



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΣΙΠΡΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ
ΤΥΠΟΥ G**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ ΜΠΕΑΖΗ-ΚΑΤΣΙΩΤΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2015

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του εκπαιδευτικού προγράμματος σπουδών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το θέμα ανατέθηκε από την κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών, την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω όχι μόνο για την άψογη συνεργασία της, την επιστημονική της καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές της, αλλά κυρίως για την αμέριστη συμπαράσταση και βοήθεια, που ήταν έτοιμη να μου προσφέρει ανά πάσα στιγμή, καθώς επίσης και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα αντικείμενο που ανταποκρίνεται πλήρως στα επιστημονικά μου ενδιαφέροντα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Υποψήφιους Διδάκτορες Δ.Βελισσαρίου και Ν.Κατσιώτη για το χρόνο που μου αφιέρωσαν, καθώς και για τη βοήθεια που μου παρείχαν όποτε την χρειάστηκα για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω για τη πολύτιμη βοήθεια του στον Δρ. Π.Τσακίριδη, Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (Ε.ΔΙ.Π) του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων Μεταλλουργών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, που μου έδωσε τη δυνατότητα να σπουδάσω και που πάντα με στήριζε και με στηρίζει στις επιλογές μου και όλους τους συμφοιτητές και φίλους μου που βρίσκονται στο πλευρό μου.

Θοδωρής Τσίπρας

Αθήνα, Ιούνιος 2015

Περίληψη

Για την εξόρυξη πετρελαίου, πραγματοποιούνται γεωτρήσεις σε βάθη όπου επικρατούν υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Τα συνήθη δομικά υλικά δεν μπορούν να εξασφαλίσουν τη μη ύπαρξη αστοχιών σε αυτές τις συνθήκες και πιθανές αστοχίες μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές κοινωνικές, περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις. Για την αποφυγή τους χρησιμοποιούνται αυστηρά πρότυπα, τα οποία καθορίζουν τις απαιτήσεις των υλικών που χρησιμοποιούνται καθόλη τη διαδικασία της κατασκευής των πηγαδιών πετρελαίου. Συγκεκριμένα, οι φυσικές και χημικές απαιτήσεις των τσιμέντων γεωτρήσεων-Oil-Well Cements (OWC) περιγράφονται στο API 10A- Specification for Cements and Materials for Well Cementing (ISO 10426-1:2009). Στο συγκεκριμένο πρότυπο μέσω κατάλληλων μετρήσεων ακολουθεί διαδικασία ταξινόμησης βάση των αποτελεσμάτων των απαιτούμενων δοκιμών. Οι κατηγορίες των OWC είναι A,B,C,D,E,F,G,H και οι πιο συνήθεις για τσιμέντωση γεωτρήσεων πετρελαίου είναι οι κατηγορίες G και H.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιούνται δοκιμές ταξινόμησης βάση API 10A, σε δυο εμπορικά τσιμέντα γεωτρήσεων (COM1, COM2) και μελέτη ενυδάτωσης των δυο τσιμέντων.

Πιο συγκεκριμένα, έγινε μέτρηση του χρόνου πάχυνσης, έλεγχος της απώλειας υγρών (free fluid test) και δοκιμή θλιπτικών αντοχών (compressive strength). Ακόμα μελετάται και η πορεία της αντίδρασης ενυδάτωσης χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτίνων X (X-RAY Diffraction XRD) καθώς επίσης και με θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetry TG) και διαφορική θερμική ανάλυση (Differential Thermal Analysis DTA), στα δυο δείγματα εμπορικών τσιμέντων γεωτρήσεων, προκειμένου να διευκρινιστούν οι μεταξύ τους διαφορές, καθώς επίσης και να ταυτοποιηθούν τα προϊόντα της ενυδάτωσης αυτών των τσιμέντων.

Abstract

In order to explore for petroleum resources, drilling has to happen to deeper depths where the temperature and pressure, are elevated. The ordinary construction materials cannot assure tolerance in such High Pressure/High Temperature (HPHT) conditions and possible failures during the oil well construction can cause important social, environmental and economic impacts. Strict standards define the requirements for the materials used during the whole Oil-Well Construction Procedure. Specifically, Oil-Well Cements' (OWC) Chemical and Physical Requirements are described in API 10A, 24th Edition/ISO 10426-1:2009 - Specification for Cements and Materials for Well Cementing. A classification procedure follows based on the results of the required tests. The classes of OWC are A, B, C, D, E, F, G, H and the most common used for cementing deep oil-wells are G and H classes.

At the present diploma thesis two Oil Well Cements Class G are examined, one commercially available and the other laboratory-produced, in order to get classified according to API 10A.

Thickening time, compressive strength and free fluid test were performed to the cement slurries of the two Commercial Cements (COM1, COM2), to verify that both of them meet the standard requirements. X-ray diffraction and TG/DTA analyses were used for the determination of the hydration products.

Περιεχόμενα

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Τσιμέντο	4
1.1. Ορισμός και ιστορικά στοιχεία	4
1.2. Κύριες χρήσεις του τσιμέντου	5
1.3. Έψηση-Κύριες Ορυκτολογικές Φάσεις του Κλίνκερ	6
1.3.1. Πυριτικά άλατα ασβεστίου.....	7
1.3.2. Αργιλικά άλατα Ασβεστίου	10
1.4. Ενυδάτωση Τσιμέντου.....	11
1.4.1. Ενυδάτωση του Πυριτικού Τριασβεστίου C_3S	14
1.4.2. Ενυδάτωση του Πυριτικού Διασβεστίου C_2S	16
1.4.3. Ενυδάτωση του Αργιλικού Τριαβεστίου C_3A	17
1.4.4. Ενυδάτωση του Φερρίτη C_4AF	18
1.5. Παραγωγή Τσιμέντου	18
1.5.1. Στάδια Παραγωγής Τσιμέντου.....	19
1.6. Προτυποποίηση των κοινών τσιμέντων	22
1.6.1. Τσιμέντα Portland.....	22
1.6.2. Κοινά τσιμέντα κατά EN 197-1	25
2. Τσιμέντα Γεωτρήσεων	35
2.1. Βασική τσιμέντωση	36
2.2. Πρότυπα και κατηγορίες τσιμέντων γεωτρήσεων κατά ISO/API	42
2.2.1. Χρόνος Πήξης	45
2.2.2. Αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό.....	46

2.3. Πρόσθετα Τσιμέντων Γεωτρήσεων.....	47
2.3.1. Γενικά	47
2.3.1.1. Πρόσθετα επιταχυντικά πήξης (set accelerators).....	48
2.3.2. Πρόσθετα Ρευστοαιωρημάτων	62
 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ	
1. Υλικά και Παρασκευή Δειγμάτων	67
2. Ταξινόμηση τσιμέντων γεωτρήσεων τύπου G	69
2.1. Χημικές Απαιτήσεις	69
2.2. Απώλεια Υγρών (free fluid).....	71
2.3. Αντοχή σε θλίψη (compressive strength)	73
2.4. Χρόνος πάχυνσης (thickening time)	74
3. Μελέτη Ενυδάτωσης	77
3.1. Μέτρηση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)	77
3.2. Προετοιμασία δειγμάτων	78
3.3. Αποτελέσματα XRD	80
3.4. Μέτρηση θερμικής ανάλυσης (TGA)	81
3.5. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης (TGA-DTG).....	82
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	84

III. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Τσιμέντο

1.1. Ορισμός και ιστορικά στοιχεία

Ο όρος τσιμέντο (Cement) φαίνεται ότι πρωτοχρησιμοποιήθηκε κατά τους ρωμαϊκούς χρόνους και τις αρχές του Μεσαίωνα. Με τον όρο τσιμέντο χαρακτηρίζονται υλικά με συνδετικές ιδιότητες και κυρίως κονιάματα ή μίγματα ασβεστίου, ποζολάνης, ύδατος κλπ. Που χρησιμοποιούσαν οι τότε κατασκευαστές για να συνδέσουν τους λίθους στις μεγάλες κατασκευές τους.

Το 1800 ο Parker ανακάλυψε το 'Roman Cement', με θέρμανση σε θερμοκρασία υαλοποίησης αργίλων που περιείχαν μικρούς κρυστάλλους ασβεστολιθικής ύλης, και το 1822 κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 'British Cement'. Το 1824 ο Άγγλος S. Aspdin ανακάλυψε ότι ήταν δυνατόν να παρασκευαστεί τσιμέντο με πολύ καλύτερες ιδιότητες από τις διάφορες κονίες που χρησιμοποιούσαν τότε (υδραυλική άσβεστος κλπ.), αν το μίγμα ασβεστίου αργίλου ή φυσικού τσιμέντου θερμαινόταν μέχρι την τήξη. Το 1824 ο S.Aspdin κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το προϊόν επίτηξης με το όνομα 'τσιμέντο Πόρτλαντ' (Portland Cement), για διαφοροποίηση από τις άλλες κονίες.

Το 1845 ο S.Johnson υποδεικνύει ακριβέστερες αναλογίες των πρώτων υλών και πιο κατάλληλες θερμοκρασίες. Οι ανακαλύψεις αυτές ήταν η αρχή της εξέλιξης της βιομηχανίας του τσιμέντου Πόρτλαντ.

Το 1850, ιδρύεται στη Γαλλία το πρώτο εργοστάσιο τσιμέντου, το 1855 στη Γερμανία, το 1875 στην Αμερική και το 1902 στην Ελλάδα.

Το 1859 μετρήθηκαν οι πρώτες αντοχές τσιμέντου από τον J. Grant, ενώ το 1877 ο H. Le Chatelier ανέπτυξε τις πρώτες θεωρίες για την ενυδάτωση του τσιμέντου. Το 1895 ο W. Michaelis εισήγαγε την δοκιμή της σταθερότητας όγκου, το 1904 θεσπίστηκαν οι πρώτες προδιαγραφές για το τσιμέντο από την Αμερικάνικη Ένωση Πολιτικών Μηχανικών και το 1924 ο R. Bogue, με του ομώνυμους τύπους του, προσεγγίζει με ικανοποιητική ακρίβεια την ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου.[1]

1.2. Κύριες χρήσεις του τσιμέντου

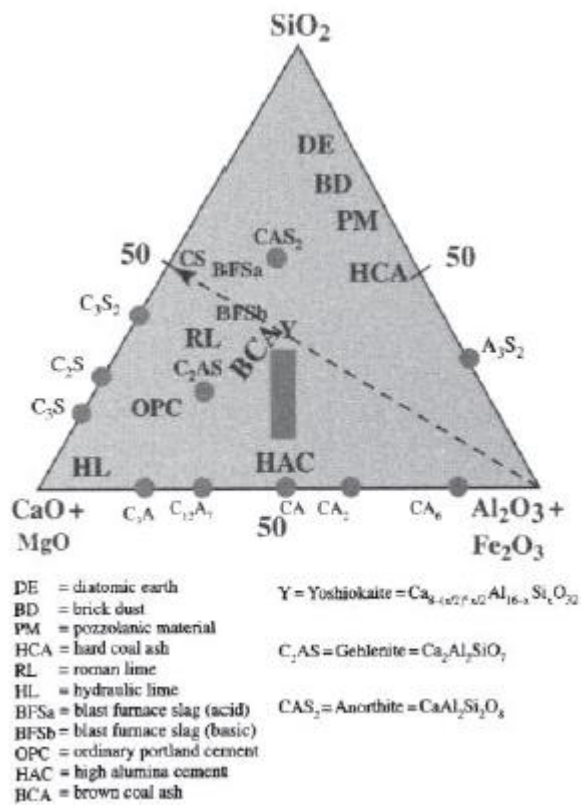
Το τσιμέντο λόγω των υψηλών υδραυλικών του ιδιοτήτων και των υψηλών αντοχών που παρουσιάζει μετά, αλλά και κατά, την ενυδάτωση του, χρησιμοποιείται στην παρασκευή κονιάματος (τσιμεντοκονιάματος) και σκυροδέματος. Αυτά αποτελούν τους δύο μεγαλύτερους τομείς, ή μάλλον μορφές χρήσης του τσιμέντου, καθώς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

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

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

1.3. Έψηση-Κύριες Ορυκτολογικές Φάσεις του Κλίνκερ

Τα συστατικά του τσιμέντου συνήθως περιγράφονται από τις σχέσεις των φάσεων που προσδιορίζονται από ένα διάγραμμα φάσης. Βασικά, οι πιο σημαντικές φάσεις τσιμέντου μπορεί να φαίνονται στο διάγραμμα φάσης CaO-Al₂O₃-SiO₂ (Εικόνα 2) με επιπλέον MgO και Fe₂O₃ και κάποια μικρά, αλλά επίσης σημαντικά στοιχεία. Έτσι έχουμε:



Εικόνα 1.

1.3.1. Πυριτικά άλατα ασβεστίου

Το σύστημα CaO-SiO₂ ερευνήθηκε από τους Welch και Gutt το 1959, η Philips και Μουάν το 1958 και ο Roy το 1958. Υπάρχουν τέσσερα δυαδικά φάσεις εντός του συστήματος τα οποία είναι όλο και περισσότερα με την αύξηση της υδραυλικής C / S αναλογίας. Οι διαφορετικές τροποποιήσεις του CS δεν είναι υδραυλικές. Το C₃S₂ (Rankinite) δεν είναι επίσης υδραυλικό και δεν χρησιμοποιείται σε τσιμέντα Portland. Τα C₃S και C₂S είναι οι κύριες υδραυλικές φάσεις, καθώς υποβάλλονται σε αρκετούς μετασχηματισμούς φάσης. Τα πολύπλοκα στερεά διαλύματα των C₃S και C₂S ονομάζονται «αλίτης» και «βελίτης».

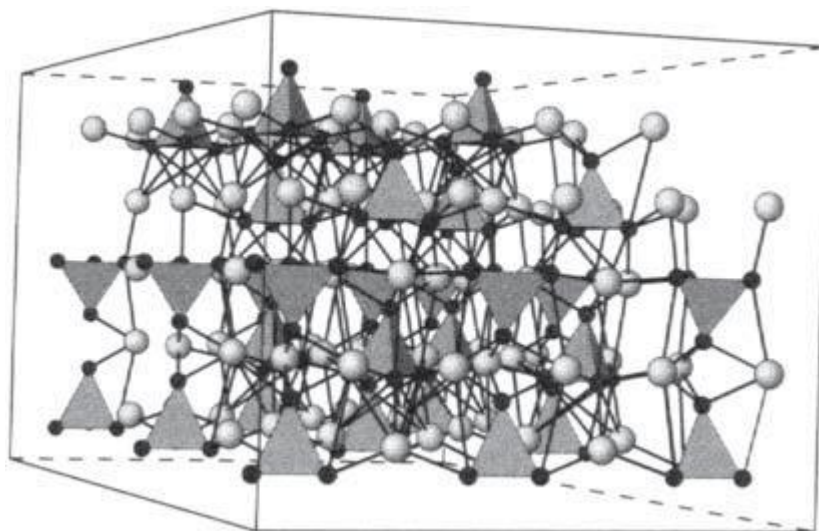
1.3.1.1. Αλίτης, (alite) –C₃S

Το C₃S είναι μια ιδιαίτερα υδραυλική ένωση που εμφανίζεται σε ποσότητες 50-90 % σε τσιμέντα Portland. Το C₃S σχηματίζεται πάνω από τους 1250 ° C, με αντίδραση του C₂S και C και μπορούν να ληφθούν αμέσως με ταχεία ψύξη των μιγμάτων. Ο σχηματισμός του C₃S και των πολύμορφων του επηρεάζεται πολύ από άλλα ιόντα, ενώ υψηλά περιεχόμενα σε SO₃ μπορούν ακόμη και να καταστείλουν σχηματισμούς αλίτη που μπορεί διαφορετικά εν μέρει να αποφευχθεί από την παρουσία ιόντων φθορίου. Το C₃S υφίσταται διάφορες μετατροπές φάσης.[20]

Το υψηλής θερμοκρασίας πολύμορφο R λιώνει στους 2070 ° C. Τα πολύμορφα είναι όλα δομικά παρόμοια, με μικρές μόνο παραμορφώσεις. Η σταθεροποίηση των πολύμορφων μπορεί να παρατηρηθεί με την ενσωμάτωση ξένων ιόντων. Λόγω των ξένων ιόντων και της σταθεροποίησης του C₂S, μόνο μικρές ποσότητες αλκαλικών ενσωματώνονται στο C₃S, αντ αυτού τα αλκάλια ενσωματώνονται στο βελίτη. Στους 1500 ° C έχουμε έως και 1,4% K₂O, 1,4 % Na₂O και 1,2 % Li₂O που μπορούν να ληφθούν, αλλά σε εμπορικά κλίνκερ, συνήθως λιγότερα αλκάλια ενσωματώνονται. Η ενσωμάτωση του 2,2% σε MgO και 1% Al₂O₃ και 1,1% σε Fe₂O₃ περιγράφεται τους 1550 ° C. Ο ZnO μπορεί να ενσωματωθεί μέχρι 5 %, το Cr₂O₃ μέχρι 1,4 % και το Ga₂O₃ έως 1,4 %.

Μια συνδυασμένη ενσωμάτωση μπορεί να σταθεροποιήσει τρικλινές και μονοκλινές πολύμορφα, καθώς και μια συνδυασμένη προσθήκη AlO_3 και Fe_2O_3 οδηγεί σε μια επιρροή μεταξύ τους στην ενσωμάτωση.

Τέλος, η ενσωμάτωση μικρών ποσοτήτων Fe_2 + σε C_3S υπό αναγωγικές συνθήκες οδηγεί σε αποσταθεροποίηση και στον σχηματισμό βελίτη και ασβεστίου-φερρίτης, αλλά μπορεί επίσης να οδηγήσει και σε αύξηση του περιεχομένου ελεύθερου ασβεστίου.



Εικόνα 2. Κρυσταλλική δομή του C_3S

1.3.1.2. Βελίτης, (belite) —C₂S

Ο βελίτης (C₂S) υπάρχει κυρίως σε μία ποσότητα από 10-40 % σε OPC (ordinary Portland cement). Σε ειδικά τσιμέντα, όπως τσιμέντα βελίτη, τσιμέντα χαμηλής ενέργειας και υλικών σκωρίας, μπορεί να υπάρχουν διάφορες τροποποιήσεις του C₂S. Ο C₂S υφίσταται διάφορους μετασχηματισμούς φάσης στο εύρος θερμοκρασίας από 780-860 C.

Ο μετασχηματισμός φάσης σε γ-C₂S είναι γνωστός ως «ξεσκόνισμα» και οφείλεται σε μια τεράστια μεταβολή όγκου. Το γ-C₂S είναι ελάχιστα υδραυλικό. Στα τσιμέντα, συχνά συναντούμε τα α- ή β-πολύμορφα. Οι διαφορετικές μορφές του C₂O μπορούν να σταθεροποιηθούν σε θερμοκρασία δωματίου με προσθήκη B, P, Mg, αλκάλια, Ba, ή Sr κατά προτίμηση. Κυρίως, μικρά ή μεγάλα ιόντα έχουν σταθεροποιητικά αποτελέσματα. Είναι προφανές ότι ο βελίτης είναι σε θέση να ενσωματώσει μεγαλύτερες ποσότητες ξένων ιόντων από τον αλίτη.[5,21]

Η σταθεροποίηση των υψηλής δραστηριότητας α-πολύμορφων με ξένα ιόντα χρησιμοποιώντας αλκάλια χρησιμοποιείται σε τεχνικές εφαρμογές. Οπτικά, τέσσερις διαφορετικοί τύποι μπορούν να διακριθούν. Αυτοί είναι:

- Ενεργοποιημένος βελίτης μπορεί να ληφθεί με ταχεία ψύξη
- Οι στρεβλώσεις πλέγματος με στερεά διαλύματα
- Το μέγεθος των κρυστάλλων
- Οι κρυσταλοχημικές αλλαγές και η χημική μετατόπιση των ενεργειών συγκόλλησης.

Επίσης, στα διάφορα OPC κλίνκερ, διάφορες μορφές βελίτη προέρχονται από διαφορετικές πηγές. Έτσι έχουμε:

1. Πρωτογενής βελίτης σχηματίζεται από αντίδραση ασβεστίου και διαφόρων πηγών πυριτίου.
2. Ακόμη βελίτης σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση αποσύνθεσης του αλίτη $C_3S \Rightarrow C_2S + C$ και σχηματίζοντας έτσι μικρούς κρυστάλλους στα δαχτυλίδια των κρυστάλλων του αλίτη.
3. Τρίτον βελίτης μπορεί να σχηματιστεί από την ανακρυστάλλωση της ενδιάμεσης φάσης που προέρχεται από την αποσύνθεση του στερεού διαλύματος SiO_2 σε C_3A -φάσεις.

Τέλος, οι προσπάθειες για τον σχηματισμό τσιμέντων με την προσθήκη βελίτη ή με ταχεία ψύξη προκαλούν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον λόγω των χαμηλών απαιτήσεων θερμότητας καθώς επίσης και άλλων δυνατοτήτων που υπάρχουν με την χρησιμοποίηση άλλων χαμηλότερης ποιότητας πρώτων υλών για την παραγωγή τσιμέντου.[6]

1.3.2. Αργιλικά άλατα Ασβεστίου

Όσον αφορά τα αργιλικά άλατα ασβεστίου, στο σύστημα $CaO-Al_2O_3$ (Rankin και Wright 1915) υπάρχουν τέσσερις δυαδικές και μια ψευδοδυαδική ένωση. Το C_3A είναι το πιο άφθονο στην αργιλική φάση που περιέχεται σε OPC, αλλά το CA είναι το πιο σημαντικό για τσιμέντα υψηλής αλούμινας. Το $C_{12}A_7$ δεν είναι μια καθαρή ένωση στο σύστημα $CaO-Al_2O_3$, αλλά αντ' αυτού, δίνεται από τον τύπο $C_{11}A_7 \cdot Ca(OH)_2$. Το $Ca(OH)_2$ μπορεί να αντικατασταθεί από CaF_2 , $CaCl_2$ και άλλα.

1.3.2.1. Αργλικό τριασβέστιο—C₃A

Το καθαρό κυβικό C₃A κρυσταλλώνεται σε P₃A, αλλά το κυβικό C₃A το οποίο είναι ενισχυμένο με αλκάλια φαίνεται να κρυσταλλώνεται σε P₂I₃, ενώ διάφοροι ορθορομβικοί και μονοκλινικοί παράμετροι πλέγματος δίνονται από τους Moranville-Regourd και Boikova.

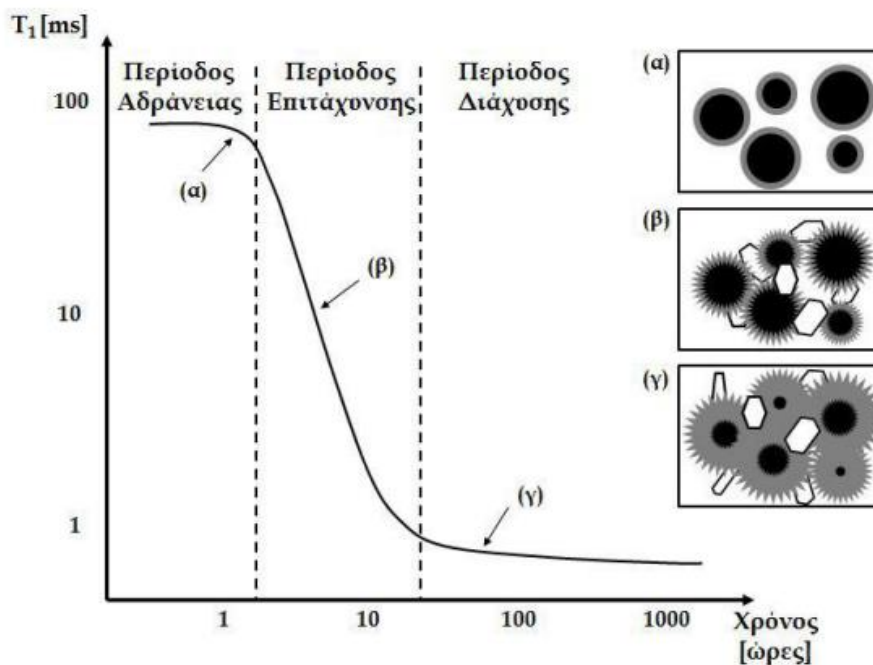
Τέλος, το C₃A κρυσταλλώνεται σε ένα κυβικό πλέγμα, αλλά λόγω της ενσωμάτωσης των ξένων ιόντων, κυρίως αλκάλια και SiO₂, η συμμετρία αλλάζει σε ορθορομβικές και μονοκλινικές ομάδες.

