



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Χημικών Επιστημών
Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΟΥ ΔΙΑΜΟΡΦΩΝΟΥΝ
ΤΗΝ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΑΥΤΟ-ΙΑΣΗΣ
ΣΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΕΙΔΗ ΥΛΙΚΑ**

Κωνσταντίνος Μ. Ασπιώτης

Πτυχιούχος Γεωλογίας - Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης «Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών», Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2022

2022

Διερεύνηση παραμέτρων που διαμορφώνουν την ενσωμάτωση χαρακτηριστικών αυτο-ίασης στα τσιμεντοειδή υλικά.

Κωνσταντίνος Μ. Ασπιώτης

Πτυχιούχος Γεωλογίας - Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης «Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών», Ε.Μ.Π.

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν.5343/1932, Άρθρο 202).

Απαγορεύεται η ολική, η εν μέρει αντιγραφή ή κατά οποιονδήποτε τρόπο αναπαραγωγή (εκτύπωση, φωτοτύπιση, φωτογράφιση, φιμογράφιση, σάρωση κ.λ.π.) κειμένων, πινάκων, σχεδίων και διαγραμμάτων του βιβλίου αυτού, χωρίς γραπτή άδεια του συγγραφέα.

**Διερεύνηση παραμέτρων που διαμορφώνουν την ενσωμάτωση χαρακτηριστικών
αυτο-ίασης στα τσιμεντοειδή υλικά**

Κωνσταντίνος Μ. Ασπιώτης
B.Sc. Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος - Ε.Κ.Π.Α.
M.Sc. Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών - Ε.Μ.Π.

Η Διδακτορική Διατριβή υποβλήθηκε στη
Σχολή Χημικών Μηχανικών
του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Επιβλέπων
Σωτήριος Τσιβιλής
Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Συμβουλευτική Επιτροπή

Σ. Τσιβιλής	Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών
Μ. Σταματάκης	Ομότιμος Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α., Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος
Ε. Μπαδογιάννης	Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Πολιτικών Μηχανικών

Εξεταστική Επιτροπή

Γ. Κακάλη	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών
Μ. Σταματάκης	Ομότιμος Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α., Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος
Σ. Τσιβιλής	Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών
Ε. Μπαδογιάννης	Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Πολιτικών Μηχανικών
Α. Μπακόλας	Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών
Κ. Κολοβός	Επίκουρος Καθηγητής Σ.Σ.Ε., Τομέας Φυσικών Επιστημών και Εφαρμογών
Κ. Σωτηριάδης	Associate Scientist C.A.S., Institute of Theoretical and Applied Mechanics

Στους φάρους της ζωής μου,
Ελένη Στυλιανού-Μεταλληνού
Κυριακή Πέρδικα-Ασπιώτη

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, του τομέα Χημικών Επιστημών (I), της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Σωτήριου Τσιβιλίη. Μέρος των πειραμάτων ολοκληρώθηκαν στο Εργαστήριο Ωπλισμένου Σκυροδέματος, του τομέα Δομοστατικής, της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η διερεύνηση των παραμέτρων που διαμορφώνουν την ενσωμάτωση χαρακτηριστικών αυτοϊάσης στα τσιμεντοειδή υλικά. Χρησιμοποιώντας δείγματα πάστας, κονιαμάτων και τέλος σκυροδέματος, έξι διαφορετικών συνθέσεων, με βάση το τσιμέντο τύπου I, έγινε μελέτη για την εύρεση της βέλτιστης σύνθεσης και του μηχανισμού εκείνου που προσδίδει το χαρακτηριστικό της αυτοϊάσης. Για τη διασαφήνιση του μηχανισμού και της σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικές τεχνικές, καθώς και μέθοδοι αξιολόγησης ανθεκτικότητας.

Η διδακτορική διατριβή διαρθρώνεται στο σύνολο της σε έξι διαφορετικά κεφάλαια με αυτά να χωρίζονται στην τοποθέτηση του θέματος (Κεφάλαιο 1), το θεωρητικό μέρος (Κεφάλαια 2 και 3), στα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και τη μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε για τη σύνθεση και ανάλυση των δοκιμίων (Κεφάλαιο 4), στα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα σε πάστες, κονιάματα και σκυρόδεμα, συνοδευόμενα από τη σχετική συζήτηση (Κεφάλαιο 5), ενώ αυτή κλείνει με τα προκύπτοντα συμπεράσματα (Κεφάλαιο 6). Τέλος, η εργασία ολοκληρώνεται με τη βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς:

- Τον Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και επιβλέποντα της διδακτορικής διατριβής, κύριο Σωτήριο Τσιβιλίη, για την τιμή να μου αναθέσει το παρόν θέμα και να με συμβουλευεί ακούραστα, καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής του, ωθώντας με να αυτενεργώ και να αναπτύσσω εμπιστοσύνη στον εαυτό μου. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω που στάθηκε δίπλα μου σε όλες τις όμορφες αλλά και δύσκολες στιγμές αυτής της περιόδου, δείχνοντας μου με τον τρόπο του, ότι για όλα τα προβλήματα υπάρχει λύση αρκεί να υπάρχει υπομονή και χαμόγελο.
- Τον καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Ε.Κ.Π.Α., μέντορα μου και μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, κύριο Μιχαήλ Σταματάκη, που από τα πρώτα μου ακαδημαϊκά βήματα με συνόδευσε και με ώθησε να φτάσω ως το στάδιο της διδακτορικής διατριβής, ενθαρρύνοντας με να προχωρώ και να ανακαλύπτω νέες πτυχές των γεωεπιστημών και της χημείας. Επιπλέον, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις συμβουλές και τη στήριξη που μου χαρίζει όλα αυτά τα χρόνια απλόχερα, σε προσωπικό επίπεδο, αλλά και στον συναρπαστικό στίβο της ερευνητικής μου πορείας.

