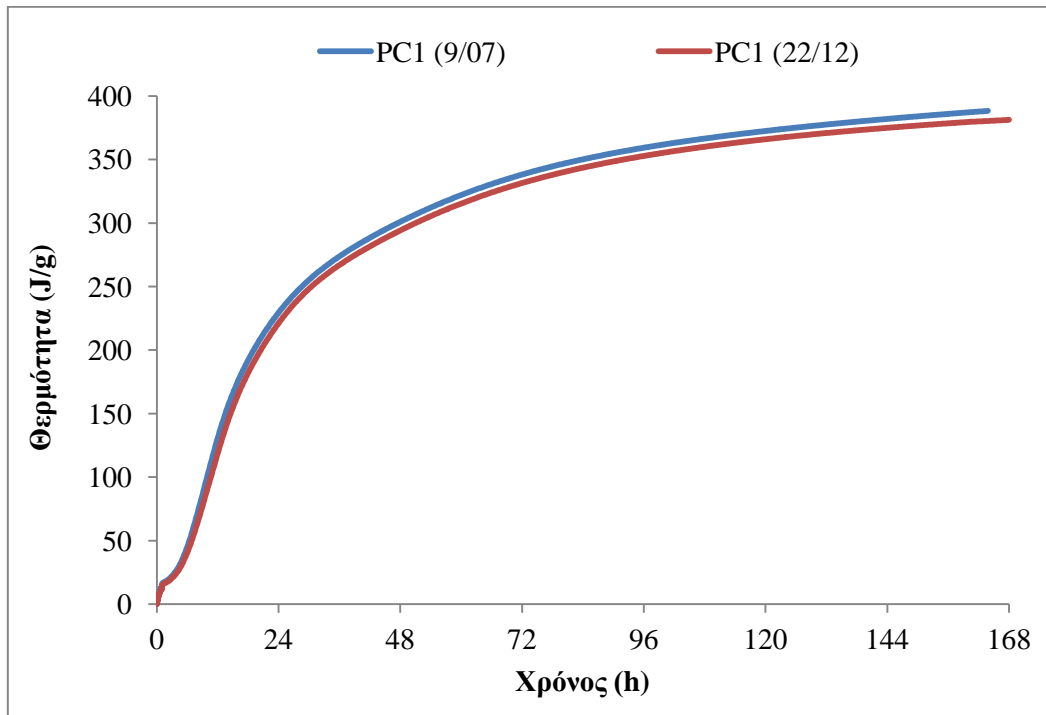
3.2.1.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης

Στον **Πίνακα 15** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της δοκιμής προσδιορισμού της θερμότητας ενυδάτωσης σε δείγματα τσιμεντόπαστας για 7 ημέρες. Τα αποτελέσματα, όπως ήταν αναμενόμενο, ακολουθούν τη σύσταση των τσιμεντών και συγκεκριμένα η εκλυόμενη θερμότητα ενυδάτωσης είναι ανάλογη της περιεχόμενης ποσότητας κλίνκερ. Αναλυτικά, η μέγιστη τιμή αναπτύσσεται από το τσιμέντο **PC1** με ποσοστό κλίνκερ 95-100%, δεύτερο έρχεται το τσιμέντο **PC3** όπου περιέχει κλίνκερ με ποσοστό 80-94%, τρίτο το **PC2** με ποσοστό κλίνκερ 65-79%, τέταρτο το **PC5** με ποσοστό κλίνκερ 45-64% και τελευταίο είναι το τσιμέντο **PC4** με το ελάχιστο ποσοστό κλίνκερ 20-34%.

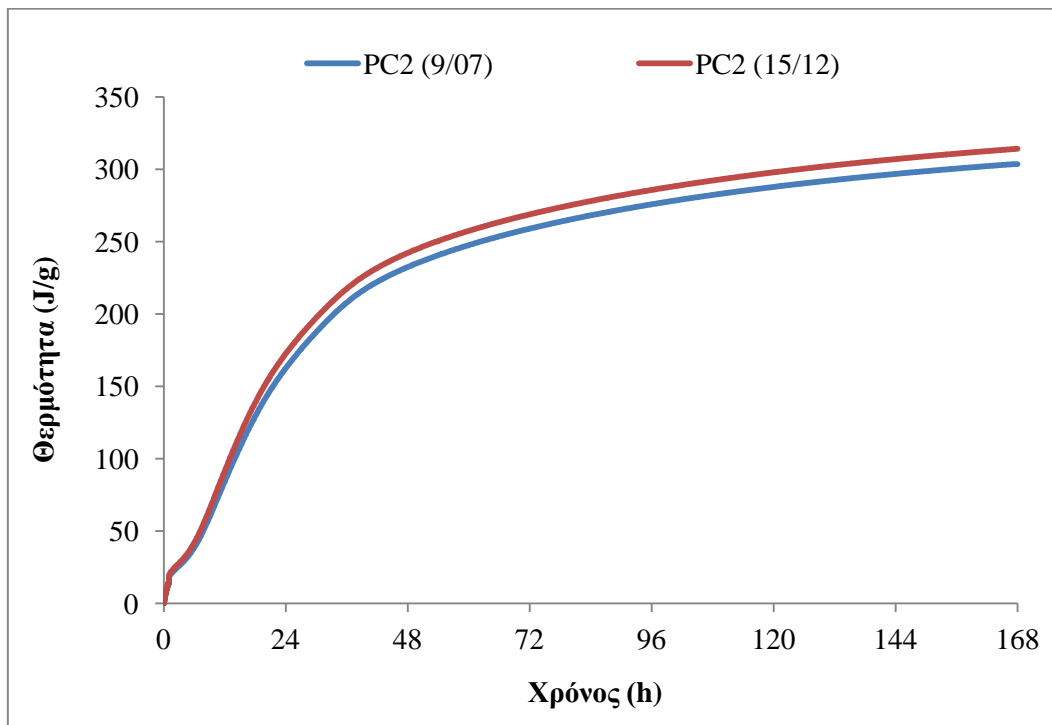
Πίνακας 15. *Θερμότητα ενυδάτωσης τσιμεντόπαστας στις 7 ημέρες*

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ (J/g)	Μ.Ο. (J/g)
PC1 (I)	388.25	384.73
PC1 (II)	381.21	
PC2 (I)	303.60	308.89
PC2 (II)	314.18	
PC3 (I)	317.23	324.42
PC3 (II)	331.61	
PC4 (I)	229.16	231.04
PC4 (II)	232.91	
PC5 (I)	293.98	285.64
PC5 (II)	277.31	

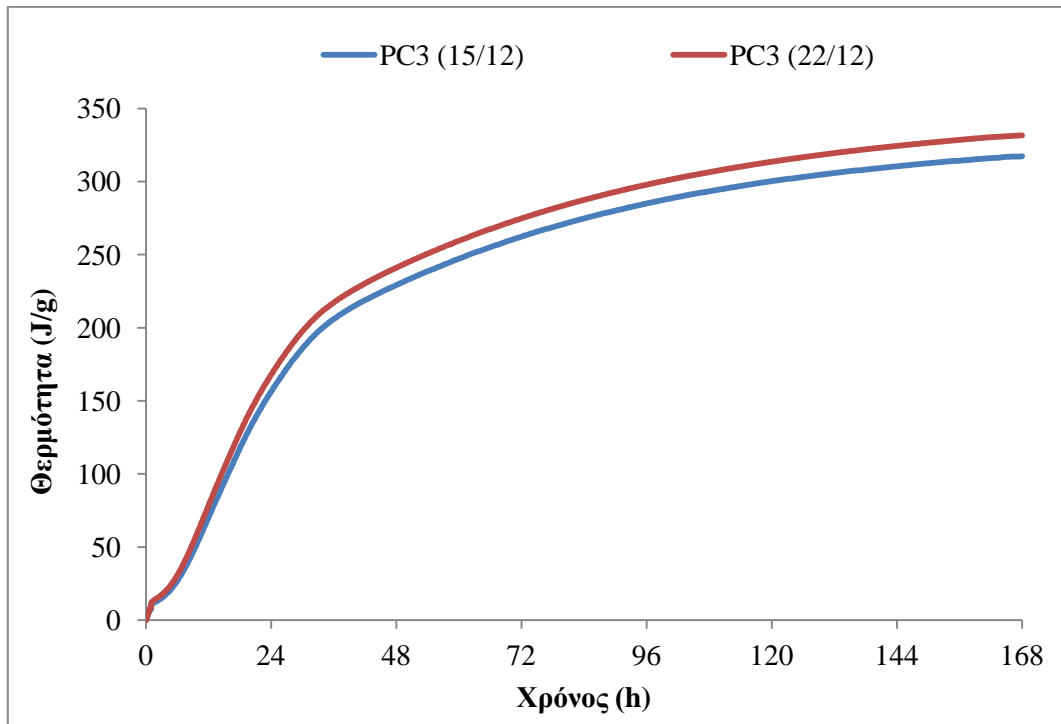
Στα **Σχήματα 34-38** φαίνεται η ανάπτυξη της θερμότητας ενυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου για κάθε δείγμα τσιμεντόπαστας. Σε όλα τα διαγράμματα είναι ευδιάκριτα τα 4 στάδια της διαδικασίας ενυδάτωσης. Τις πρώτες ώρες υπάρχει έντονη έκλυση θερμότητας που ακολουθείται από ένα διάστημα επιβράδυνσης. Στη συνέχεια ο ρυθμός είναι αυξημένος μέχρι την 3^η-4^η ημέρα και τέλος επιβραδύνει μέχρι το πέρας των 7 ημερών. Επίσης παρατηρείται ότι οι καταγραμμένες τιμές των 2 δειγμάτων ανά σύνθεση, γενικά συγκλίνουν ικανοποιητικά, για τις περισσότερες πάστες τσιμεντών.



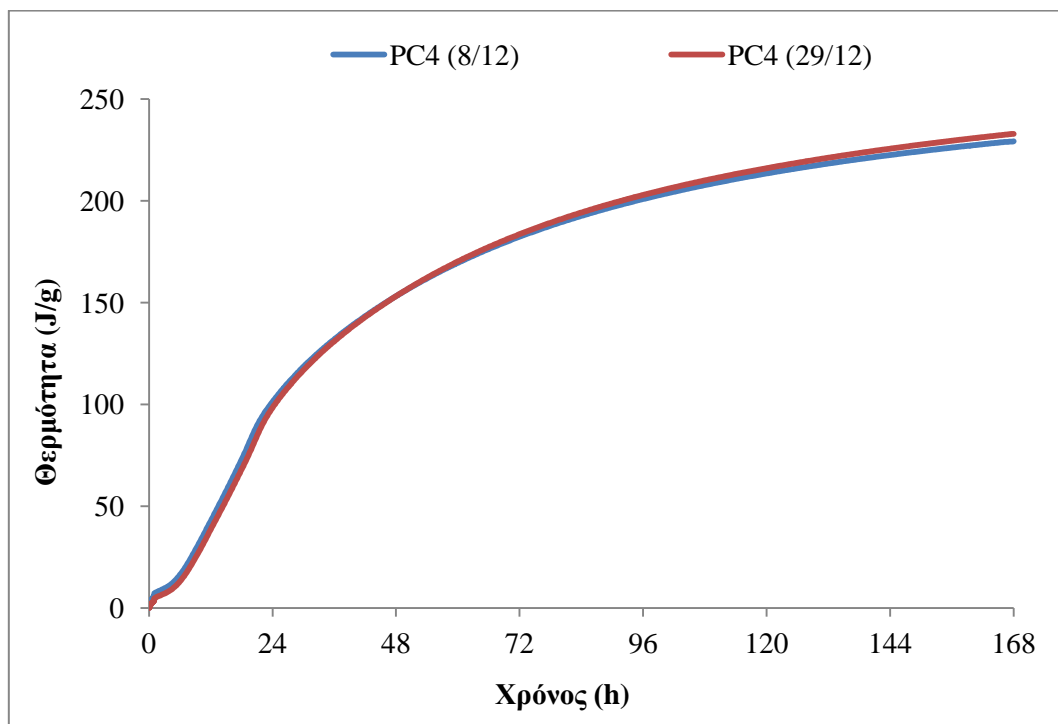
Σχήμα 34: Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης πάστας τσιμέντου *PC1*



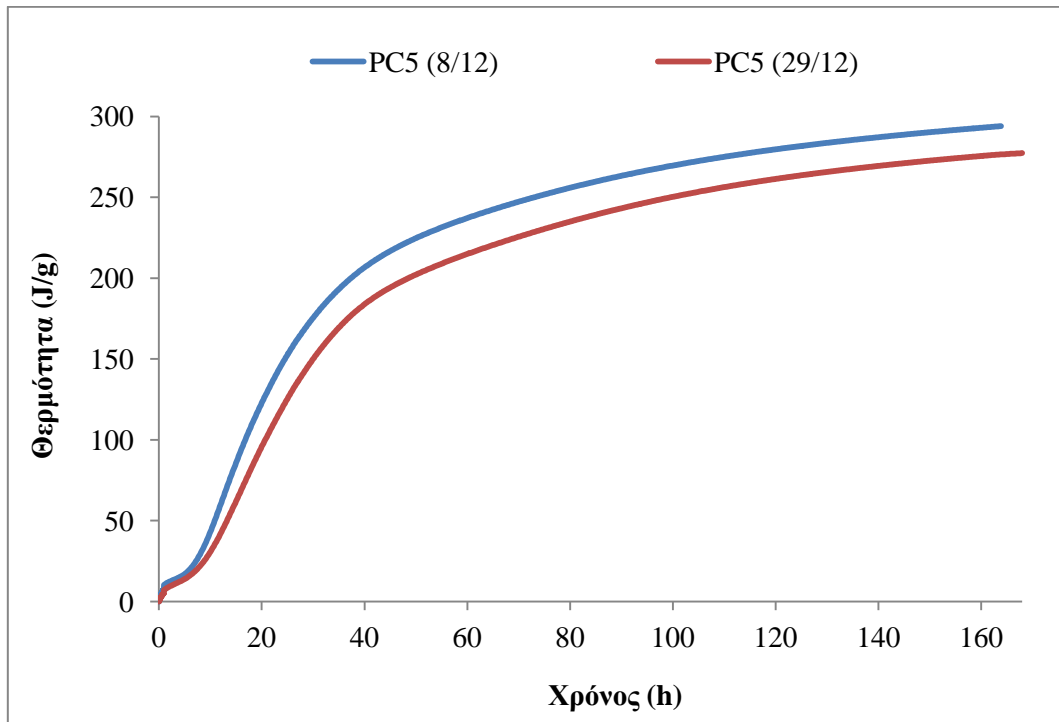
Σχήμα 35: Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης πάστας τσιμέντου *PC2*