1.4. Ενυδάτωση Τσιμέντου

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

τις αντιδράσεις της ενυδάτωσης. Το τσιμέντο όπως βλέπουμε δεν είναι ομοιογενές υλικό, καθώς περιέχει διάφορα συστατικά και σε διάφορες φάσεις, οπότε η περιγραφή της ενυδάτωσης του είναι μία διαδικασία η οποία περιλαμβάνει διάφορες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είτε διαδοχικά είτε παράλληλα. Ο βέλτιστος τρόπος περιγραφής της είναι η μελέτη της διαδικασίας ενυδάτωσης των κύριων συστατικών του κλίνκερ (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) και του θεικού ασβεστίου.[18]

Για την πλήρη ενυδάτωση του τσιμέντου απαιτείται η ανάμειξη του με ικανή ποσότητα νερού. Για αυτό το λόγο, πολύ σημαντικό ρόλο παίζει ο λόγος νερό προς τσιμέντο κ.β. (water/cement, w/c ή water/solid, w/s). Καθορίζει τη ρεολογία του μίγματος, τη πορεία της ενυδάτωσης και τις ιδιότητες του ενυδατωμένου υλικού. Κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,3 και 0,6 [22]. Μόνο οι δύο πρώτες παίζουν σημαντικό ρόλο στην αύξηση των αντοχών της τσιμεντόπαστας, τόσο σε βραχυπρόθεσμο όσο και σε μακροπρόθεσμο επίπεδο. Οι άλλες δύο φάσεις του κλίνκερ ναι μεν ενυδατώνονται, αλλά δεν συντελούν σημαντικά στην ανάπτυξη αντοχών.



Εικόνα 3.4 (δ): Μεταβολή του χρόνου αποδιέγερσης T_1 συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης (Πιο αναλυτικά βλ. κεφάλαιο 7.1.3). Εκτός από τις επιμέρους περιόδους της ενυδάτωσης στην εικόνα απεικονίζεται και η μορφολογία των κόκκων τσιμέντου: (α) Σχηματισμός ζελατινοειδούς επικάλυψης (γκρι χρώμα) γύρω από τους κόκκους του μη ενυδατωμένου τσιμέντου (μαύρο χρώμα), (β) Σχηματισμός πρώιμου εντρινγκίτη (ακίδες) και πορτλαντίτη (εξάγωνα) γύρω από τους κόκκους, (γ) Διαμόρφωση του πυκνού πλέγματος του τσιμέντου (Κατσιώτης, 2009)

Μεταβολή του χρόνου αποδιέγερσης T_1 συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης. Εκτός από τις επιμέρους περιόδους της ενυδάτωσης στην εικόνα απεικονίζεται και η μορφολογία των κόκκων τσιμέντου: (α) Σχηματισμός ζελατινοειδούς επικάλυψης(γκρι χρώμα) γύρω από τους κόκκους του μη ενυδατωμένου τσιμέντου (μαύρο χρώμα), (β) Σχηματισμός πρώιμου εντρινγκίτη (ακίδες) και πορτλαντίτη (εξάγωνα) γύρω από τους κόκκους, (γ) Διαμόρφωση τον πυκνού πλέγματος τον τσιμέντου (23)

1.4.1. Ενυδάτωση του Πυριτικού Τριασβεστίου C₃S

Το πυριτικό τριασβέστιο (ή αλίτης) είναι το πιο σημαντικό συστατικό του τσιμέντου Πόρτλαντ. Δεδομένου ότι η ενυδάτωση του αλίτη ελέγχει συνήθως τη ρύθμιση και τις πρώιμες αντοχές των παστών του τσιμέντου Πόρτλαντ, καθώς και των κονιαμάτων και σκυροδεμάτων.

Ο ρυθμός ενυδάτωσης του αλίτη επηρεάζεται κυρίως από τη σύσταση του, και ειδικότερα από τις προσμίξεις του, και από τις συνθήκες έψησης του κλίνκερ. Με την αύξηση του ποσοστού SO₃ αυξάνεται ο ρυθμός ενυδάτωσης, ενώ στη περίπτωση αύξησης του λόγου C₂S/C₃S στο κλίνκερ ελαττώνεται.[17]

Η ενυδάτωση του C₃S υπό συνθήκες περιβάλλοντος μπορεί να περιγραφεί με την αντίδραση:



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

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

1. Άμεση αρχική αντίδραση των ιόντων Ca⁺², διάλυσή τους στο νερό ανάμιξης και συνήθως παρατηρείται έκλυση θερμότητας, στα πρώτα 30', η οποία συνοδεύεται από απότομη μείωση της συγκέντρωσής τους στα επόμενα 10'.
2. Λανθάνουσα περίοδος σχετικά μικρής δραστηριότητας, με σημαντική ελάττωση του ρυθμού ενυδάτωσης και της εκλυόμενης θερμότητας, που επιφέρει μια μικρή

περαιτέρω αύξηση και σταθεροποίηση στην συγκέντρωση των Ca^{+2} στο υδατικό διάλυμα. Το στάδιο αυτό διαρκεί μερικές ώρες.

3. Περίοδος επιτάχυνσης των δράσεων στην οποία αφενός μεν το στερεό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ κρυσταλλώνεται και η συγκέντρωση του φτάνει τη μέγιστη τιμή της, αφετέρου δε σχηματίζεται C-S-H, το οποίο επικάθεται στην επιφάνεια των κόκκων και αναπτύσσεται στον ελεύθερο χώρο που καταλαμβάνει το υδατικό διάλυμα.

4. Περίοδος επιβράδυνσης που είναι συνέπεια της μείωσης του πορώδους και του όγκου της υδατικής φάσης του συστήματος από τα προϊόντα ενυδάτωσης. Στην περίοδο αυτή οι περαιτέρω αντιδράσεις ενυδάτωσης ελέγχονται κυρίως από φαινόμενα μεταφοράς των ιόντων των αντιδρώντων στην διεπιφάνεια υγρού – στερεού. Το στάδιο αυτό διαρκεί μερικούς μήνες.

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

Τα δύο τελευταία στάδια χαρακτηρίζονται από πολύ αργούς ρυθμούς της αντίδρασης ενυδάτωσης, λόγω της μειωμένης κινητικότητας των ενυδατωμένων ιόντων μέσα στο στερεό πλέγμα των προϊόντων της ενυδάτωσης. Αυτά τα στάδια δεν συμβάλουν στην ανάπτυξη αντοχών τις πρώτες 28 μέρες της ενυδάτωσης και έχουν ισχνή συμβολή σε πολύ μεγάλους χρόνους.[23] Εξάλλου, το 70% του αλίτη έχει ενυδατωθεί έως τις 28 μέρες και όλη η άνυδρη φάση μετά από ένα χρόνο.

Τέλος, μελέτες σε καθαρά μείγματα C_3S -νερού έχουν αποδειχθεί πολύτιμα στη σκιαγράφηση και την κατανόηση των επιπτώσεων της θερμοκρασίας, της αραίωσης, των προσμίξεων, και άλλες ενώσεων που βρίσκονται στο σκυρόδεμα.

1.4.2. Ενυδάτωση του Πυριτικού Διασβεστίου C₂S

Το πυριτικό ασβέστιο ή βελίτης έχει μελετηθεί λιγότερο εκτενέστερα από το C₃S λόγω του ότι η ενυδάτωση του συμβάλλει κυρίως σε μακροπρόθεσμες ιδιότητες των παστών τσιμέντου Πόρτλαντ, κονιαμάτων και σκυροδέματος. Η πιο σημαντική, από τις υπάρχουσες, μορφή του πυριτικού διασβεστίου είναι το β- C₂S, καθώς αποτελεί κύριο συστατικό του κλίνκερ. Η μορφή αυτή, αν και είναι μετασταθής σε όλες τις θερμοκρασιακές περιοχές, με την είσοδο ξένων ιόντων στο πλέγμα (βελίτης) επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η δραστηριότητα μπορεί να χαρακτηριστεί ως μικρή και η ενυδάτωση προχωράει με πολύ μικρότερο βαθμό σε σχέση με το πυριτικό τριασβέστιο.[2]

Ο ρυθμός ενυδάτωσης του πυριτικού διασβεστίου εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση των σταθεροποιητών, τη θερμοκρασία και το χρόνο έψησης των πρώτων υλών του κλίνκερ, τη λεπτότητα, τη θερμοκρασία κατά την ενυδάτωση και το λόγο νερό/τσιμέντο.

Η αντίδραση ενυδάτωσης του C₂S μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Οι πολύ πιο αργές αντιδράσεις του β-C₂S έχουν σαν αποτέλεσμα σε πολύ αργή ανάπτυξη αντοχής και για το λόγο αυτό τσιμέντα που είναι σχεδιασμένα για να είναι πλούσια σε βελίτη συνήθως περιέχουν μικρές ποσότητες ασβεστίου αλίτη ή αργιλικών, όπως, C₃A₄S, προκειμένου να εξασφαλίσουν ταχεία πήξη και ανάπτυξη πρώιμων αντοχών. Η χαμηλότερη ταχύτητα ενυδάτωσης του C₂S θα καταστήσουν την πρόωρη ενυδάτωση του πιο εύκολη για να μελετηθεί από εκείνη του C₃S.[14]

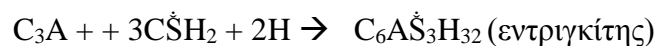
Οι μεγάλες διαφορές στην δραστηριότητα μεταξύ C₃S και C₂S μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία ιόντων O₂ στη δομή του πρώτου, μαζί με SiO₄.

1.4.3. Ενυδάτωση του Αργιλικού Τριαβεστίου C₃A

Μεταξύ των μετάλλων που υπάρχουν στο τσιμέντο Portland, το C₃A είναι το πιο ενεργό και είναι γνωστό ότι έχει σημαντική επίδραση στην πρώιμη ενυδάτωση και στη ρευστότητα του τσιμέντου Πόρτλαντ και σκυροδέματος. Η συμπεριφορά ενυδάτωσης του C₃A, όπως και εκείνη των άλλων ορυκτών του κλίνκερ, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η αναλογία w/ s, από την ειδική επιφάνεια του C₃A, τη διαδικασία ανάμιξης, το μέγεθος του δείγματος ενυδάτωσης, καθώς και από την παρουσία άλλων προσμίξεων.[8]

Η αντίδραση ενυδάτωσης του C₃A πρέπει πάντα να εξετάζεται με την παρουσία φορέα θεικού ασβεστίου (γύψος), ο οποίος είναι ο κύριος ρυθμιστικός παράγοντας της πορείας της ενυδάτωσης του. Χωρίς την παρουσία γύψου, το C₃A ενυδατώνεται πολύ γρήγορα και αποβάλλει μεγάλα ποσά θερμότητας.

Η αντίδραση είναι:



Ο εντριγκίτης, επειδή είναι αδιάλυτος στο αλκαλικό διάλυμα του θεικού ασβεστίου παρεμποδίζει την πρόσβαση του νερού στις αργιλικές φάσεις, παρέχοντας ένα αποτελεσματικό εμπόδιο για την περαιτέρω γρήγορη ενυδάτωση του C₃A. Έτσι οι αντιδράσεις ενυδάτωσης του C₃A επιβραδύνονται και η έκλυση θερμότητας μειώνεται. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνουμε την ελεύθερη μετακίνηση των κόκκων και η μάζα του τσιμέντου παραμένει σχετικά εύπλαστη.[9]

Όταν ο γύψος έχει καταναλωθεί και δεν υπάρχει αρκετός για τον σχηματισμό εντριγκίτη, περίπου μετά από 8-16 ώρες από την αρχή της ενυδάτωσης, λόγω της περίσσειας ελεύθερης άσβεστου από την ενυδάτωση των συστατικών του τσιμέντου.

1.4.4. Ενυδάτωση του Φερρίτη C₄AF

Η σύσταση του φερρίτη στο κλίνκερ δεν είναι σταθερή, κάτω από παρόμοιες συνθήκες, τα προϊόντα ενυδάτωσης του C₄AF είναι σχεδόν ίδια με εκείνα της αργλικής φάσης (C₃A) παρόλο που οι ρυθμοί των αντιδράσεων διαφοροποιούνται. Η δραστηρότητα του είναι ανάλογη του λόγου Al/Fe. Το C₄AF παρουσιάζει μεγάλο αρχικό ρυθμό ενυδάτωσης, η οποία στην συνέχεια επιβραδύνεται αλλά συνεχίζεται σταθερά μέχρι την πλήρη κατανάλωση του άνυδρου συστατικού. Η ενυδάτωση του είναι συνήθως ταχύτερη από αυτήν του C₃A, αλλά επιβραδύνεται σημαντικά παρουσία γύψου.

1.5. Παραγωγή Τσιμέντου

Η τεχνολογία του τσιμέντου είναι πολύ παραδοσιακή και οι βασικές αρχές έχουν παραμείνει αναλλοίωτες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, εισήχθησαν πολύ βαθιές αλλαγές στις τεχνικές παραγωγής οδηγώντας στην μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και τη μείωση της απασχόλησης καθώς και στον περιορισμό της ρύπανσης. Ιδιαίτερα γρήγορη ανάπτυξη επιτεύχθηκε τα τελευταία τριάντα χρόνια, η οποία αγκάλιασε τις τεχνικές καύσης και άλεσης.

1.5.1. Στάδια Παραγωγής Τσιμέντου

1.5.1.1. Προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών

Επειδή τα κύρια συστατικά του τσιμέντου Πόρτλαντ είναι οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις, οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του πρέπει να εξασφαλίζουν την ύπαρξη κυρίως CaO και SiO₂ στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες. Τα συστατικά αυτά σπάνια βρίσκονται με την απαιτούμενη αναλογία σε μια πρώτη ύλη. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο πρώτες ύλες, μια με μεγάλη περιεκτικότητα σε CaO, όπως ο ασβεστόλιθος, η κιμωλία καθώς και διάφορες μάργες και μια με μεγάλη περιεκτικότητα σε SiO₂, όπως είναι διάφορες άργιλοι που προτιμώνται από τον χαλαζία εφόσον αυτός αντιδρά πολύ δύσκολα με το CaO. Οι ιδιότητες του τσιμέντου Πόρτλαντ καθορίζονται από την ορυκτολογική σύνθεση του κλίνκερ. Το κλασικό κλίνκερ Πόρτλαντ έχει την ακόλουθη ορυκτολογική σύνθεση:

Πίνακας 1. Ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	alite	55-65%
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	belite	15-25%
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	aluminate	8-14%
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	brownmillerite	8-12%

Απαραίτητες προϋποθέσεις για την διατήρηση του κλίνκερ με αυτή την ορυκτολογική σύνθεση είναι η κατάλληλη χημική σύνθεση του λουτρού. Το μερίδιο των κύριων οξειδίων είναι ίσο με περίπου 95 τοις εκατό και το περιεχόμενό τους έχει ως εξής:

Πίνακας 2. Συγκεντρώσεις οξειδίων κλίνκερ

CaO	60-70%
SiO ₂	18-22%
Al ₂ O ₃	4-6%
Fe ₂ O ₃	2-4%

Πολλές φορές όταν το Al₂O₃ και το Fe₂O₃ δεν περιέχονται σε ικανοποιητικά ποσοστά στις δύο πρώτες ύλες, τότε χρησιμοποιούνται επιπλέον πρώτες ύλες, οι οποίες λέγονται διορθωτικά υλικά, όπως βωξίτες ή αποφρύγματα σιδηροπυρίτη κλπ., που σκοπό έχουν να διορθώσουν τις αναλογίες μεταξύ των κύριων οξειδίων που ελέγχονται μέσω κάποιων δεικτών. Στο σύνολο των πρώτων υλών που συμμετέχουν στις φάσεις του κλίνκερ δεν θα πρέπει να αγνοηθεί η επίπτωση της τέφρας του καυσίμου η οποία προσμετρείται στο κλίνκερ, απορροφούμενη από αυτό.[4]

Στα συστατικά που απαρτίζουν το μίγμα των πρώτων υλών προσμετρούνται και ουσίες προστιθέμενες σε μικρό ποσοστό που σκοπό έχουν να μειώσουν την θερμοκρασία εμφάνισης της υγρής φάσης επιταχύνοντας με τον τρόπο αυτό την κλινκερινοποίηση. Τέτοια εύτηκτα συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι: Na₂SiF₆, CaF₂, Ca₃(PO₄)₂ κλπ.

1.5.1.2. Θραύση του μίγματος πρώτων υλών (κλίνκερ)

Δεν υπήρξαν σημαντικές αλλαγές στην τεχνολογία θραύσης των πρώτων υλών τα τελευταία χρόνια. Κατά κανόνα, κυρίως τα μονού και διπλού ρότορα σφυριά και θραυστήρες κρούσης χρησιμοποιούνται για την πρωτογενή μείωση του μεγέθους. Επίσης θραυστήρες 'σιαγόνων', σε συνδυασμό με περιστροφικούς θραυστήρες εφαρμόζονται τόσο για σκληρά όσο και για μαλακότερα υλικά. Οι πιο πρόσφατες βελτιώσεις στην κατασκευή θραυστήρων σφυριού και επαφής συνέβαλαν στην αύξηση του μεγίστου μεγέθους τροφοδοσίας και αύξηση της μέγιστης περιεκτικότητας σε τροφοδοσία υγρασίας της πρώτης ύλης.

1.5.1.3. Άλεση του τσιμέντου

Για υγρή και ξηρή άλεση των πρώτων υλών χρησιμοποιούνται μύλοι ανοικτού ή κλειστού κυκλώματος, ενώ στην περίπτωση της ξηρής διεργασίας λειτουργούν με ένα ταξινομητή αέρος. Με την υγρή άλεση η διαδικασία κλείνει μέσω the vibrating screen or arc screen. Η ταχεία εξάλειψη του λεπτού κλάσματος σε κλειστό κύκλωμα αυξάνει την απόδοση αλέσεως με περίπου 20%. Η κοκκομετρική σύνθεση της τροφοδοσίας επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την κατανάλωση ενέργειας. Για να μειωθεί το τραχύ τμήμα, εφαρμόζεται η προκαταρκτική άλεση. Για το σκοπό αυτό, εγκαταστάθηκαν οι αυτογενή μύλοι οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ξηρή ή υγρή άλεση. Η κατανάλωση ενέργειας σε επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τα μέσα άλεσης λόγω πλήρωσης.

Ο κύριος στόχος λοιπόν, της διαδικασίας άλεσης είναι να εξασφαλιστεί η κατάλληλη κοκκομετρική σύνθεση των πρώτων υλών.

Η μεγάλη επίδραση στην έγνηση των πρώτων υλών ασκείται από τους δευτερεύοντες κόκκους χαλαζία. Ο Fundal, διαπίστωσε ότι κάθε ποσοστό των κόκκων πυριτίου μεγαλύτερο από 44 IM αυξάνει την περιεκτικότητα σε ελεύθερο ασβέστη του κλίνκερ περίπου 0,9 τοις εκατό. Έτσι, το περιεχόμενο του χαλαζία που είναι μεγαλύτερο από

44 IM θα πρέπει να είναι μικρότερο από το 2 τοις εκατό. Επιπλέον, η υγρασία των πρώτων υλών πρέπει να είναι πολύ χαμηλή, κατά κανόνα κάτω του 1 τοις εκατό, συνήθως 0,5-0,8 τοις εκατό. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες των πρώτων υλών.

1.6. Προτυποποίηση των κοινών τσιμέντων

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

1.6.1. Τσιμέντα Portland

Το τσιμέντο Πόρτλαντ και οι διάφοροι τύποι του που κύρια χρησιμοποιούνται στις διάφορες δομικές κατασκευές είναι υδραυλικές κονίες, αφού δεν απαιτούν την χρησιμοποίηση ποζολανικού υλικού για να αναπτύξουν αντοχές κάτω από το νερό. Όταν χρησιμοποιούνται διάφορες ποζολάνες ή άλλα κύρια συστατικά για την

παραγωγή διαφόρων τύπων τσιμέντου, αυτό γίνεται για να αποκτήσουν οι τύποι αυτοί ορισμένες πρόσθετες ιδιότητες.

Ως τσιμέντο Πόρτλαντ ορίζεται το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης ($1380-1420^{\circ}\text{C}$) ενός κατάλληλα αλεσμένου και πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος που αποτελείται περίπου από 75% ασβεστολιθικά υλικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος που καλείται κλίνκερ με κατάλληλη ποσότητα γύψου.

Ο υδραυλικός χαρακτήρας του τσιμέντου Πόρτλαντ αποδίδεται κυρίως στα προϊόντα ενυδάτωσης του πυριτικού διασβεστίου C_2S και του πυριτικού τριασβεστίου C_3S που είναι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ και αποτελούν τα 2/3 της μάζας του και δευτερευόντως προϊόντα ενυδάτωσης των δύο άλλων συστατικών του που είναι το αργιλικό τριασβέστιο C_3A και το σιδηραργιλικό τετρασβέστιο C_4AF .

Γενικά το κλίνκερ είναι ένα ετερογενές μίγμα διαφόρων ενώσεων που ο σχηματισμός τους απαιτεί την συνεργασία και των τριών φάσεων (στερεή, υγρή και αέρια). Κάθε ένας από τους λειοτριβόμενους κόκκους του κλίνκερ είναι ετερογενής, αποτελούμενος από τα διάφορα συστατικά του.

Μικροί κρύσταλλοι πυριτικού τριασβεστίου C_3S , γνωστό με το όνομα 'αλίτης', και πυριτικού διασβεστίου C_2S , γνωστό με το όνομα 'βελίτης', είναι εγκλωβισμένοι μέσα σε μια μικροκρυσταλλική έως άμορφη μάζα που συντίθεται από αργιλικό τριασβέστιο C_3A και σιδηραργιλικό τετρασβέστιο C_4AF , τον τεφρίτη.[3]

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται μια ενδεικτική σύσταση των ορυκτολογικών συστατικών του OPC.

Πίνακας 3. Σύσταση ορυκτολογικών συστατικών τσιμέντου OPC

Ορυκτολογικά Συστατικά	Ποσοστό
C₃S	45-75%
C₂S	7-32%
C₃A	2-13%
C₄AF	2-18%

Εδώ πρέπει να αναφέρουμε όμως τις διάφορες συντμήσεις, η χρήση των οποίων έχει επικρατήσει διεθνώς, για την καλύτερη αναγραφή των αντιδράσεων κλινκερινοποίησης και εξήγησης των φαινομένων ενυδάτωσης. Αυτές είναι:

Πίνακας 4. Ερμηνείες συμβόλων που χρησιμοποιούνται για τα συστατικά του τσιμέντου

C=CaO	A=Al₂O₃	S=SiO₂	F=Fe₂O₃
M=MgO	H=H₂O	N=Na₂O	K=K₂O
P=P₂O₅	T=TiO₂	S^ˆ=SO₃	ζ^ˆ=CO₂

1.6.2. Κοινά τσιμέντα κατά EN 197-1

Το ευρωπαϊκό πρότυπο δίνει τον παρακάτω ορισμό για το τσιμέντο:

Τσιμέντο είναι μια υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτοαλεσμένο ανόργανο υλικό, το οποίο όταν αναμειχθεί με 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 ακόμα και κάτω από το νερό.

Τα κοινά τσιμέντα που προδιαγράφονται στο πρότυπο αυτό υποδιαιρούνται σε πέντε τύπους, οι οποίοι είναι :

- ✓ CEM I, Τσιμέντο Πόρτλαντ. Περιλαμβάνει τσιμέντα με ποσοστό περιεχόμενου κλίνκερ 95-100%
- ✓ CEM II, Σύνθετα τσιμέντα Πόρτλαντ. Στον τύπο αυτό ανήκουν τα τσιμέντα τα οποία περιέχουν κλίνκερ σε ποσοστό 65-94% και πρόσθετα, όπως σκωρία, Silica Fume, ιπτάμενη τέφρα, Burnt Shale και ασβεστόλιθο.
- ✓ CEM III, Σκωριοτσιμέντα. Περιλαμβάνει τσιμέντα με περιεχόμενο ποσοστό κλίνκερ 5-64% και σκωρίας 36-95%.
- ✓ CEM IV, Ποζολονικά τσιμέντα. Στον τύπο αυτό ανήκουν τα τσιμέντα που περιέχουν κλίνκερ σε ποσοστό 45-89% και silica fume ή και ποζολάνη ή και αργιλοπυριτική ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό 11-15%.
- ✓ CEM V, Σύνθετα τσιμέντα. Περιλαμβάνει τσιμέντα με ποσοστό περιεχόμενου κλίνκερ 20-64%, σκωρία 18-50% και ποζολάνη ή και αργιλοπυριτική ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό 16-50%.

Από τους πέντε τύπους, το χαρακτηρισμό Πόρτλαντ έχουν οι δυο πρώτοι τύποι όπου το κλίνκερ, που είναι το βασικό συστατικό του τσιμέντου, συμμετέχει τουλάχιστον κατά 65%.