- Τον Αναπληρωτή Καθηγητή της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, κύριο Ευστράτιο Μπαδογιάννη, για τις συμβουλές του στο στάδιο σύνθεσης και διερεύνησης του σκυροδέματος, αλλά και της πολύτιμης βοήθειας που μου παρέχει μέχρι και σήμερα, με τις παραινέσεις του στις ερευνητικές μου ανησυχίες. Ακόμα, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω, για την στήριξη που λαμβάνω, από όταν τον γνώρισα ως καθηγητή μου στο μεταπτυχιακό, ενθαρρύνοντας με να αναπτύσω τις ιδέες μου και ακούγοντας με κάθε φορά με υπομονή, κλέβοντας από τον προσωπικό του χρόνο.
- Την Καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., κυρία Γλυκερία Κακάλη, για την άριστη συνεργασία που είχαμε στα χρόνια εκπλήρωσης της διδακτορικής μου διατριβής, με συμβουλές και παρατηρήσεις που μου παρείχε σε διάφορα θέματα αυτής, αλλά και για την τιμή που μου κάνει να δεχτεί να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής.
- Τον κύριο Αστέριο Μπακόλα, Αναπληρωτή Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., τον κύριο Κωνσταντίνο Κολοβό, Επίκουρο Καθηγητή της Στρατιωτικής Σχολής Ευελπίδων και τον κύριο Κωνσταντίνο Σωτηριάδη, Αναπληρωτή Ερευνητή του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Μηχανικής της Τσεχικής Ακαδημίας Επιστημών, για την τιμή να δεχθούν να συμμετέχουν στην εξεταστική επιτροπή της διδακτορικής μου διατριβής.
- Την κυρία Ευαγγελία Παυλάτου Καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και την Δρ. Χημικό Μηχανικό Αικατερίνη Μικέδη, Ε.ΔΙ.Π. της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την βοήθεια τους και τις συμβουλές τους στη φασματοσκοπία Raman.
- Την Δρ. Αλεξία Καραμπέρη, Ε.ΔΙ.Π. της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την βοήθεια της στις μετρήσεις φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (A.A.S.), καθώς και για τις συζητήσεις που είχαμε επί των αποτελεσμάτων.
- Τον κύριο Κωνσταντίνο Σωτηριάδη, Δρ. Χημικό Μηχανικό και Αναπληρωτή Ερευνητή του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Μηχανικής της Τσεχικής Ακαδημίας Επιστημών για την βοήθεια του στη διενέργεια των μετρήσεων τρισδιάστατης μικροσκοπίας, τομογραφίας ακτίνων Χ και φασματοσκοπίας Raman για τα δοκίμια σκυροδέματος.
- Τον κύριο Βασίλειο Σκουνάκη, Ι.Δ.Α.Χ. του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, του Ε.Κ.Π.Α., για τη βοήθεια του στις αναλύσεις S.E.M..
- Τους φίλους και συναδέλφους μου στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Ε.Μ.Π., Δημήτριο Κιούπη, Αλέξανδρο Τσιτούρα, Αγγελική Σκαροπούλου, Αφροδίτη Τζιούνη, Χριστίνα Δρόσου, Ολγιάνα Πανίτσα, Νίκο Νικολουτσόπουλο, αλλά και στο εργαστήριο Ωπλισμένου Σκυροδέματος του Ε.Μ.Π., Μαρία Στρατουρά, Ανδρέα Κουνάδη και Κωνσταντίνο Τσιβόλα για την καλή συνεργασία, την παρέα που κάναμε και θα κάνουμε, την υπομονή τους κατά την στρατιωτική μου θητεία, καθώς και για τη στήριξη τους στις δύσκολες στιγμές που ήρθαν και έπρεπε να ανταπεξέλθω.
- Τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας του Ε.Μ.Π. για την οικονομική στήριξη μέσω του προγράμματος υποτροφιών για υποψήφιους διδάκτορες του ΕΜΠ.

- Την οικογένεια μου και τα νέα μέλη αυτής, για το κουράγιο που μου έδωσαν να ολοκληρώσω τη διδακτορική διατριβή, μα ιδιαίτερα τους γονείς μου Μαριάνθη και Μάρκο, καθώς και την αδερφή μου Νεκταρία-Κυριακή για την ψυχολογική και ηθική βοήθεια που μου έδωσαν όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και τις θυσίες που έκαναν για να μπορώ σήμερα να γράφω αυτά τα λόγια.
- Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω έναν ξεχωριστό μου φίλο, που σήμερα δεν είναι δίπλα μου με την παρουσία του, αλλά ξέρω πως θα κάθεται με το δικό του τρόπο κοντά μου κατά την παρουσίαση του διδακτορικού και θα μου χαμογελάει για να με εμπυχώσει, το θείο μου Κωνσταντίνο Μεταλληνό.

Αθήνα, Ιανουάριος 2022

Κωνσταντίνος Μ. Ασπιώτης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται τη διερεύνηση των παραμέτρων που διαμορφώνουν την ενσωμάτωση των χαρακτηριστικών αυτοϊάσης στα τσιμεντοειδή υλικά. Οι σύγχρονες απαιτήσεις για την εκπλήρωση του σχεδιασμένου χρόνου ζωής των κατασκευών, έχουν ως αποτέλεσμα τη διάθεση σημαντικών πόρων για τη συντήρηση και την επισκευή αυτών. Δομικά στοιχεία με δυνατότητες αυτοϊάσης έχουν θετική επίδραση στο κόστος, στην ποιότητα και διάρκεια ζωής των δομικών έργων, ενώ θα πρέπει να συνεκτιμώνται και τα αναμενόμενα περιβαλλοντικά οφέλη.

Στα πλαίσια των πειραματικών μετρήσεων, σχεδιάστηκαν 6 διαφορετικές συνθέσεις τσιμεντοειδών υλικών οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή δοκιμών πάστων, τσιμεντοκονιαμάτων και σκυροδέματος. Από αυτές τις συνθέσεις, μία λειτούργησε ως σύνθεση αναφοράς. Ως βάση χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Πόρτλαντ τύπου Ι, ενώ ανά σύνθεση προστέθηκαν διαφορετικά ποσοστά καρβοξυλικών οξέων, ανθρακικού νατρίου και διογκωτικού παράγοντα CSA. Ο λόγος νερού προς τσιμεντοειδή υλικά, ανά περίπτωση, προσαρμόστηκε σε 0.26 για τις πάστες, 0.40 για τις συνθέσεις τσιμεντοκονιαμάτων και 0.45 για τα δοκίμια σκυροδέματος. Για την επίτευξη ικανοποιητικής εργασιμότητας χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη ποσότητα υπερρευστοποιητή ανά περίπτωση και σύνθεση. Στις συνθέσεις πάστας, πραγματοποιήθηκε μελέτη ενυδάτωσης ανά μείγμα, ενώ σε εκείνες των τσιμεντοκονιαμάτων και σκυροδέματος, η εξέλιξη της ενυδάτωσης ελέγχθηκε έμμεσα μέσω δοκιμών μονοαξονικής θλίψης. Μετά τη συντήρηση των δοκιμών για 28 ημέρες στο νερό, αυτά υποβλήθηκαν σε τεχνητή διάρρηξη προς σχηματισμό διαμπερών ρωγμών, ενώ ακολούθως δέθηκαν με μεταλλικούς σφιγκτήρες. Στη συνέχεια τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν εκ νέου στο νερό και ελέγχονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα (0, 10, 20, 30, 40 και 200 ημέρες για δείγματα πάστας / 0, 30, 40 και 200 ημέρες για δείγματα τσιμεντοκονιαμάτων / 0, 40, 50 και 60 ημέρες για δείγματα σκυροδέματος) για να παρατηρηθεί η πρόοδος της αυτοϊάσης, μέσω στερεοσκοπικής μικροσκοπίας. Η αποτελεσματικότητα των συνθέσεων, καθώς και ο μηχανισμός ίασης αξιολογήθηκαν μέσω ενόργανων μεθόδων ανάλυσης (X.R.D., T.G.A., A.A.S, micro-Raman, S.E.M., 3D X-ray micro-CT, 3D microscopy), αλλά και μέσω δοκιμών ανθεκτικότητας (υδατοαπορροφητικότητα, ανοικτό πορώδες, κύκλοι ψύξης-απόψυξης και υγρού-ξηρού, διείδυση και διάχυση χλωριόντων).