Σχήμα 36: Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης πάστας τσιμέντου PC3

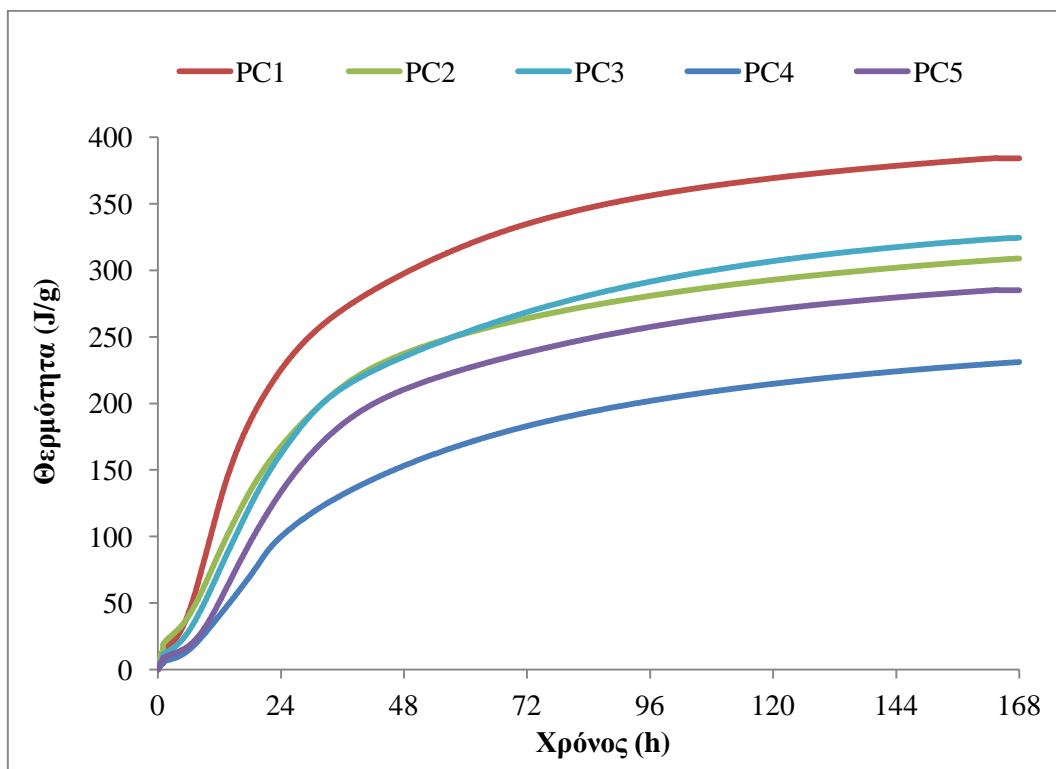


Σχήμα 37: Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης πάστας τσιμέντου PC4



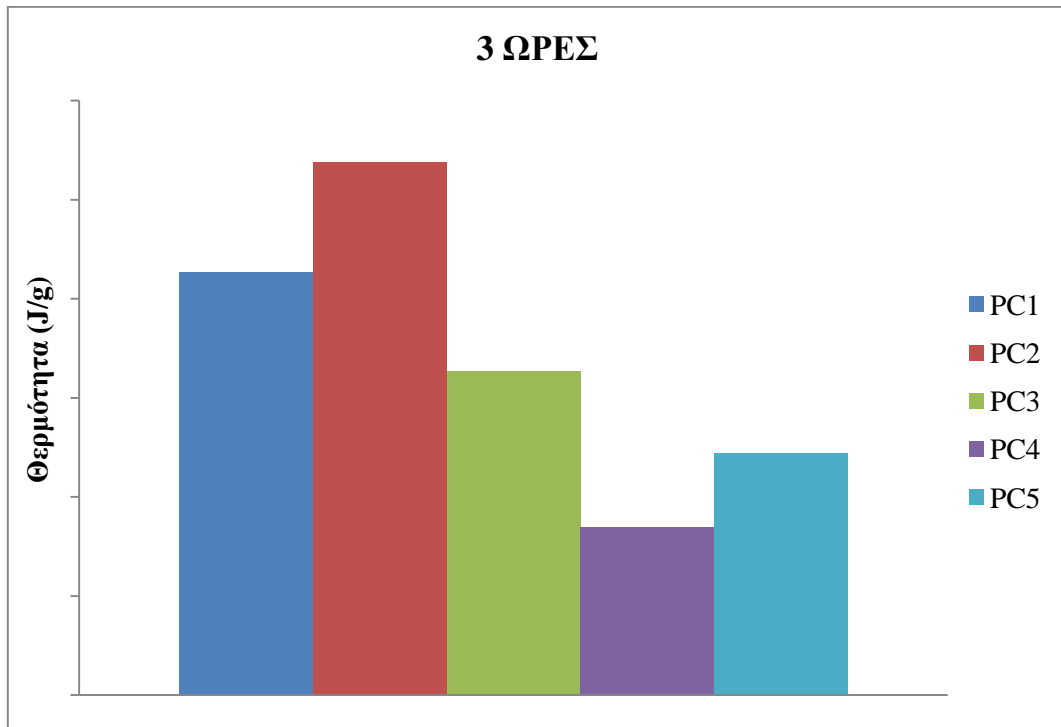
Σχήμα 38: Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης πάστας τσιμέντου **PC5**

Στο **Σχήμα 39** απεικονίζεται η μέση τιμή της θερμότητας ενυδάτωσης 2 δειγμάτων για κάθε τσιμεντόπαστα συναρτήσει του χρόνου (η συνολική διάρκεια της μέτρησης είναι 168 ώρες - 7 ημ.). Όπως φαίνεται από το διάγραμμα και όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μέγιστη τιμή αναπτύσσεται από την τσιμεντόπαστα **PC1** και η ελάχιστη από την **PC4**, ενώ ενδιάμεσες τιμές αναπτύσσονται από τις τσιμεντόπαστες **PC3**, **PC2** και **PC5** με φθίνουσα σειρά. Οι τσιμεντόπαστες **PC2**, **PC3**, φαίνεται να έχουν αντίστοιχη συμπεριφορά, παρά τη διαφοροποίησή των τσιμέντων τους ως προς το ποσοστό του κλίνκερ και την κατηγορία αντοχής. Το γεγονός ότι η πάστα **PC2** με σημαντικά μικρότερο ποσοστό κλίνκερ αναπτύσσει συνολικά αντίστοιχη θερμότητα ενυδάτωσης, υποδηλώνει ότι το κλίνκερ που περιέχει το **C2** περιέχει σε υψηλότερο ποσοστό C_3A και C_2S , από το κλίνκερ που περιέχει το τσιμέντο **C3**. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί η αναμενόμενη συμπεριφορά του σκωριοτσιμέντου στην πάστα **PC4**, το οποίο ανέπτυξε τη χαμηλότερη θερμότητα ενυδάτωσης.

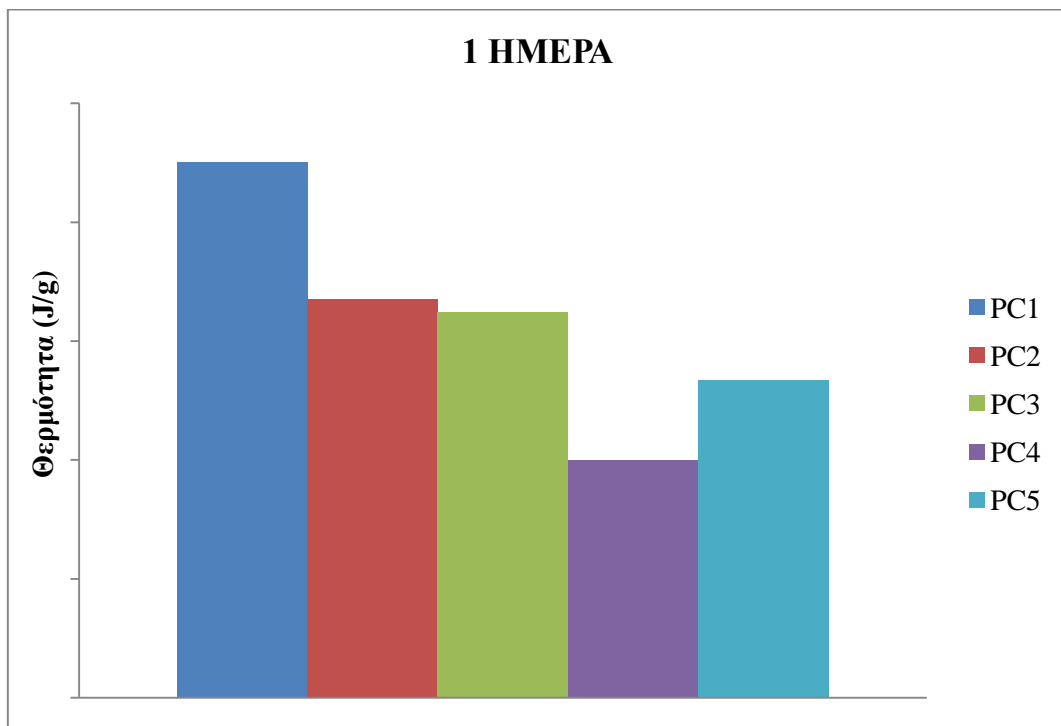


Σχήμα 39: Συγκριτικό διάγραμμα ανάπτυξης θερμότητας ενυδάτωσης στις πάστες τσιμέντων

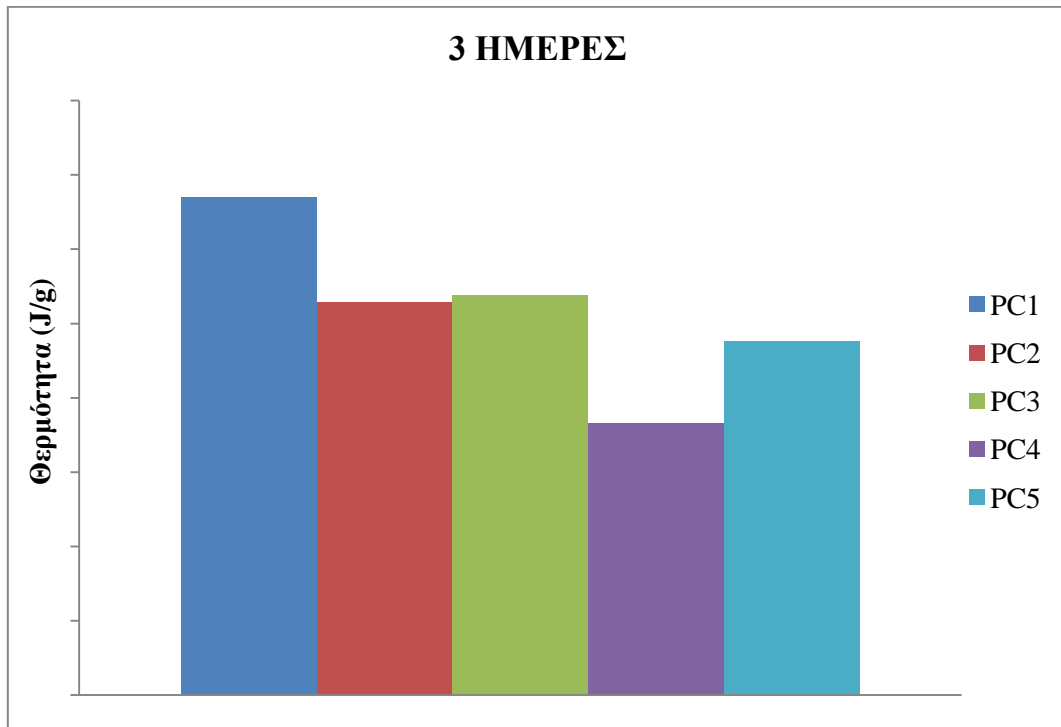
Στα **Σχήματα 40-43** στα συγκριτικά διαγράμματα φαίνεται η θερμότητα ενυδάτωσης ανά τσιμεντόπαστα σε 4 διαφορετικές ηλικίες. Τα ραβδογράμματα υποδηλώνουν τον διαφορετικό ρυθμό έκλυσης της θερμότητας ενυδάτωσης ανά τσιμέντο. Για παράδειγμα, ενώ όπως φαίνεται και παρακάτω (**Σχήμα 43**) τα τσιμέντα **PC2** και **PC3** εκλύουν συνολικά σχεδόν την ίδια ποσότητα θερμότητας στις 7 ημέρες – 168 ώρες (308.89 και 324.42 J/g, αντίστοιχα), ο ρυθμός έκλυσης στην περίπτωση του **PC2** είναι κατά πολύ υψηλότερος σε πρώιμο χρόνο, με αποτέλεσμα να εκλύεται σημαντική ποσότητα θερμότητας στις πρώτες 3 ώρες. Αυτό δεν δικαιολογείται από το ποσοστό συμμετοχής του κλίνκερ, όπου σύμφωνα και με τον τύπο του τσιμέντου, στο τσιμέντο της πάστας **PC2**, περιέχεται σε μικρότερη ποσότητα. Μικρή επίδραση αναμένεται από την περιεκτικότητα των τσιμέντων στα κύρια συστατικά, τα οποία είναι ίδια και στα 2 τσιμέντα. Ωστόσο καθώς η ίδια τάση δεν διατηρείται και στις 7 ημέρες και οι 2 πάστες τελικά εκλύουν σχεδόν την ίδια ποσότητα θερμότητας, γίνεται αντιληπτό ότι η τελική περιεκτικότητα των τσιμέντων σε C_3A και C_3S , βρίσκονται σε συγκρίσιμα επίπεδα.