Εκτός από την κατηγοριοποίηση των τσιμέντων το πρότυπο ορίζει και τις μηχανικές, φυσικές και χημικές απαιτήσεις με τις οποίες πρέπει να συμμορφώνονται οι διάφοροι τύποι τσιμέντου. Αυτές είναι:

- Μηχανικές απαιτήσεις: Οι κανονικές αντοχές του τσιμέντου είναι οι θλιπτικές του και προσδιορίζονται στις 28 ημέρες και θα πρέπει να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις που δίνονται στον παρακάτω πίνακα1. Έχουν θεσπιστεί τρεις κατηγορίες αντοχών. Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις 2 ημέρες εκτός από την κατηγορία 32,5 όπου και μετρώνται στις 7 ημέρες. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δυο τάξεις πρώιμων αντοχών, η πρώτη αναφέρεται στις κανονικές πρώιμες αντοχές και η άλλη που συμβολίζεται με το γράμμα R στις μεγάλες πρώιμες αντοχές ή διαφορετικά αντιστοιχεί σε τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών.
- Φυσικές απαιτήσεις: Προβλέπεται ο έλεγχος μόνο της αρχή χρόνου πήξης και της σταθερότητας όγκου, Τα δυο αυτά μεγέθη πρέπει να καλύπτουν τις απαιτήσεις του παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.Φυσικές απαιτήσεις για το χαρακτηρισμό τσιμέντου Portland κατά EN 197-1

Κατηγορία αντοχών (ονομαστική)	Αντοχή σε θλίψη (N/mm ²)			Αρχή τήξης (min)	Διόγκωση (mm)
	2 ημ.	7 ημ.	28 ημ.		
32.5	-	16	32.5-52.5	≥75	≥10
32.5R	≥10	-	32.5-52.5		
42.5	≥10	-	42.5-62.5	≥60	
42.5R	≥20	-	42.5-62.5		
52.5	≥20	-	≥52.5	≥45	
52.5R	≥30	-	≥52.5		

- Χημικές απαιτήσεις: Ελέγχονται μόνο η απώλεια πύρωσης, το αδιάλυτο υπόλειμμα, τα SO₃, τα χλωριόντα και η ποζολανικότητα. Οι έλεγχοι αυτοί

γίνονται στους τύπους και στις κατηγορίες τσιμέντου που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα στον οποίο δίνονται και τα όρια που πρέπει να καλύπτονται.

Πίνακας 6. Χημικές απαιτήσεις για το χαρακτηρισμό τσιμέντου Portland κατά EN 197-1

Ιδιότητα	Πρότυπο	Τύπος τσιμέντου	Κατηγορία αντοχών	Απαίτηση ¹¹
Αττώλεια πύρωσης	EN 196-2	CEM I CEM III	όλες	≤5.0%
Αδιάλυτο υπόλειμμα	EN 196-2	CEM I CEM III	όλες	≤5.0%
Θειικό (SO ₃)	EN 196-2	CEM I CEM II	32.5 32.5 R 42.5	≤3.5%
		CEM IV CEM V	42.5 R 52.5 52.5 R	≤4.0%
		CEM III	όλες	
Χλωριόντα	EN 196-21	Όλοι οι τύποι	όλες	≤0.10%
Ποζολανικότητα	EN 196-5	CEM IV	όλες	Satisfies the test

1.6.2.1. Σύσταση του τσιμέντου

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

1.6.2.1.1. Κλίνκερ τσιμέντου Πόρτλαντ (Κ)

Το κλίνκερ του τσιμέντου Πόρτλαντ είναι ένα υδραυλικό υλικό που συνίσταται κατά 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 του 2 και το περιεχόμενο MgO δεν πρέπει να ξεπερνά το 5% κ.β. Το κλίνκερ του τσιμέντου Πόρτλαντ παρασκευάζεται με έψηση σε θερμοκρασία κλινκερινοποίησης ($1340-1420^{\circ}C$) ενός σωστά επιλεγμένου, πλήρως ομογενοποιημένου και κατάλληλα αλεσμένου μείγματος (σε ξηρή ή υγρή μορφή) πρώτων υλών που περιέχει CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και μικρές ποσότητες από άλλα στοιχεία.

1.6.2.1.2. Σκωρία Υψικαμίνων (S)

Η σκωρία υψικαμινών είναι ένα υλικό με λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες, ενώ παράλληλα παρουσιάζει ποζολανικές ιδιότητες όταν ενεργοποιείται κατάλληλα. Οι απαιτήσεις για την χρησιμοποίηση της ως συστατικό του τσιμέντου είναι να περιέχει τουλάχιστον κατά 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. Επιπροσθέτως πρέπει να ικανοποιείται η σχέση $(CaO+MgO)/SiO_2 > 1$. Ο υλικό που απομένει είναι κυρίως Al_2O_3 με μικρά ποσοστά άλλων οξειδίων.[2] Η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνων παράγεται με ταχεία ψύξη ενός τήγματος σκωρίας κατάλληλης σύστασης, που προκύπτει από την παραγωγή σιδήρου στις υψικαμίνους. Το μη σιδηρούχο περιεχόμενο της σκωρίας οριοθετείται στο 15% κ.β. και σε αυτήν την περίπτωση πρέπει να ελέγχεται η ύπαρξη τοξικών μετάλλων.

1.6.2.1.3. Ποζολανικά Υλικά

Τα ποζολανικά υλικά ορίζονται ως υδραυλικές κονίες και είναι υλικά πυριτικής και αργιλοπυριτικής σύστασης. Είναι υλικά τα οποία αν και από μόνα τους είτε δεν έχουν είτε έχουν ασθενείς υδραυλικές ιδιότητες, κατά την ενυδάτωση τους και με παρουσία υγρασίας αντιδρούν με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [18], το οποίο προέρχεται από την αντίδραση ενυδάτωσης του κλίνκερ, και σχηματίζουν ασβεστοπυριτικές, που αναπτύσσουν αντοχές, και ασβεστοαργηλικές ενώσεις. Αναγκαία προϋπόθεση για την ποζολανική αντίδραση είναι η μορφή και τη λεπτότητα των ποζολανικών υλικών. Μόνο όταν βρίσκονται με τη μη κρυσταλλική τους μορφή (άμορφη ή υαλώδη) και σε λεπτόκοκκο διαμερισμό, μπορούν να αντιδράσουν με αργό ρυθμό σε αλκαλικά διαλύματα με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$, συμβάλλοντας στην ενυδάτωση του τσιμέντου [1].

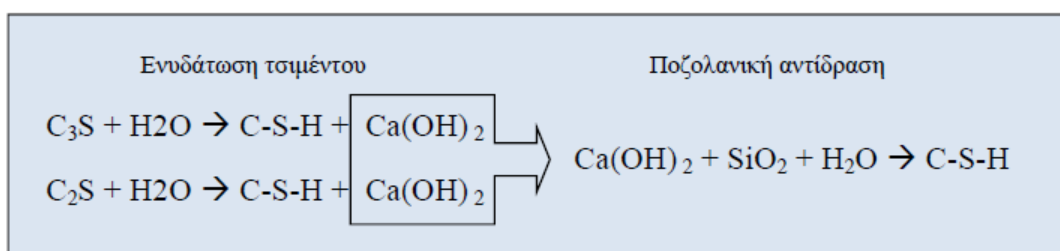
Τα κύρια συστατικά τους είναι το δραστικό SiO_2 (απαιτείται να είναι μεγαλύτερο από 25% κ.β. και το Al_2O_3 , και σε μικρότερα ποσοστά απαντώνται Fe_2O_3 και άλλα οξείδια με μικρή συμμετοχή δραστικού CaO . Ο λόγος CaO/SiO_2 στα ποζολανικά υλικά κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 0,3. Ανάλογα με τη προέλευση τους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

1.6.2.1.3.1. Ποζολανική Αντίδραση

Κατά τα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης του τσιμέντου, αντιδρούν οι ενώσεις του κλίνκερ, οι οποίες παράγουν μία άμορφη φάση ενυδατωμένου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H) και υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Στη συνέχεια αρχίζει με αργό ρυθμό η αντίδραση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με τα δραστικά συστατικά της ποζολάνης. Επί της ουσίας

δεσμεύεται μέρος του πορτλαντίτη που παράγεται κατά την ενυδάτωση από τα ελεύθερα οξείδια S, A και F της ποζολάνης. Βέβαια ένα μέρος του Ca(OH)_2 που συμμετέχει στην ποζολανική αντίδραση προέρχεται από το CaO της ίδιας της ποζολάνης, ανάλογα με το ίδιο το ποσοστό του υλικού σε CaO , αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό από το υδροξείδιο του ασβεστίου που παράγεται κατά την ενυδάτωση, και έτσι μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο. Κύριο προϊόν της ποζολανικής αντίδρασης είναι το C-S-H. Η παραπάνω διαδικασία απεικονίζεται στην Εικόνα 1.

Εικόνα 3.



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

1.6.2.1.3.2. Φυσικές Ποζολάνες (P)

Η φυσική ποζολάνη είναι ένα βιομηχανικό ορυκτό, ηφαιστειακής προέλευσης, το οποίο περιέχει υψηλό ποσοστό ενεργού διοξειδίου του πυριτίου αλλά και οξείδιο του αργιλίου. Η δραστική ύαλος που περιέχουν δημιουργήθηκε από ηφαιστειογενή έκρηξη. Τα αέρια που ελευθερώθηκαν κατά την έκρηξη στο υπό μορφή τήγματος μίγμα και η απότομη ψύξη, που ακολούθησε, προκάλεσε την κρυστάλλωση με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια λόγω ακριβώς της απελευθέρωσης και διαφυγής των αερίων. Αυτές οι φυσικές ποζολάνες είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά [17]. Τέτοια πετρώματα είναι: η κίσσηρις, οι ηφαιστειακοί τόφοι, οι σποδίτες αν είναι συμπαγείς ή η ηφαιστειακή σποδός και η τέφρα αν πρόκειται για ασύνδετο υλικό. Στην Ελλάδα οι φυσικές ποζολάνες είναι γνωστές με το όνομα "Θηραϊκή γη", λόγω του ότι βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο νησί Θήρα, καθώς και στα γύρω ξερονήσια.

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα ποζολανών βρίσκονται στις ακόλουθες περιοχές: στις Η.Π.Α., στην πρώην ΕΣΣΔ, στο Β. Καύκασο και την Αρμενία. Άλλες περιοχές όπου υπάρχουν κοιτάσματα ποζολανών είναι η Χιλή, η Αργεντινή, η Κόστα Ρίκα, η Γουατεμάλα, η Ισπανία, η Αίγυπτος, η Νέα Ζηλανδία κλπ. Η Ελλάδα είναι από τις μεγαλύτερες παραγωγούς χώρες ποζολάνης στον κόσμο. Οι παραγόμενες ποζολάνες καλύπτουν την εγχώρια αγορά και επιτρέπουν και την εξαγωγή μεγάλων ποσοτήτων σε άλλες χώρες. Στην Ελλάδα ηφαιστειακά υλικά βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στις Κυκλάδες, τα Δωδεκάνησα και τη Μακεδονία [15].

1.6.2.1.3.3. Φυσικές Ψημένες Ποζολάνες (Q)

Οι φυσικές ποζολάνες είναι υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης, άργιλοι, σχιστόλιθοι ή ιζηματογενή πετρώματα που έχουν ενεργοποιηθεί με θερμική κατεργασία.

1.6.2.1.4. Ιπτάμενες Τέφρες (V, W)

Το πρότυπο EN 197-1 προβλέπει τη χρησιμοποίηση δυο διαφορετικών τύπων ιπτάμενων τεφρών:

- Οι πυριτικές που προέρχονται από την καύση ανθρακικών ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος και οι οποίες έχουν ποζολανικές ιδιότητες
- Οι ασβεστούχες προερχόμενες από την καύση κατώτερης γεωλογικής περιόδου ανθράκων και λιγνιτών και οι οποίες επιπροσθέτως έχουν και υδραυλικές ιδιότητες που αποδίδονται στο ελεύθερο CaO που περιέχουν.

Όλες οι τέφρες που θα χρησιμοποιηθούν ως συστατικά τσιμέντου πρέπει να ληφθούν με ηλεκτροστατικά ή μηχανικά φίλτρα που θα συλλέξουν την παρασυρόμενη από τα καυσαέρια σκόνη που προέρχεται από τις διατάξεις καύσης του κονιοποιημένου καυσίμου. Δεν πρέπει να χρησιμοποιείται τέφρα που λαμβάνεται με οποιονδήποτε άλλο τρόπο.

Ειδικότερα για την πυριτική τέφρα (Siliceous fly ash, V), το EN 197-1 ορίζει ότι πρέπει να αποτελείται κυρίως από δραστικό SiO₂ και Al₂O₃ καθώς και μικρότερα ποσοστά από 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 πρέπει να υπερβαίνει το 2.5% όταν ελέγχεται κατά EN 451-1, ενώ η διόγκωση, όταν ελέγχεται σε μείγμα 30% τέφρας και 70% τσιμέντου αναφοράς με την μέθοδο Le Chatellier, θα πρέπει να είναι μικρότερη των 10mm. Τέλος, το δραστικό SiO₂ δεν πρέπει να είναι μικρότερο από 25% κ.β.

Ως ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα (Calcareous fly ash, W) ορίζεται το λεπτόκοκκο υλικό που έχει αξιοσημείωτες υδραυλικές ιδιότητες (π.χ. πήζει μόνη της) καθώς και ποζολανικές ιδιότητες και που συνίσταται κυρίως από δραστικό CaO, SiO₂, Al₂O₃ και σε μικρότερα ποσοστά Fe₂O₃ και άλλα οξείδια. Η αναλογία του δραστικού CaO πρέπει να είναι μεγαλύτερη του 10% κ.β. Ασβεστούχες τέφρες που περιέχουν δραστικό CaO μεταξύ 10% και 15% δεν πρέπει να περιέχουν λιγότερο από 25% κ.β. δραστικό SiO₂. Λεπτομερώς αλεσμένη ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα που περιέχει

περισσότερο από 15% δραστικό CaO πρέπει να έχει αντοχές τουλάχιστον 10 Μpa στις 28 ημέρες, όταν εξετάζεται σύμφωνα με το EN 196-1. Η διόγκωση της ασβεστούχου τέφρας πρέπει να είναι μικρότερη των 10 mm, όταν χρησιμοποιείται ένα μείγμα που αποτελείται από 30% κ.β. αλεσμένη τέφρα και 70% κ.β. τσιμέντο αναφοράς (CEM I).

1.6.2.1.5. Ψημένος σχιστόλιθος (T)

Ο ψημένος σχιστόλιθος (burnt shale) παράγεται με πύρωση του σχιστόλιθου πετρελαίου σε θερμοκρασία 800⁰ C σε ειδικές καμίνους και μπορεί να θεωρηθεί παρόμοιο στη φύση του με τη σκωρία των υψικαμίνων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να εμφανίζει ήπιες υδραυλικές ιδιότητες, καθόσον παράγονται φάσεις όπως, CA, C₂S, που μοιάζουν με αυτές του κλίνκερ. Περιέχει επίσης μικρά ποσοστά ελεύθερου CaO και CaSO₄ και μεγαλύτερες αναλογίες από οξειδία, ειδικότερα SiO₂, που εμφανίζουν ποζολανική συμπεριφορά. Το πρόβλημα του είναι το πολύ υψηλό ποσοστό SO₃ το οποίο, όταν ξεπερνά τα ανώτατα όρια, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για αντίστοιχη μείωση των συστατικών του τσιμέντου που περιέχουν θεικό ασβέστιο. Ο ψημένος σχιστόλιθος αλέθεται σε μεγάλη λεπτότητα και πρέπει να έχει αντοχές τουλάχιστον 25 MPa στις 28 ημέρες, όταν ελέγχεται σύμφωνα με το EN 196-1.

1.6.2.1.6. Ασβεστόλιθος (L, LL)

Οι βασικές απαιτήσεις του ασβεστόλιθου ως filler, όπου το ποσοστό προσθήκης δεν πρέπει να υπερβαίνει το 5%, όταν αυτός 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 με το τεστ του κυανού του μεθυλενίου, πρέπει να είναι μικρότερη του 1.2g/100g, όταν ο ασβεστόλιθος είναι αλεσμένος στ 5000cm²/g.
- Ο περιεχόμενος ολικός οργανικός άνθρακας δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0,5% για τους ασβεστόλιθους με την κωδικοποίηση L και το 0.2% για τους ασβεστόλιθους LL.

1.6.2.1.7. Πυριτική παιπάλη (D)

Η πυριτική παιπάλη (silica fume) παράγεται ως υποπροϊόν κατά την αναγωγή υψηλής καθαρότητας χαλαζία με άνθρακα σε καμίνοους ηλεκτρικού τόξου για την παραγωγή κραμάτων πυριτίου και σιδηροπυριτίου. Αποτελείται από πολύ λεπτά σφαιρικά σωματίδια με υψηλό ποσοστό περιεχόμενου άμορφου πυριτίου. Για την συμμετοχή της ως κύριο συστατικό τσιμέντου, θα πρέπει να καλύπτει τις παρακάτω 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 επιφάνεια πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 15 m²/g

Για την συνάλεση της με κλίνκερ και γύψο μπορεί να είναι στην φυσική της κατάσταση, να είναι συμπιεσμένη ή να έχει μορφοποιηθεί σε κουφέτα (pellets) με χρήση νερού.

2. Τσιμέντα Γεωτρήσεων

Η τσιμεντώση αποτελεί μια δομική εργασία στο άνοιγμα γεωτρήσεων. Με τον όρο τσιμεντώση εννοούμε τη διαδικασία πλήρωσης ενός τμήματος της γεώτρησης με μίγμα υλικών που έχουν ως βάση το τσιμέντο, γνωστό με τον όρο *πολφός ή ρευστοαιώρημα (slurry)*. Το μίγμα αυτό είναι ικανό να πήζει, να στερεοποιείται και να μεταβάλεται σε ένα συμπαγές και πρακτικά αδιαπέρατο υλικό. Η τσιμεντώση αφορά στο τμήμα του δακτυλίου μεταξύ του εξωτερικού μέρους της σωλήνωσης και των τοιχωμάτων της γεώτρησης. Ο πολφός εισπιέζεται είτε κατά μήκος της σωλήνωσης, η οποία πρόκειται να τσιμεντωθεί, είτε διαμέσου των διατρητικών στελεχών. Στην συνέχεια ωθείται προς τα πάνω μέσα από το δακτύλιο ανάμεσα από τη σωλήνωση και τη γεώτρηση μέχρι του προκαθορισμένου ύψους.

Η τσιμεντώση χρησιμοποιείται ευρέως στις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Προστασία της επένδυσης (σωλήνωσης) της γεώτρησης από τα ρευστά και τα αέρια, λόγω των σχηματισμών που μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση του μετάλλου.
- Υποστήριξη των τοιχωμάτων της γεώτρησης, όταν υπάρχουν χαλαροί σχηματισμοί.
- Κατασκευή δακτυλίων υψηλής αντοχής, ικανών να αντέξουν μεγάλες αξονικές πιέσεις.
- Δημιουργία διαχωριστικών ασπίδων για την προστασία των παραγωγικών ζωνών από την κατάκλυση ρευστών.
- Συγκράτηση της σωλήνωσης.
- Προστασία από απώλειες της λάσπης διάτρησης

2.1. Βασική τσιμέντωση

Πολφός τσιμέντου εισπιέζεται, μέσω της σωλήνωσης, στο δακτύλιο γύρω από τη σωλήνωση και των τοιχωμάτων του πηγαδιού, όπου αφήνεται να στερεοποιηθεί, έτσι ώστε να συνδεθεί η σωλήνωση με το σχηματισμό. Καμία άλλη διαδικασία στη διάτρηση ή στην ολοκλήρωση μιας γεώτρησης δεν είναι τόσο σημαντική στην παραγωγική ζωή της, όσο μια επιτυχής βασική (πρωτογενής) τσιμέντωση. Η βασική τσιμέντωση πραγματοποιείται αμέσως μετά την τοποθέτηση της σωλήνωσης στη γεώτρηση. Ο σκοπός της είναι να επιτευχθεί:

- ✓ αποτελεσματικός διαχωρισμός ζωνών,
- ✓ σύνδεση της σωλήνωσης με το σχηματισμό,
- ✓ προστασία της ίδιας της σωλήνωσης,
- ✓ προστασία των παραγωγικών στρωμάτων,
- ✓ ελαχιστοποίηση του κινδύνου εκρήξεων εξαιτίας ζωνών υψηλής πίεσης, και
- ✓ απομόνωση (σφράγιση) ζωνών όπου έχει σημειωθεί απώλεια κυκλοφορίας λάσπης ή σχηματισμών με προβλήματα κατά τη διάτρηση σε μεγαλύτερα βάθη.

Ανάλογα με το βάθος της γεώτρησης και τις αναμενόμενες συνθήκες (κυρίως θερμοκρασία), στον πυθμένα χρησιμοποιούνται χημικά πρόσθετα στο τσιμέντο για να προσδώσουν συγκεκριμένες ιδιότητες. Ο πολφός παρασκευάζεται με έντονη ανάμιξη τσιμέντου και νερού που εκτοξεύεται με πίεση. Το προκύπτον μίγμα οδηγείται σε δεξαμενή όπου ελέγχονται ιδιότητες όπως η πυκνότητα και το ιξώδες. Ακολουθώντας, αντλείται μέσω ισχυρών αντλιών (τριπλού τύπου) και πιέζεται στη σωλήνωση μέσω της κεφαλής τσιμέντωσης. Η κεφαλή τσιμέντωσης ενώνει την κορυφή της σωλήνωσης με το σύστημα αντλιών. Η τσιμέντωση πραγματοποιείται ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα:

- ✓ Πριν από κάθε άλλη εργασία, πρέπει να λάβει χώρα συνεχής κυκλοφορία λάσπης διάτρησης μέσα στη γεώτρηση (circulating mud) ώστε να επιτευχθεί πλήρης καθαρισμός του πηγαδιού.
- ✓ Στην κορυφή της σωλήνωσης τοποθετούνται δύο πώματα (plugs) τσιμέντωσης. Το ευρισκόμενο στην κορυφή (top cementing plug) είναι

συμπαγές, ενώ το κατώτερο (bottom cementing plug) φέρει διάφραγμα συγκεκριμένης αντοχής.

- ✓ Η μεσαία βαλβίδα της κεφαλής τσιμέντωσης ανοίγει και ο πολφός τσιμέντου διοχετεύεται μεταξύ των δύο πωμάτων (pumping slurry). Το κατώτερο πώμα οδηγείται, με την εισπίεση του τσιμέντου, μέσα στη σωλήνωση έως ότου το πώμα «καθίσει» στο υποστηρικτικό κολάρο (float collar) που βρίσκεται μέσα στη σωλήνωση. Συνεχίζοντας την εισπίεση, το διάφραγμα του κατώτερου πώματος διαρρηγνύεται, επιτρέποντας στο μίγμα του τσιμέντου να διέλθει και τελικά να καταλάβει το χώρο γύρω από τη σωλήνωση.
- ✓ Με τη διοχέτευση του απαιτούμενου όγκου τσιμέντου, η πίεση σταματά και η βαλβίδα κορυφής της κεφαλής τσιμέντωσης τίθεται σε λειτουργία. Μέσω αυτής, λάσπη διάτρησης πιέζεται στο σύστημα και το πώμα κορυφής οδηγείται (displacing) μέσα στη σωλήνωση έως ότου επικαθίσει στο κατώτερο πώμα. Όπως αναφέρθηκε, το πώμα κορυφής είναι συμπαγές και, επομένως, δεν επιτρέπει τη διέλευση λάσπης.
- ✓ Οι εργασίες σταματούν (end of job) και το σύστημα αφήνεται για να σταθεροποιηθεί το τσιμέντο.

Όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα, το διάστημα μεταξύ του υποστηρικτικού κολάρου και του πέλματος (shoe) της σωλήνωσης καλύπτεται από τσιμέντο. Τόσο το τσιμέντο αυτό, όσο και τα μηχανικά μέρη που υποβοηθούν την τσιμέντωση (πώματα, κολάρο κ.λπ.), διατρύονται για να προχωρήσει η επόμενη φάση όρυξης.