Στο σύνολο των δειγμάτων, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του πλάτους των ρωγμών, ενώ σε ορισμένες συνθέσεις η αυτοϊάση ήταν σχεδόν πλήρης. Τα δοκίμια που περιείχαν στη σύνθεση τους προσθήκη δικαρβοξυλικών οξέων και το διογκωτικό πρόσθετο CSA παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά, με εκείνο της πέμπτης σύνθεσης (CSA/2DCA*) να φέρει στο σύνολο των δοκιμών τα καλύτερα αποτελέσματα σε όλες τις κατηγορίες δειγμάτων, κλείνοντας ρωγμές μέγιστου πλάτους έως και 400 μm. Χρήσιμο και αξιοποιήσιμο στοιχείο ήταν η οπτική επιθεώρηση μέσω της στερεοσκοπικής μικροσκοπίας αλλά και της τεχνικής S.E.M.. Ο προσδιορισμός του pH αλλά

και της αγωγιμότητας των δοκιμίων κατά το στάδιο της ενυδάτωσης μπορεί να λειτουργήσει ως προγνωστικός παράγοντας για την εύρεση της βέλτιστης σύνθεσης, ενώ οι μέθοδοι της υδατοαπορροφητικότητας και του ανοικτού πορώδους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τεχνικές γρήγορης αξιολόγησης.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής έδειξαν ότι αναλόγως της ποσότητας προσθήκης των προσθέτων διαμορφώνεται και ο βαθμός αυτοϊασης, όπως αυτό φαίνεται από τις συνθέσεις που δοκιμάστηκαν. Ο συνδυασμός δικαρβοξυλικών οξέων/διογκωτικού πρόσθετου αποδίδει καλύτερα, συντηρώντας μη ενυδατωμένους κόκκους κλίνκερ, οι οποίοι ενδέχεται να ενυδατωθούν σε μεταγενέστερα στάδια. Τέλος, σημειώνεται πως η ενανθράκωση του πορτλαντίτη οδήγησε με τη σειρά της σε καταβύθιση κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου, είτε απευθείας στο χώρο της ρωγμής (χρησιμοποιώντας τις πολυμερικές ίνες ως θέσεις δημιουργίας πυρήνων κρυστάλλωσης), είτε στην επιφάνεια των παρυφών αυτής.

SUMMARY

The present PhD thesis investigates the parameters that affect the integration of self-healing characteristics in cementitious materials. The modern requirements for the fulfilment of constructions' intended lifespan have, as a result, the availability of significant resources for their maintenance and repair. Building elements with self-healing ability have a positive impact on the cost, quality, and lifetime of constructions, as well as the expected environmental benefits, should be taken into consideration.

Within the frameworks of the experimental measurements, six different cementitious material compositions were designed, that were used for the preparation of cement paste samples, cementitious mortars and concrete. One of these compositions, is functioned as a reference one. A type CEM I ordinary Portland cement was used as a basis material, while different percentages of carboxylic acids, sodium carbonate and an expansive CSA agent, were added per composition. The water to binder ratio, per case, was adjusted to 0.26 for pastes, 0.40 for cementitious mortars compositions and 0.45 for concrete specimens. An appropriate amount of superplasticizer was used to achieve satisfactory workability, per case and synthesis. In the cement pastes compositions, a hydration study was held per mixture, while in those of the cementitious mortars and concretes, the evolution of the hydration has been indirectly controlled through compressive strength tests. After the specimens curing for 28 days in water, artificial cracks were introduced into their matrix, running along both surfaces and through the matrix of the specimen, then the cracked specimens were fastened with stainless-steel clamps. The specimens were then re-immersed in water and checked at regular intervals (0, 10, 20, 30, 40 and 200 days for paste samples / 0, 30, 40 and 200 days for cement mortar samples / 0, 40, 50 and 60 days for concrete samples) to observe the self-healing progress, using a stereomicroscope. The compositions efficiency, as well as the healing mechanism, were evaluated through instrumental methods of analysis (X.R.D., T.G.A., A.A.S, micro-Raman, S.E.M., 3D X-ray micro-CT, 3D microscopy), but also through durability tests (capillary water absorption, open porosity, freeze-thaw and wet-dry cycles, chloride migration and diffusion coefficient).

A significant reduction in the crack width was observed in all the samples, while the crack was completely healed in some cases. The samples containing dicarboxylic acid addition and the expansive CSA compound presented the best behavior, with those of the fifth composition (CSA/2DCA*) yielding the best results in all test categories, closing cracks with a maximum width of up to 400 μm . The visual inspection through stereoscopic microscopy and the S.E.M. technique was a useful and usable tool. The determination of the pH and the conductivity of the specimen during the hydration stage can function as a prognostic factor for finding the optimal composition, while the methods of water absorption and open porosity can be used as rapid evaluation techniques.

The results of the present PhD thesis showed that the self-healing degree is depending on the percentage of additives. Mortars and concretes syntheses that combined di-carboxylic acids/expansive additive performed best by preserving unreacted clinker grains that they could be hydrated at later ages. Finally, the carbonation of portlandite led to calcite precipitation either in bulk (using fibers as nucleation sites) or on the cracks' areas.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	ix
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xiii
SUMMARY	xv
Περιεχόμενα	xvii
Κατάλογος Σχημάτων	xxi
Κατάλογος Πινάκων	xxxii
1. Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή	1
2. Κεφάλαιο 2 Τσιμεντοειδή Υλικά	5
2.1. Έννοια και ιστορική αναδρομή του τσιμέντου	5
2.2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη βιομηχανία του τσιμέντου	7
2.3. Οικονομικές επιπτώσεις του επισκευαστικού τομέα	8
2.4. Τσιμέντα Ειδικών Χρήσεων	10
2.5. Ευφυή δομικά υλικά	13
2.5.1. Αυτοκαθαριζόμενο (φωτοκαταλυτικό) τσιμέντο	13
2.5.2. Αυτοϊασόμενα τσιμεντοειδή υλικά	15
3. Κεφάλαιο 3 Αυτοϊαση σε Τσιμεντοειδή υλικά	17
3.1. Ορισμός και έννοια της αυτοϊασης	17
3.2. Μηχανισμοί αυτοϊασης	19
3.2.1. Κοίλες ίνες (Hollow Fibers)	19
3.2.2. Μικροενθυλάκωση (Microencapsulation)	23
3.2.3. Παράγοντες διόγκωσης και ορυκτά πρόσμικτα (Expansive agents and mineral admixtures)	25
3.2.4. Βακτήρια (Bacteria)	26
3.2.5. Μνημονικά, ως προς το σχήμα, υλικά (Shape memory materials)	28
3.3. Μέθοδοι και τεχνικές εκτίμησης της αυτοϊασης	30
3.4. Πεδίο εφαρμογής αυτοϊασόμενων τσιμεντοειδών υλικών	32
4. Κεφάλαιο 4 Υλικά και Μεθοδολογία	35
4.1. Πρώτες Ύλες και Έλεγχος Ποιότητας	35
4.1.1. Τσιμέντο CEM I 52.5 N (OPC)	35
4.1.2. Διογκωτικό πρόσθετο DENKA CSA#20 (CSA)	36
4.1.3. Οργανικά Χημικά Πρόσθετα (DCA & TCA)	38
4.1.4. Ανθρακικό Νάτριο - Na_2CO_3 , (N $\bar{\text{C}}$)	38
4.1.5. Πυριτική Παιπάλη - SiO_2 , (SF)	39
4.1.6. Αδρανή Υλικά	40
4.1.7. Υπερρευστοποιητής (SP)	42
4.1.8. Πολυμερικές Ίνες (F)	43
4.2. Συσκευές Προετοιμασίας Δειγμάτων	43
4.3. Δοκίμια, Σχεδιασμός Συνθέσεων και Πειραμάτων	44
4.3.1. Πάστα (P)	45
4.3.2. Κονίαμα (M)	47
4.3.3. Σκυρόδεμα (C)	50