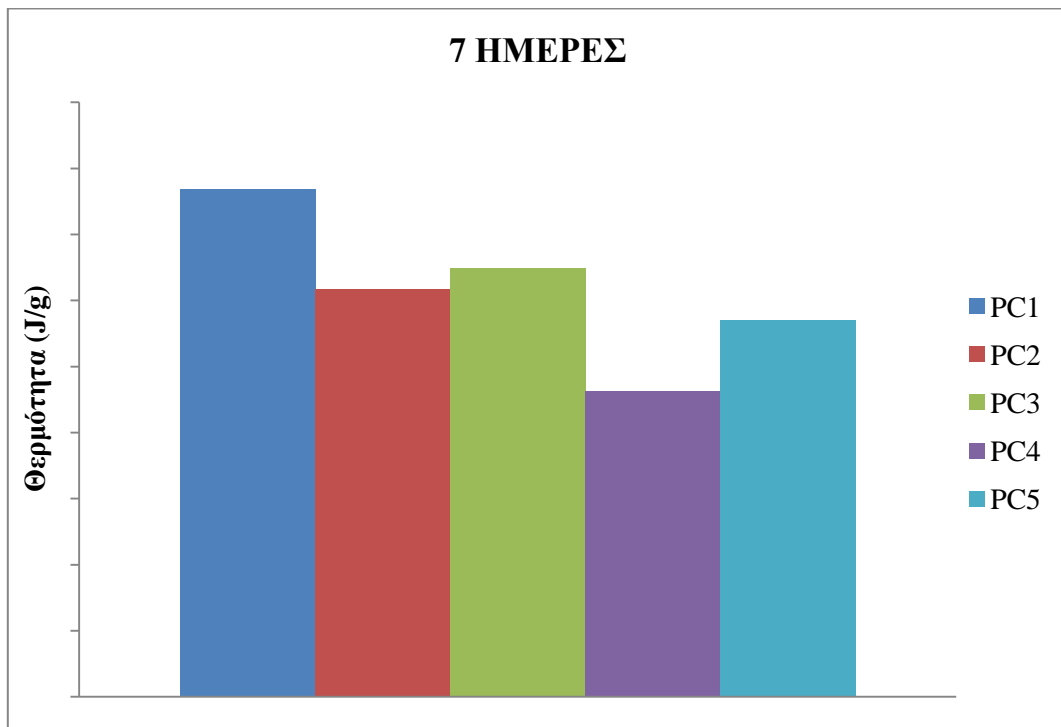
Σχήμα 40: Θερμότητα ενυδάτωσης παστών τσιμέντων, στις 3 ώρες



Σχήμα 41: Θερμότητα ενυδάτωσης παστών τσιμέντων, στις 24 ώρες



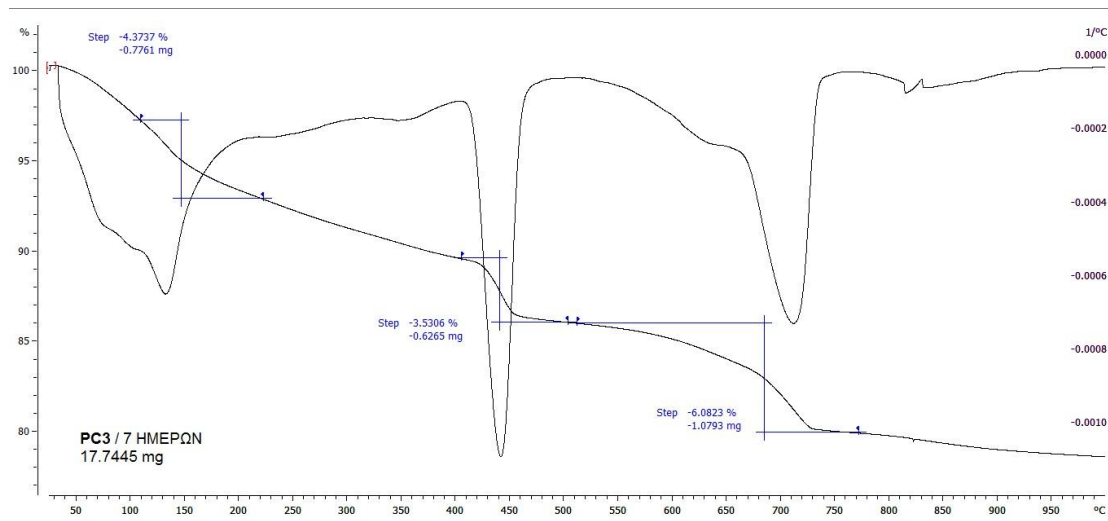
Σχήμα 42: Θερμότητα ενυδάτωσης παστών τσιμέντων, στις 72 ώρες



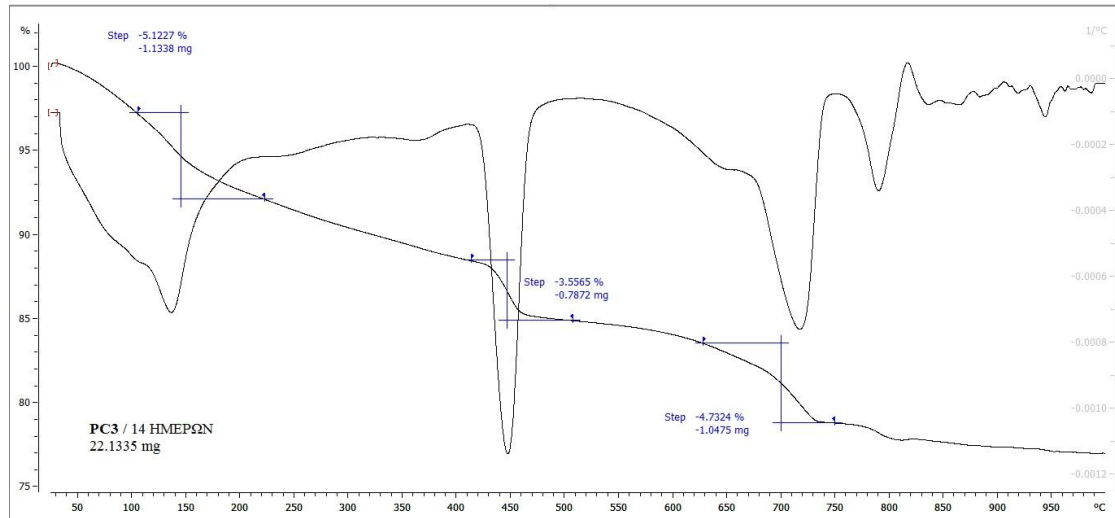
Σχήμα 43: Θερμότητα ενυδάτωσης παστών τσιμέντων, στις 168 ώρες

3.2.1.2 Μελέτη προϊόντων ενυδάτωσης

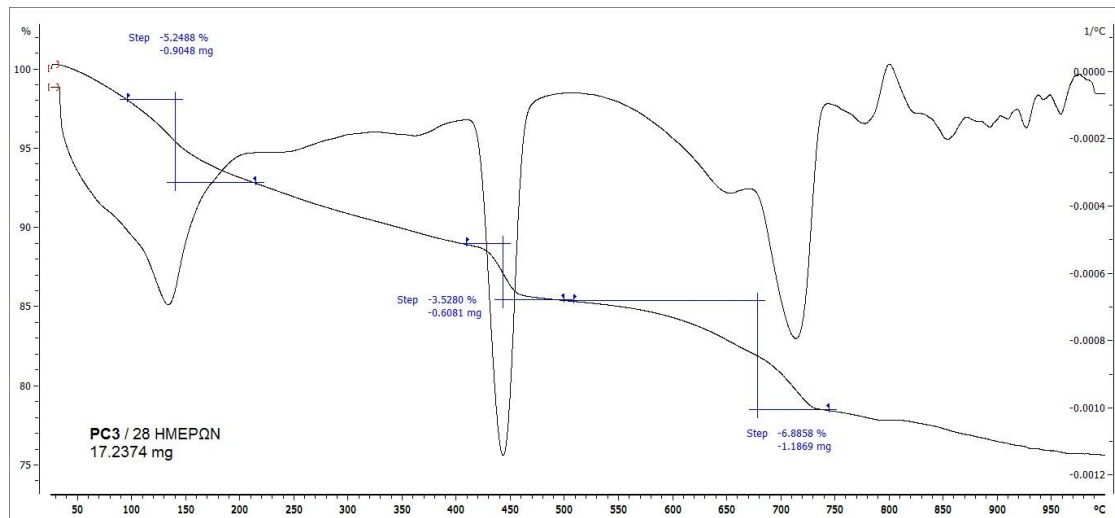
Στα **Σχήματα 44-46** παρατίθενται ενδεικτικά η ανάλυση TGA τσιμεντόπαστας **PC3**, στην οποία έχει γίνει διακοπή ενυδάτωσης στις 7, 14 και 28 ημέρες. Οι αναλύσεις αυτές σε συνδυασμό με την αντίστοιχη ανάλυση του καθαρού τσιμέντου **C3**, συντελούν στη διευκρίνιση των χημικών αντιδράσεων που έχουν λάβει χώρα λόγω της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Αρχικά, στις θερμοκρασίες 100-250°C εκλύεται θερμότητα λόγω εξώθερων αντιδράσεων που αποδίδονται στην διάσπαση του ετρινγκίτη (AFt) και των μονοθευκών (AFm), ειδικά στην πάστα των 28 ημερών, καθώς και του κύριου προϊόντος των αντιδράσεων ενυδάτωσης, C-S-H. Όπως είναι γνωστό, κατά την πορεία των αντιδράσεων ενυδάτωσης, η περιεκτικότητα σε ετρινγκίτη μειώνεται ενώ αυξάνεται η περιεκτικότητα σε μονοθευκά. Στη συνέχεια, στις θερμοκρασίες 400-500 °C φαίνεται μία εξώθερμη αντίδραση που υποδεικνύει την παρουσία του πορτλαντίτη (CH) όπου υπάρχει σε σημαντικό ποσοστό της τάξης του 15% στο δείγμα. Το ποσοστό αυτό είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του καθαρού τσιμέντου, καθώς πλέον αποτελεί προϊόν της κανονικής πορείας των αντιδράσεων ενυδάτωσης. Τέλος, στις θερμοκρασίες 600-800°C λαμβάνει χώρα μία εξώθερμη αντίδραση. Η αντίδραση αυτή είναι η διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 (ασβεστίτη) σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2).



Σχήμα 44: TGA πάστας **PC3** μετά από 7 ημέρες ενυδάτωσης

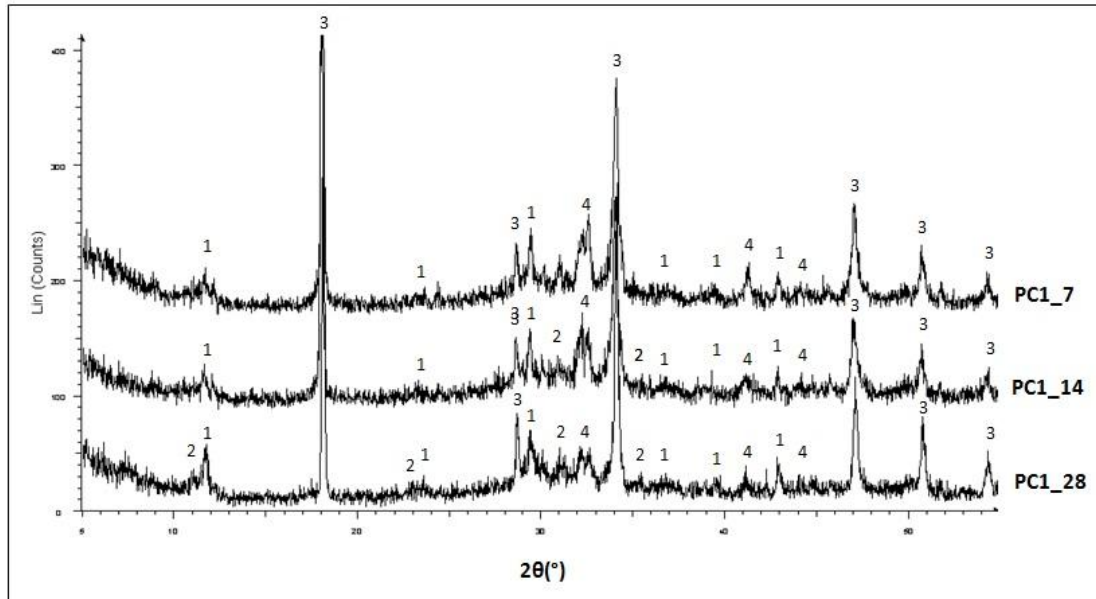


Σχήμα 45: TGA πάστας PC3 μετά από 14 ημέρες ενυδάτωσης



Σχήμα 46: TGA πάστας PC3 μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης

Στο σχήμα 47, παρουσιάζεται ενδεικτικά το ακτινογράφημα XRD τσιμεντόπαστας PC1, στην οποία έχει γίνει διακοπή ενυδάτωσης στις 7, 14 και 28 ημέρες. Όπως φαίνεται, σταδιακά με το χρόνο, γίνεται περισσότερο σαφής η φάση του Πορτλαντίτη, η οποία εν μέρει έχει μετατραπεί λόγω της ενανθράκωσης σε ανθρακικό ασβέστιο. Επίσης, καταγράφονται ένυδρες ασβεσταργλικές φάσεις, πιθανόν με τη μορφή του C_3AH_8 .