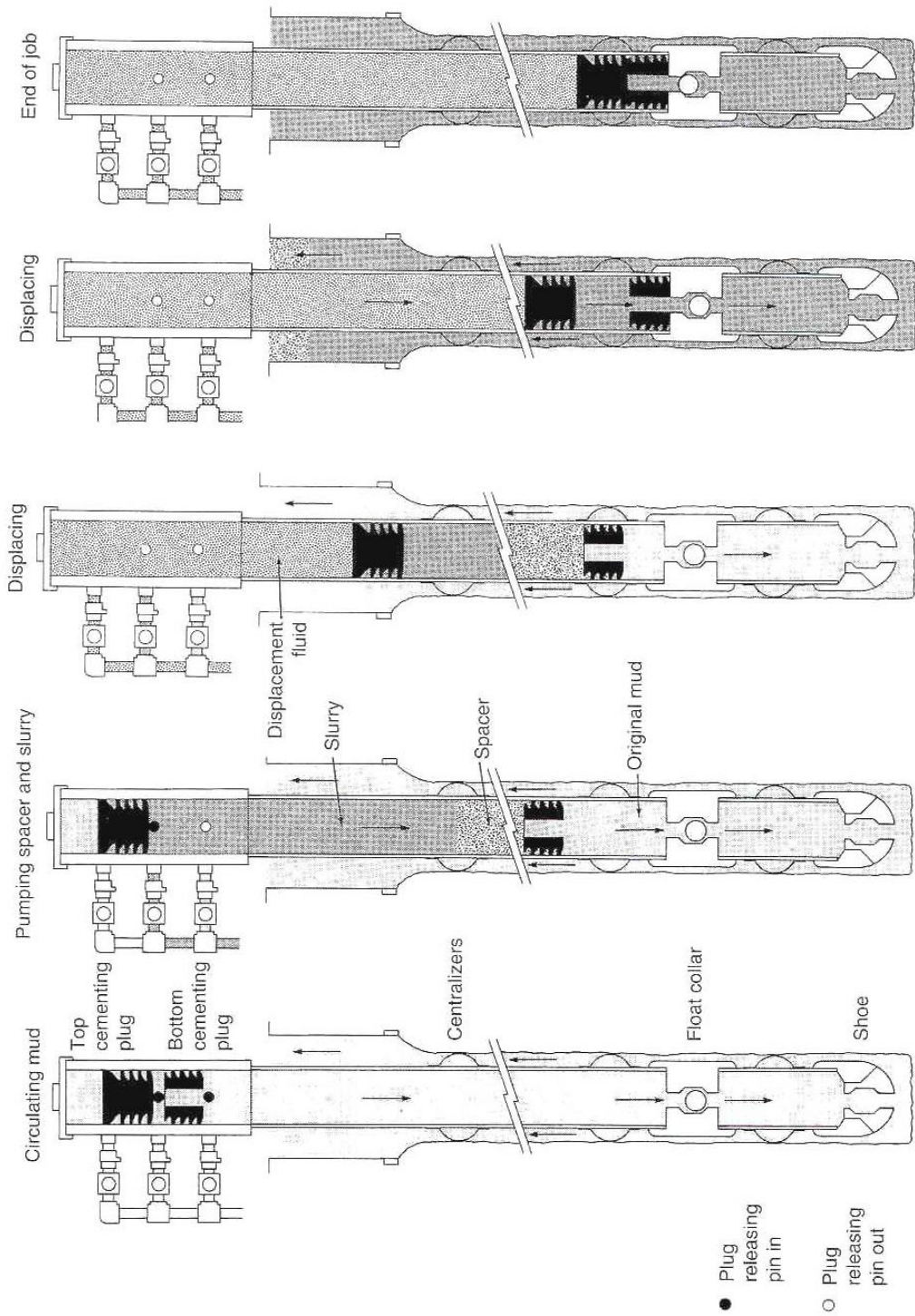
Ο έλεγχος των εργασιών γίνεται μέσω καταγραφικών της πίεσης που επικρατεί στη σωλήνωση και στο δακτύλιο σε κάθε χρονική στιγμή. Για παράδειγμα, όταν το κατώτερο πώμα φτάσει στο υποστηρικτικό κολάρο η πίεση στη σωλήνωση αυξάνει. Όταν διαρρηχθεί το διάφραγμα η πίεση μειώνεται και επανέρχεται στα αρχικά επίπεδα περίπου (λόγω της διαφορετικής πυκνότητας της λάσπης διάτρησης και του τσιμέντου). Όταν δε το πώμα κορυφής επικαθίσει του κατώτερου πώματος η πίεση αυξάνει έντονα.

Σε γεωτρήσεις μεγάλης διαμέτρου, η τσιμέντωση μπορεί να γίνει και με τη χρήση της διατρητικής στήλης μέσα στο πηγάδι. Η διατρητική στήλη αποτελεί, σε αυτές τις περιπτώσεις, το μέσο διοχέτευσης της λάσπης και του τσιμέντου.

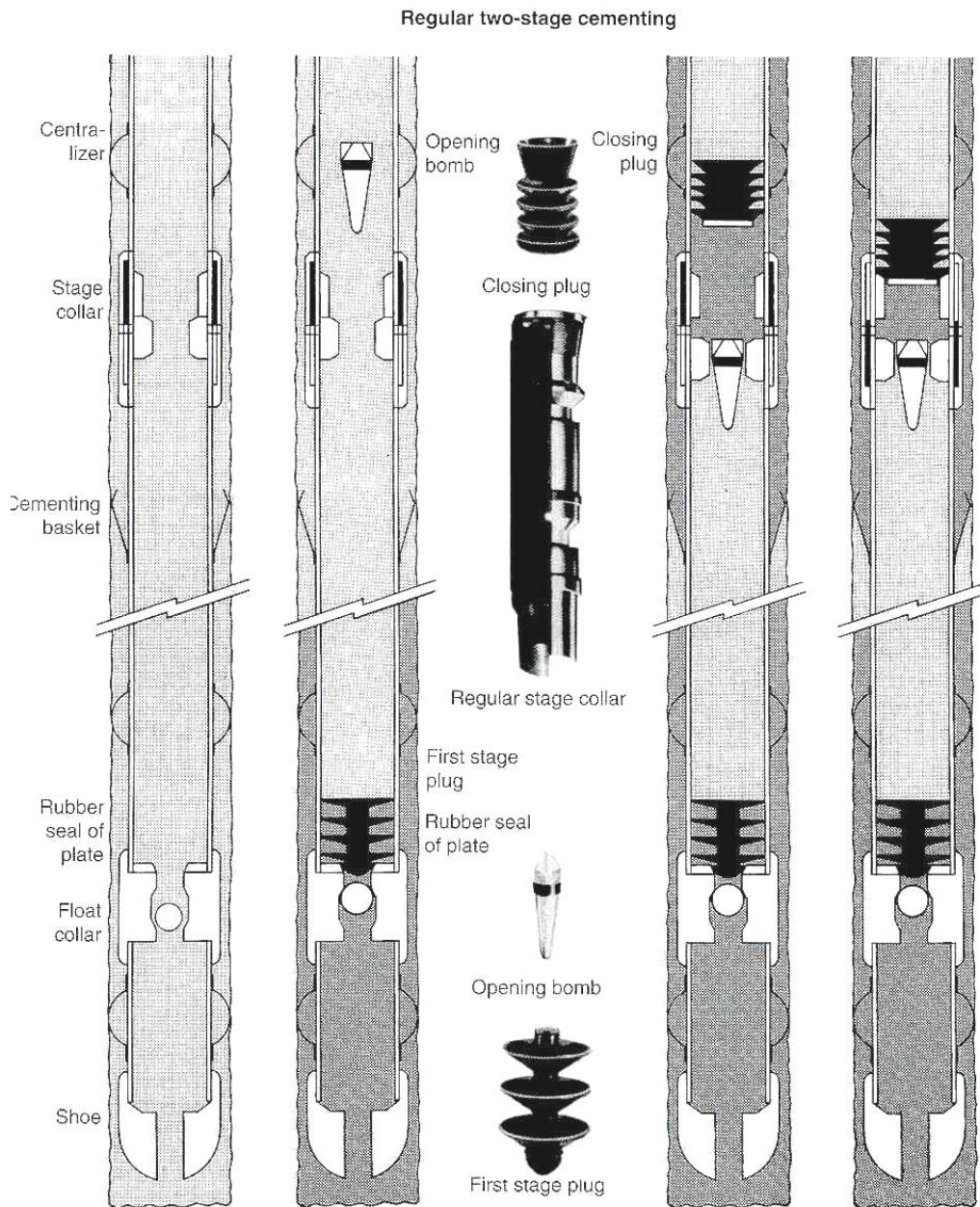
Για την αποφυγή ρύπανσης του τσιμέντου από τη λάσπη (αλλαγή ιδιοτήτων του γαλακτώματος), χρησιμοποιείται ενδιάμεσο ρευστό (spacer), συνήθως νερό, το οποίο διασφαλίζει τη μη επαφή τσιμέντου και λάσπης.

Η βασική τσιμέντωση μπορεί να εκτελεστεί ενιαία, όπως έχει περιγραφεί ανωτέρω, ή κατά στάδια. Κατά την τσιμέντωση σε περισσότερα από ένα στάδιο, π.χ. δύο στάδια (two-step cementing), είναι δυνατόν να τοποθετηθεί τσιμέντο γύρω από το κατώτερο μέρος της σωλήνωσης, το πέλμα (shoe), και ακολούθως να τοποθετηθεί τσιμέντο στο δακτύλιο. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί πρόσθετα συστήματα κολάρων και πωμάτων (stage collars, stage plugs) τα οποία τοποθετούνται μαζί με τη σωλήνωση στο απαιτούμενο βάθος.

Primary casing cementing



Εικόνα 4. Τεχνική βασικής τσιμεντώσης (ενιαία)



Εικόνα 5. Τιμέντωση σε δύο στάδια

Το πρώτο στάδιο της τσιμέντωσης πραγματοποιείται με τον ήδη γνωστό τρόπο. Αφού στερεοποιηθεί ο πολφός, και ενώ το υπόλοιπο εσωτερικό μέρος της σωλήνωσης είναι πλήρες με λάσπη διάτρησης, πίπτει δια της βαρύτητας μηχανισμός (opening bomb) ο οποίος επικάθεται στο ενδιάμεσο ειδικό κολάρο (stage collar), συμβάλλοντας στο άνοιγμα και κλείσιμο των πλευρικών οπών του κολάρου αυτού και εξασφαλίζοντας την επικοινωνία του εσωτερικού της σωλήνωσης με το δακτύλιο. Μόλις ο μηχανισμός φθάσει στο κολάρο, ασκείται πίεση κατά 1200-1500 psi περίπου μεγαλύτερη αυτής της κυκλοφορίας της λάσπης. η οποία και επιφέρει το άνοιγμα των πτερυγίων του κολάρου.

Το δεύτερο στάδιο τσιμέντωσης πραγματοποιείται με την πίεση του πολφού διαμέσου του πλευρικού ανοίγματος του κολάρου στο δακτύλιο. Πολφού που σταδιακά καταλαμβάνει το τμήμα του δακτυλίου πάνω από το στερεοποιημένο τσιμέντο του πρώτου σταδίου. Οι λόγοι για τους οποίους μπορεί να είναι απαραίτητη η τσιμέντωση κατά στάδια είναι:

- Επιτρέπει την αποτελεσματική τσιμέντωση μεγάλου μήκους δακτυλίου με μικρούς, κατά στάδια, χρόνους πίεσης ώστε να αποφεύγονται προβλήματα στερεοποίησης του τσιμέντου σε μη ελεγχόμενους χρόνους.
- Μειώνονται οι πιέσεις στις αντλίες αφού δεν απαιτείται να υποστηριχτεί στο δακτύλιο μεγάλου μήκους στήλη τσιμέντου.
- Επιτρέπει την τσιμέντωση σε περίπτωση ειδικών σχηματισμών.
- Ελαχιστοποιεί τις απώλειες ή τους κινδύνους θραύσης του σχηματισμού, μειώνοντας την υδροστατική πίεση που επικρατεί στο δακτύλιο.
- Επιτυγχάνεται αποτελεσματική τσιμέντωση στο πέλμα κάθε προηγηθείσας σωλήνωσης.

2.2. Πρότυπα και κατηγορίες τσιμέντων γεωτρήσεων κατά ISO/API

Το τσιμέντο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σε γεώτρηση όταν το 1903 ένας πολτός τσιμέντου χρησιμοποιήθηκε για να φράξει το τρεχούμενο νερό σε ένα φρεάτιο ακριβώς πάνω από άμμο πετρελαίου στο Lompoc της Καλιφόρνια. Ο Frank Hill της Union Oil Company πιστώνεται αυτήν την ανάμειξη του πολτού που αποτελείται από πενήντα σακιά τσιμέντου Πόρτλαντ. Μετά από 28 ημέρες, το τσιμέντο τρυπιέται στην τρύπα ώστε να περάσει η άμμος πετρελαίου και να ολοκληρωθεί το πηγάδι, με αποτέλεσμα να απομονωθεί αποτελεσματικά η ζώνη νερού.

Ο A.A. Perkins της Perkins Cementing Company ανέπτυξε τις απαρχές της σύγχρονης διαδικασίας της τσιμέντωσης πηγαδιών χρησιμοποιώντας μια μέθοδο τσιμέντωσης δύο βυσμάτων το 1910. Οι κατασκευές με τσιμέντα Πόρτλαντ χρησιμοποιούνταν για τσιμέντωση πηγαδιών, σταδιακά ωστόσο, προέκυψαν προβλήματα καθώς τα πηγάδια ανοίγονταν βαθύτερα με αυτά τα τσιμέντα. Το American Petroleum Institute ή (API) ίδρυσε μια επιτροπή τσιμέντου το 1937 για να μελετήσει τσιμέντα και να εξετάσει διαδικασίες που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τσιμέντωση πηγαδιών. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη της τσιμέντων για πηγάδια πετρελαίου (oilwell cements), που βασίζονταν στα τσιμέντα Πόρτλαντ ενώ αναπτύχθηκαν και διάφοροι τύποι δοκιμών που ενδεικνύονταν περισσότερο για ένα τσιμέντο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί εντός ενός φρέατος.

Το σύστημα ταξινόμησης API για τσιμέντα σε πηγάδια πετρελαίου έχει πλέον αντικατασταθεί από την μέχρι τώρα σχεδόν πανομοιότυπη ταξινόμηση ISO για διεθνή χρήση. Υπάρχουν οκτώ κατηγορίες ISO για τσιμέντα που χρησιμοποιούνται στο άνοιγμα πηγαδιών πετρελαίου, όπου και αναφέρονται παρακάτω:

- Τύπου A (Class A), είναι ένα συνηθισμένο τσιμέντο Πόρτλαντ, όπως τα ASTM Τύπου I.

- Τύπου B (Class B), είναι ένα τσιμέντο Πόρτλαντ ανθεκτικό σε θειικά, όπως τα ASTM Τύπου II.
- Τύπου C (Class C), είναι ένα ταχείας σκλήρυνσης τσιμέντο Πόρτλαντ, όπως τα ASTM Τύπου III.
- Τύπου D, E, F (Class D, E, F), είναι τσιμέντα Πόρτλαντ ανθεκτικά σε θειικά τα οποία περιέχουν πρόσθετα όπως επιβραδυντές. Οι διαφορές των τσιμέντων Τύπου D, E, F σχετίζονται κυρίως με τις επιδόσεις που αυτά έχουν με τα τσιμέντα Τύπου E να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμότερα πηγάδια από αυτά του Τύπου D και αυτά του Τύπου F σε θερμότερα από του Τύπου E.
- Τύπου G και H (Class G, H), είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα τσιμέντα για πηγάδια πετρελαίου ανα τον κόσμο. Είναι τσιμέντα Πόρτλαντ ανθεκτικά σε θειικά και έχουν πιο αυστηρές απαιτήσεις όσον αφορά τον χρόνο πάχυνσης (thickening time). Προορίζονται για χρήση σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών γεώτρησης με μια μεγάλη ποικιλία από πρόσθετα προκειμένου να βελτιστοποιήσουν την πάχυνση και την σκλήρυνση.

Οι διαφορές τους εντοπίζονται κυρίως στις επιδόσεις τους, με τα τσιμέντα Τύπου G να δοκιμάζονται στο 44% του νερού ενώ τα Τύπου H στο 38% του νερού σύμφωνα με τις προδιαγραφές.

Για μια επιτυχή τσιμέντωση πηγαδιού, τα βασικά τσιμέντα Τύπου G και H πρέπει να έχουν ένα υψηλό επίπεδο συνοχής από παρτίδα σε παρτίδα για καλύτερη απόδοση. Πρέπει να έχουν καλή ανταπόκριση στα διάφορα πρόσθετα, όπως και συμβαίνει λόγω του ότι έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστη και καθώς έχουν και επιθυμητές ρεολογικές 'συμπεριφορές', όπως αποδεικνύεται και από την περιστροφική ιξωδομετρία.[12]

Στην εικόνα 3.2(a) παρατίθενται τα κύρια χαρακτηριστικά των διαφορετικών κλάσεων τσιμέντου κατά το American Petroleum Institute (API), ενώ στην εικόνα 3.2 (β) παρουσιάζεται μια τυπική σύσταση και κοκκομετρία των τσιμέντων κατά API.

Πίνακας 7. Κύρια χαρακτηριστικά διαφορετικών κλάσεων τσιμέντου κατά API

Cement Class	A	B	C	D	E	F	G	H
Recommended w/c, % mass fraction of cement	46	46	56	38	38	38	44	38
Recommended range of depth, m (ft)	0 to 1830 (0 to 6000)	0 to 1830 (0 to 6000)	0 to 1830 (0 to 6000)	1830 to 3050 (6000 to 10000)	3050 to 4270 (10000 to 14000)	3050 to 4880 (10000 to 16000)	0 to 2440 (0 to 8000)	0 to 2440 (0 to 8000)
Availability	O' grade, compatible with ASTM C 150, Type I Portland Cement	MSR [™] and HSR [™] grades, Comparable with ASTM C 150, Type II	O', MSR [™] and HSR [™] grades, similar to ASTM C 150, Type III	MSR [™] and HSR [™] grades	MSR [™] and HSR [™] grades	MSR [™] and HSR [™] grades	MSR [™] and HSR [™] grades	MSR [™] and HSR [™] grades
Cost	Lower cost	Lower cost	More costly than ordinary portland cement	More costly than ordinary portland cement	More costly than ordinary portland cement	More costly than ordinary portland cement
Other features	Intended for use when special properties are not required	(1) Intended for use when conditions require moderate or high sulphate-resistance (2) lower C ₃ A content than Class A	(1) Intended for use when conditions require high early-strength (2) The C ₃ S content and surface area are relatively high	(1) Required under conditions of moderately high temperatures and pressure (2) Retarded cement and retardation is achieved by reducing C ₃ S and C ₃ A, and increasing the particle size of the cement grains.	(1) Required under conditions of high temperatures and pressure (2) Retarded cement and retardation is achieved by reducing C ₃ S and C ₃ A, and increasing the particle size of the cement grains.	(1) Required under conditions of extremely high temperatures and pressures (2) Retarded cement and retardation is achieved by reducing C ₃ S and C ₃ A, and increasing the particle size of the cement grains.	(1) Basic well cement. (2) Thickening Times controllable with additives to prevent loss of circulation up to 250° F (-120° C)	(1) Basic well cement (2) Surface area is coarser than that of Class G (3) Thickening Times controllable with additives to prevent loss of circulation up to 450° F (-230° C)

Πίνακας 8. Τυπική Σύσταση Τσιμέντων κατά API

API Class	ASTM Type	Typical Potential Phase Composition (%)				Typical Fineness (cm ² /g)
		C ₃ S	β-C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
A	I	45	27	11	8	1600
B	II	44	31	5	13	1600
C	III	53	19	11	9	2200
D		28	49	4	12	1500
E		38	43	4	9	1500
G	(II)	50	30	5	12	1800
H	(II)	50	30	5	12	1600

Η ικανοποιητική συνοχή από παρτίδα σε παρτίδα μιας πάστας τσιμέντου κατηγορίας G ή H, η οποία να μπορεί να διαμορφωθεί με τη βοήθεια διαφόρων προσθέτων για να επιτευχθεί ικανοποιητικός δεσμός στο δακτύλιο μεταξύ της μεταλλικής σωλήνωσης και της γεώτρησης, είναι ιδιαίτερα σημαντική και επιτυγχάνεται μέσω εντατικού ελέγχου ποιότητας κατά την παραγωγή του τσιμέντου. Παρακάτω παρατίθενται οι

συνήθεις χημικές και φυσικές ιδιότητες που πρέπει να εξετάζονται για τα τσιμέντα γεωτρήσεων πετρελαίου G και H, κατά API.

Πίνακας 9. Χημικές και φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου G και H κατά API

Chemical Component (%)		Physical Properties	
Magnesium oxide (MgO)	≤6.0	Maximum free fluid content, %	5.9
Sulphur Trioxide (SO ₃)	≤3.0	Thickening Time (Schedule 5: 52°C and 35.6 MPa)	≤120 minutes
Loss on Ignition	≤3.0	Compressive strength at 8 hours @ 38 °C and atmospheric pressure	2.1 MPa
Insoluble Residue	≤0.75		
C ₃ S (For MSR)	48-58	Compressive strength at 8 hours @ 60 °C and atmospheric pressure	10.3 MPa
C ₃ S (For HSR)	48-65		
C ₃ A (For MSR)	≤8.0	Soundness (automotive expansion), %	≤0.8
C ₃ A (For MSR)	≤3.0	Consistency (52°C, 35.6 MPa and 15-30 minutes)	≤30 Bc
C ₄ AF+2 C ₃ A	≤24		
Equivalent Alkali (Na ₂ O)	≤0.75		

2.2.1. Χρόνος Πήξης

Χρόνος πήξης (setting time) καλείται το διάστημα που απαιτείται για τη σκλήρυνση της τσιμεντόπαστας (χρόνος «απώλειας» της πλαστικότητάς της) μετά από την ανάμιξη του τσιμέντου με το νερό. Το χρονικό διάστημα πήξης της τσιμεντόπαστας κυμαίνεται μεταξύ 2 και 10 ωρών ανάλογα με τον τύπο και τις ιδιότητες του χρησιμοποιούμενου τσιμέντου. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το χρόνο πήξης κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου είναι η λεπτότητα του τσιμέντου, το ποσοστό επί τοις εκατό του αργλικού τριασβεστίου (C3A), το ποσοστό της ελεύθερης ασβέστου (% CaO) και οι μορφές του CaSO₄ που υπάρχουν στο τσιμέντο. Ουσιαστικά, η πήξη του τσιμέντου προκαλείται από την ανάπτυξη αλληλοεμπλεκόμενων δομών των προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου μετά από την περίοδο ωρίμανσης.

Αναλυτικότερα, ο αρχικός χρόνος πήξης εξαρτάται σημαντικά από την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ελεύθερη άσβεστο, ενώ δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη λεπτότητα Blaine (κοκκομετρία) του τσιμέντου και από την περιεκτικότητά του στη φάση C3A. Συνεπώς, ο χρόνος πήξης του τσιμέντου μπορεί να ρυθμιστεί σε μεγάλο βαθμό με προσθήκη γύψου κατά την άλεση του κλίνκερ. Ακόμη, ο χρόνος

πήξης επηρεάζεται από το λόγο νερού/τσιμέντου και ελέγχεται με χρήση χημικών προσθέτων. Χρόνος πήξης = χρόνος προπαρασκευής + χρόνος τοποθέτησης + χρόνος ασφάλειας.

Ο χρόνος που απαιτείται για να τοποθετηθεί ο πολτός τσιμέντου, αποτελεί κύριο μέλημα κατά τη διάρκεια των διεργασιών τσιμέντωσης,. Στην ιδανική περίπτωση, θα απαιτούνταν ελάχιστος χρόνος για να εισπιαστεί επιτυχώς ο πολτός, ο οποίος αμέσως μετά την τοποθέτηση αρχίζει να αναπτύσσει αντοχή σε θλίψη. Ωστόσο, εάν ο χρόνος μέχρι να εισπιαστεί όλο το τσιμέντο είναι ανεπαρκής, θα χρειαστεί να τρυπηθεί το εναπομείναν τσιμέντο στο εσωτερικό του casing. Διορθωτικές διαδικασίες, όπως αυτή, είναι πολύ δαπανηρές. Από την άλλη, τσιμέντα που τοποθετούνται με επιτυχία, αλλά απαιτούν αρκετό χρόνο μέχρι να σκληρυνθούν, καταναλώνουν πολύτιμο χρόνο γεώτρησης, το οποίο είναι επίσης αρκετά δαπανηρό. Συνεπώς, πρέπει να διεξάγονται εργαστηριακές δοκιμές υπό συνθήκες προσομοίωσης ταμειντήρα για να εξετάζεται ο πραγματικός χρόνος πάχυνσης του πολτού.

2.2.2. Αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό

Η αντοχή σε θλίψη (compressive strength) και εφελκυσμό (tensile strength) είναι πολύ σημαντική μηχανική ιδιότητα του τσιμέντου κι εξαρτάται από τη λεπτότητά του, τον τύπο του τσιμέντου, το χρόνο ενυδάτωσης (βλ. εικόνα 3.4 (β)) και τη σύσταση του τσιμέντου στις φάσεις C3S, C2S, C3A και C4AF. Συνήθως, προσδιορίζεται σε κύβους πλευράς 2 ιντσών που παρασκευάζονται από τσιμεντοκονία και άμμο συγκεκριμένου τύπου και συντηρούνται με προκαθορισμένο τρόπο (σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 109). Οι αντοχές του τσιμέντου που υπολογίζονται σε κύβους τσιμεντοκονίας δεν αντιστοιχούν επακριβώς στις αντοχές του σκυροδέματος, καθώς αφενός τα αδρανή του σκυροδέματος έχουν ποικίλα χαρακτηριστικά και αφετέρου υπάρχουν διαφορές στη σύνθεση του σκυροδέματος και στις διαδικασίες παρασκευής των δοκιμίων.(25)

2.3. Πρόσθετα Τσιμέντων Γεωτρήσεων

2.3.1. Γενικά

Τα προσθετά σκυροδέματος χρησιμοποιούνται ευρέως για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των δομικών υλικών. Σημαντικό ρόλο παίζουν στα τελικά χαρακτηριστικά του σκυροδέματος καθώς κατά την διάρκεια των τελευταίων τριάντα ετών οι απαιτήσεις για τις κατασκευές για το σκυρόδεμα αυξήθηκαν. Νέες τεχνολογίες εφαρμόζονται στην δόμηση και απαιτούν μεταβολές των ιδιοτήτων του σκυροδέματος. Ταυτόχρονα όμως και άλλοι λόγοι, όπως η συμπίεση του κόστους, η αυξανόμενη ρύπανση του περιβάλλοντος με επακόλουθο την αύξηση της διαβρωτικής επίδρασης στις κατασκευές (όξινη βροχή), οι απαιτήσεις για αυξημένα φορτία απαιτούν την μεταβολή των ιδιοτήτων του νωπού και σκληρυμένου σκυροδέματος.