4.4.	Παρασκευή, συντήρηση, ωρίμανση και διαμόρφωση δοκιμών προσδιορισμού της αυτοΐασης	53
4.5.	Μέθοδοι Ενόργανης Ανάλυσης	56
4.5.1.	Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X-Ray Diffractometer, X.R.D.)	56
4.5.2.	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis – T.G.A.)	56
4.5.3.	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry - A.A.S.)	57
4.5.4.	Μέτρηση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας	57
4.5.5.	Στερεοσκοπική επιθεώρηση	58
4.5.6.	Φασματοσκοπία Raman	59
4.5.7.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – S.E.M.)	59
4.5.8.	Μικροσκοπία τριών διαστάσεων (3D microscopy)	59
4.5.9.	Τρισδιάστατη μικροϋπολογιστική τομογραφία ακτίνων Χ (3D X-ray micro Computed Tomography – 3D X-ray microCT)	60
4.6.	Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων. Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης σε δείγματα κονιάματος – σκυροδέματος	61
4.7.	Δοκιμές ανθεκτικότητας	62
4.7.1.	Υδατοαπορροφητικότητα	62
4.7.2.	Ανοικτό Πορώδες	62
4.7.3.	Κύκλοι Ψύξης – Απόψυξης	63
4.7.4.	Κύκλοι Υγρού – Ξηρού	63
4.7.5.	Διείσδυση χλωριόντων	63
4.7.6.	Διάχυση χλωριόντων	66
5.	Κεφάλαιο 5 Αποτελέσματα και Συζήτηση	69
5.1.	Αποτελέσματα Μελέτης Ενυδάτωσης Παστών	69
5.1.1.	Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X.R.D.)	69
5.1.2.	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (T.G.A.)	73
5.1.3.	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (A.A.S.)	78
5.1.4.	Μέτρηση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας	79
5.1.5.	Συζήτηση	80
5.2.	Αποτελέσματα αξιολόγησης ίασης παστών	82
5.2.1.	Στερεοσκοπική επιθεώρηση	82
5.2.2.	Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X.R.D.)	91
5.2.3.	Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (T.G.A.)	92
5.2.4.	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (A.A.S.)	93
5.2.5.	Μέτρηση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας	93
5.2.6.	Φασματοσκοπία Raman	94
5.2.7.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (S.E.M.)	95
5.2.8.	Συζήτηση	101
5.3.	Αποτελέσματα προκαταρκτικής μελέτης κονιαμάτων	102
5.3.1.	Μηχανικές ιδιότητες κονιαμάτων (Μονοαξονική Θλίψη)	102
5.3.2.	Συζήτηση	104
5.4.	Αποτελέσματα αξιολόγησης ίασης κονιαμάτων	105
5.4.1.	Στερεοσκοπική επιθεώρηση	105
5.4.2.	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (A.A.S.)	113
5.4.3.	Μέτρηση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας	114
5.4.4.	Φασματοσκοπία Raman	114
5.4.5.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (S.E.M.)	115

5.4.6.	Συζήτηση	120
5.5.	Αποτελέσματα δοκιμών ανθεκτικότητας κονιαμάτων	121
5.5.1.	Υδατοαπορροφητικότητα	121
5.5.2.	Ανοικτό Πορώδες	122
5.5.3.	Κύκλοι Ψύξης – Απόψυξης	123
5.5.4.	Κύκλοι Υγρού – Ξηρού	124
5.5.5.	Διείσδυση χλωριόντων	125
5.5.6.	Διάχυση χλωριόντων	126
5.5.7.	Συζήτηση	127
5.6.	Αποτελέσματα προκαταρκτικής μελέτης σκυροδέματος	128
5.6.1.	Μηχανικές ιδιότητες σκυροδέματος (Μονοαξονική Θλίψη)	128
5.6.2.	Συζήτηση	130
5.7.	Αποτελέσματα στερεοσκοπικού ελέγχου και δοκιμών ανθεκτικότητας σκυροδέματος	130
5.7.1.	Στερεοσκοπική επιθεώρηση	131
5.7.2.	Υδατοαπορροφητικότητα	138
5.7.3.	Ανοικτό Πορώδες	139
5.7.4.	Κύκλοι Ψύξης - Απόψυξης	140
5.7.5.	Κύκλοι Υγρού – Ξηρού	141
5.7.6.	Διείσδυση χλωριόντων	142
5.7.7.	Διάχυση χλωριόντων	143
5.7.8.	Συζήτηση	145
5.8.	Αποτελέσματα αξιολόγησης ίασης βέλτιστης σύνθεσης σκυροδέματος (C5)	145
5.8.1.	Μικροσκοπική επιθεώρηση	146
5.8.2.	Φασματοσκοπία Raman	147
5.8.3.	Τρισδιάστατη Τομογραφία Ακτίνων Χ (3D X-Ray microCT)	147
5.8.4.	Συζήτηση	148
5.9.	Συνοπτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων και πρόταση μηχανισμού ίασης	149
6.	Κεφάλαιο 6 Συμπεράσματα	155
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	159
	ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	175