Σχήμα 47: Ακτινογραφήματα πάστας **PCI** μετά από 7, 14 και 28 ημέρες ενυδάτωσης (1: ασβεστίτης, 2: C_3AH_8 , 3: πορτλαντίτης, 4: C_2S)

3.2.2 Κονιάματα τσιμέντων

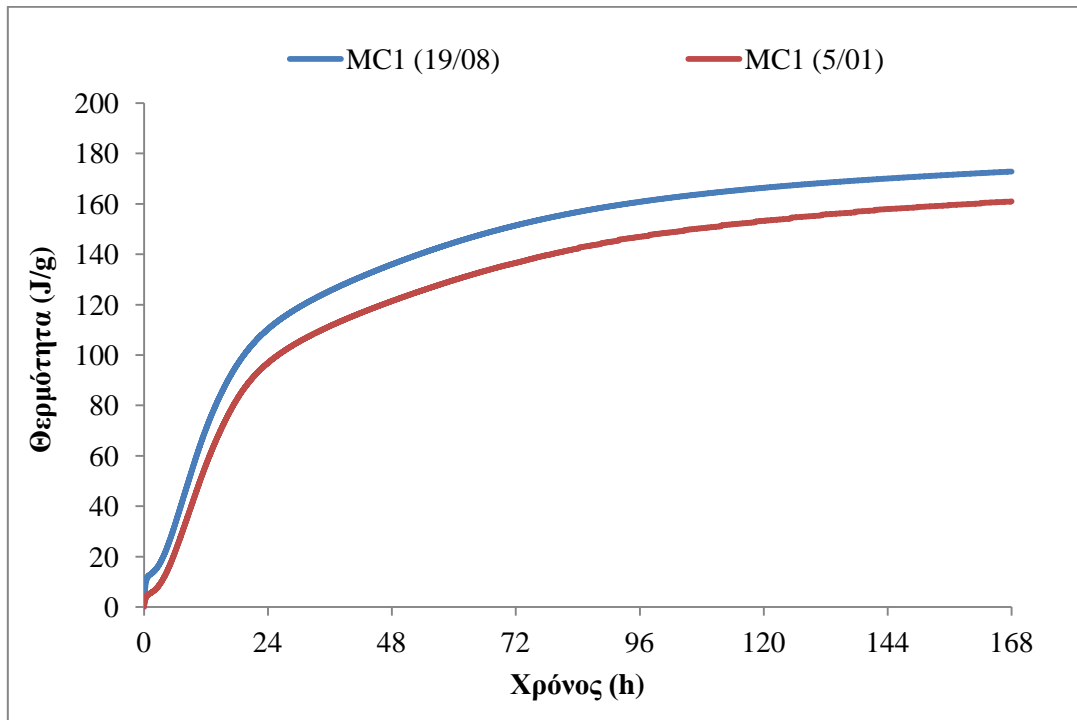
3.2.2.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης

Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της δοκιμής προσδιορισμού της θερμότητας ενυδάτωσης σε δείγματα κονιάματος για 7 ημέρες. Παρατηρούμε ότι η εκλυόμενη ποσότητα θερμότητας είναι αισθητά μικρότερη σε σχέση με τις πάστες και αυτό είναι λογικό δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκε λιγότερη από τη μισή ποσότητα τσιμέντου. Συγκεκριμένα, η αναλογία θερμότητας ενυδάτωσης τσιμεντόπαστας προς την αντίστοιχη κονιάματος κυμαίνεται από 2-2.30, ενώ η αναλογία της περιεκτικότητας σε τσιμέντο των δύο διαφορετικών δειγμάτων είναι της τάξης του 3. Επιπλέον, φαίνεται πως ακολουθείται η ίδια κατάταξη αναφορικά με τη θερμότητα ενυδάτωσης, όπως αυτή καταγράφηκε στις τσιμεντόπαστες. Αναλυτικά, στο κονίαμα **MC1** αναπτύσσεται μέγιστη τιμή 167 J/g, δεύτερο έρχεται το κονίαμα **MC3** με 140 J/g, τρίτο το **MC2** με 138 J/g, τέταρτο το **MC5** με 130 J/g και τέλος την ελάχιστη τιμή 113 J/g αναπτύσσει το **MC4**.

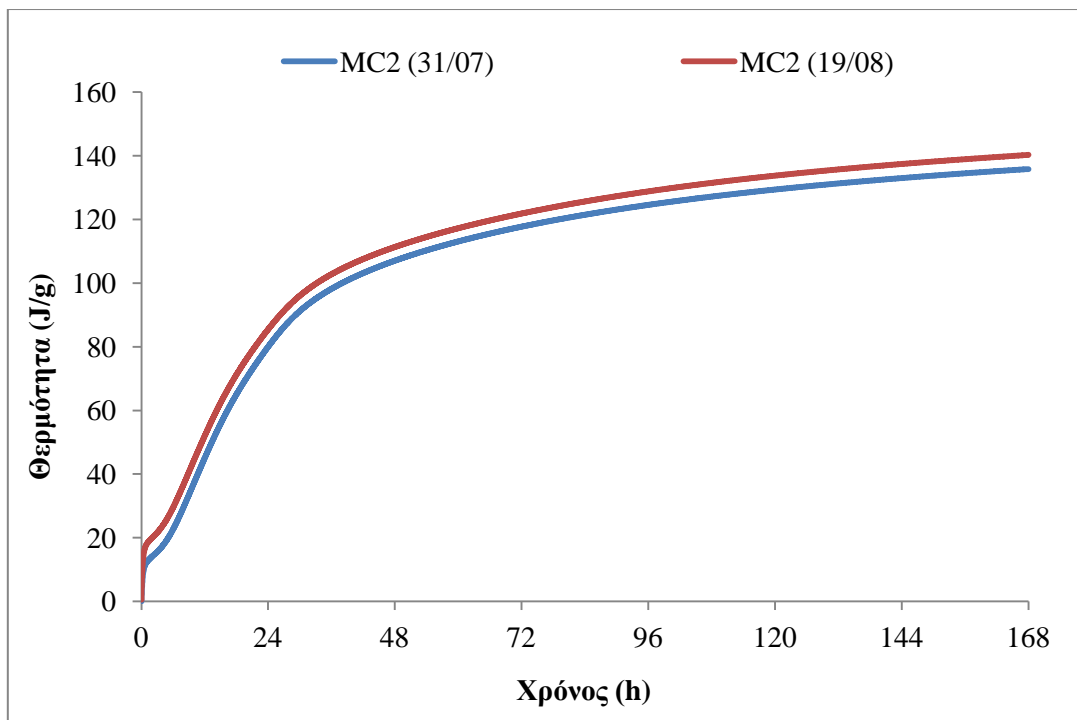
Πίνακας 16. *Θερμότητα ενυδάτωσης κονιαμάτων στις 7 ημέρες*

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ (J/g)	Μ.Ο. (J/g)
MC1 (I)	172.83	166.88
MC1 (II)	160.93	
MC2 (I)	135.82	138.05
MC2 (II)	140.27	
MC3 (I)	137.01	139.43
MC3 (II)	141.85	
MC4 (I)	117.12	113.18
MC4 (II)	109.23	
MC5 (I)	129.26	130.10
MC5 (II)	130.93	

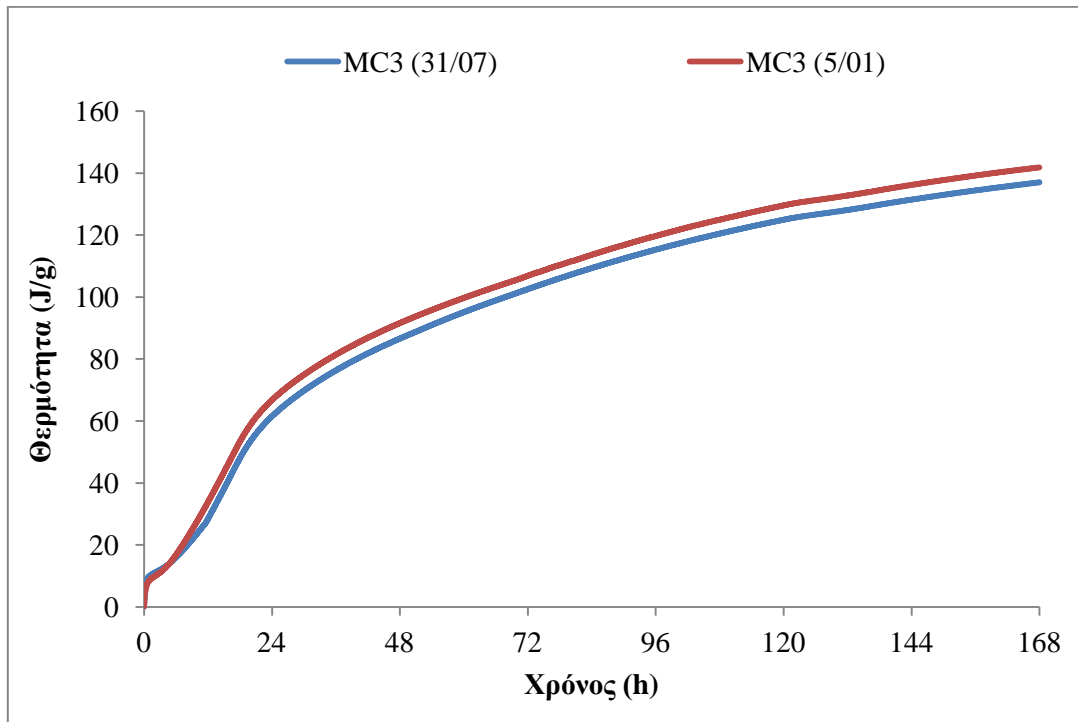
Στα **Σχήματα 48-52** φαίνεται η ανάπτυξη της θερμότητας ενυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου για κάθε δείγμα κονιάματος. Όπως και στις πάστες τσιμέντου έτσι και στην περίπτωση των κονιαμάτων σε όλα τα διαγράμματα είναι ευδιάκριτα τα 4 στάδια της διαδικασίας ενυδάτωσης. Τις πρώτες ώρες υπάρχει έντονη έκλυση θερμότητας που ακολουθείται από ένα διάστημα επιβράδυνσης. Στη συνέχεια ο ρυθμός είναι αυξημένος μέχρι την 3^η-4^η ημέρα και τέλος επιβραδύνει μέχρι το πέρας των 7 ημερών. Επίσης παρατηρείται ότι οι καταγραμμένες τιμές των 2 δειγμάτων ανά σύνθεση, γενικά συγκλίνουν ικανοποιητικά, για τα περισσότερα κονιάματα.



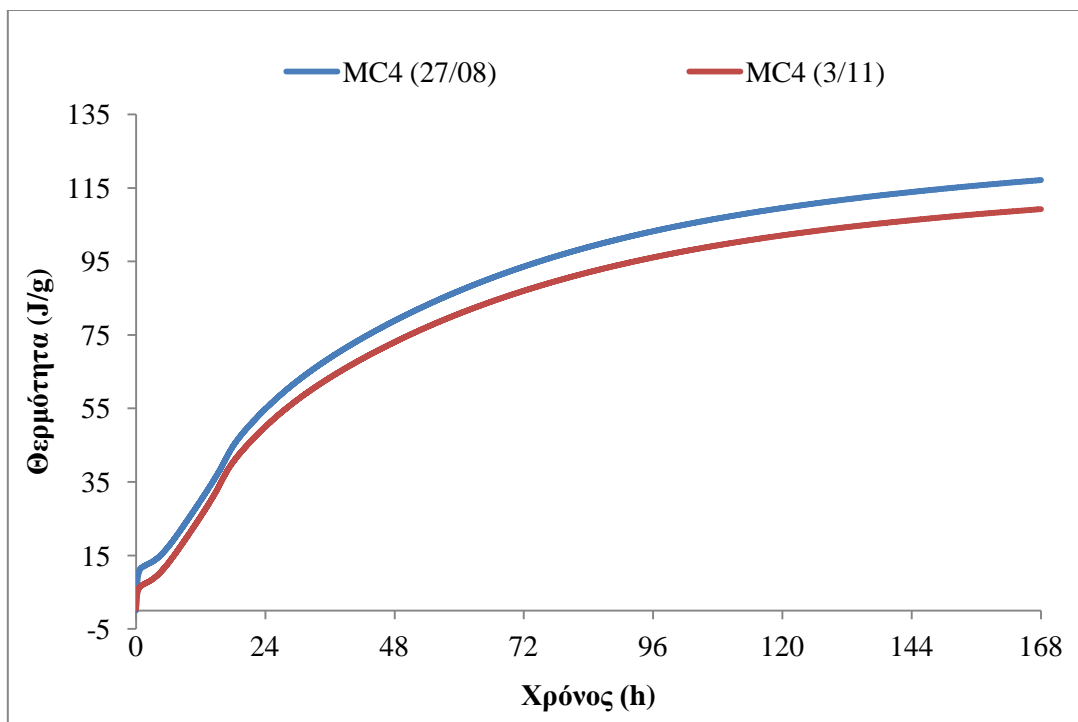
Σχήμα 48: Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης κονιάματος MC1