Έτσι λοιπόν μπορούμε να δούμε παρόμοια πρόσθετα με αυτά των τσιμέντων γεωτρήσεων και στο σκυρόδεμα, όπου και περιγράφονται παρακάτω.[11]

Πρόσθετα σκυροδέματος (*concrete admixtures*) ονομάζονται τα υλικά που προστίθενται κατά την διεργασία ανάμιξης του σκυροδέματος σε ποσότητα όχι μεγαλύτερη του 5% κατά μάζα του περιεχομένου τσιμέντου στο σκυρόδεμα, για να τροποποιηθούν οι ιδιότητες του μίγματος στη νωπή ή/ και στη σκληρυμένη κατάσταση.

Διακρίνονται ανάλογα με την χρήση τους σε διάφορες κατηγορίες. Στη συνέχεια χρησιμοποιείται ο διαχωρισμός σε κατηγορίες σύμφωνα με το ΕΛΟΤ EN 934-2. Πιο συγκεκριμένα (κατά το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 934-2: 2001) υπάρχουν οι κάτωθι κατηγορίες για τα πρόσθετα[13].

2.3.1.1. Πρόσθετα επιταχυντικά πήξης (set accelerators)

Ονομάζονται τα πρόσθετα που μειώνουν το χρόνο της έναρξης μετάβασης του μίγματος από την πλαστική στην άκαμπτη κατάσταση. Τα επιταχυντικά πήξης χρησιμοποιούνται κανονικά για το εκτοξευόμενο σκυρόδεμα, όπου η μετάβαση από την πλαστική στην άκαμπτη κατάσταση και η γρήγορη ανάπτυξη των αντοχών αποτελούν σημαντικό παράγοντα για την επιτυχή διαδικασία της κατασκευής. Μερικά από αυτά είναι:

- ✓ **Χλωριούσο ασβέστιο.** Είναι το πιο ευρύ χρησιμοποιούμενο από τα χλωριούχα άλατα, και στις περισσότερες εφαρμογές, καθώς και το πιο οικονομικό. Το μεγάλο του όφελος είναι η σημαντική μείωση που επιτυγχάνει στον χρόνο πύκνωσης και ότι ανεξαρτήτου συγκέντρωσης δρα ως επιταχυντής. Η συνήθης συγκέντρωση του είναι 14% στο βάρος του τσιμέντου.
- ✓ **Χλωριούχο Νάτριο.** Είναι το δεύτερο πιο ευρύ χρησιμοποιούμενο από τα χλωριούχα άλατα. Μπορεί να δράσει και σαν επιταχυντής άλλα και σαν επιβραδυντής και δρα και σαν ήπιο μέσο διάσπασης σε όλες τις συγκεντρώσεις. Επιμέρους χρήσεις του είναι για να βελτιώσει και να δυναμώσει το δέσιμο σε σωλήνα, να μειώσει την διαπερατότητα του τσιμέντου, να βελτιώσει την διάρκεια του τσιμέντου με την επαφή του με σχηματισμούς που έχουν αλατισμένο νερό, και να αυξήσει την πυκνότητα του πολτού χωρίς την χρήση διασκορπιστών ή την μείωση της σύστασης του σε νερό.
- ✓ **Χλωριούχο Κάλιο.** Η απόδοση του σαν επιταχυντής είναι ίδια με αυτή του χλωριούχου νατρίου. Έχει δύο πλεονεκτήματα. Αυτά είναι η σταθεροποιητική του επίδραση στον σχιστόλιθο ή σε σχηματισμούς που περιέχουν άργιλο και η ελάχιστη επίδραση του στην απόδοση των πρόσθετων ελέγχου ροής.
- ✓ **Πυριτικό Νάτριο.** Θεωρείται ότι είναι ένας χημικός διογκωτής αλλά χρησιμοποιείται και σαν επιταχυντής. Η αποδοτικότητα του εξαρτάται από την συγκέντρωση και το μοριακό βάρος του. Με χαμηλό μοριακό βάρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συγκεντρώσεις του 7% BWOW ή μικρότερες

για να επιταχύνουν απλής πυκνότητας πολτό. Σε υψηλό μοριακό βάρος είναι αποτελεσματικός επιταχυντής.

- ✓ **Θαλασσινό νερό.** Είναι ένα φυσικό μίγμα από αλκαλικά χλωριούχα άλατα, περιλαμβανομένου και χλωριούχου μαγνησίου. Η σύνθεση του ποικίλει ε όλο τον κόσμο.
- ✓ **Υδροξείδια Αλκαλικών.** Χρησιμοποιούνται ευρέως σαν ποζολονικοί διογκωτές. Επιταχύνουν τόσο τις ποζολάνες όσο και την σύνθεση του τσιμέντου αλλάζοντας την χημεία του νερού.

2.3.1.2. Πρόσθετα επιταχυντικά σκλήρυνσης (hardening accelerators)

Ονομάζονται τα πρόσθετα που αυξάνουν την ταχύτητα ανάπτυξης της αρχικής αντοχής στο σκυρόδεμα, με ή χωρίς επίδραση στο χρόνο πήξης. Τα επιταχυντικά σκλήρυνσης κανονικά χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι χαμηλή. Υπάρχουν δυο τύποι επιταχυντών, ο πρώτος τύπος επιταχυντών βασίζεται στο χλώριο και ο δεύτερος τύπος δεν περιέχει χλώριο. Ένα από τα πιο φθηνά και αποδοτικά πρόσθετα της κατηγορίας αυτής είναι το χλωριούχο ασβέστιο, που είναι διαθέσιμο είτε σε υγρή μορφή είτε σε νιφάδες. Για το μη οπλισμένο σκυρόδεμα, το χλωριούχο ασβέστιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποσοστό έως και 2% κατά βάρος τσιμέντου. Στο οπλισμένο σκυρόδεμα, τα ποσοστά είναι πολύ χαμηλότερα, μιας και υπάρχουν ανησυχίες για διάβρωση του οπλισμού από τα χλωριόντα. Περαιτέρω, όταν το σκυρόδεμα έρχεται σε επαφή ή περιέχει μέταλλα όπως αλουμίνιο ή γαλβανισμένο χάλυβα, απαιτείται η χρήση μη – χλωριούχων επιταχυντών.

2.3.1.3. Πρόσθετα επιβραδυντικά πήξης (retarders)

Οι επιβραδυντές είναι πρόσθετα τα οποία επιβραδύνουν τον χρόνο πήξης. Χρησιμοποιούνται σε μεγάλα έργα ή όταν η σκυροδέτηση γίνεται παρουσία υψηλών θερμοκρασιών όπου το σκυρόδεμα σκληραίνει πιο γρήγορα. Με αυτόν τον τρόπο επεκτείνεται ο χρόνος που το σκυρόδεμα μπορεί να δεχθεί επεμβάσεις όσον αφορά την σκυροδέτηση και το φινίρισμα. Οι περισσότεροι από τους επιβραδυντές λειτουργούν και ως μειωτήρες νερού λόγω μείωσης του λόγου νερού/ τσιμέντο από όπου προκύπτει σκυρόδεμα με μικρότερο πορώδες και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα.

Μερικοί από αυτούς είναι:

- ✓ **Λιγνοσουλφονικά.** Από τις χημικές ενώσεις που ευρέως έχουν αναγνωριστεί ως επιβραδυντές, τα λιγνοσουλφονικά είναι τα πιο ευρύ χρησιμοποιούμενα. Ένα λιγνοσουλφονικό είναι ένα μεταλλικό σουλφονικό αλάτι που προέρχεται από την λιγνίνη που ανακτάται από την επεξεργασία αποβλήτων ξύλου.

Τρία είναι τα προϊόντα λιγνοσουλφιδικών που είναι διαθέσιμα για την καθυστέρηση του πολτού του τσιμέντου. Κάθε προϊόν είναι διαθέσιμο σαν ασβέστιο, νάτριο ή άλατα νατρίου. Τα τρία προϊόντα φιλτράρονται, καθαρίζονται και τροποποιούνται.

Το φιλτραρισμένο προϊόν ασβεστίου ή νιτρικού αλατιού χρησιμοποιείται σε μια θερμοκρασία περίπου στους 2000 F ή λιγότερο σε μια συγκέντρωση 0,6% BWOC. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά συνήθως η χρήση εκεί είναι περιορισμένη λόγω υψηλού κόστους. Ο καθαρισμένος βαθμός αντιπροσωπεύει μια τάξη λιγνοσουλφονικών στην οποία η περιεκτικότητα σε ζάχαρη έχει μειωθεί. Το άλας ασβεστίου/νατρίου χρησιμοποιείται συνήθως σε 2000 F BHCT ή χαμηλότερα σε μια συγκέντρωση 0,5% BWOC.

Το τροποποιημένο προϊόν αντιπροσωπεύει λιγνοσουλφονικά τα οποία έχουν αλεστεί ή αντιδράσει με ένα δεύτερο συστατικό. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως σαν υλικά άλεσης είναι το βορικό οξύ και τα ύδροξυ-οξέα ή τα άλατα τους. Τα αλεσμένα υλικά είναι διαθέσιμα σαν άλατα ασβεστίου ή νατρίου.

Τα τροποποιημένα λιγνοσουλφονικά χρησιμοποιούνται συνήθως σε 2000 F BHCT ή μεγαλύτερες. Είναι πιο αποτελεσματικά από τα καθαρισμένα προϊόντα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2500 F.

- ✓ **Παράγωγα Κυτταρίνης.** Δύο πολυμερή κυτταρίνης χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές τσιμέντου. Αυτές είναι η υδροξυαιθύλο κυτταρίνη (HEC) και η καρβοξυμέθυλο υδροξυαιθύλο (CMHEC) κυτταρίνη. Η HEC θεωρείται σαν πρόσθετο ελέγχου ροής. Αξίζει να σημειώσουμε ότι σε 1250 F BHCT ή λιγότερο, ο χρόνος πύκνωσης μπορεί να επεκταθεί κατά περίπου δύο ώρες σε τσιμεντοπολτό με φρέσκο νερό. Αυτή όμως η κυτταρίνη που θεωρείται σαν παραδοσιακός επιβραδυντής είναι η CMHEC, και αυτό γιατί είναι λειτουργική σαν επιβραδυντής στους 230 0 F BHCT στις ίδιες συγκεντρώσεις με τα λιγνοσουλφονικά ασβεστίου, αλλά παρέχει επίσης καλό έλεγχο της ροής.
- ✓ **Υδροξυκαρβοξυλικά Οξέα.** Τα υδροξυκαρβοξυλικά οξέα είναι γνωστά για τις αντιοξειδωτικές απομονωτικές ιδιότητες τους που ωφελούν την απόδοση του τσιμεντοπολτού. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες βελτιώνουν την θερμοκρασιακή σταθερότητα των διαλυτών ενώσεων όπως σε ένα πρόσθετο ελέγχου ροής. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υδροξυκαρβοξυλικά οξέα είναι το κιτρικό οξύ, το τρυγικό οξύ, το γλυκονικό οξύ, το γλυκοεπτανικό και η γλυκονο-δελτα-λακτόνη.
- ✓ **Οργανοφωσφορικά.** Τα οργανοφωσφορικά, με μερικές εξαιρέσεις, είναι τα πιο ισχυρά επιβραδυντικά στο τσιμέντο. Τα υλικά αυτά δεν χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης που απαιτείται, στην δυσκολία μιας ακριβής μέτρησης, και στην ευαισθησία στην συγκέντρωσή τους. Τα πλεονεκτήματα των οργανοφωσφορικών είναι η μεγάλη αποδοτικότητα τους σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες καθώς επίσης και σε εφαρμογές όπου επιθυμούμε να επεκτείνουμε τον χρόνο πήξης σε μεγαλύτερο από 24 ώρες.

- ✓ **Συνθετικοί Επιβραδυντές.** Ο όρος συνθετικός επιβραδυντής ανήκει σε μια οικογένεια συμπολυμερών χαμηλού μοριακού βάρους. Οι συνθετικοί επιβραδυντές ανήκουν στην ίδια κατηγορία με τους συμβατικούς επιβραδυντές. Δύο κοινοί συνθετικοί επιβραδυντές είναι ο μηλεϊνικός ανυδρίτης και το 2-ακρυλαμιδο-2-μεθυλοπροπανοσουλφονικό οξύ.
- ✓ **Ανόργανες Ενώσεις.** Ο μηχανισμός επιβράδυνσης των ανόργανων ενώσεων για την ενυδάτωση του τσιμέντου διαφέρει από τους προηγούμενους επιβραδυντές. Οι ανόργανες ενώσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως σαν επιβραδυντές είναι το $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ και άλλα βορικά όπως το βορικό οξύ (H_3BO_3) και το άλας του ασβεστίου του καθώς και το οξείδιο του ψευδαργύρου.

Τα βορικά χρησιμοποιούνται ευρέως σαν ενισχυτικοί επιβραδυντές για επιβραδυντές υψηλών θερμοκρασιών. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα βορικά είναι λιγότερο ισχυρά από ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, ωστόσο ασκεί ένα συνεργιστικό αποτέλεσμα μαζί με τους άλλους επιβραδυντές όπως τα λιγνοσουλφονικά, όπου ο συνδυασμός προσφέρει καλύτερο αποτέλεσμα από ότι να χρησιμοποιηθεί το κάθε επιβραδυντικό μόνο του.

- ✓ **Άλατι ως Επιβραδυντής.** Το νερό που περιέχει συγκεντρώσεις αλατιού μεγαλύτερες από το 20% BWOW έχει ένα επιβραδυντικό αποτέλεσμα στο τσιμέντο. Η ζελατινοποίηση είναι εμφανής στο χρόνο πήξης του ιξώδες ενός κορεσμένου πολτού αλατιού με την ξαφνική αύξηση της σύστασης (σε μονάδες Bearden). Κορεσμένοι πολτοί αλατιού είναι χρήσιμοι για τσιμεντοποίηση μέσα από θόλους άλατος. Επίσης βοηθούν να προστατευτούν τα τμήματα σχιστολίθου από ρήξη και βοηθούν στην πρόσληψη δακτυλοειδούς γεφύρωσης καθώς και της χαμένης κυκλοφορίας που μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα.

2.3.1.4. Ποζολονικοί Διογκωτές (pozzolanic extenders)

Ένα πλήθος ποζολονικών υλικών είναι διαθέσιμα για την παραγωγή ελαφριού τσιμεντοπολτού. Αυτά μπορεί να είναι φυσικά ή τεχνητά και περιλαμβάνουν ιπτάμενη τέφρα, μικροπυριτία, μετακαολίνη και κοκκώδη σκωρία υψικαίνου. Σε αντίθεση με τα άλλα πρόσθετα, τα ποζολονικά υλικά προστίθενται συνήθως σε μεγάλες ποσότητες. Η ιπτάμενη τέφρα για παράδειγμα μπορεί να προστεθεί στο τσιμέντο σε αναλογίες από 20:80 μέχρι 80:20. Τα ποζολονικά υλικά έχουν μικρότερο ειδικό βάρος από το τσιμέντο και είναι αυτό το μικρότερο ειδικό βάρος που δίνει στο ποζολονικό Portland τσιμεντοπολτό αυτήν την μικρότερη πυκνότητα από το Portland τσιμεντοπολτό ίδια σύστασης. Ανάλογα της πυκνότητας, τα ποζολονικά τσιμέντα τείνουν να δίνουν ένα τσιμέντο το οποίο είναι πιο ανθεκτικό στις 'επιθέσεις' από τον σχηματισμό νερού. Έτσι έχουμε:

- ✓ **Ιπτάμενη τέφρα.** Η ιπτάμενη τέφρα είναι με διαφορά το πιο ευρύ χρησιμοποιούμενο ποζολονικό υλικό. Σύμφωνα με το ASTM Standard C618, υπάρχουν δυο είδη ιπτάμενης τέφρας: Class(κατηγορία) F και Class C, η κατηγορία N αναφέρεται στα φυσικά ποζολονικά υλικά. Υπάρχει όμως και η ανάγκη για μια τρίτη κατηγορία, βασισμένη στην απόδοση των διαφορετικών ιπτάμενων τεφρών. Το ASTM Standard C618, ταξινομεί την ιπτάμενη τέφρα με βάση των συνδυασμένων ποσοστών των $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$, με ελάχιστο της κατηγορίας F >90% και της κατηγορίας C >50%. Στην πραγματικότητα υπάρχει μεγαλύτερη σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας του CaO και της επίδοσης. Το CaO κυμαίνεται από 2 με 3% έως και 30% του βάρους της ιπτάμενης τέφρας. Η 'πραγματική' κατηγορία F ιπτάμενης τέφρας έχει περιεκτικότητα σε CaO λιγότερο από 10% ενώ αυτή της C μεγαλύτερη από 20%. Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται γενικά από άμορφα θολώδη σωματίδια τα οποία έχουν σφαιρικό σχήμα.

Η ASTM Class F ιπτάμενη τέφρα είναι η πιο συνήθης χρησιμοποιούμενη τέφρα για τσιμεντοποίηση πηγαδιών πετρελαίου (oilwell cementing), γιατί είναι αυτή η ιπτάμενη τέφρα που πληροί τις προδιαγραφές του API. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της ιπτάμενης τέφρας κατηγορίας F είναι η αφθονία της καθώς και το

χαμηλό κόστος της. Τα χαρακτηριστικά της απόδοσης της ιπτάμενης τέφρας κατηγορίας F διαφέρουν ελάχιστα από παρτίδα σε παρτίδα δεδομένου της πηγής. Ωστόσο οι διαφορές μεταξύ των πηγών μπορεί να είναι αισθητές επειδή η σύνθεση του CaO μπορεί να κυμαίνεται από 10 με 20%. Αυτό δημιουργεί σημαντικές διαφορές στα χαρακτηριστικά της απόδοσης, και λόγω αυτού, διαφορετικές πηγές ιπτάμενης τέφρας κατηγορίας F πρέπει να δοκιμάζονται πριν να χρησιμοποιηθούν. Ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα πρέπει να αποφεύγεται λόγω της κακής της καύσης.

- ✓ **Μικροσφαίρες.** Οι μικροσφαίρες χρησιμοποιούνται όταν η πυκνότητα του πολτού είναι από 8.5 με 11 lbm/gal. Είναι κοίλες σφαίρες οι οποίες λαμβάνονται ως υποπροϊόν από ειδικά σχεδιασμένες μονάδες παραγωγής. Τα υποπροϊόντα αυτά είναι ουσιαστικά κοίλες γυάλινες σφαίρες ιπτάμενης τέφρας. Υπάρχουν κυρίως στην κατηγορία F ιπτάμενης τέφρας αλλά σε μικρές ποσότητες. Οι χαμηλής πυκνότητας κοίλες σφαίρες επιπλέουν στην κορυφή και χωρίζονται από μια διαδικασία επίπλευσης. Αυτές οι κοίλες σφαίρες αποτελούνται από γυαλιά αργιλοπυριτικού πλούσια σε σίλικα τυπικό της ιπτάμενης τέφρας και γενικά γεμίζουν με ένα μίγμα των αερίων καύσεως, όπως CO₂, NO_x και SO_x. Αυτές οι συνθετικές κοίλες σφαίρες κατασκευάζονται από βοριοπυριτικό γυαλί νατρασβέστου και συνταγοποιούνται για να παρέχουν υψηλή αντοχή σε σχέση με το βάρος, οι οποίες συνήθως γεμίζονται με άζωτο. Οι μικρόσφαιρες που έχουν σχηματιστεί παρέχουν μια πιο ανθεκτική σύνθεση και παρουσιάζουν καλύτερη αντοχή στην μηχανική διάτμηση και στην υδραυλική πίεση. Το κύριο μειονέκτημα των περισσότερων μικροσφαιρών είναι η ευαισθησία τους στη σύνθλιψη κατά την ανάμιξη και άντληση και όταν εκτίθενται σε υδροστατικές πιέσεις πάνω από την μέση αντοχή τους στη σύνθλιψη. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη πυκνότητα πολτού, αυξημένο ιξώδες πολτού, μειωμένος όγκος πολτού, και πρόωρη αφυδάτωση του πολτού.

Ωστόσο, τα αποτελέσματα από την σύνθλιψη μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με την κατάλληλη επιλογή των μικροσφαιριδίων. Αυτές οι επιδράσεις μπορούν να προβλεφθούν και να ληφθούν και να ληφθούν υπόψη για τον σχεδιασμό ενός πολτού που θα έχει τα απαραίτητα χαρακτηριστικά για αυτές τις συνθήκες. Ελαφριά

συστήματα που ενσωματώνουν μικροσφαιρίδια μπορούν να παρέχουν εξαιρετική ανάπτυξη αντοχής και μπορούν να βοηθήσουν στον έλεγχο της απώλειας υγρών.

- ✓ **Μικροπυρίτια (Microsilica).** Η Microsilica, επίσης γνωστή ως καπνισμένη σίλικα, είναι μια λεπτότατα διαμερισμένη, υψηλής επιφάνειας περιοχή η οποία μπορεί να ληφθεί ως ένα υγρό ή σκόνη. Σε μορφή σκόνης μπορεί να είναι είτε στην αρχική του κατάσταση σε μορφή σκόνης, είτε σε σφαιρίδια. Η πυκνότητα του συμπυκνωμένης μικροπυρίτιας είναι 400 με 500 kg / m³.

Η Microsilica αποτελείται κυρίως από υαλώδη πυρίτια και έχει ένα SiO₂ σε ποσοστό απο 85 έως 95%, γεγονός που την καθιστά καθαρότερη από τα άλλα πουζολανικά υλικά. Τα σωματίδια microsilica θεωρούνται επίσης ότι προσδίδουν πολλές ευεργετικές φυσικές ιδιότητες στον τσιμεντοπολτό, λόγω της λεπτότητάς τους, πιστεύεται ότι συμπληρώνουν τα κενά μεταξύ των μεγαλύτερων σωματιδίων του τσιμέντου, με αποτέλεσμα ένα πυκνό, στερεό μίγμα, πριν ακόμη συμβεί οποιαδήποτε χημική αντίδραση μεταξύ των σωματιδίων του τσιμέντου. Οι ρεολογικές ιδιότητες τείνουν να βελτιωθούν με την προσθήκη μικροπυρίτιας επειδή οι μικροσκοπικές σφαίρες μπορούν να δράσουν ως πολύ μικρά 'ρουλεμάν' και εκτοπίζουν ένα μέρος του νερού που υπάρχει μεταξύ του κροκυδωμένου τσιμέντου σε κόκκους, αυξάνοντας έτσι την ποσότητα του διαθέσιμου υγρού. Οι συγκεντρώσεις μικροπυρίτιας μπορεί να κυμαίνονται από 3 έως 30% BWOC, ανάλογα με τον πολτό και τις ιδιότητες που απαιτούνται.

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του microsilica την καθιστούν πολύ χρήσιμη για μια ποικιλία εφαρμογών, και ως ένα πληρωτικό. Αυτές περιλαμβάνουν τη βελτίωση αντοχής σε θλίψη για χαμηλής θερμοκρασίας ελαφρύ τσιμέντο, θιξοτροπικές ιδιότητες για συμπίεση τσιμέντου, χαμένη κυκλοφορία, 'μετανάστευση' αερίου, και έναν βαθμό ελέγχου απώλειας της υγρού.

Το ένα μειονέκτημα μικροπυρίτιας είναι το κόστος. Αρχικά θεωρούνταν ότι δεν είναι ένα σημαντικό προϊόν, όμως με την αυξημένη χρήση της στον κλάδο των κατασκευών κατά την τελευταία δεκαετία, έχει γίνει περισσότερο από μια χημική

ειδικότητα. Επίσης, με τις διακυμάνσεις της προσφοράς και της ζήτησης, δημιουργήθηκε ένα ζήτημα του να μπορείς να έχεις μια σταθερή παροχή του προϊόντος από μια καλή πηγή.