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1 Συνολική παγκόσμια έκλυση CO ₂ (πάνω) και παγκόσμια έκλυση CO ₂ λόγω παραγωγής τσιμέντου (κάτω) [14].	8
Σχήμα 3.1 Διάγραμμα Venn για την εξήγηση της ορολογίας της αυτοϊασης σύμφωνα με το JCI TC-075B [60].	18
Σχήμα 3.2 Τεχνική χαρτογράφησης Ultra-Violet (UMVT) στην πρόσθια (α) και οπίσθια (β) όψη δείγματος [65].	20
Σχήμα 3.3 Σχηματική περιγραφή του συστήματος παροχής παράγοντα ίασης [69, 70].	21
Σχήμα 3.4 Σύστημα αυτοϊασης εσωτερικής ενθυλάκωσης με κοίλους γυάλινους σωλήνες. (α) Προβολή μεσαίου τμήματος, (β) πλάγια όψη, (γ) γυάλινος σωλήνας γεμισμένος με τον εποξειδικό παράγοντα ίασης και σφραγισμένος στα άκρα [72].	22
Σχήμα 3.5 Σύστημα αυτοϊασης σκυροδέματος με επιλεκτική θέρμανση γύρω από τις ρωγμές [74].	23
Σχήμα 3.6 (α) Προσέγγιση της βασικής μεθόδου της μικροενθυλάκωσης: (i) σχηματισμός ρωγμής στη μήτρα, (ii) η ρωγμή θραύει τις μικροκάψουλες, απελευθερώνοντας τον παράγοντα επούλωσης στο επίπεδο της ρωγμής μέσω της τριχοειδούς δράσης, (iii) ο παράγοντας ίασης έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη, προκαλώντας πολυμερισμό εξασφαλίζοντας έτσι το κλείσιμο των κοντινών ρωγμών και (β) εικόνα ESEM θραυσμένης μικροκάψουλας [78].	24
Σχήμα 3.7 Ηλεκτρονιογραφήματα ESEM των προϊόντων ίασης. (α) Σύγκριση μεταξύ της φάσης της γεωπολυμερικής γέλης, από την περιοχή ίασης και των φάσεων υδρογρανάτη από την αρχική περιοχή, (β) σχηματισμός των φάσεων υδρογρανάτη, AFt και ασβεσίτη στην ζώνη ίασης [88].	26
Σχήμα 3.8 Ηλεκτρονιογραφήματα ESEM που παρουσιάζουν τη δραστηριότητα αυτοϊασης σε δείγματα σκυροδέματος που περιέχουν βακτήρια. Κρύσταλλοι ανθρακικού ασβεστίου που προέκυψαν από τη δράση των βακτηρίων (50 – 500 μm) [93].	27
Σχήμα 3.9 Σχηματικό σενάριο αυτοϊασης ρωγμών από ενσωματωμένα βακτήρια στο σκυρόδεμα. Τα βακτήρια στη φρέσκια επιφάνεια της ρωγμής ενεργοποιούνται λόγω της εισροής νερού, αρχίζοντας να πολλαπλασιάζονται και να καθιζάνουν κρύσταλλοι, όπως ασβεσίτης, οι οποίοι τελικά σφραγίζουν τη ρωγμή προστατεύοντας τον οπλισμό από περαιτέρω εξωτερική χημική επίθεση [90].	28
Σχήμα 3.10 Σκαρίφημα ευφυούς οπλισμένου σκυροδέματος [98].	29
Σχήμα 3.11 Η έννοια της εφαρμογής του αυτοϊασόμενου σκυροδέματος για τη διαρροή από νερό υπόγειων αστικών υποδομών όπως οι σήραγγες, καθώς και η ανάπτυξη ρωγμών σε υπέργειες δομές (οδικές γέφυρες) [88].	32
Σχήμα 3.12 Μείωση κόστους εργασίας για την υδατοστεγάνωση σήραγγας [88].	33
Σχήμα 3.13 (α), (β): Απόδοση (α) και κόστος (β) σε σχέση με το χρόνο για κανονικές κατασκευές (μαύρη γραμμή) και κατασκευές με σχεδιασμό υψηλής ανθεκτικότητας (κόκκινη γραμμή). (γ), (δ): Απόδοση (γ) και κόστος (δ) σε σχέση με το χρόνο της κατασκευής εκείνης που έχει κατασκευαστεί με αυτοϊασόμενο σκυρόδεμα [41, 88].	33
Σχήμα 4.1 Ακτινοδιάγραμμα τσιμέντου CEM I 52.5N. A: Αλίτης, B: Βελίτης.	36
Σχήμα 4.2 Ακτινοδιάγραμμα τσιμεντοειδούς προσθέτου Denka CSA#20. Y: Γελιμίτης, C: Ελευθέρα Άσβεστος, C ⁺ : Ανυδρίτης.	37
Σχήμα 4.3 Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης σχηματισμού ετρινγκίτη [108].	37

Σχήμα 4.4 Ακτινοδιάγραμμα πυριτικής παυπάλης (SiO ₂). Εμφανής η άμορφη κατάσταση του υλικού (έλλειψη οξύληκτων κορυφών).....	40
Σχήμα 4.5 Όρια κοκκομετρικής διαβάθμισης μείγματος αδρανών μέγιστου κόκκου 16.00 mm [121]......	41
Σχήμα 4.6 Ακτινοδιάγραμμα άμμου (0 - 4 mm) αδρανών υλικών. C \bar{C} : Ασβεστίτης, D: Δολομίτης.....	42
Σχήμα 4.7 Στάδια πειραματικής διαδικασίας.	44
Σχήμα 4.8 Σχεδιασμός πειραμάτων σε δείγματα τσιμεντοειδούς πάστας.	46
Σχήμα 4.9 Σχεδιασμός πειραμάτων σε δείγματα τσιμεντοκονιαμάτων.....	48
Σχήμα 4.10 Σχεδιασμός πειραμάτων σε δείγματα σκυροδέματος.	52
Σχήμα 4.11 (α) Πειραματική διάταξη τεχνητής ρηγμάτωσης. Στη διάταξη παρατηρείται τοποθετημένο αδιάρρηκτο δείγμα σκυροδέματος. (β) Δείγμα σκυροδέματος δεμένο με ανοξείδωτο μεταλλικό σφιγκτήρα. Οι λευκοί "σταλαγμίτες" αποτελούν το δευτερογενές υλικό πλήρωσης της ρωγμής. Το δείγμα είναι στραμμένο ανάποδα. (γ) Θέσεις μέτρησης, σημειωμένες με κόκκινο χρώμα στην κάτω επιφάνεια του δείγματος. Ομοίως και στην άνω επιφάνεια.....	54
Σχήμα 4.12 Γεωμετρία διάταξης συσκευής D8 Advance, Bruker. Theta/Theta geometry [141].	56
Σχήμα 4.13 Εγκάρσια τομή τμήματος εισαγωγής δείγματος θερμοζυγού TGA/SDTA851 ^e της Mettler Toledo [142].	57
Σχήμα 4.14 Τμήμα της διάταξης διείσδυσης χλωριόντων κατά NT Build 492 [133].	64
Σχήμα 4.15 Διαχωρισμός δοκιμίου εξέτασης, μέσω αξονικής καταπόνησης, για δημιουργία επιφανειών διερεύνησης του βάθους εισόδου των χλωριόντων.	64
Σχήμα 4.16 Απεικόνιση του τρόπου μέτρησης των βαθών διείσδυσης των χλωριόντων [133].	65
Σχήμα 5.1 Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των συνθέσεων πάστας (P1-P6) σε ηλικίες 1, 2, 7 και 28 ημερών. A: Αλίτης, An: Ανυδρίτης, B: Μπραουνμλερίτης, CA: Αργιλικό Ασβέστιο, CAH: Ένυδρο Αργιλικό Ασβέστιο, CC: Ασβεστίτης, CH: Πορτλαντίτης, CS: Γύψος, D: Δολομίτης, E: Ετρινγκίτης, L: Λαρνίτης, Y: Γελιμίτης.....	70
Σχήμα 5.2 Συγκριτικά ανά ηλικία ενυδάτωσης (1, 2, 7, και 28 ημέρες) ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των συνθέσεων πάστας (P1-P6). A: Αλίτης, An: Ανυδρίτης, B: Μπραουνμλερίτης, CA: Αργιλικό Ασβέστιο, CAH: Ένυδρο Αργιλικό Ασβέστιο, CC: Ασβεστίτης, CH: Πορτλαντίτης, CS: Γύψος, D: Δολομίτης, E: Ετρινγκίτης, L: Λαρνίτης, Y: Γελιμίτης.....	71
Σχήμα 5.3 Συγκριτικές καμπύλες πρώτης παραγωγού (D.T.G.) θερμοσταθμικής καμπύλης T.G. των συνθέσεων πάστας (P1-P6) σε ηλικίες 1, 2, 7 και 28 ημερών. Θερμοκρασιακό εύρος 25-1100°C, ρυθμός θέρμανσης 10°C/min, τύπος αερίου N ₂ με ροή 50 mL/min. E: Ετρινγκίτης, C-S-H: Ένυδρο Πυριτικό Ασβέστιο, AFm: Οικογένεια φάσεων AFm, CH: Πορτλαντίτης, CC: Ασβεστίτης.....	74
Σχήμα 5.4 Σύγκριση ανά ηλικία ενυδάτωσης (1, 2, 7, και 28 ημέρες). Συγκριτικές καμπύλες πρώτης παραγωγού (D.T.G.) θερμοσταθμικής καμπύλης TG των συνθέσεων πάστας (P1-P6). Θερμοκρασιακό εύρος 25-1100°C, ρυθμός θέρμανσης 10°C/min, τύπος αερίου N ₂ με ροή 50 mL/min. E: Ετρινγκίτης, C-S-H: Ένυδρο Πυριτικό Ασβέστιο, AFm: Οικογένεια φάσεων AFm, CH: Πορτλαντίτης, CC: Ασβεστίτης.	75
Σχήμα 5.5 Πορεία ανάπτυξης των φάσεων E: Ετρινγκίτη, C-S-H: ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων, AFm: Οικογένειας φάσεων AFm, CH: πορτλαντίτη και CC: ασβεστίτη, κατά την ενυδάτωση των παστών (P1-P6).	77