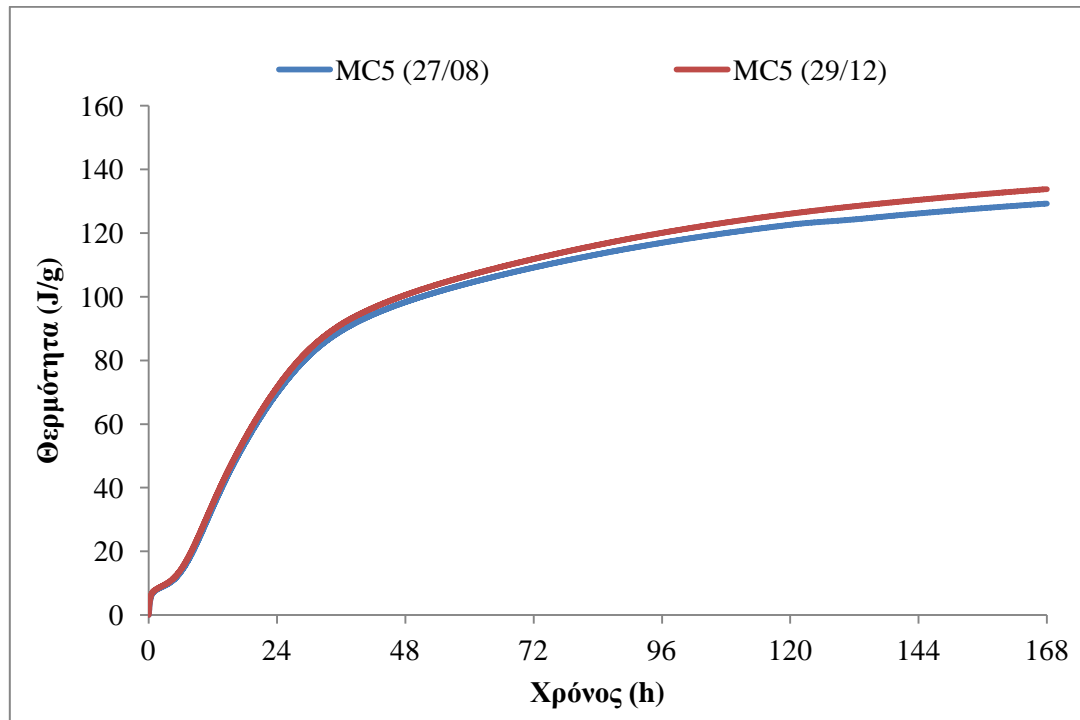
Σχήμα 49: Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης κονιάματος MC2



Σχήμα 50: Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης κονιάματος *MC3*

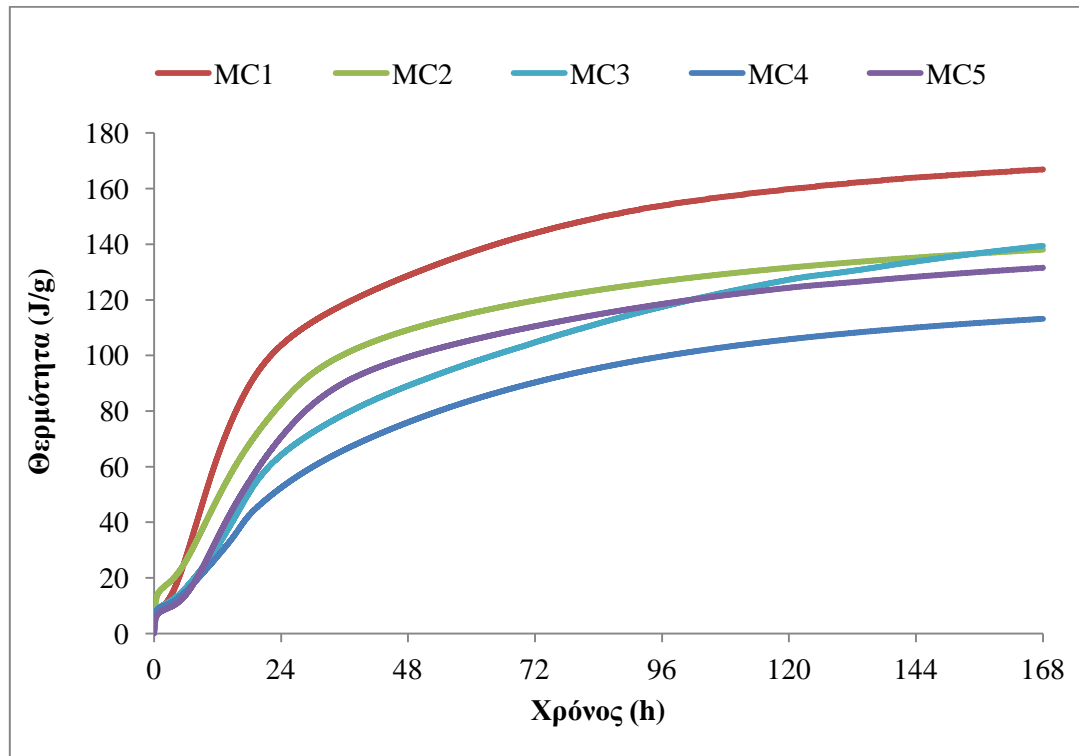


Σχήμα 51: Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης κονιάματος *MC4*



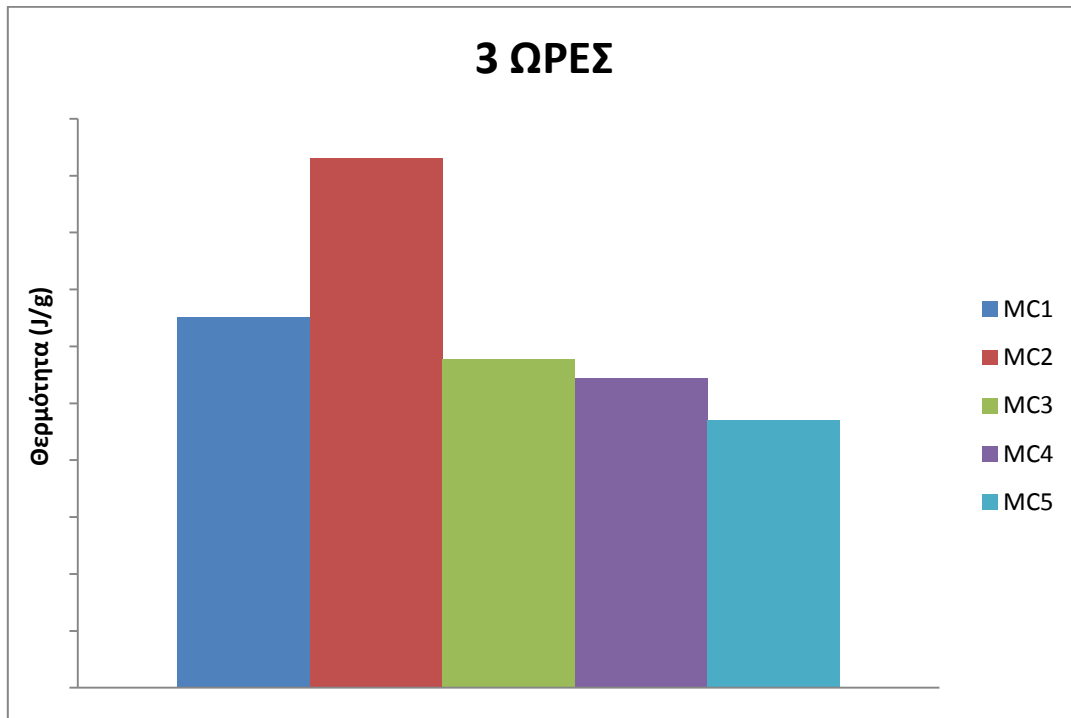
Σχήμα 52: Ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης κονιάματος **MC5**

Στο **Σχήμα 53** απεικονίζεται η μέση τιμή της θερμότητας ενυδάτωσης 2 δειγμάτων για κάθε κονίαμα συναρτήσει του χρόνου (η συνολική διάρκεια της μέτρησης είναι 168 ώρες – 7 ημ.). Όπως φαίνεται από το διάγραμμα και όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μέγιστη τιμή αναπτύσσεται από το κονίαμα **MC1** και η ελάχιστη από το **MC4**, ενώ ενδιάμεσες τιμές αναπτύσσονται από τα κονιάματα **MC3**, **MC2** και **MC5** με φθίνουσα σειρά. Τα κονιάματα **MC2**, **MC3**, φαίνεται να έχουν αντίστοιχη συμπεριφορά όπως και στην περίπτωση της τσιμεντόπαστας, παρά τη σημαντική διαφοροποίησή των τσιμεντών τους ως προς το ποσοστό του κλίνκερ και την κατηγορία αντοχής. Όπως εξηγήθηκε, το γεγονός ότι το κονίαμα **MC2** με σημαντικά μικρότερο ποσοστό κλίνκερ αναπτύσσει αντίστοιχη θερμότητα ενυδάτωσης συνολικά, υποδηλώνει είτε ότι το κλίνκερ που περιέχει το **C2** μάλλον περιέχει σε υψηλότερο ποσοστό C_3A και C_2S . Τέλος, αξίζει να σημειωθεί η αναμενόμενη συμπεριφορά του σκωριοτσιμεντού στο κονίαμα **MC4**, το οποίο ανέπτυξε τη χαμηλότερη θερμότητα ενυδάτωσης.

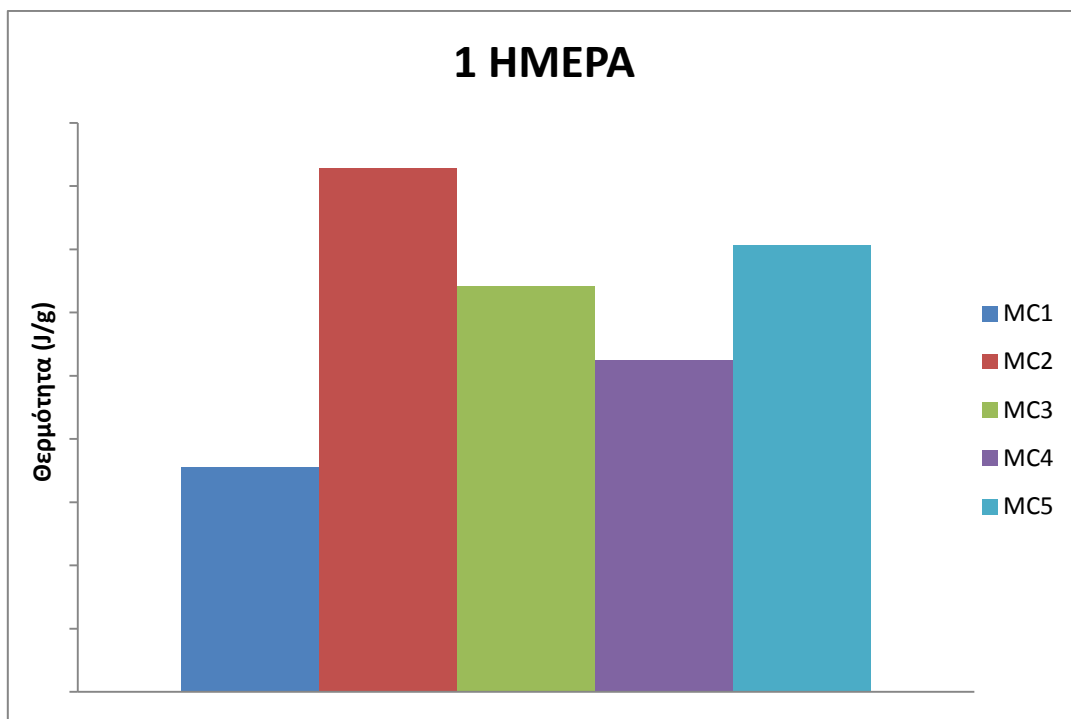


Σχήμα 53: Συγκριτικό διάγραμμα θερμότητας ενυδάτωσης κονιαμάτων

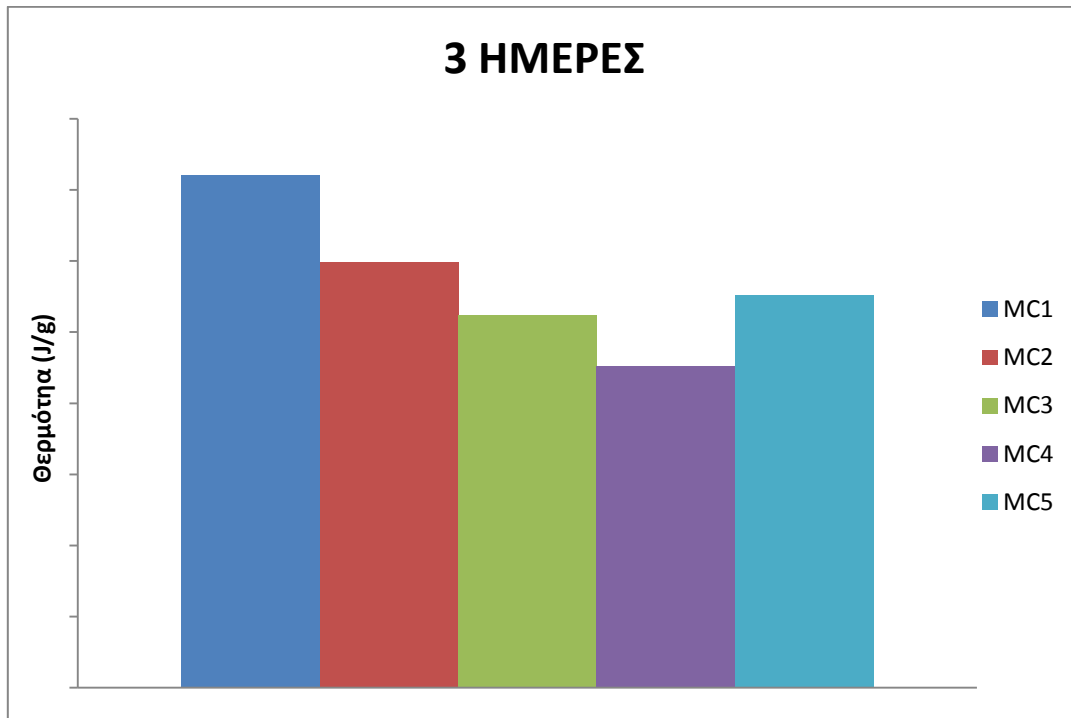
Στα **Σχήματα 54-57** στα συγκριτικά διαγράμματα φαίνεται η θερμότητα ενυδάτωσης ανά κονίαμα σε 4 διαφορετικές ηλικίες. Τα ραβδογράμματα υποδηλώνουν τον διαφορετικό ρυθμό έκλυσης της θερμότητας ενυδάτωσης ανά τσιμέντο. Για παράδειγμα, ενώ όπως φαίνεται και παρακάτω (**Σχήμα 57**) τα τσιμέντα **MC2** και **MC3** εκλύουν συνολικά σχεδόν την ίδια ποσότητα θερμότητας στις 7 ημέρες (138.05 και 139.43 J/g, αντίστοιχα), ο ρυθμός έκλυσης στην περίπτωση του **MC2** είναι κατά πολύ υψηλότερος σε πρώιμο χρόνο, με αποτέλεσμα να εκλύεται σημαντική ποσότητα θερμότητας στις πρώτες 3 ώρες. Με βάση τα διαθέσιμα στοιχεία, αυτό δεν δικαιολογείται από το ποσοστό συμμετοχής του κλίνκερ, όπου σύμφωνα και με τον τύπο του τσιμέντου, στο τσιμέντο της πάστας **MC2**, περιέχεται σε μικρότερη ποσότητα. Ωστόσο καθώς η ίδια τάση δεν διατηρείται και στις 7 ημέρες και οι 2 πάστες εκλύουν σχεδόν την ίδια ποσότητα θερμότητας, γίνεται ξανά αντιληπτό ότι η περιεκτικότητα των τσιμέντων στα C_3A και C_3S που περιέχουν, βρίσκονται σε συγκρίσιμα επίπεδα.