2.3.1.5. Χημικοί Διογκωτές(Chemical Extenders)

Πολλά είναι τα υλικά τα οποία είναι αποτελεσματικά ως χημικοί διογκωτές. Σε γενικές γραμμές, κάθε υλικό που μπορεί προβλέψιμα επιταχύνει και να αυξήσει την συγκέντρωση των αρχικών προϊόντων ενυδάτωσης είναι αποτελεσματικό ως ένα χημικό επεκτατικό[13]. Μερικά από αυτά είναι:

- ✓ **Πυριτικό νάτριο.** Αυτό είναι το πλέον κοινώς χρησιμοποιούμενο χημικό αραίωσης για πολτούς τσιμέντου. Το πυριτικό νάτριο είναι πέντε έως έξι φορές τόσο αποτελεσματικό όσο ο μπεντονίτης σε ισοδύναμη βάση συγκέντρωσης. Σε αντίθεση με τα φυσικά ή ποζολανικά επεκτατικά, το πυριτικό νάτριο είναι πολύ αποτελεσματικό με το τσιμέντο.

Το πυριτικό νάτριο είναι διαθέσιμο τόσο σε ξηρή όσο και σε υγρή μορφή, καθιστώντας το έτσι εύκολα προσαρμόσιμο σε χερσαίες και τις υπεράκτιες εφαρμογές. Η στερεά μορφή είναι μεταπυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3), και συνήθως αναμιγνύεται εν ξηρώ με το τσιμέντο σε μία συγκέντρωση από 1 έως 3,5% BWOC σε πυκνότητες από 14,2 έως 11,5 lbm / gal. Δεν είναι τόσο αποτελεσματικό αν διαλύεται άμεσα στο μίγμα νερού εκτός και αν το CaCl διαλύεται πρώτα στο νερό. Εάν επιθυμούμε ένα υγρό σύστημα, είναι καλύτερα να χρησιμοποιηθεί η υγρή μορφή. Το υγρό πυριτικό νάτριο χρησιμοποιείται συνήθως σε εφαρμογές σε θαλασσινό νερό σε μία συγκέντρωση από 0,1 έως 0,8 γαλόνια τσιμέντου σε πυκνότητες από 14,2 έως 11,5 lbm / gal. Τα δύο κύρια πλεονεκτήματα των πυριτικών αλάτων νατρίου ως διογκωτικά είναι η υψηλή απόδοση και η χαμηλή συγκέντρωση χρήσης.

- ✓ **Γύψος(Gypsum).** Η ημιένυδρη μορφή θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) τυπικά χρησιμοποιείται ως ένα διογκωτικό. Χρησιμοποιείται συνήθως σε συγκεντρώσεις από 15% BWOC ή λιγότερο για την παρασκευή θιξοτροπικών πολτών για χρήση σε εφαρμογές όπου υπάρχουν σοβαρά προβλήματα

κυκλοφορίας ή όπου οι ιδιότητες διαστολής είναι επιθυμητές προκειμένου να βελτιωθεί η συγκόλληση. Τυπικές συνθέσεις πολτού για εφαρμογές κυκλοφορίας, για $BHCT \leq 125 \text{ } ^\circ\text{F}$ ($52 \text{ } ^\circ\text{C}$), περιέχουν από 8 έως 12% BWOC γύψου με καλές ιδιότητες διαστολής (0,2 έως 0,4%). Για βελτιωμένες εφαρμογές συγκόλλησης, όπου είναι επιθυμητή η αυξημένη διαστολή (0,4 έως 1%), χρησιμοποιείται το NaCl ($\geq 10\%$ BWOW).

2.3.1.6. Μειωτήρες νερού/ πλαστικοποιητικά πρόσθετα (water reducing admixtures / plasticizers)

Ονομάζονται τα πρόσθετα το οποία, χωρίς να επηρεάζουν τη συνοχή, επιτρέπουν μείωση της περιεκτικότητας σε νερό ενός δοσμένου μείγματος τσιμέντου, ή τα οποία, χωρίς να επηρεάζουν την περιεκτικότητα σε νερό, αυξάνουν τη καθίζηση / εξάπλωση ή προκαλούν και τις δύο ενέργειες ταυτόχρονα.

Οι μειωτήρες νερού χρησιμοποιούνται για την αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος και τη μείωση της διαπερατότητας (permeability) μέσω της μείωσης του νερού που περιέχεται στο μίγμα. Ακόμα μπορούν να αυξήσουν την εξάπλωση, προσδίδοντας στο σκυρόδεμα την ικανότητα να ρέει πιο εύκολα χωρίς την περαιτέρω προσθήκη νερού. Αυτού του είδους τα πρόσθετα είναι απαραίτητα για τα σκυροδέματα υψηλής αντοχής και υψηλής απόδοσης.

Η μείωση του νερού για τα πλαστικοποιητικά πρόσθετα κυμαίνεται από 5-10% . Η δράση τους στηρίζεται σε μηχανισμό διασποράς, είτε με ηλεκτροστατική φόρτιση είτε με χωρική απόθεση (“steric hindrance”). Με την ανάμιξη του πλαστικοποιητικού προσθέτου στους κόκκους του τσιμέντου λαμβάνουν χώρα τα κάτωθι:

α) αυξάνεται το αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια των σωματιδίων του τσιμέντου και προκαλείται διασπορά τους λόγω απόθησης. Αυτός είναι ηλεκτροστατικός μηχανισμός και έχει την θετική επίδραση της απαίτησης λιγότερου νερού ανάμιξης για την επίτευξη δεδομένης εργασιμότητας.

β) οι ομάδες των πλαστικοποιητικών προσθέτων προκαλούν την σταθεροποίηση της διασποράς των σωματιδίων του τσιμέντου και έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη εργασιμότητα.

2.3.1.7. Πρόσθετα μεγάλης μείωσης νερού / υπερπλαστικοποιητές (superplasticizers)

Ονομάζονται τα πρόσθετα τα οποία, χωρίς να επηρεάζουν τη συνοχή, επιτρέπουν μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας σε νερό ενός δοσμένου μείγματος τσιμέντου, ή τα οποία, χωρίς να επηρεάζουν την περιεκτικότητα σε νερό, αυξάνουν σημαντικά την καθίζηση/ εξάπλωση ή προκαλούν και τις δύο ενέργειες ταυτόχρονα. Η μείωση του νερού στα πρόσθετα μεγάλης μείωσης νερού / υπερπλαστικοποιητές ανέρχεται περί το 40 % με ανάλογη αύξηση των αντοχών μέχρι 150 Μpa.

2.3.1.8. Πρόσθετα μειωτικά εξίδρωσης (bleeding reducing admixtures)

Ονομάζονται τα πρόσθετα τα οποία μειώνουν την απώλεια νερού δια μείωσης της εξίδρωσης. Χρησιμοποιούνται κυρίως για σκυροδέματα «ύφυγρης κατάστασης» και μηδενικής κάθισης. Στα σκυροδέματα αυτά τυχόν απώλεια νερού μπορεί να οδηγήσει στην μείωση της εργασιμότητας και της ανθεκτικότητας. Η μείωση της απώλειας νερού μέσω της αποφυγής της εξίδρωσης βοηθά στην μείωση των συνεπειών αυτών.

2.3.1.9. Αερακτικά πρόσθετα (air entrainers)

Ονομάζονται τα πρόσθετα που επιτρέπουν σε μία ελεγχόμενη ποσότητα μικρών, ομοιόμορφα κατανεμημένων φυσαλίδων αέρα να ενσωματωθούν κατά την ανάμιξη και να παραμείνουν μετά τη σκλήρυνση. Τα αερακτικά πρόσθετα είναι υγρά χημικά τα οποία προστίθενται στο σκυρόδεμα κατά την επεξεργασία της νωπής φάσης, έτσι ώστε να δημιουργήσουν μέσα στον όγκο του φυσαλίδες που περιέχουν αέρα. Αυτές οι φυσαλίδες συμβάλουν σημαντικά στην αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος και ιδιαίτερα στην αντίσταση κατά την ψύξη και απόψυξη. Η παρουσία τους στη νωπή φάση, διευκολύνει την εργασιμότητα του σκυροδέματος και αποτρέπει το διαχωρισμό του μίγματος.

Ο όγκος του εγκλεισμένου αέρα πρέπει να κυμαίνεται από 4% έως 7% του όγκου του σκυροδέματος (ανάλογα και το μέγεθος των χονδρόκοκκων αδρανών), όταν αυτό χρησιμοποιείται σε χώρους που υπόκεινται σε σημαντικές μεταβολές θερμοκρασίας. Σημειωτέον ότι η χρήση τους δεν είναι απαραίτητη σε σκυρόδεμα που προορίζεται για εσωτερικούς χώρους, μιας και δεν υπόκειται σε κύκλους ψύξης – απόψυξης. Σε μίγματα με υψηλό περιεχόμενο σε τσιμέντο, η χρήση αερακτικών μειώνει αισθητά την αντοχή τους (περίπου 5% για κάθε 1% εγκλεισμένου αέρα).

2.3.1.10. Πρόσθετα μειωτικά της απορροφητικότητας τριχοειδούς (water resisting – Hydrophobing admixtures)

Ονομάζονται τα πρόσθετα που μειώνουν την απορροφητικότητα τριχοειδούς του σκληρυμένου σκυροδέματος. Πρόκειται για διαλύματα-γαλακτώματα πολυμερών που μπορούν να προσδώσουν υδροφοβικές ιδιότητες στους τριχοειδείς πόρους του σκυροδέματος. Τα συστατικά του γαλακτώματος απορροφώνται στην επιφάνεια των πόρων του σκυροδέματος δημιουργώντας υδροφοβικές ιδιότητες που πρακτικά δημιουργούν ένα «φράγμα» στην είσοδο του νερού. Η δράση τους ισχύει τόσο στην είσοδο του νερού στο σκυρόδεμα λόγω πίεσης όσο και στην τριχοειδή αναρρίχηση.

Στην πράξη αναφέρονται και σαν στεγανοποιητικά μάζας. Επίσης μειώνουν και την εξάνθηση αλάτων στις επιφάνειες του σκυροδέματος.

2.3.1.11. Πρόσθετα πολλαπλής ενέργειας (επιβραδυντικά πήξης/ μειωτήρες νερού/ πλαστικοποιητές)

Ονομάζονται τα πρόσθετα που προκαλούν τα συνδυασμένα αποτελέσματα ενός πρόσθετου μείωσης νερού/ πλαστικοποίησης (κύρια ενέργεια) και ενός πρόσθετου επιβράδυνσης πήξης (δευτερεύουσα ενέργεια).

2.3.1.12. Ειδικά πρόσθετα (Special admixtures)

Εκτός των 11 κατηγοριών προσθέτων που προβλέπει το EN 934 υπάρχουν ακόμη και άλλες κατηγορίες προσθέτων που χρησιμοποιούνται για ειδικούς σκοπούς. Τα πρόσθετα αυτά μπορεί να μην είναι γενικής χρήσεως όπως αυτά του EN 934 αλλά η σημασία τους για την επίτευξη παραγωγής σκυροδεμάτων για ειδικά έργα είναι μεγάλη (ASTM C494, ASTM G109). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν:

- Οι αναστολείς διάβρωσης του οπλισμού
- Τα διογκωτικά
- Οι ρυθμιστές ιξώδους του νωπού σκυροδέματος
- Οι αναστολείς διάβρωσης (corrosion inhibitors) είναι ουσίες οι οποίες όταν ευρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του χάλυβα σε μικρή ποσότητα μπορούν να εμποδίσουν την διάβρωσή του. Οι αναστολείς διάβρωσης κατατάσσονται σε ανοδικούς καθοδικούς και μικτούς. Οι ανοδικοί αναστολείς διάβρωσης επιδρούν στα είδη υπάρχοντα προϊόντα της διάβρωσης και σχηματίζουν ένα μη διαλυτό και πολύ

συνεκτικό λεπτό φιλμ στην επιφάνεια του μετάλλου σταματώντας έτσι την αντίδραση διάβρωσης στην ανοδική περιοχή. Η απόδοσή τους εξαρτάται από το λόγο συγκέντρωσης τους ως προς την συγκέντρωση των χλωριόντων. Οι καθοδικοί αναστολείς διάβρωσης επιδρούν στην καθοδική περιοχή μειώνοντας την ταχύτητα της καθοδικής δράσης, ενώ οι μικτοί αναστέλλουν την διάβρωση επιδρώντας και στην ανοδική και στην καθοδική περιοχή. Ο πιο παλιός ανοδικός αναστολέας διάβρωσης είναι το νιτρώδες ασβέστιο. Η χρήση του νιτρώδους ασβεστίου έχει το πλεονέκτημα ότι αυξάνει την θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος.

Νεώτεροι αναστολείς διάβρωσης είναι οι οργανικοί (αμινοαλκοόλες, αλκανολαμίνες) που ανήκουν στους μικτούς αναστολείς. Η χρήση τους δεν μεταβάλλει την θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος. Η χρήση των αναστολέων διάβρωσης σε θαλάσσιες ή παραθαλάσσιες κατασκευές είναι πολύ χρήσιμη. Η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου αναστολέα διάβρωσης εξαρτάται από την προβλεπόμενη συγκέντρωση των χλωριόντων τα επόμενα χρόνια. Γενικά η δοσολογία τους κυμαίνεται από 1 έως 4 % κ.β. του τσιμέντου.

Τα διογκωτικά ή μειωτικά της συρρίκνωσης του σκυροδέματος (shrinkage reducers) είναι πρόσθετα που έχουν σαν σκοπό να μειώσουν την συρρίκνωση ή την συστολή ξήρανσης του σκυροδέματος. Τα πρόσθετα αυτά περιέχουν ουσίες οι οποίες όταν έρθουν σε επαφή με το νερό δημιουργούν προϊόντα που διογκώνονται και έτσι αντισταθμίζουν την συστολή ξήρανσης του σκυροδέματος. Ακόμη υπάρχουν διογκωτικά τα οποία μεταβάλλουν την επιφανειακή τάση του νερού παρεμποδίζοντας την συστολή ξήρανσης του σκυροδέματος.

Οι ρυθμιστές ιξώδους (viscosity modifying admixtures) είναι ουσίες που μπορούν να μεταβάλλουν το ιξώδες του υγρού σκυροδέματος. Οι ουσίες αυτές είναι υδατικά διαλύματα συμπολυμερών με υψηλό μοριακό βάρος. Ρυθμίζουν το ιξώδες του σκυροδέματος ώστε να επιτυγχάνονται καταρχήν αντικρουόμενες ιδιότητες όπως υψηλή ρευστότητα, μεγάλη ταχύτητα ροής και αντίσταση στον διαχωρισμό. Οι ιδιότητες αυτές είναι απαραίτητες για το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα. Το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα έχει την ιδιότητα να καταλαμβάνει τον χώρο που του διατίθεται στα καλούπια χωρίς να απαιτηθεί δόνηση. Αυτό επιτυγχάνεται με τον

κατάλληλο σχεδιασμό του μίγματος τσιμέντου- αδρανών με χρήση κατάλληλων λεπτοκόκκων υλικών, υπερπλαστικοποιητών και ρυθμιστών ιξώδους

2.3.2. Πρόσθετα Ρευστοαιωρημάτων

Η χημική και μηχανική απόδοση του τσιμέντου ρυθμίζεται με την ανάμειξη υλικών, χημικών ουσιών και προσθέτων για την αντιμετώπιση των ειδικών προκλήσεων κάθε πηγαδιού. Καθώς οι συνθήκες μέσα στα πηγάδια γίνονται ολοένα και πιο απαιτητικές, η επιλογή των πρόσθετων έχει σήμερα αυξηθεί από μια ντουζίνα στις μερικές εκατοντάδες. Αυτή η μεγάλη ποικιλία χημικών ουσιών και προσθέτων επιτρέπει την διαμόρφωση του κάθε πολτού τσιμέντου στις απαιτήσεις του εκάστοτε πηγαδιού.

Υλικά λοιπόν, χημικές ουσίες και πρόσθετα αναμιγνύονται και λαμβάνονται τα ρευστοαιωρήματα τσιμέντου σε τέτοιες συγκεντρώσεις που μπορούν να μεταβάλλουν τις ιδιότητες της απόδοσης του ρευστοαιωρήματος όπως:

- ✓ Με τον έλεγχο του χρόνου πάχυνσης για προβλεπόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, έτσι ώστε το ρευστοαιώρημα να μένει ρευστό καθ' όλα τον χρόνο που απαιτείται για να τοποθετηθεί το τσιμέντο.
- ✓ Πρόληψη της απώλειας υγρών έτσι ώστε το ρευστοαιώρημα τσιμέντου να διατηρείται προκειμένου να μην χάσει τον σχηματισμό του στις συνθήκες θερμοκρασίας που επικρατούν στο πηγάδι.
- ✓ Η παραγωγή ρευστοαιωρήματος σταθερότητας μέσω της ομοιόμορφης και συνεπούς κατανομής των στερεών παντού στον ρευστοαιώρημα.

Τέλος, η ζήτηση για νέα πρόσθετα με ειδικές καθώς και βελτιωμένες ιδιότητες και επιδόσεις συνεχώς αυξάνεται. Οι απαιτήσεις αυτές περιλαμβάνουν παράγοντες όπως το εύρος πυκνότητας της εφαρμογής, την σταθερότητα της θερμοκρασίας, την οικονομία αυτών, το εύρος του ιξώδους, τις πολλαπλές του λειτουργίες, το ποσοστό της διαλυτότητας και την 'συνύπαρξη' με άλλα πρόσθετα.

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για να τροποποιήσουν τις ιδιότητες των πολτών τσιμέντου για χρήση σε κοιτασμάτων πετρελαίου εμπίπτουν στις ακόλουθες γενικές κατηγορίες, οι οποίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 10. Πρόσθετα και η χρήση τους

	Χρήση	Κύρια Συστατικά
Επιβραδυντές	Αυξάνουν τον χρόνο πάχυνσης για τον πολφό των τσιμέντων γεωτρήσεων, και επιτρέπουν μεγαλύτερο χρόνο άντλησης και καλύτερες ιδιότητες ροής. Κριτήριο για την χρήση ενός συγκεκριμένου τύπου ενός επιβραδυντή είναι η σωστή θερμοκρασία.	Calcium and sodium lignosulfates, etc.
Επιταχυντές	Επιτυγχάνουν μικρότερους χρόνους πάχυνσης και αυξάνουν τις πρώιμες θλιπτικές αντοχές όταν το καλούπωμα και οι επαφές την επιφάνεια του τσιμέντου είναι κάτω από τους -40°C.	Chlorides(calcium chloride, Sodium chloride, Potassium chloride and ammonium chloride), Sodium silicate, Calcium sulfate hemihydrate, Sodium aluminate, etc.
Αντιαφριστικά	Επιτυγχάνουν απομάκρυνση του αφρού που εμφανίζεται κατά την διάρκεια της μίξης του πολφού του τσιμέντου.	dodecyl (lauryl) alcohol, polypropylene glycols, and lower sulfonate oils, etc.
Πρόσθετα Απώλειας Υγρών	Διατηρούν έναν σταθερό λόγο νερού-στερεού στους πολφούς τσιμέντου με το να ελέγχουν το ποσοστό απώλειας νερού σε διαπερατούς σχηματισμούς.	Polymers such as polyacrylamide and polyethyleneamines, cellulosic derivatives, Latex, etc.
Διασκορπιστές	Βελτιώνουν τις ιδιότητες ροής του πολφού του τσιμέντου με το να σπάνε τα συσσωματώματα του τσιμέντου και ελευθερώνουν το νερό δίνοντας στους πολφούς μικρότερο ιξώδες και επιτρέποντας τυρβώδεις συνθήκες ροής σε χαμηλές πιέσεις άντλησης.	sulfonated melamine formaldehyde condensate (SMFC) and sulfonated naphthalene formaldehyde condensate (SNFC), together with lignosulfonates, sodium chloride (salt), hydroxylated polysaccharides, polyacrylamides and organic acids, etc.
Παρεμποδιστές Απώλειας Αντοχών	Τα τσιμέντα Πόρτλαντ πάσχουν από Απώλεια αντοχών σε θερμοκρασίες πάνω από 110-120 C. Αντίθετα με την συνήθη αύξηση της συνθλιπτικής δύναμης με τον χρόνο, αυξάνονται οι κρύσταλλοι CSH	active silica, natural pozzolans, pulverized fly ash, silica sand,

Ρυθμιστές Απώλειας Διατρητικών Υγρών	Η απώλεια κυκλοφορίας είναι η ολική ή μερική απώλεια υγρού γεωτρήσεως ή τσιμέντου γεωτρήσεως σε ζώνες υψηλής διαπερατότητας, σπηλαιώδης σχηματισμούς, και φυσικών ή τεχνητών ρωγμών κατά την διάρκεια της γεώτρησης ή της ολοκλήρωσης ενός πηγαδιού.	gilsonite, crushed coal (including anthracite) and perlite (expanded or semi-expanded), cellophane flakes, nylon fibers, etc.
Παράγοντες Βάρους	Οι παράγοντες βάρους χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την πυκνότητα του πολφού του τσιμέντου σε βαθιά ή υψηλής πίεσης πηγάδια.	Barite, Hausmannite, Iron base spent catalyst, Ilmenite, Haematite, Magnetite, Ferrosilicon, Specularite, Ferrophosphorus, Galena, Iron arsenite, etc.
Διογκωτές	Η κύρια λειτουργία των διογκωτών είναι να μειώνουν την πυκνότητα του πολφού του τσιμέντου.	Bentonite, Attapulgite, Pozzolans, Ground granulated blastfurnace slag, Sodium silicate, Diatomite, Gilsonite, Crushed coal, Expanded perlite, Microspheres, Nitrogen, etc.
Θιξοτροπικοί Παράγοντες	Οι θιξοτροπικοί παράγοντες προκαλούν μια θιξοτροπική συμπεριφορά κατά την κάθοδο και μετά την τοποθέτηση του πολφού του τσιμέντου στην τρύπα, όπου υπάρχει η ανάγκη να αποφευχθεί η απώλεια κυκλοφορίας.	calcium sulfate hemihydrate, etc.
Αφριστικά	Όταν απαιτούνται πολύ ελαφρύ πολφοί τσιμέντου με πυκνότητες 6 lb/US gallon (0.72 kg/liter), τότε χρησιμοποιούνται κατάλληλοι αφριστικοί παράγοντες προκειμένου να βοηθήσουν στην σταθεροποίηση του αφρισμένου πολφού τσιμέντου που σχηματίζεται σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες στην τρύπα.	gaseous nitrogen, etc.
Ραδιενεργοί Ανιχνευτές	Οι ραδιενεργοί ανιχνευτές συνήθως προστίθενται στους πολφούς των τσιμέντων γεωτρήσεων σαν δείκτες, όπου μπορούν να ανιχνεύονται από συσκευές καταγραφής.	⁴⁶ Sc, ¹³¹ I, ¹⁹² Ir, etc.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τοποθέτηση του προβλήματος

Η τσιμέντωση γεωτρήσεων είναι ένα πολύ σημαντικό και κρίσιμο στάδιο. Η τσιμέντωση αυτή καθαυτή χρησιμοποιείται προκειμένου να στηρίξει το τοίχωμα της γεώτρησης και να επιτευχθεί απομόνωση ζωνών, δηλαδή να σταματήσει την ροή των ρευστών (πετρελαίου/ αερίων) εκτός των τοιχωμάτων της γεώτρησης ή να αποτρέψει ροή ρευστών στο εσωτερικό. Για την επίτευξη μια καλής τσιμέντωσης είναι απαραίτητη η ύπαρξη καλών συνθηκών λειτουργίας καθώς επίσης και η επιλογή των πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν στην τσιμέντωση καθώς ελέγχονται σύμφωνα με το πρότυπο ISO 10426-1.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνώνται οι βασικές παράμετροι ταξινόμησης των τσιμέντων γεωτρήσεων κατά ISO 10426-1 και αξιολογούνται οι ιδιότητες του τσιμεντοπολτού που δημιουργείται. Επίσης μελετάται η πορεία της αντίδρασης ενυδάτωσης με περίθλαση ακτίνων-χ - X-Ray Diffraction (XRD) και θερμοσταθμική ανάλυση- Thermogravimetry (TGA)/ διαφορική θερμική ανάλυση- Differential Thermal Analysis (DTA) σε δυο δείγματα των εμπορικών τσιμέντων γεωτρήσεων, προκειμένου να διευκρινιστούν οι μεταξύ τους διαφορές.