Σχήμα 5.6 Μέτρηση συγκέντρωσης καιόντων Ca^{2+} (A.A.S.) για όλες τις συνθέσεις παστών (P1 - P6) κατά το στάδιο ενυδάτωσης.	78
Σχήμα 5.7 Συσχέτιση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας σε δείγματα παστών (P1 – P6) βυθισμένων στο νερό κατά το στάδιο ενυδάτωσης.....	79
Σχήμα 5.8 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P1 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοΐασης.....	82
Σχήμα 5.9 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P2 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοΐασης.....	82
Σχήμα 5.10 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P3 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοΐασης.....	83
Σχήμα 5.11 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P4 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοΐασης.....	83
Σχήμα 5.12 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P5 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοΐασης.....	83
Σχήμα 5.13 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P6 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοΐασης.....	84
Σχήμα 5.14 Συσχέτιση αρχικού και εναπομείναντος πλάτους ρωγμής στα μελετηθέντα δείγματα παστών για διάφορους χρόνους αυτοΐασης.	85
Σχήμα 5.15 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 10 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	86
Σχήμα 5.16 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 10 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	86
Σχήμα 5.17 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 20 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	87
Σχήμα 5.18 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 20 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	87
Σχήμα 5.19 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 30 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	88
Σχήμα 5.20 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 30 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	88
Σχήμα 5.21 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 40 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	89
Σχήμα 5.22 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 40 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	89
Σχήμα 5.23 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 200 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	90
Σχήμα 5.24 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 200 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	90
Σχήμα 5.25 Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των συνθέσεων πάστας (P1-P6) μετά την ολοκλήρωση 40 ημερών ίασης. A: Αλίτης, An: Ανυδρίτης, B: Μπραουνμλερίτης, CA: Αργλικό Ασβέστιο, CAH: Ένυδρο Αργλικό Ασβέστιο, CC: Ασβεστίτης, CH: Πορτλαντίτης, CS: Γύψος, D: Δολομίτης, E: Ετρινγκίτης, L: Λαρνίτης, Y: Γελμίτης.....	91
Σχήμα 5.26 Συγκριτικές καμπύλες πρώτης παραγωγού (D.T.G.) θερμοσταθμικής καμπύλης TG των συνθέσεων πάστας (P1-P6) στις 40 ημέρες μετά την έναρξη της διαδικασίας ίασης. Θερμοκρασιακό εύρος 25-1100°C, ρυθμός θέρμανσης 10°C/min, τύπος αερίου N ₂ με ροή 50 mL/min. E: Ετρινγκίτης, C-S-H: Ένυδρο Πυριτικό Ασβέστιο, AFm: Οικογένεια φάσεων AFm, CH: Πορτλαντίτης, CC: Ασβεστίτης.	92

Σχήμα 5.27 Μέτρηση συγκέντρωσης κατιόντων Ca^{2+} (A.A.S.) για όλες τις συνθέσεις παστών (P1 - P6) κατά τη διαδικασία ίασης μέχρι και τις 40 ημέρες.	93
Σχήμα 5.28 Συσχέτιση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας σε δείγματα παστών (P1 – P6) βυθισμένων στο νερό κατά το στάδιο της διαδικασίας αυτοΐασης.	94
Σχήμα 5.29 Συγκριτική αξιολόγηση φασμάτων Raman του πληρωτικού υλικού των έξι διαφορετικών συνθέσεων πάστας (P1 – P6) μετά από διαδικασία ίασης 200 ημέρων. Με μπλε χρώμα αποτυπώνεται το φάσμα Raman του ασβεστίτη (RRUFF Project) [157].	95
Σχήμα 5.30 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P1. α. Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, β. Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη στην ευρύτερη περιοχή γύρω από τη ρωγμή και στο εσωτερικό της. Παρατηρούνται θέσεις κρυσταλλικών φάσεων αραγωνίτη (βελονοειδείς κρύσταλλοι), γ. Κρύσταλλοι ασβεστίτη στα χείλη της ρωγμής.	95
Σχήμα 5.31 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P1. α. Ρομβόεδρα, σκαληνόεδρα ή πρίσματα κρυστάλλων ασβεστίτη πέριξ της ρωγμής. Στο εσωτερικό της ρωγμής παρατηρούνται κρύσταλλοι αραγωνίτη, β. Κοντινότερη λήψη των κρυστάλλων αραγωνίτη στο εσωτερικό της ρωγμής, γ. Χαρτογράφηση κάτω επιφάνειας. Διακρίνονται διάσπαρτοι οι κρύσταλλοι ασβεστίτη, δ. Μεγέθυνση του εσωτερικού της ρωγμής. Εμφανίζονται κρύσταλλοι ασβεστίτη και αραγωνίτη.	96
Σχήμα 5.32 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P2. α. Χαρτογράφηση τμήματος υπολειπόμενης ρωγμής άνω επιφάνειας. Διακρίνονται θέσεις ανάπτυξης κρυστάλλων ασβεστίτη γύρω και μέσα στο χώρο της ρωγμής. Ποικιλία μεγεθών, β. Μεγέθυνση τμήματος του ηλεκτρονιογραφήματος α. Παρουσίαση ανάπτυξης κρυστάλλων ασβεστίτη στο χώρο της ρωγμής, γ. Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη, αραγωνίτη στο χώρο της ρωγμής. Μείωση του εύρους αυτής λόγω των κρυστάλλων, δ. Μεγέθυνση εσωτερικού τμήματος ηλεκτρονιογραφήματος γ. Εσωτερική κάλυψη της ρωγμής από κρυστάλλους ασβεστίτη. Ένδειξη δημιουργίας ‘ουλής’.	96
Σχήμα 5.33 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P2. α. Χαρτογράφηση τμήματος υπολειπόμενης ρωγμής κάτω επιφάνειας. Διακρίνεται επικάλυψη από κρυστάλλους ασβεστίτη, β. Μεγέθυνση τμήματος του ηλεκτρονιογραφήματος α. Παρουσίαση του εσωτερικού της ρωγμής το οποίο έχει καταληφθεί από κρυστάλλους ασβεστίτη και αραγωνίτη. Γεφύρωση της ρωγμής και ίαση αυτής, γ. Μεγέθυνση τμήματος του ηλεκτρονιογραφήματος β. Συστάδα κρυστάλλων αραγωνίτη στο χώρο της ρωγμής, δ. Μεγέθυνση τμήματος του ηλεκτρονιογραφήματος γ. Σύνολο κρυστάλλων αραγωνίτη στο χώρο της ρωγμής.	97
Σχήμα 5.34 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P2. α. Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη στην επιφάνεια πολυμερικής ίνας, β. Συστάδες κρυστάλλων ετρινγκίτη (σκουρόχρωμοι ινώδεις σχηματισμοί) κατά τόπους γύρω από το χώρο της ρωγμής σε συνύπαρξη με κρυστάλλους ασβεστίτη και αραγωνίτη.	97
Σχήμα 5.35 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P3. α. Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη στο χώρο της ρωγμής και στην επιφάνεια πολυμερικής ίνας, β. Ανάπτυξη κρυστάλλων ετρινγκίτη (σκουρόχρωμοι ινώδεις σχηματισμοί) και ασβεστίτη στο χώρο εντός της υπολειπόμενης ρωγμής.	97
Σχήμα 5.36 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P3. α. Ανάπτυξη κρυστάλλων ετρινγκίτη (σκουρόχρωμοι ινώδεις σχηματισμοί), ασβεστίτη και αραγωνίτη στο χώρο εντός της υπολειπόμενης ρωγμής, β. Εσωτερικός χώρος υπολειπόμενης ρωγμής. Στο σκοτεινό πεδίο παρουσιάζονται καταλειμμένα τμήματα αυτής από συσσωματώματα κρυστάλλων, πιθανών ασβεστίτη.	98