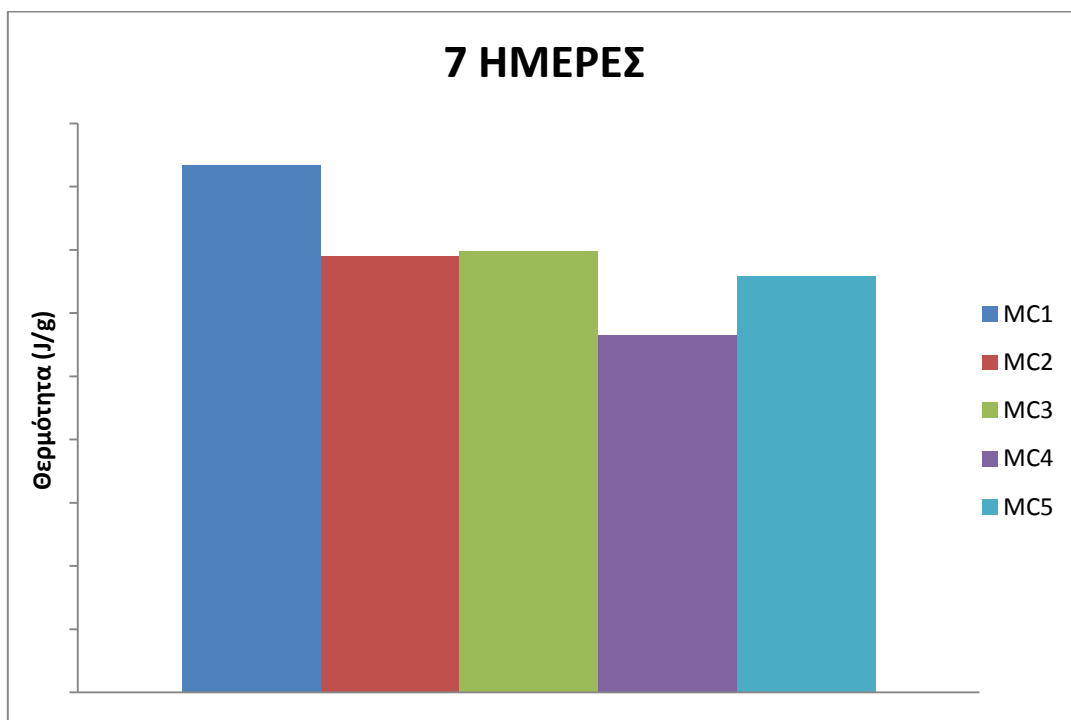
Σχήμα 54: Θερμότητα ενυδάτωσης κονιαμάτων τσιμέντων, στις 3 ώρες



Σχήμα 55: Θερμότητα ενυδάτωσης κονιαμάτων τσιμέντων, στις 24 ώρες



Σχήμα 56: Θερμότητα ενυδάτωσης κονιαμάτων τσιμέντων, στις 72 ώρες



Σχήμα 57: Θερμότητα ενυδάτωσης κονιαμάτων τσιμέντων, στις 168 ώρες

3.2.2.2 Μελέτη ιδιοτήτων κονιαμάτων

Στους Πίνακες 17 και 18 παρατίθενται τα αποτελέσματα των δοκιμών αντοχής σε κάμψη και θλίψη των κονιαμάτων σε ηλικίες 1, 7 και 28 ημέρες. Παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στο ρυθμό ανάπτυξης αντοχής των τσιμεντών, η οποία μεταξύ των υπολοίπων παραγόντων, υποδηλώνει την επίδραση τόσο του ποσοστού συμμετοχής του κλίνκερ και της αναλογίας των πυριτικών φάσεων σε αυτό, όσο και του είδους και του ποσοστού των κύριων συστατικών των τσιμεντών.

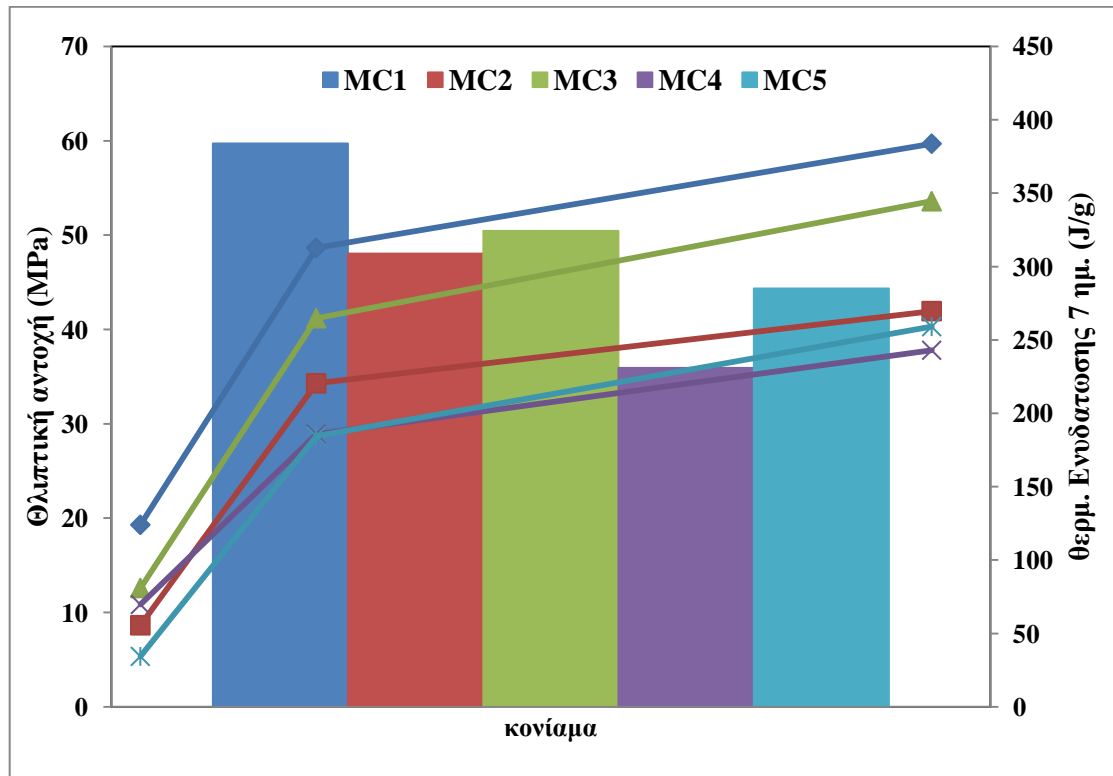
Στο Σχήμα 58, συσχετίζεται η θερμότητα ενυδάτωσης 7 ημ., με τη συνολική ανάπτυξη της θλιπτικής αντοχής. Παρατηρείται ότι σε σχέση με τη θερμότητα ενυδάτωσης, ως προς τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές, όπως αυτές αναπτύχθηκαν στις 7 ημέρες, υπάρχει αντίστοιχη ακολουθία των τιμών της θλιπτικής αντοχής 7 ημ. Το κονίαμα MC1 το οποίο ανέπτυξε τη μεγαλύτερη θερμότητα ενυδάτωσης, φαίνεται να αναπτύσσει και τη μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή. Αντίστοιχα το κονίαμα MC4 αναπτύσσει τη χαμηλότερη θερμότητα ενυδάτωσης και τη χαμηλότερη θλιπτική αντοχή 7 ημ. Ως προς τα υπόλοιπα κονιάματα δεν ακολουθείται απόλυτα η ίδια τάση, η οποία προφανώς επηρεάζεται από τα υπόλοιπα συστατικά του κλίνκερ και του τσιμεντού. Είναι γνωστό ότι η έκλυση της θερμότητας οφείλεται κυρίως στην ενυδάτωση των φάσεων C₃S και C₃A ενώ η ανάπτυξη της αντοχής οφείλεται κυρίως στην ενυδάτωση της φάσης C₃S. Συνεπώς προκειμένου να υπάρξει σαφής συσχέτιση, απαιτείται να είναι γνωστό το ακριβές ποσοστό των περιεχόμενων ορυκτολογικών φάσεων καθώς και των κύριων συστατικών των τσιμεντών.

Πίνακας 17. Αντοχή σε κάμψη κονιαμάτων

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΤΑΣΗ (MPa)		
	ΗΛΙΚΙΑ (ΗΜΕΡΕΣ)		
	1	7	28
MC1	4.22	7.32	8.53
MC2	1.99	6.23	7.37
MC3	2.85	6.38	7.67
MC4	2.32	5.43	6.94
MC5	1.53	5.81	6.82

Πίνακας 18. Αντοχή σε θλίψη κονιαμάτων

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΤΑΣΗ (MPa)		
	ΗΛΙΚΙΑ (ΗΜΕΡΕΣ)		
	1	7	28
MC1	19.3	48.65	59.7
MC2	8.65	34.3	41.95
MC3	12.6	41.2	53.6
MC4	10.85	28.9	37.8
MC5	5.35	28.7	40.3

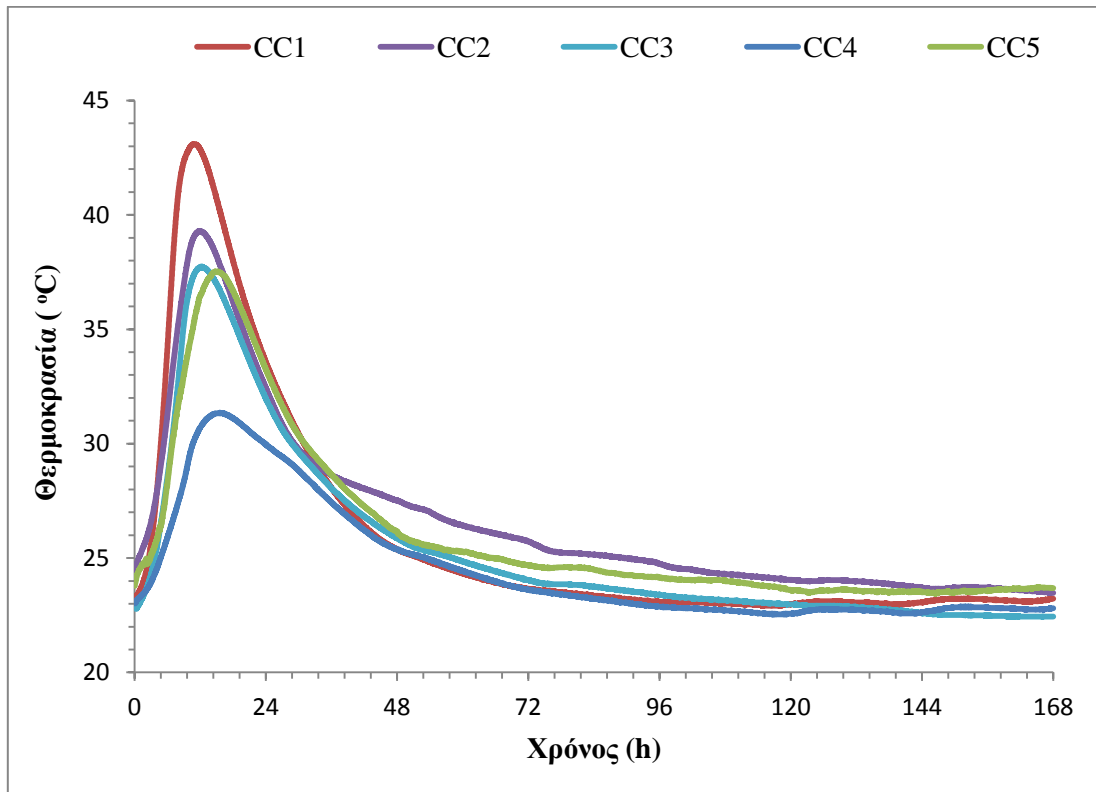


Σχήμα 58: Διάγραμμα συσχέτισης ανάπτυξης θλιπτικής αντοχής και θερμότητας ενυδάτωσης 7 ημερών κονιαμάτων