1. Υλικά και Παρασκευή Δειγμάτων

Για τις ανάγκες της εργασίας επιλέχθηκαν δυο εμπορικά τσιμέντα γεωτρήσεων class G για τα οποία έγινε ο χαρακτηρισμός τους με Φασματοσκοπία Ακτίνων-X Φθορισμού-X-Ray Fluorescence, (XRF). Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:

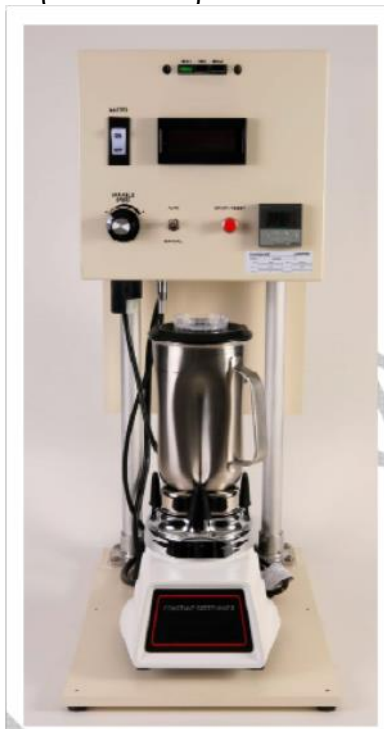
Πίνακας 11. Χημικές Αναλύσεις Εμπορικών Τσιμέντων Γεωτρήσεων

Συστατικά	COM 1	COM 2
SiO ₂	21,08	21,88
Al ₂ O ₃	4,11	2,94
Fe ₂ O ₃	5,74	4,83
CaO	64,21	65,34
MgO	1,44	1,39
K ₂ O	0,48	0,31
Na ₂ O	0,15	0,04
SO ₃	1,85	2,83
TiO ₂	0,23	0,16
P ₂ O ₅	0,07	0,20
Απώλεια Πύρωσης	1,16	0,082
Άθροισμα	100,52	100,74
C3S	60	64,97
C3A	1,2	0

Έπειτα ακολούθησε η παρασκευή των δειγμάτων για την πραγματοποίηση των μετρήσεων που χρειάζονται για την ταξινόμηση των τσιμέντων κατά API 10A. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η παρακάτω.

Αρχικά τα δείγματα τσιμέντου που παραδόθηκαν σε πλαστικές σακούλες, κοσκινίστηκαν με κόσκινο ν. 20 και με ανοίγματα 850 μm. Έπειτα ακολουθεί η ανάμειξη τους με το απιονισμένο νερό. Για τον τύπο τσιμέντου που χρησιμοποιήσαμε, τύπου G, αναμιγνύουμε 792 ± 0,5 gr τσιμέντου και 349 ± 0,5 gr νερό, όπως απαιτείται από το πρότυπο API 10A, άρα ο λόγος W/C=44% κρατήθηκε σταθερός και για τα δυο τσιμέντα. Οι ζυγίσεις του τσιμέντου και του νερού έλαβαν χώρα με τη βοήθεια ζυγού με ακρίβεια στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο.[24]

Η συσκευή ανάμειξης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του πολτού τσιμέντου πρέπει να είναι χωρητικότητας 1L, με λεπίδα τύπου μίξερ, όπως φαίνεται στην εικόνα παρακάτω.



Εικόνα 6. Πρότυπη συσκευή ανάδευσης



Εικόνα 7. Λεπίδα Ανάμειξης

Η διάταξη της λεπίδας και το δοχείο ανάμειξης πρέπει να είναι κατασκευασμένα από ανθεκτικό στη διάβρωση υλικό. Η διάταξη πρέπει να είναι κατασκευασμένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε η λεπίδα να μπορεί να αφαιρεθεί για ζύγιση και αλλαγή. Η λεπίδα ανάμειξης πρέπει να ζυγίζεται αρχικά και σε τακτά χρονικά διαστήματα, και να αντικαθιστάται με μια αχρησιμοποίητη λεπίδα πριν συμβεί μια απώλεια μάζας της τάξεως του 10%. Η λεπίδα πρέπει να αντικατασταθεί εάν έχει συμβεί προφανές παραμόρφωση. Αν υπάρχει διαρροή στην συσκευή ή οποιαδήποτε στιγμή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανάμειξης, τα περιεχόμενα θα

πρέπει να απορρίπτονται, η διαρροή θα πρέπει να επισκευαστεί και η διαδικασία θα πρέπει να επαναληφτεί από την αρχή.

Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε ότι η συσκευή ανάδευσης πρέπει να βαθμονομείται σε ετήσια βάση στις 4000 r/min (66,7 r/s) με περιθώριο λάθους ± 200 r/min ($\pm 3,3$ r/s), και στις 12 000 r/min (200 r/s) με περιθώριο λάθους ± 500 r/min ($\pm 8,3$ r/s).

Αρχικά, πριν την ανάμειξη του απιονισμένου νερού με το τσιμέντο πρέπει και τα δύο 60s πριν να έχουν θερμοκρασία 23 °C. Αφού λοιπόν ζυγίσουμε, όπως αναφέραμε 349 gr νερό και 792 gr τσιμέντο, τοποθετούμε το μίξερ μόνο με το νερό στην βάση του. Έπειτα, το ανοίγουμε στις 4000 r/min (66,7 r/s) όπου ο χειριστής έχει 15 sec. για να τοποθετήσει το τσιμέντο μέσα στο μίξερ, χωρίς να χυθεί απ' έξω, αλλιώς η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Μετά τα 15 sec. συνεχίζουμε το ανακάτεμα για 35 sec. στις 12 000 r/min (200 r/s).

2. Ταξινόμηση τσιμέντων γεωτρήσεων τύπου G

2.1. Χημικές Απαιτήσεις

Οι χημικές απαιτήσεις που προβλέπονται για την ταξινόμηση τσιμέντων γεωτρήσεων τύπου G έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο API 10A/ ISO 10426-1. Το συγκεκριμένο πρότυπο διευκρινίζει τις απαιτήσεις και δίνει τις συστάσεις για έξι κατηγορίες τσιμέντων, συμπεριλαμβανομένων των χημικών και φυσικών απαιτήσεων. Ισχύει για τις κατηγορίες τσιμέντου τύπου A, B, C και D, οι οποίες είναι τα προϊόντα που λαμβάνονται με τη λείανση του κλίνκερ τσιμέντου του Πόρτλαντ. Οι πρόσθετες ουσίες επεξεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή του τσιμέντου αυτών των κατηγοριών. Τέλος το ίδιο πρότυπο ισχύει για τις κατηγορίες G και H, τα οποία είναι τα προϊόντα που λαμβάνονται με την άλεση του κλίνκερ χωρίς τις πρόσθετες ουσίες εκτός από μια ή περισσότερες μορφές θειικού άλατος ασβεστίου,

ύδατος ή χημικών πρόσθετων ουσιών ως αναγωγικά μέσα όπως απαιτείται για τη μείωση χρωμίου κ.α.

Όσον αφορά την φασματοσκοπία XRF, αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ότι 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. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι χημικές απαιτήσεις των δειγμάτων που μελετήθηκαν και τα όρια αυτών.

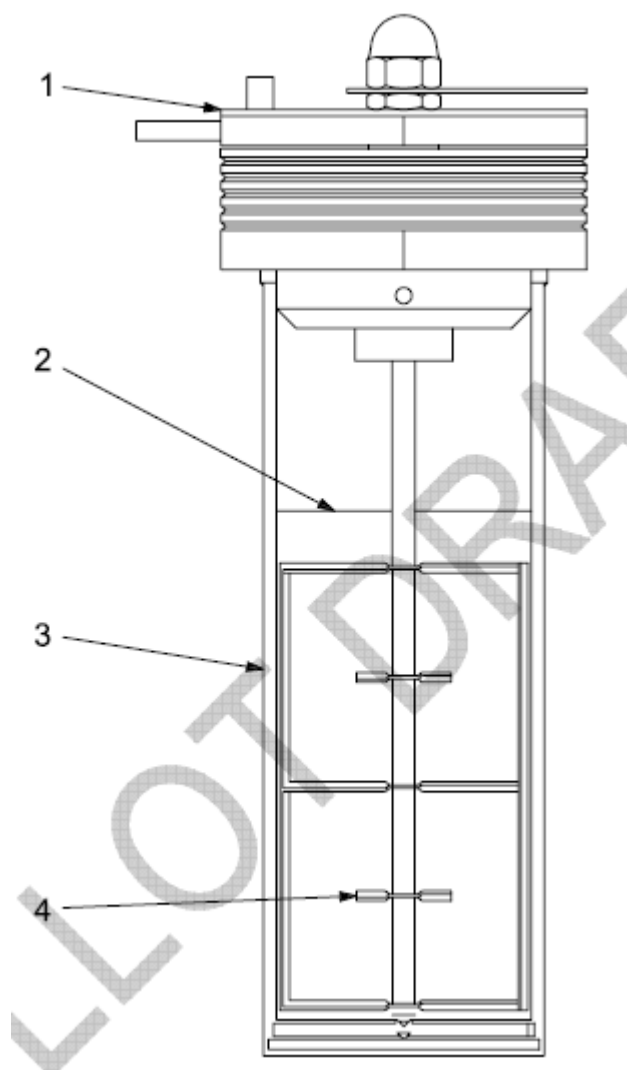
Πίνακας 12. Χημικές Απαιτήσεις

	Limits	COM1	COM2
Magnesium oxide (MgO), maximum, percent	6	1,44	1,39
Sulfur trioxide (SO₃), maximum, percent	3	1,85	2,83
Loss on ignition, maximum, percent	3	1,16	0,82
Insoluble residue, maximum, percent	0,75	-	-
Tricalcium silicate (C₃S) maximum, percent minimum, percent	max 65 min 48	60	64,97
Tricalcium aluminate (C₃A), maximum, percent	3	1,2	0
Tetracalcium aluminoferrite (C₄AF) plus twice the tricalcium aluminate (C₃A), maximum, percent	24	19,83	15,43
Total alkali content expressed as sodium oxide (Na₂O) equivalent, maximum, percent	0,75	0,46	0,24

Τα δύο εξετασθέντα εμπορικά τσιμέντα γεωτρήσεων καλύπτουν τις απαιτήσεις του προτύπου. Το εμπορικό τσιμέντο COM 2 παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θειικά από το COM2 και λιγότερα αλκάλια και C₃A από το εμπορικό COM 1. Επίσης το COM2 εμφανίζει περισσότερο C₃S.

2.2. Απώλεια Υγρών (free fluid)

Για τη μέτρηση Απώλειας Υγρών τοποθετείται στο ατμοσφαιρικής πίεσης κονσιστόμετρο ο τσιμεντοπολφός(μείγμα τσιμέντου νερού), μέσα στο οποίο θα αναδεύεται ο τσιμεντοπολφός. Συγκεκριμένα το ατμοσφαιρικό κονσιστόμετρο αποτελείται από ένα περιστρεφόμενο κυλινδρικό δοχείο, και ο τσιμεντοπολφός βρίσκεται σε ένα ελεγχόμενο ως προς την θερμοκρασία περιβάλλον. Το κονσιστόμετρο καθώς και τα μέρη από τα οποία αποτελείται φαίνονται στην εικόνα παρακάτω.



Εικόνα 8. Κονσιστόμετρο, 1. Καπάκι, 2. Ένδειξη αυλακιού, 3. Δοχείο πολφού, 4. Κουπιά

Τέλος, μετά από το πέρας 20 min. στο κονσιστόμετρο, αφήνουμε το δείγμα σε μια κωνική φιάλη 500 ml όπου τελικά παίρναμε το υπερκείμενο νερό. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα του free-fluid test.

Πίνακας 13.Μετρήσεις Απώλειας Υγρών για τα δυο εμπορικά τσιμέντα

	V _{FF}	φ
COM 1	18 ml	4
COM 2	21 ml	5,28

Όπου φ είναι το ποσοστό του όγκου του τσιμεντοπολφού του free-fluid test, όπου υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο.

$$\varphi = V_{FF} \times \rho \times m_s / 100$$

όπου:

V_{FF}: όγκος υγρού που συλλέχθηκε

ρ: συγκέντρωση του τσιμεντοπολφού, που έχει συγκεκριμένη τιμή για τσιμέντα τύπου G, ίση με 1,91

m_s: η μάζα του τσιμεντοπολφού που μετρήθηκε στην αρχή

Τα αποτελέσματα της απώλειας υγρών για τα δύο εξετασθέντα εμπορικά τσιμέντα γεωτρήσεων καλύπτουν τις απαιτήσεις του προτύπου.

Και τα δυο τσιμέντα ικανοποιούν τις απαιτήσεις του προτύπου. Μικρότερη απώλεια υγρών είναι επιθυμητή καθώς έτσι χρειάζεται μικρή ποσότητα additives για τον έλεγχο της συγκεκριμένης παραμέτρου. Οπότε συμπεραίνεται ότι το τσιμέντο COM2 υπερτερεί σε σχέση με το COM1.

2.3. Αντοχή σε θλίψη (compressive strength)

Για τα τεστ μηχανικών αντοχών σε θλίψη, η προετοιμασία του τσιμεντοπολφού είναι παρόμοια με αυτή του τεστ ελέγχου ροής. Για τον τύπο τσιμέντου που χρησιμοποιήσαμε δηλαδή, είπαμε ότι ζυγίζουμε $792 \pm 0,5$ gr δείγματος και $349 \pm 0,5$ gr νερό. Ακολουθεί η ανάμιξη τους στο μίξερ. Μετά από την ανάμιξη, ακολουθεί η τοποθέτηση του μίγματος σε συγκεκριμένα καλούπια, όπως φαίνεται παρακάτω στην εικόνα. Πρέπει να αναφέρουμε ότι τα καλούπια αυτά για τα τεστ των μηχανικών αντοχών πρέπει να είναι σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ASTM C109/C109M ή του EN 196-1.

Έτσι, στην αρχή τα καλούπια γεμίζονται μέχρι την μέση, όπου και ακολουθούν 27 χτυπήματα στο μείγμα του τσιμέντου εντός των καλουπιών. Αυτό γίνεται προκειμένου να επιτευχθεί μια τέλεια ανάδευση, αλλά κυρίως για την εξάλειψη οποιωνδήποτε φυσαλίδων αέρα. Ακολουθεί η τοποθέτηση και του υπόλοιπου μείγματος, καθώς και άλλα 27 χτυπήματα αυτήν την φορά με βάθος χτυπήματος μέχρι την μέση του καλουπιού. Τέλος, η πάνω επιφάνεια του καλουπιού λειαίνεται με ειδικό έλασμα.



Εικόνα 9. Καλούπια για μέτρηση αντοχών κατά ASTM C109/C109M

Μετά την τοποθέτηση των δειγμάτων μας στα καλούπια, πρέπει αυτά να τοποθετηθούν στο ατμοσφαιρικής πίεσης υδατόλουτρο μέσα 5 min. Από την ανάμειξη του τσιμέντου με το νερό στο μίξερ. Τα καλούπια με τον τσιμεντοπολφό τοποθετήθηκαν στα υδατόλουτρα, σε θερμοκρασίες 35 °C και 60 °C. Στην συνέχεια τα απομακρύνθηκαν μετά από 8 h ± 45 min., τοποθετήθηκαν σε άλλο υδατόλουτρο θερμοκρασίας 27 °C για να κρυσώσουν. Όποια δείγματα έχουν φθαρεί αφαιρούνται από την μέτρηση. Τέλος, τοποθετούνται στην μηχανή θλίψης, όπου και εφαρμόζεται 72 kN/min. ± 7 kN/min. για δείγματα που αναμένεται να έχουν αντοχή μεγαλύτερη των 3,2 MPa (500psi). Για μικρότερα των 3,4 MPa εφαρμόζουμε 18 kN/min ± 2 kN/min. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές που είναι αποδεκτές για κάθε τύπο τσιμέντου, για το τεστ μηχανικών αντοχών. Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων θλιπτικών αντοχών των δειγμάτων και των δυο εταιριών, καθώς και προδιαγραφές θλιπτικών αντοχών όλων των τύπου τσιμέντου.

Τα αποτελέσματα των τεστ αντοχών για τα δύο εξετασθέντα εμπορικά τσιμέντα γεωτρήσεων καλύπτουν τις απαιτήσεις του προτύπου. Καλύτερες αντοχές έχει το COM2.

2.4. Χρόνος πάχυνσης (thickening time)

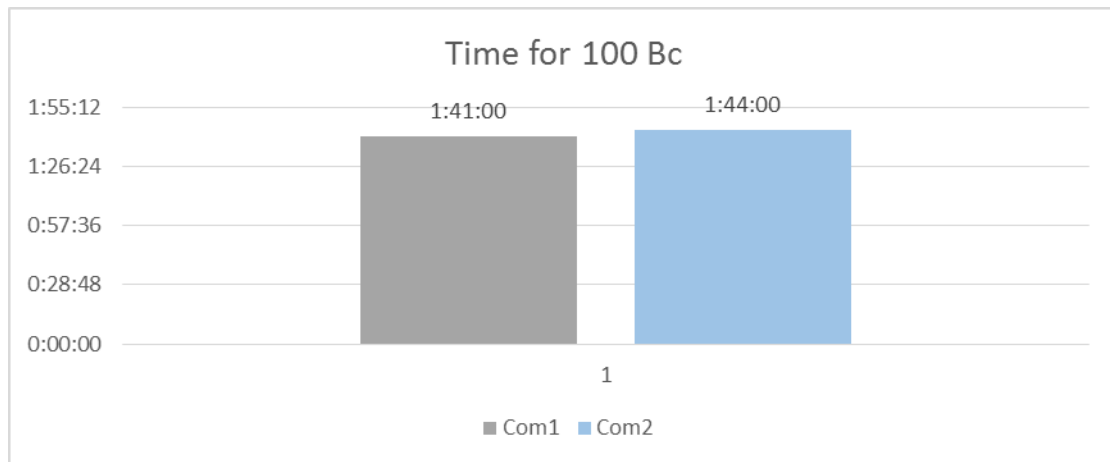
Όσον αφορά το τεστ για τον χρόνο πάχυνσης, η προετοιμασία του τσιμεντοπολφού είναι ίδια με αυτήν για το τεστ για free-fluid. Αφού λοιπόν αναμείξουμε τον τσιμεντοπολφό στο μίξερ, τοποθετούμε τον τσιμεντοπολφό στο δοχείο του κονσιστόμετρου (consistometer). Ένα κονσιστόμετρο υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο για τον τσιμεντοπολφό και ένα δοχείο πίεσης ικανό να αντέχει συνθήκες υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Μεταξύ του δοχείου του τσιμεντοπολφού και των τοιχωμάτων υπάρχει κενό το οποίο γεμίζεται με λάδι. Η θερμοκρασία του λαδιού αυτού πρέπει να μπορεί να αυξάνεται μέσω του συστήματος κατά 3 °C/min. Επίσης, απαιτείται και ένας μετρητής της θερμοκρασίας του τσιμεντοπολφού προκειμένου να μπορούμε να την ελέγξουμε.

Αφού λοιπόν έχουμε τοποθετήσει τον τσιμεντοπολφό στο δοχείο το χτυπάμε ελαφρά προκειμένου να απομακρύνουμε τον όποιον αέρα υπάρχει, και μετά το ασφαλίζουμε. Τοποθετούμε έπειτα, το δοχείο του τσιμεντοπολφού στο δοχείο πίεσης τοποθετώντας τον μηχανισμό ποτενσιόμετρου και γεμίζουμε με λάδι. Αφού το δοχείο γεμίσει με λάδι κλείνουμε σφικτά την θερμοκάψουλα. Το test πρέπει να ξεκινήσει 5 min. μετά την διακοπή της ανάμειξης στο μίξερ. Εφαρμόζουμε, μέσω του υπολογιστή το Schedule 5 όπου οι προδιαγραφές του φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 14. Προδιαγραφές Schedule 5 για τσιμέντα τύπου G και H

Elapsed time	Pressure MPa	Temperature °C
0	6,9	27
2	9,0	28
4	11,1	30
6	13,1	32
8	15,2	34
10	17,3	35
12	19,3	37
14	22,4	39
16	23,4	41
18	25,5	43
20	27,6	44
22	29,6	46
24	31,7	48

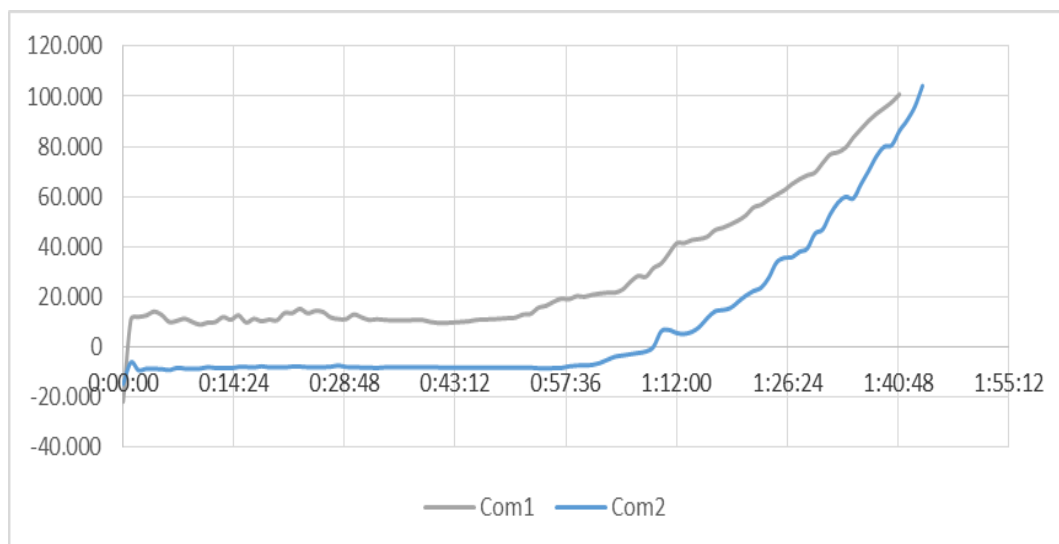
Τέλος, καταγράφουμε τον παρερχόμενο χρόνο μεταξύ της αρχικής εφαρμογής πίεσης και θερμοκρασίας στο ατμοσφαιρικής πίεσης στο consistometer και τον χρόνο στον οποίο επιτυγχάνονται 100 Bc (όπου Bc η συγκέντρωση του τσιμεντοπολτού που μετριέται σε μονάδες Bearden), και καταγράφουμε την μεγαλύτερη πυκνότητα μεταξύ των 15 min. και 30min.



Διάγραμμα 1 Χρόνος Ολοκλήρωσης της μέτρησης Thickening time όπου ο τσιμεντοπολφός έχει φτάσει την τιμή 100Bc για τα δυο εμπορικά τσιμέντα.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα και τα δυο τσιμέντα ικανοποιούν την απαίτηση του προτύπου για ολοκλήρωση της δοκιμής σε χρόνο μεγαλύτερο από 90min και μικρότερο από 120min. Ο μεγαλύτερος χρόνος πάχυνσης είναι επιθυμητός καθώς απαιτούνται λιγότεροι επιβραδυντές για την καθυστέρηση της πάχυνσης του τσιμέντου. Οριακά το τσιμέντο COM2 έχει καλύτερο χρόνο πάχυνσης από το COM1

Εκτός από τη λήξη της μέτρησης, ιδιαίτερη σημασία έχει και η εξέλιξη της δοκιμής.



Διάγραμμα 2. Χρόνος/ πάχυνση των δυο εμπορικών τσιμέντων

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω διάγραμμα και τα δυο τσιμέντα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Επισημαίνεται ότι το τσιμέντο COM2 έχει πιο απότομη κλίση στο τέλος. Έτσι ο τσιμεντοπολφός παραμένει για παραπάνω ώρα αντλήσιμος και στο τέλος αποκτά γρήγορα συνοχή.

Πίνακας 15. Σύγκριση ορίων κατά API 10A και μετρούμενων τιμών για τα δυο τσιμέντα.

	Limits	COM 1		COM 2	
Free-fluid content, maximum, percent	5,9	4		5,28	
Minimum Compressive strength test (8 h curing time) (Mpa)					
Final Curing Time 38C	2,1	2,87 3,59 3,41	Average = 3,29	5,54 5,5 5,3	Average = 5,44
Final Curing Time 60C	10,3	11,86 8,88 8,88	Average = 9,87	15,8 15,3 15,5	Average = 15,3
Maximum consistency (15 min to 30 min stirring period) B_c	30	14		-7,7	
Thickening-time test(minimum/maximum) min	90 120	101		104	

3. Μελέτη Ενυδάτωσης

3.1. Μέτρηση περίθλασης ακτινών X (XRD)

Τα θραύσματα των δοκιμίων κονιάματος που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν για να διερευνηθούν οι διάφορες ενώσεις που υφίστανται στην τσιμεντόπαστα του κονιάματος καθώς και για τη συλλογή χρήσιμων πληροφοριών επί της δομής ορισμένων ενώσεων της μέσω της μέτρησης περίθλασης ακτινών X (XRD).

Τα θραύσματα όλων των συνθέσεων εμποτίστηκαν σε ποτήρι ζέσεως με ακετόνη για μία ώρα ώστε να σταματήσει η διαδικασία της ενυδάτωσης του κονιάματος στις 2, στις 7 και στις 28 ημέρες. Αυτή η διαδικασία ήταν εξαιρετικά σημαντική καθώς οι διάφορες μετρήσεις στο κονίαμα πραγματοποιήθηκαν με γνώμονα τη ηλικία του τσιμέντου και σε πιο στάδιο έχει φτάσει η ενυδάτωση του σε αυτή την ηλικία.