Σχήμα 5.37 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P4. α. Χαρτογράφηση περιοχής που περιέχει την υπό εξέταση υπολειπόμενη ρωγμή. Παρατηρείται η γεφύρωση αυτής, β. Ανάπτυξη τμήματος του ηλεκτρονιογραφήματος α το οποίο φαίνεται σε κοντινότερη άποψη στο ηλεκτρονιογράφημα γ. Συσσωματώματα C-(A)-S-H τα οποία γεφυρώνουν τη ρωγμή.	98
Σχήμα 5.38 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P4. α. Χαρτογράφηση περιοχής μελέτης. Το κόκκινο διακεκομμένο πλαίσιο αντιστοιχεί στο ηλεκτρονιογράφημα β, το πράσινο διακεκομμένο πλαίσιο στο ηλεκτρονιογράφημα γ, ενώ το γαλάζιο διακεκομμένο πλαίσιο στο ηλεκτρονιογράφημα δ, β., γ. Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη στην περιοχή γύρω και εντός της ρωγμής, δ. Χαρτογράφηση δεύτερης περιοχής μελέτης, ε., στ. Συσσωματώματα κρυστάλλων ασβεστίτη και ανάπτυξη κρυστάλλων αραγωνίτη από τις δύο πλευρές της ρωγμής.	98
Σχήμα 5.39 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P5. α. Χαρτογράφηση ουλής υπολειπόμενης ρωγμής. Παρατηρείται η ίαση της ρωγμής, β. Ζώνη κρυστάλλων ασβεστίτη που γεφυρώνουν το άνοιγμα της ρωγμής, γ. Νανοβελονοειδείς σχηματισμοί (πιθανότατα ταουμασίτης [158, 159]) οι οποίοι καλύπτουν το κενό της ρωγμής. Παρατηρείται επίσης, ανάπτυξη συστάδων ετρινγκίτη και κρυστάλλων αραγωνίτη στις παρυφές της ρωγμής, δ. Κρύσταλλοι ασβεστίτη οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια πολυμερικής ίνας. Η ρωγμή είναι πληρωμένη από κρυστάλλους ασβεστίτη.	99
Σχήμα 5.40 Ηλεκτρονιογραφήματα μέσης επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P5 (μετά από τομή). α., β. Βελονοειδείς σχηματισμοί (πιθανότατα ταουμασίτης [158, 159]) οι οποίοι γεφυρώνουν το εσωτερικό της ρωγμής. Η συγκεκριμένη μορφή δομών συνεχίζεται πίσω από το τμήμα της πολυμερικής ίνας, γ. Νανοκρύσταλλοι ασβεστίτη ανεπτυγμένοι στο δίκτυο βελονοειδών σχηματισμών, δ. Κρύσταλλοι ασβεστίτη και βελονοειδείς σχηματισμοί καλύπτουν την επιφάνεια γύρω και μέσα στη ρωγμή, ε. Κρύσταλλοι ασβεστίτη μέσα στο χώρο της ρωγμής, στ. Οι βελονοειδείς σχηματισμοί συμπληρώνουν τη θραυσμένη ίνα και γεφυρώνουν το κενό της ρωγμής. Κρύσταλλοι ασβεστίτη παρατηρούνται στην επιφάνεια της πολυμερικής ίνας.	99
Σχήμα 5.41 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P5. α. Τμήμα ιασμένης περιοχής στο οποίο παρουσιάζονται ανεπτυγμένες βελονοειδείς δομές (πιθανότατα ταουμασίτης [158, 159]) πάνω στις οποίες επικάθονται κρύσταλλοι ασβεστίτη. Οι κρύσταλλοι ασβεστίτη που αναπτύσσονται στον εκατέρωθεν της ρωγμής χώρο φέρουν διαφορετικές διαστάσεις, β. Ευκρινέστερη άποψη του ηλεκτρονιογραφήματος α που αφορά τον βελονοειδή ιστό και την ανάπτυξη των κρυστάλλων ασβεστίτη.	100
Σχήμα 5.42 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P6. α., β. Κάλυψη της εξεταζόμενης περιοχής από κρυστάλλους ασβεστίτη και αραγωνίτη. Οι κρύσταλλοι αραγωνίτη παρατηρούνται στο εσωτερικό της ρωγμής. Στο ηλεκτρονιογράφημα β παρατηρούνται βελονοειδείς σχηματισμοί.	100
Σχήμα 5.43 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P6. α., β. Κρύσταλλοι ασβεστίτη και αραγωνίτη στο χώρο της ρωγμής, γ. Κρύσταλλοι ασβεστίτη και αραγωνίτη συμπληρώνουν τον χώρο της ρωγμής, δ., ε. Κρύσταλλοι ασβεστίτη και αραγωνίτη στο χώρο της υπολειπόμενης ρωγμής, στ. Μεγέθυνση ηλεκτρονιογραφήματος γ στο οποίο εμφανίζονται οι κρύσταλλοι αραγωνίτη [160].	100
Σχήμα 5.44 Ανάπτυξη μηχανικών αντοχών σε δείγματα κονιαμάτων έξι (M1 – M6) διαφορετικών συνθέσεων (Πίνακας 4.10), σε ηλικίες 1, 2, 7 και 28 ημερών.	103
Σχήμα 5.45 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M1 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοΐασης.	106