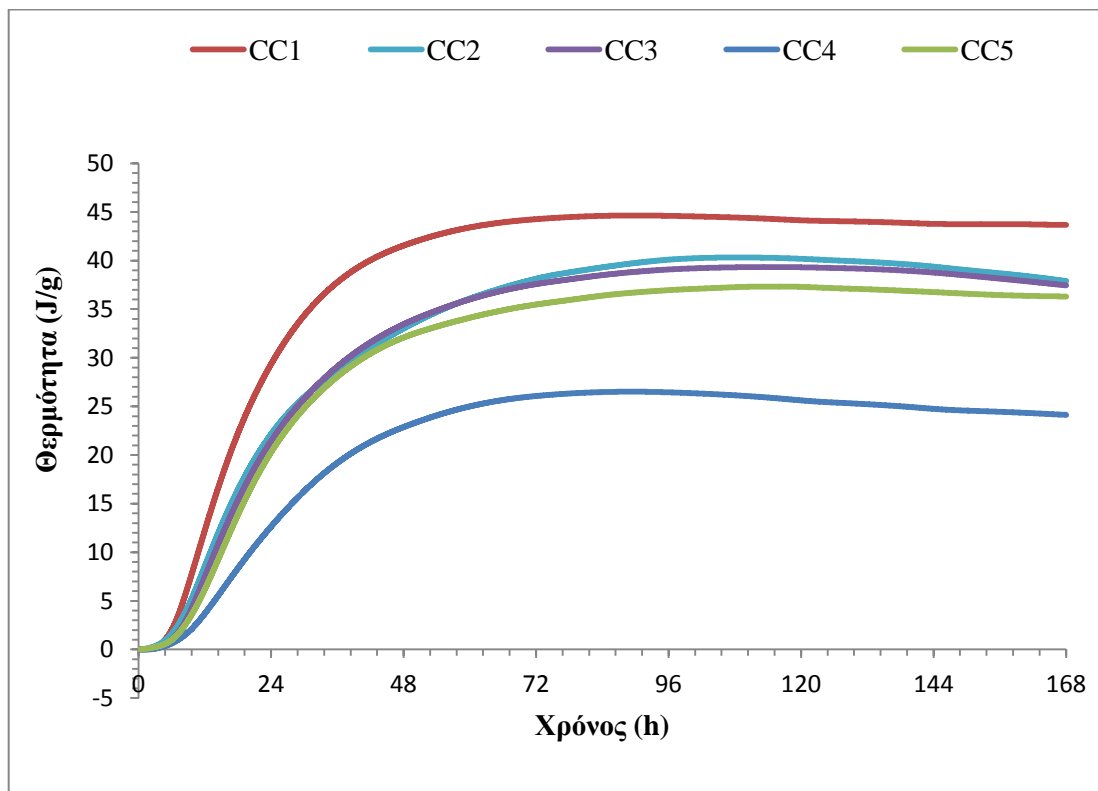
3.2.3 Σκυρόδεμα

3.2.3.1 Δοκιμή προσδιορισμού θερμότητας ενυδάτωσης

Στο **Σχήμα 59** παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιακής μεταβολής ενώ στο **Σχήμα 60** το συγκριτικό διάγραμμα θερμότητας ενυδάτωσης των δοκιμών σκυροδέματος για διάρκεια ενυδάτωσης 168 ώρες. Και από τα δύο σχήματα γίνεται σαφές ότι η τάση κατάταξης των τσιμεντών ως προς τη θερμότητα ενυδάτωσης, όπως αυτή διαπιστώθηκε με τα δοκίμια παστών και κονιαμάτων, διατηρείται. Είναι σαφής η διαφοροποίηση των σκυροδεμάτων με τσιμέντα **C1** και **C4**, ως προς τη μέγιστη και ελάχιστη τιμή θερμότητας αντίστοιχα. Τα σκυροδέματα με τσιμέντα **C2**, **C3** αλλά και **C4**, δεν φαίνεται να διαφοροποιούνται σημαντικά.



Σχήμα 59: Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιακής μεταβολής σκυροδεμάτων



Σχήμα 60: Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασίας ενυδάτωσης σκυροδεμάτων

Αξίζει να σημειωθεί, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 59**, ότι κανένα από τα σκυροδέματα δεν ανέπτυξε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 57°C, θερμοκρασία η οποία κατά κατά πολλούς ερευνητές θεωρείται ως η μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία που μπορεί να αναπτύξει το σκυρόδεμα.

3.2.3.2 Μελέτη ιδιοτήτων σκυροδέματος

Στον Πίνακα 19 δίνονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού της θλιπτικής αντοχής σκυροδέματος. Όπως φαίνεται και στην περίπτωση του σκυροδέματος ακολουθείται η ίδια τάση κατάταξης των τσιμέντων σχετικά με την ανάπτυξης θερμότητας ενυδάτωσης και αντοχής. Πιο συγκεκριμένα και αναφορικά με τα τσιμέντα C1, C4, καταγράφονται οι υψηλότερες και χαμηλότερες τιμές αντίστοιχα, τόσο για τη θλιπτική αντοχή όσο και για τη θερμότητα ενυδάτωσης. Για τα υπόλοιπα τσιμέντα, οι διαφοροποιήσεις είναι μικρές.

Πίνακας 19. Πυκνότητα και αντοχή 7 και 28 ημερών των δοκιμίων σκυροδέματος

ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ						
ΗΛΙΚΙΑ (ΗΜΕΡΕΣ)	7			28		
ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (kg/m ³)	ΤΑΣΗ (MPa)	Τ.Α.	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (kg/m ³)	ΤΑΣΗ (MPa)	Τ.Α.
CC1	2415.33	52.87	2.06	2426.67	65.77	1.75
CC2	2401.00	42.50	0.62	2414.67	58.57	1.76
CC3	2414.33	50.97	1.66	2415.00	56.67	0.91
CC4	2378.00	35.37	0.75	2399.67	44.00	0.87
CC5	2403.67	43.40	1.85	2403.00	55.37	1.70

4 Συμπεράσματα

Από τη παρούσα διπλωματική εργασία, εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Η ισοθερμική θερμιδομετρία, προσέφερε ικανοποιητικά αποτελέσματα σχετικά με τη μέτρηση της θερμότητας ενυδάτωσης των τσιμέντων. Διαπιστώθηκε σημαντική σύγκλιση των αποτελεσμάτων μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων ίδιων τσιμέντων.
- Με τη μέθοδο της ισοθερμικής θερμιδομετρίας κατέστη σαφής η επίδραση της διαφορετικής σύστασης των τσιμέντων ως προς το ποσοστό του κλίνκερ στη ανάπτυξη θερμότητας ενυδάτωσης. Συγκεκριμένα τα τσιμέντα **C1** και **C4** με μεγαλύτερο και μικρότερο ποσοστό κλίνκερ αντίστοιχα, ανέπτυξαν τη μεγαλύτερη και μικρότερη θερμότητα αντίστοιχα.
- Επιβεβαιώθηκε η συσχέτιση μεταξύ θερμότητας ενυδάτωσης και αντοχής, που σχετίζεται με το ποσοστό του περιεχόμενου στο κλίνκερ C_3S . Με τα υπάρχοντα δεδομένα, η συσχέτιση έγινε απολύτως διακριτή μόνο όταν το ποσοστό του κλίνκερ διαφοροποιούνταν σημαντικά, όπως στην περίπτωση των τσιμέντων **C1** και **C5**.
- Η μέθοδος της ημί-αδιαβατικής θερμιδομετρίας που χρησιμοποιήθηκε, επέτρεψε τον υπολογισμό της θερμοκρασιακής ανόδου δοκιμίων σκυροδέματος. Οι μετρήσεις μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων ίδιας σύνθεσης σκυροδέματος επέδειξαν ικανοποιητική σύγκλιση.
- Με τη μέθοδο της ημί-αδιαβατικής θερμιδομετρίας και κατόπιν κατάλληλων προσαρμογών αναφορικά με τη θερμότητα ενυδάτωσης των τσιμέντων, η τάση κατάταξης των σκυροδεμάτων, διαπιστώθηκε αντίστοιχη αυτής των παστών.
- Δεν διαπιστώθηκε ανάπτυξη θερμότητας του σκυροδέματος μεγαλύτερη της θερμοκρασίας των **57°C**. Τα σκυροδέματα που παρασκευάστηκαν με τα τσιμέντα που μελετήθηκαν ανέπτυξαν αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία, με μεγαλύτερη τιμή να καταγράφεται για το σκυρόδεμα **CC1** και χαμηλότερη για το σκυρόδεμα **CC4**.

Προτάσεις

- Η έλλειψη επακριβών πειραματικών δεδομένων, σχετικά με τη σύσταση των εμπορικών τσιμέντων και την ορυκτολογική σύσταση του κλίνκερ που περιέχουν, ανέδειξε και τη δυνατότητα που παρέχεται να συσχετιστεί απόλυτα η πειραματικά μετρούμενη θερμότητα ενυδάτωσης με τη χημική σύσταση των τσιμέντων. Προτείνεται να αποτελέσει θέμα περαιτέρω μελέτης, με την παρασκευή εργαστηριακών συνθέσεων τσιμέντων, γνωστής σύστασης.
- Στο πλαίσιο αυτό προτείνεται η περαιτέρω μελέτη με σκοπό την αντιστοίχιση των χρονικών σταδίων ανάπτυξης της θερμότητας ενυδάτωσης με τη χρονική εξέλιξη των χημικών αντιδράσεων ενυδάτωσης, των διαφορετικών συστατικών του κλίνκερ.
- Επίσης η επίδραση του ποσοστού των κύριων συστατικών του τσιμέντου αλλά και της χημικής σύστασης αυτών, πρέπει να συσχετιστεί και να αναδειχθεί με κατάλληλο πειραματικό σχεδιασμό. Π.χ. είναι σημαντική η επίδραση του περιεχόμενου ποσοστού CaO της τέφρα, η ενυδάτωση της οποίας στα πρώιμα στάδια της ενυδάτωσης, χρήζει ιδιαίτερης μελέτης.

Βιβλιογραφία

- [1] Γριζιώτη, Α., 2012. Έλεγχος συμβατότητας συνθετικών κονιαμάτων με τους δομικούς λίθους του ενετικού Φρουρίου Κούλε. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [2] Thomas, D. J. & Jennings, D. H., 2014. Infrastructure Technology Institute. Available at: <http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph2_2_2.html> [Accessed July 2015].
- [3] Ευρυδόγλου, Ε., 2013. Συντήρηση και έλεγχος δομικών στοιχείων από σκυρόδεμα. Θεσσαλονίκη: Α.Π.Θ.
- [4] Thomas, D. J. & Jennings, D. H., 2014. Infrastructure Technology Institute. Available at: <http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph2_2_3.html> [Accessed July 2015].
- [5] Sika Hellas ABEE, 2007. Εγχειρίδιο Τεχνολογίας Σκυροδέματος Sika. [pdf] Available at: <http://grc.sika.com/content/dam/Greece/Main/01_General/PUB_Documents/Concrete%20Handbook.pdf> [Accessed July 2015].
- [6] Thomas, D. J. & Jennings, D. H., 2014. Infrastructure Technology Institute. Available at: <http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph2_2_5.html> [Accessed July 2015].
- [7] Thomas, D. J. & Jennings, D. H., 2014. Infrastructure Technology Institute. Available at: <http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph2_2_6.html> [Accessed July 2015].
- [8] Charles E. Reynolds, James C. Steedman, Anthony J. Threlfall, August 2007. Reinforced Concrete Designer's Handbook, Eleventh Edition [ebook] CRC Press. Available at: Google Books <books.google.com> [Accessed July 2015].
- [9] Thomas, D. J. & Jennings, D. H., 2014. Infrastructure Technology Institute. Available at: <http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph3_2.html> [Accessed July 2015].
- [10] Σ.Τσίμας & Τσιβιλής, Σ., 2004. Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου. Αθήνα: Ε.Μ.Π.
- [11] Στιβανάκης, Β. Ε., 2003. Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [12] Locher F.W., Richartz W., Sprung S., Rechenberg W., 1983. Erstarren von Zement, Teil IV: Einfluss der Lösungszusammensetzung, ZKG 4.
- [13] H.F.W. Taylor, 1997. Cement Chemistry, 2nd Ed, London: Thomas Telford.
- [14] Thomas, D. J. & Jennings, D. H., 2014. Infrastructure Technology Institute. Available at: <http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph3_5.html> [Accessed July 2015].
- [15] S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, 1941. The Theory of Rate Processes, New York: McGraw-Hill.
- [16] R. Mills, V.M.M. Lobo, 1989. Self-Diffusion in Electrolyte Solutions, Amsterdam: Elsevier.
- [17] G.A. Somorjai, 1994. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, New York: Wiley-Interscience.
- [18] A.W. Adamson, A.P. Gast, 1997. Physical Chemistry of Surfaces, 6th Edition, New York: Wiley- Interscience.
- [19] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, London: Phil. Trans. A, R. Soc., pp.299–358.