Για τη ποσοτικοποίηση των δεδομένων από το XRD, το πρόβλημα έγκειται στον υπολογισμό του μαζικού συντελεστή απορρόφησης του δείγματος. Αυτό προκαλείται

καθώς ο συγκεκριμένος συντελεστής συνδέεται με την ποσότητα των περιεχόμενων φάσεων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να επιλύσουν αυτό το πρόβλημα και να παράξουν επιτυχή αποτελέσματα συνήθως εμπλέκουν την προσθήκη μίας ποσότητας ενός γνωστού υλικού-“πρότυπο” (με καθορισμένες χημικά και ποσοτικά φάσεις) στο δείγμα. Η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι η μέθοδος εσωτερικού προτύπου (Internal Standard Method). Με την απευθείας εφαρμογή της μπορεί να χαρακτηρίσει ποσοτικά τις φάσεις του εξεταζόμενου υλικού, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από τις υπόλοιπες φάσεις του δείγματος. Για τη χρήση αυτής της μεθόδου πρέπει να επιλέγονται υλικά-“πρότυπα” με απλά πρότυπα και πλήρως καθορισμένες κορυφές, οι οποίες επίσης δεν θα επικαλύπτουν τις κορυφές των φάσεων που εξετάζουμε. Είναι επίσης σημαντικό το κρυσταλλικό μέγεθος του εξεταζόμενου υλικού και του υλικού-“πρότυπο” να είναι περίπου το ίδιο. Με αυτό το σκεπτικό επιλέχθηκε η αλούμινα (Al_2O_3) ως υλικό-“πρότυπο”. [19]

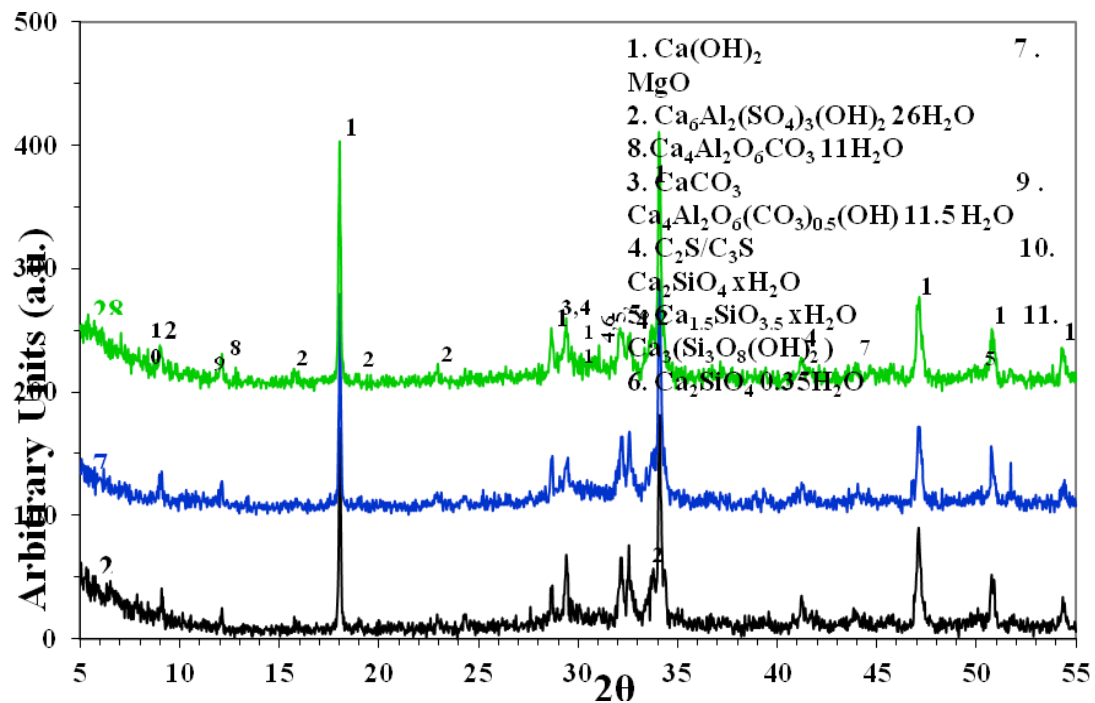
3.2. Προετοιμασία δειγμάτων

Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας είναι η λειοτρίβηση σε αχάτη των θραυσμάτων του δοκιμίου κονιάματος μέχρι την επιθυμητή λεπτότητα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ζύγιση 3g της σκόνης του δοκιμίου, 0,75 gr αλουμίνας και ανάμειξη αυτών των δύο ποσοτήτων. Στη συνέχεια πραγματοποιείται άλεση αυτού του μείγματος. Ο εργαστηριακός δονητικός μύλος 67 (vibrating) που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από κυλινδρική συσκευή που περιέχει συγκεκριμένο αριθμό κυλίνδρων αχάτι και από διάταξη η οποία εφαρμόζει κυκλική περιστροφή στην κυλινδρική συσκευή με συγκεκριμένη ταχύτητα. Η κυλινδρική συσκευή του μύλου, προετοιμάζεται μέσω καθαρισμού με κυκλοεξάνιο των κυλίνδρων και του εσωτερικού της. Στη συνέχεια τοποθετούνται με ειδικό φορέα οι κύλινδροι στο εσωτερικό της. Το δείγμα και περίπου 8ml κυκλοεξάνιου εισέρχονται στη κυλινδρική συσκευή. Σφραγίζεται με ειδικό πώμα και τοποθετείται στην κύρια διάταξη του μύλου. Η διαδικασία άλεσης διαρκεί 12'. Ακριβώς μετά το τέλος της, αφαιρείται το πώμα της κυλινδρικής συσκευής και τοποθετείται άλλο το οποίο περιέχει δύο οπές διαμέτρου περίπου

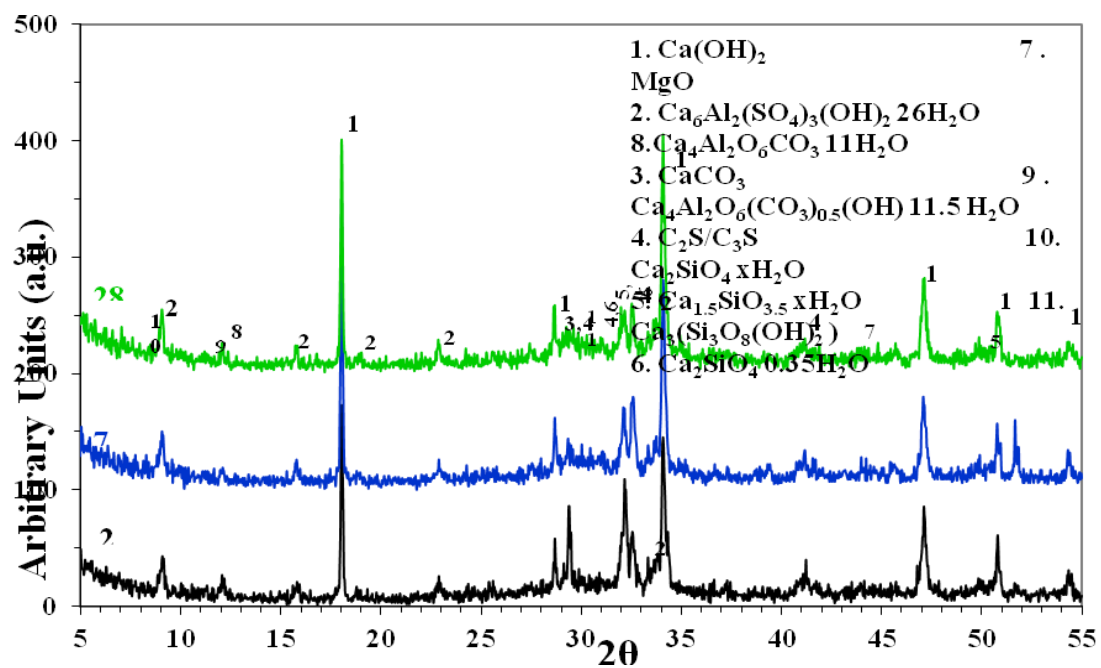
0,5cm. Η διαδικασία συλλογής του δείγματος γίνεται με τον εξής τρόπο. Τοποθετείται κυκλοεξάνιο στο εσωτερικό της κυλινδρικής συσκευής, περίπου μέχρι το πάνω άκρο της. Κλείνεται με το πώμα που περιέχει τις οπές, ανακινείται και συλλέγεται μέσα από τις δύο οπές το διάλυμα μείγματος- κυκλοεξανίου σε ένα ποτήρι ζέσεως. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για περίπου τρεις με τέσσερις φορές ή αλλιώς μέχρις ότου δεν συλλέγεται δείγμα αλλά μόνο κυκλοεξάνιο από τη κυλινδρική συσκευή. Το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα κυκλοεξάνιο-δείγμα τοποθετείται σε επαγωγό περίπου για 24 ώρες ώστε να εξατμιστεί το περιεχόμενο κυκλοεξάνιο. Τέλος, το δείγμα συλλέγεται με ειδική σπάτουλα από το ποτήρι ζέσεως και τοποθετείται μέρος του σε ειδικό υποδοχέα για την μέτρηση.

3.3. Αποτελέσματα XRD

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD, όλων των θραυσμάτων φαίνονται παρακάτω.



Διάγραμμα 3. Ανάλυση με XRD για χρόνους 2,7,28 ημερών του τσιμέντου COM1



Διάγραμμα 4. Ανάλυση με XRD για χρόνους 2,7,28 ημερών του τσιμέντου COM2

Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης φαίνεται ο εντριγκίτης και ο πορτλαντίτης που είναι προϊόντα ενυδάτωσης.

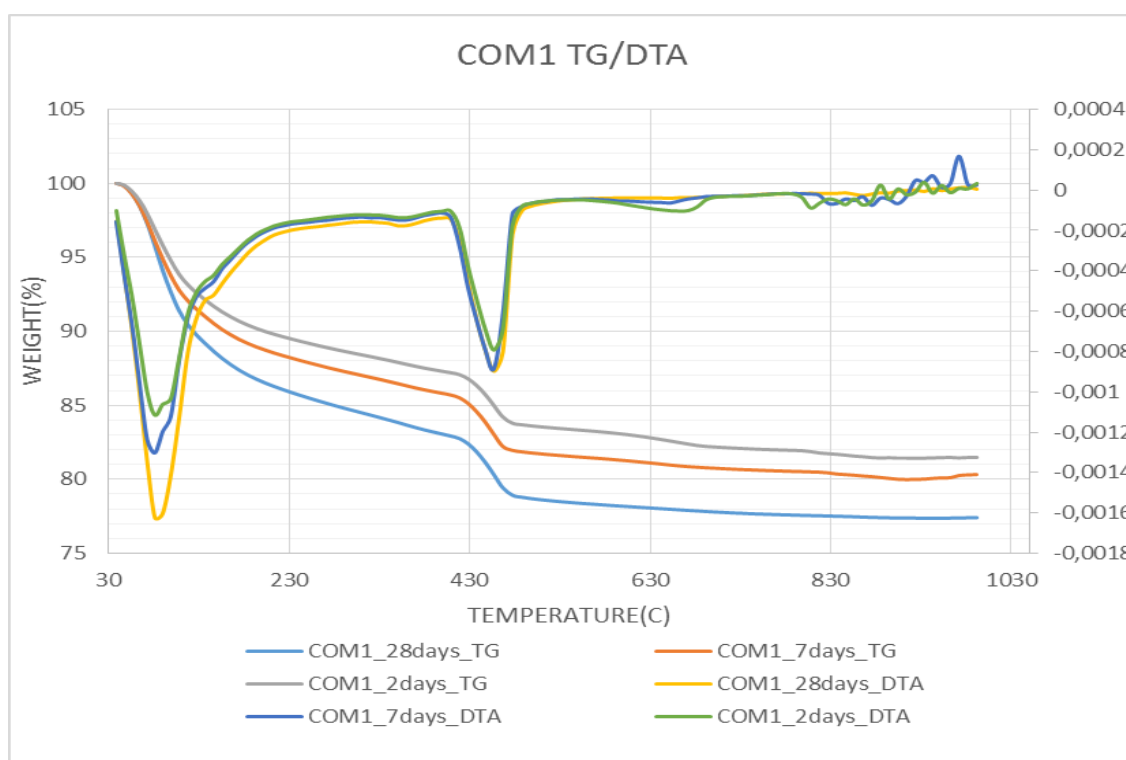
3.4. Μέτρηση θερμικής ανάλυσης (TGA)

Μέσω της μεθόδου της θερμοβαρυτοματικής ανάλυσης καταγράφεται η μεταβολή της μάζας των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά την θέρμανση τους. Γενικά, η συγκεκριμένη ανάλυση δίνει πληροφορίες για χημικές αντιδράσεις, μετασχηματισμούς φάσεων και αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας. Αυτό συντελείται μέσω της μετρούμενης απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων. Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό εξαιτίας της μοναδικής σειράς φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε σύντομο και καθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος και με ρυθμό που σχετίζεται με τη μοριακή δομή του υλικού . [16].

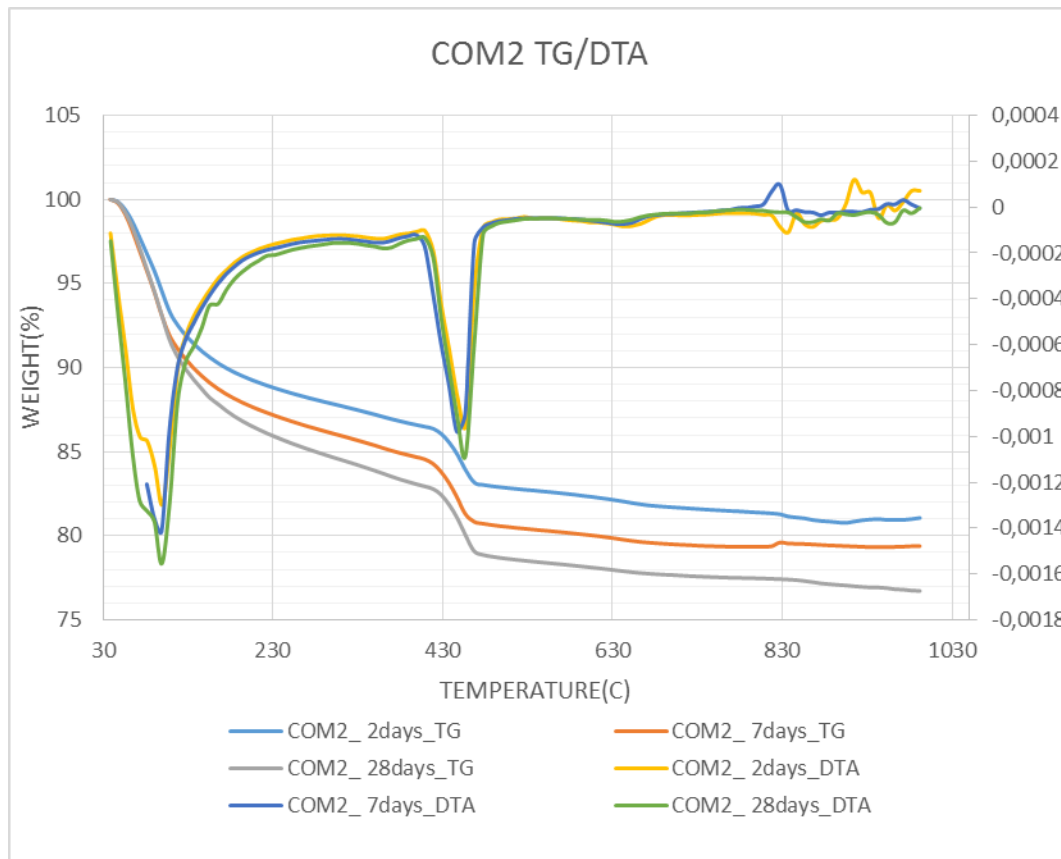
Τα κονιάματα που επιλέχθηκαν είχαν λειοτριβηθεί στο αχάτι στην επιθυμητή λεπτότητα, όπως ακριβώς και για τη μέτρηση XRD. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το TGA/SDTA 851 της METTLER TOLEDO. Το δείγμα, βάρους 45-88mg, εισήχθη σε χωνευτήριο πλατίνας με χωρητικότητα 70ml, όπου και τοποθετήθηκε στο όργανο. Η θερμική κατεργασία κυμαινόταν από τους 25oC έως 1000oC με σταθερό βήμα ανόδου της θερμοκρασίας 10oC/min. Η παροχή του αέρα ήταν της τάξης των 50ml/min.

3.5. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης (TGA-DTG)

Στα παρακάτω σχήματα αποδίδονται διαγραμματικά οι καμπύλες της θερμικής βαρυτομετρικής (TG) και της διαφορικής θερμικής βαρυτομετρικής (DTG) των δειγμάτων μας (COM2 και COM1).



Διάγραμμα 5. Ανάλυση με TG/DTA για χρόνους 2,7,28 ημερών του τσιμέντου COM1



Διάγραμμα 6. Ανάλυση με TG/DTA για χρόνους 2,7,28 ημερών του τσιμέντου COM2

Από την θερμική ανάλυση ταυτοποιούνται τα προϊόντα της ενυδάτωσης όπως ο εντριγκίτης σε θερμοκρασία περίπου των 100 °C, και ο πορτλαντίτης στους 450 °C. Επίσης έχουμε απουσία CaCO₃ που εμφανίζεται άνω των 700°C. Επίσης παρατηρείται πιο έντονη ενυδάτωση του τσιμέντου COM2, όπως υποδεικνύουν οι υψηλές τιμές CaOH (450°C), άρα και παραγόμενο CSH, το οποίο οφείλεται στο περισσότερο C₃S του COM2. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν δυο εμπορικά τσιμέντα γεωτρήσεων, και έγινε ο χαρακτηρισμός των τσιμέντων που περιελάμβανε τον έλεγχο των χημικών και φυσικών απαιτήσεων βάσει του προτύπου API 10A. Οι δοκιμές που προβλέπονται από το προαναφερθέν πρότυπο απαιτούν τη συντήρηση των δειγμάτων σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίες. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο Χρόνος Πάχυνσης(Thickening Time) καθώς προσομοιώνει την δυνατότητα άντλησης κατά τη διαδικασία της τσιμέντωσης-ροής του τσιμεντοπολφού(μείγμα νερού-τσιμέντου) στις κυμαινόμενες και υψηλές συνθήκες της γεώτρησης πετρελαίου. Για τις ανάγκες των δοκιμών απαιτείται σταθερός λόγος νερού/τσιμέντου $w/c=44\%$, για αυτό η χημική σύσταση του τσιμέντου παίζει σημαντικό ρόλο για τη πορεία της αντίδρασης ενυδάτωσης.

Οι δοκιμές βάση προτύπου έδειξαν ότι και τα δυο εμπορικά τσιμέντα ήταν εντός των επιτρεπόμενων ορίων για το χαρακτηρισμό κατηγορίας G. Η σύγκριση των δυο τσιμέντων δείχνει ότι:

- το εμπορικό τσιμέντο COM2 έχει καλύτερες αντοχές από το COM1, που φαίνεται από τις μετρήσεις θλιπτικών αντοχών. Αποδίδονται κυρίως στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του COM2 σε C_3S .
- ο χρόνος πάχυνσης είναι παρόμοιος στα δύο τσιμέντα για τον επιθυμητή τιμή των 100Bc, άλλα το COM2 έχει καλύτερη συμπεριφορά άντλησης μέχρι τη λήξη της μέτρησης στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που εφαρμόζονται βάση του Schedule 5/API 10A, καθώς έχει χαμηλότερες τιμές Bc μέχρι την ολοκλήρωση της μέτρησης. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη συγκεκριμένη μέτρηση είναι οι διαφορετικές συγκεντρώσεις σε θειικά, C_3A και ολικά αλκάλια.
- οι μετρήσεις απώλειας υγρών (Free Fluid) είναι σχετικά καλύτερες για το τσιμέντο COM2 δηλαδή απομινύεται μικρότερη ποσότητα υγρού από το τσιμεντοπολτό.

Ιδιαίτερη σημασία στο σχεδιασμό του τελικού ρευστοαιωρήματος έχουν οι συνθήκες του πηγαδιού, για την αποφυγή αστοχιών της τσιμέντωσης του. Σημαντικότερες ιδιότητες που λαμβάνονται υπόψιν βάση του προτύπου API 10B αποτελούν η πυκνότητα του ρευστοαιωρήματος, ο χρόνος πάχυνσης του, η απώλεια υγρών, οι αντοχές του και η ρεολογική του συμπεριφορά και για την ρύθμιση τους επιλέγονται ειδικά πρόσθετα τσιμέντων γεωτρήσεων. Τα συγκεκριμένα πρόσθετα έχουν υψηλό κόστος, οπότε με το αρχικό τσιμέντο θα πρέπει οι τσιμεντοπολφοί να έχουν υψηλές τιμές χρόνου πάχυνσης, χαμηλές τιμές απώλειας υγρών και υψηλές αντοχές, ενώ ταυτόχρονα πρέπει να βρίσκονται εντός ορίων που προβλέπονται από το πρότυπο API 10A. Το τσιμέντο COM2 υπερτερεί σε σχέση με το COM1 καθώς έχει χαμηλότερες απαιτήσεις σε πρόσθετα.

Από τη μελέτη ενυδάτωσης με ορυκτολογική και θερμική ανάλυση ταυτοποιήθηκαν τα προϊόντα ενυδάτωσης, εντριγκίτης και πορτλαντίτης. Επίσης από τη θερμική ανάλυση δεν εμφανίζεται CaCO_3 , άρα καταδεικνύεται απουσία Ασβεστόλιθου και Ποζολάνης στα δύο εμπορικά τσιμέντα τα οποία είναι τύπου CEM I.

III. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, 'Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου', Ε.Μ.Π, Αθήνα 1999.
2. Κ. Γαλανοπούλου, 'Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες μιγμάτων τσιμέντου και τσιμέντου Πόρτλαντ', Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π. Αθήνα 1996.
3. F. L. Smidth, Lecture 5.1: 'Kiln Systems', International Cement Production Seminar.
4. Sorrentino, F.P. (1998). 'Dicalcium silicate in special cements', Proc. 20th Int. Conf. Cem. Micr., Guadalajara.
5. Welch, J.H. and Gutt, W. (1959). 'Tricalcium silicate and its stability within the system CaO-SiO₂', J. Am. Ceram. Soc. 42, 11–5.
6. Damidot, D. and Nonat, A., Proc. 9th Cong. Chem. Cem., New Delhi, Vol. III, p. 227 (1992).
7. Menetrier, D., DSc. Thesis, University Dijon (1977).
8. Jost, K.H. and Ziemer, B., *Cem. Concr. Res.*, 14, 177 (1984).
9. G. Tsohos, M. Oppliger, "An introduction to concrete admixtures", University Studio Press, Thessaloniki, 2007.
10. . N. Spiratos, M. Page', N. P. Mailvaganam, V. M. Malhotra, C. Jolicoeur, "Superplasticizers for Concrete", Quebec, Canada, 2003.
11. International Organisation for Standardisation: Cements and Materials for Well Cementing, Part 1, Specification, ISO 10426–1, ISO, Geneva (2000).
12. [V.S._Ramachandran]_Concrete_Admixtures_Handbook_(BookZZ.org)
13. Στιβανάκης Β., 'Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης', Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003
14. Πασσά Κ.Σ., 'Βιομηχανικά ορυκτά για περιβαλλοντικές χρήσεις: Μελέτη φυσικών, χημικών και ορυκτολογικών ιδιοτήτων του περλίτη της νήσου μήλου', Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007

15. Ζαχαράκη Δ., “Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου”, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005
16. Ρούτουλας Α.Τ., “ Έλεγχος ποιότητας και τεχνολογία δομήσιμων υλικών”, Σημειώσεις μαθήματος, Γενικό Τμήμα Φυσικής, Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών, ΤΕΙ Πειραιά, 2010
17. Κορωναίος Α., Πουλάκος Γ., “Τεχνικά υλικά, τόμος 1”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006
18. Connolly J., “Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods”, Lecture notes “EPS400-002 - Introduction to X-Ray Powder Diffraction”, Spring 2003
19. Adams, L.D. (year). ‘Manufacture of Portland cement C3A-compounds, including C3A’, *Proc. 14th Int. Conf. Cem. Micr.*, Costa Mesa, California, 134–44.
20. Aggarwal, P.S., Gard, J.A. and Glasser, F.P. (1972). ‘Synthesis and properties of dicalcium aluminate, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ’, *Cem. Concr. Res.*, 2, 291–7.
21. Gartner, E.M. and Gaidis, J.M., in *Materials Science of Concrete I*, J.Skalny (ed.), p. 95, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA (1989).
22. Κασιώτης, Μ. Σ. (2009), □Μελέτη του πορώδους ναοκρυσταλλικών υλικών και της ενυδάτωσης φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων που περιέχουν Τιτανία με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού και Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων□, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα
23. Young, J.F. and Tong, H.-S., *Cem. Concr. Res.*, 7, 627 (1977).
24. ΕΛΟΤ EN 196 -1, “Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου- Μέρος 1: Προσδιορισμός αντοχών”, 2000

25. Τσακαλάκης, Κ., Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος□,
Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών
Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα 2010