- [20] D. Kaschiev, G.M. van Rosmalen, 2003. Review: nucleation in solutions revisited, *Cryst. Res. Technol.* 38, pp.555–574.
- [21] W. Stumm, J.J. Morgan, 1972. *Aquatic Chemistry*, New York: Wiley-Interscience.
- [22] F.M.M. Morel, 1983. *Principles of Aquatic Chemistry*, New York: Wiley-Interscience.
- [23] E.M. Gartner, J.F. Young, D.A. Damidot, I. Jawed, 2002. Hydration of portland cement, in: J. Bensted, P. Barnes (Eds.), *Structure and Performance of Cements*, 2nd Edition, New York: Spon Press, pp.57–113.
- [24] J.W. Bullard et al., 2011. *Cement and Concrete Research* 41, pp.1208–1223.
- [25] P. Barret, D. Ménétrier, 1980. Filter dissolution of C_3S as a function of the lime concentration in a limited amount of lime water, *Cem. Concr. Res.* 10, pp.521–534.
- [26] P. Barret, D. Ménétrier, D. Bertrandie, 1983. Mechanism of C_3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on, *Cem. Concr. Res.* 13, pp.728–738.
- [27] J.B. Ings, P.W. Brown, G. Frohnsdorff, 1983. Early hydration of large single crystals of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 13, pp.843–848.
- [28] D. Damidot, A. Nonat, 1994. C_3S hydration in dilute and stirred suspensions: (I) study of the two kinetic steps, *Adv. Cem. Res.* 6 (21), pp.27–35.
- [29] D. Damidot, F. Bellmann, B. Möser, T. Sovoidnich, 2007. Calculation of the dissolution rate of tricalcium silicate in several electrolyte compositions, *Cement Wapno Beton* 12/74 (2), pp.57–67.
- [30] H.N. Stein, J.M. 1964. Stevels, Influence of silica on the hydration of $3CaO, SiO_2$, *J. Appl. Chem.* 14, pp.338–346.
- [31] H.M. Jennings, P.L. Pratt, 1979. An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding portland cement during the induction period, *Cem. Concr. Res.* 9, pp.501–506.
- [32] E.M. Gartner, J.M. Gaidis, 1989. Hydration mechanisms, I, in: J. Skalny (Ed.), *Materials Science of Concrete*, Vol. 1, American Ceramic Society, Westerville, OH, pp.95–125.
- [33] H.M. Jennings, 1986. Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (8), pp.614–618.
- [34] R.A. Livingston, J.S. Schweitzer, C. Rolfs, H.W. Becker, S. Kubsky, 2001. Characterization of the induction period in tricalcium silicate hydration by nuclear resonance reaction analysis, *J. Mater. Res.* 16 (3), pp.687–693.
- [35] J.W. Schweitzer, R.A. Livingston, C. Rolfs, H.W. Becker, S. Kubsky, T. Spillane, M. Castellote, P.G. de Viedma, 2007. In situ measurements of the cement hydration profile during the induction period, *Proceedings of the Twelfth International Congress on the Chemistry of Cement*, National Research Council of Canada, Montreal: Canada.
- [36] S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat, 1999. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C–S–H) nucleation, *J. Cryst. Growth* 200, pp.565–574.
- [37] S. Garrault, E. Finot, E. Lesniewska, A. Nonat, 2005. Study of C–S–H growth on C_3S surface during its early hydration, *Mater. Struct.* 38, pp.435–442.
- [38] D. Damidot, A. Nonat, P. Barret, 1990. Kinetics of tricalcium silicate hydration in diluted suspensions by microcalorimetric measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (11), pp.3319–3322.

- [39] P. Barret, D. Ménétrier, D. Bertrandie, M. Regourd, 1980. Comparative study of C–S–H formation from supersaturated solutions and C₃S solution mixtures, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris: France.
- [40] A.C. Lasaga, A. Luttge, 2001. Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution step wave model, *Science* 291, pp.2400–2404.
- [41] R.S. Arvidson, I.E. Ertan, J.E. Amonette, A. Luttge, 2003. Variation in calcite dissolution rates: a fundamental problem? *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (9), pp.1623–1634.
- [42] R.S. Arvidson, C. Fischer, A. Luttge, 2009. Resolution of crystal dissolution and growth processes at multiple scales, *Geochim. Cosmochim. Acta* 72 (12), p.A34.
- [43] P. Juilland, E. Gallucci, R. Flatt, K. Scrivener, 2010. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration, *Cem. Concr. Res.* 40, pp.831–844.
- [44] T. Sakurai, T. Sato, A. Yoshinaga, 1968. The effect of minor components on the early hydraulic activity of the major phases of portland cement clinker, *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Vol. 1 Tokyo: Japan, pp.300–321.
- [45] D. Ménétrier, I. Jawed, T.S. Sun, J. Skalny, 1979. ESCA and SEM studies on early C₃S hydration, *Cem. Concr. Res.* 9, pp.473–482.
- [46] J.M. Makar, G.W. Chan, 2008. End of induction period in ordinary portland cement as examined by high-resolution scanning electron microscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 91, pp.1292–1299.
- [47] P. Fierens, J.P. Verhaegen, 1976. Induction period of hydration of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 2, pp.287–292.
- [48] I. Odler, J. Schüppstuhl, 1981. Early hydration of tricalcium silicate 3. Control of the induction period, *Cem. Concr. Res.* 11, pp.765–774.
- [49] J.N. Maycock, J.P. Skalny, R.S. Kalyoncu, 1974. Solid-state defects and clinker mineral hydration, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 53, p.326.
- [50] J.J. Thomas, A.J. Allen, H.M. Jennings, Hydration kinetics and microstructure development of normal and CaCl₂-accelera
- [51] J.J. Thomas, 2007. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (10), pp.3282–3288.
- [52] S. Bishnoi, K.L. Scrivener, 2009. A new platform for modelling the hydration of cements, *Cem. Concr. Res.* 39 (4), pp.266–274.
- [53] J.J. Thomas, H.M. Jennings, J.J. Chen, 2009. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement, *J. Phys. Chem. C* 113 (11), pp.4327–4334.
- [54] J.W. Bullard, R.J. Flatt, 2010. New insights into the effect of calcium hydroxide precipitation on the kinetics of tricalcium silicate hydration, *J. Am. Ceram. Soc.* 93, pp.1894–1903.
- [55] S. Gauffinet, E. Finot, R. Lesniewska, A. Nonat, 1998. Direct observation of the growth of calcium silicate hydrate on alite and silica surfaces by atomic force microscopy, *C. R. Acad. Sci. Paris Earth Planet. Sci.* 327 (4), pp.231–236.
- [56] I.G. Richardson, 2004. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cem. Concr. Res.* 34, pp.1733–1777.
- [57] M. Zajac, 2007. Étude des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pâtes et micro-mortiers de ciment portland. PhD dissertation, Dijon, France: Université de Bourgogne.

- [58] A.J. Allen, R.C. Oberthur, D. Pearson, P. Schofield, C.R. Wilding, 1987. Development of the fine porosity and gel structure of hydrating cement systems, *Philos. Mag. B* 56, pp.263–268.
- [59] H.M. Jennings, 2000. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cem. Concr. Res.* 30, pp.101–116.
- [60] A.J. Allen, J.J. Thomas, H.M. Jennings, 2007. Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement, *Nat. Mater.* 6, pp.311–316.
- [61] H.M. Jennings, J.J. Thomas, J.S. Gevrenov, G. Constantinides, F.-J. Ulm, 2007. A multitechnique investigation of the nanoporosity of cement paste, *Cem. Concr. Res.* 37, pp.329–336.
- [62] H.M. Jennings, J.W. Bullard, J.J. Thomas, J.E. Andrade, J.J. Chen, G.W. Scherer, 2008. Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: correlations to processing and properties, *J. Adv. Concr. Technol.* 6 (1), pp.1–25.
- [63] E.M. Gartner, 1997. A proposed mechanism for the growth of C–S–H during the hydration of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 27 (5), pp.665–672.
- [64] K.L. Scrivener, 1984. The development of microstructure during hydration of Portland cement. Ph.D. Dissertation, London: University of London.
- [65] T. Knudsen, 1980. Kinetics of the reaction of β -C₂S and C₃S with CO₂ and water vapor, *J. Am. Ceram. Soc.* 63, pp.114–115.
- [66] V.K. Peterson, M.C.G. Juenger, 2006. Hydration of tricalcium silicate: effects of CaCl₂ and sucrose on reaction kinetics and product formation, *Chem. Mater.* 18, pp.5798–5804.
- [67] V.K. Peterson, D.A. Neumann, R.A. Livingston, 2005. Hydration of tricalcium and dicalcium silicate mixtures studied using quasielastic neutron scattering, *J. Phys. Chem. B* 109, pp.14449–14453.
- [68] S.A. FitzGerald, D.A. Neumann, J.J. Rush, D.P. Bentz, R.A. Livingston, 1998. In situ quasielastic neutron scattering study of the hydration of tricalcium silicate, *Chem. Mater.* 10, p.397.
- [69] J.J. Thomas, H.M. Jennings, A.J. Allen, 1998. The surface area of cement paste as measured by neutron scattering — evidence for two C–S–H morphologies, *Cem. Concr. Res.* 28, pp.897–905.
- [70] J.J. Thomas, J.J. Biernacki, J.W. Bullard, S. Bishnoi, J.S. Dolado, G.W. Scherer, A. Luttge, 2011. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development, *Cem. Concr. Res.* 41, pp.1257–1278.
- [71] G. Constantinides, F.-J. Ulm, 2007. The nanogranular nature of C–S–H, *J. Mech. Phys. Solids* 55, pp.64–90.
- [72] W.A. Corstanje, H.N. Stein, J.M. Stevels, 1973. Hydration reactions in pastes C₃S+C₃A+CaSO₄.2aq+H₂O at 25 °C, *Cem. Concr. Res.* 3, pp.791–806.
- [73] W.A. Corstanje, H.N. Stein, J.M. Stevels, 1976. Hydration reactions in pastes C₃S+C₃A+CaSO₄.2aq+H₂O at 25 °C III, *Cem. Concr. Res.* 4 (1974) 417–431.
- [74] E. Breval, C3A hydration, *Cem. Concr. Res.* 6, pp.129–138.
- [75] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, A. Nonat, 2007. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum, *Cem. Concr. Res.* 37, pp.1418–1426.
- [76] J.M. Gaidis, E.M. Gartner, 1989. Hydration mechanisms, II, in: J. Skalny, S. Mindess (Eds.), *Materials Science of Concrete*, Vol. 2, American Ceramic Society, Westerville, OH, pp.9–39.
- [77] N. Tenoutasse, 1968. The hydration mechanism of C₃A and C₃S in the presence of calcium chloride and calcium sulphate, *Proceedings of the Fifth*

- International Symposium on the Chemistry of Cement, Volume II, The Cement Association of Japan, Tokyo, Japan, pp.372–378.
- [78] K.L. Scrivener, P.L. Pratt, 1984. Microstructural studies of the hydration of C3A and C4AF independently and in cement paste, in: F.P. Glasser (Ed.), Brit. Ceram. Proc. 35, Stoke-on-Trent, British Ceramic Society, pp.207–219.
- [79] K.L. Scrivener, 1984. The development of microstructure during hydration of Portland cement. Ph.D. Dissertation, London: University of London.
- [80] Kocaba, 2010. V. Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags, PhD Thesis EPFL.
- [81] S. Hoshino, K. Yamada, H. Hirao, 2006. XRD/Rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement, Journal of Advanced Concrete Technology 4 (3), pp.357–367.
- [82] K.L. Scrivener, 1986. A study of the microstructure of two old cement pastes, Proc. 8th Int. Cong. on the Chemistry of Cements, Vol. III, Rio de Janeiro, pp.389–393.
- [83] Karen L. Scrivener, André Nonat, 2011. Hydration of cementitious materials, present and future, Elsevier Ltd.
- [84] K.S. Geun, 2014. Iowa State University. Available at: <<http://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2674&context=etd>> [Accessed July 2015].
- [85] Muhammad Nasir Amin, et al., 2009. Simulation of the thermal stress in mass concrete using a thermal stress measuring device. Cement and Concrete Research (139), pp.154-164.
- [86] John Gajda and Martha Vangeem, 2002. Controlling Temperatures in Mass Concrete. Concrete International.
- [87] Korea Concrete Institute, 2003. Standard Specification for Concrete. Korea Concrete Institute, Seoul: Korea
- [88] H. Woods, H. H. Steinour and H. R. Starke, Effect of composition of Portland Cement on Heat Evolved during Hardening, Industrial
- [89] ASTM C 186 - 05 Standard Test Method for Heat of Hydration of Hydraulic Cement
- [90] EN 196-8: 2003 Methods of testing cement - Heat of Hydration - Solution Method
- [91] Killoh DC, 1988. A comparison of conduction calorimeter and heat of solution methods for measurement of the heat of hydration of cement, *Cement Research*, 1(3), pp.180-6. July.
- [92] Stein HN, 1963. Some characteristics of the hydration of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in the presence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Silicates Industriels* (28), p.141-5.
- [93] Stein HN, Stevels JM., 1964. Influence of silica on the hydration of 3CaOSiO_2 . *Journal of Applied Chemistry* (32), p.338.
- [94] Stein HN and Stevels JM., 1967. Le mecanisme de l'hydratation du silicate tricalcique. *Silicates Industries* (32), p.337.
- [95] Corstanje WA, Stein HN, Stevels JM., 1973. Hydration reactions in pastes $\text{C}_3\text{S} - \text{h C}_3\text{A} - \text{ICaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O} - \text{f-aq}$ at 25X. *Cement and Concrete Research* (3), pp.791-806.
- [96] Lerch W., 1946. The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes. *Portland Cement Association Bulletin* no. (12), p.41.
- [97] Cembureau, 1977. Recommended procedure for the measurement of the heat of hydration of cement by the conduction method, Paris: Cembureau, p.8.

- [98] Arndt M, Lipus K, Becker A, 2007. Method Performance Study on Heat of Hydration Determination of Cement by Heat Conduction Calorimetry. The 1st International Proficiency Testing Conference, Sinaia: Romania.
- [99] Haines P, 2002. Principles of thermal analysis and calorimetry, Cambridge: royal society of chemistry.
- [100] Forrester JA., 1970. A conduction calorimeter for the study of cement hydration. Cement Technology, 1(3): 95-9.
- [101] Peter Hewlett, 2004. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Elsevier Science & Technology Books, 4th edition, Amsterdam: the Netherlands
- [102] EN 196-9: 2003 Method of Testing Cement - Heat of Hydration - Semi-adiabatic method.