Σχήμα 5.46 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M2 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοϊασης.	106
Σχήμα 5.47 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M3 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοϊασης.	106
Σχήμα 5.48 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M4 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοϊασης.	107
Σχήμα 5.49 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M5 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοϊασης.	107
Σχήμα 5.50 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M6 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοϊασης.	107
Σχήμα 5.51 Συσχέτιση αρχικού και εναπομείναντος πλάτους ρωγμής στα μελετηθέντα δείγματα κονιαμάτων για διάφορους χρόνους αυτοϊασης.	108
Σχήμα 5.52 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 30 ημέρες αυτοϊασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	110
Σχήμα 5.53 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 30 ημέρες αυτοϊασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	110
Σχήμα 5.54 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 40 ημέρες αυτοϊασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	111
Σχήμα 5.55 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 40 ημέρες αυτοϊασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	111
Σχήμα 5.56 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 200 ημέρες αυτοϊασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	112
Σχήμα 5.57 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 200 ημέρες αυτοϊασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	112
Σχήμα 5.58 Μέτρηση συγκέντρωσης καϊόντων Ca ²⁺ (A.A.S.) για όλες τις συνθέσεις τιμμεντοκονιαμάτων (M1 - M6) κατά τη διαδικασία ίασης μέχρι και τις 40 ημέρες.	113
Σχήμα 5.59 Συσχέτιση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας σε δείγματα κονιαμάτων (M1 – M6) βυθισμένων στο νερό κατά το στάδιο της διαδικασίας αυτοϊασης.	114
Σχήμα 5.60 Συγκριτική αξιολόγηση φασμάτων Raman του πληρωτικού υλικού των έξι διαφορετικών συνθέσεων τιμμεντοκονιαμάτων (M1 – M6) μετά από διαδικασία ίασης διακοσίων (200) ημερών. Με μπλε χρώμα αποτυπώνεται το φάσμα Raman του ασβεστίτη (RRUFF Project) [157].	115
Σχήμα 5.61 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M1. α. Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, β. Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη στο άνω τμήμα του ηλεκτρονιογραφήματος. Στο κεντρικό τμήμα αυτού παρατηρείται ανάπτυξη βελονοειδών κρυστάλλων ετρινγκίτη, γ. Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη γύρω από το ίχνος ρωγμής.	115
Σχήμα 5.62 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M1. α. Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, β. Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη στην ευρύτερη περιοχή γύρω από ρωγμή, γ. Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη γύρω από τη θέση ρωγμής.	116
Σχήμα 5.63 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M2. α. Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, β. Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη στην ευρύτερη περιοχή γύρω από ρωγμή. Στο εσωτερικό αυτής παρατηρείται ζεύξη των ορίων της από την ανάπτυξη κρυστάλλων ετρινγκίτη, γ. Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη γύρω από τμήμα υπολειπόμενης ρωγμής. Παρατηρείται τμήμα αυτή πληρωμένο από κρυστάλλους ετρινγκίτη.	116

- Σχήμα 5.64** Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M2. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη στην ευρύτερη περιοχή γύρω από ρωγμή. Δεν παρατηρείται στο εσωτερικό αυτής καμία κρυσταλλική δομή που να υποδηλώνει ίαση, **γ.** Μη ιασμένη περιοχή ρωγμής η οποία είναι καλυμμένη από κρυστάλλους ασβεστίτη..... 116
- Σχήμα 5.65** Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M3. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη στην ευρύτερη περιοχή γύρω από ρωγμή. Μη ιασμένη ρωγμή, **γ.** Υπολειπόμενη ρωγμή μετά την διαδικασία ίασης. Στο εσωτερικό παρουσιάζονται ινώδεις κρύσταλλοι ετρινγκίτη, οι οποίοι καλύπτονται από διάσπαρτους κρυστάλλους ασβεστίτη. 116
- Σχήμα 5.66** Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M3. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη καλύπτουν την κάτω επιφάνεια του δείγματος γύρω από τη θέση της ρωγμής. Η ρωγμή δε φέρει στοιχεία ίασης, **γ.** Υπολειπόμενη ρωγμή μετά την διαδικασία ίασης. Στο εσωτερικό εμφανίζονται διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη..... 117
- Σχήμα 5.67** Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M4. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Κρύσταλλοι ασβεστίτη στο άνω μέρος υπολειπόμενης ρωγμής. Μη ιασμένη ρωγμή, **γ.** Υπολειπόμενη ρωγμή μετά την διαδικασία ίασης. Στο κάτω μέρος παρουσιάζονται ινώδεις κρύσταλλοι ετρινγκίτη..... 117
- Σχήμα 5.68** Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M4. **α.** Τμήμα ρωγμής στο εσωτερικό της οποίας παρουσιάζεται η ανάπτυξη ινωδών κρυστάλλων ετρινγκίτη. Επιπλέον παρατηρούνται κρύσταλλοι ασβεστίτη εκατέρωθεν της υπολειπόμενης ρωγμής, **β.** Λεπτομερέστερη άποψη τμήματος της εικόνας α. Οι κρύσταλλοι ασβεστίτη καλύπτουν εκείνους του ετρινγκίτη, **γ.** Ανάλογη εικόνα της β σε διαφορετική θέση επί της ρωγμής. 117
- Σχήμα 5.69** Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M5. **α.** Εμφάνιση κρυστάλλων ασβεστίτη στο χώρο προϋπάρχουσας ρωγμής, **β.** Εμφάνιση κρυστάλλων ασβεστίτη στο χώρο προϋπάρχουσας ρωγμής. Η ρωγμή έχει επουλωθεί δημιουργώντας στην επιφάνεια του δείγματος ουλή, **γ.** Όμοια περίπτωση με το ηλεκτρονιογράφημα β. 117
- Σχήμα 5.70** Ηλεκτρονιογραφήματα μέσης (εσωτερικής) επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M5 (μετά από τομή). **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης. Με κόκκινη στικτή γραμμή οριοθετείται η θέση της προϋπάρχουσας ρωγμής, **β.** Επουλωμένο σημείο ρωγμής, **γ.** Επουλωμένη περιοχή ρωγμής η οποία αποτελείται από κρυστάλλους αραγωνίτη, ετρινγκίτη και ασβεστίτη, **δ.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης. Στο εσωτερικό της ρωγμής διακρίνεται ίνα πολυπροπυλενίου, **ε.** Λεπτομερέστερη άποψη ηλεκτρονιογραφήματος δ. Η πολυμερική ίνα έχει καλυφθεί από κρυστάλλους ετρινγκίτη, ενώ στο δεξιό περιθώριο εμφανίζονται κρύσταλλοι ασβεστίτη, **στ.** Στιβάδες ετρινγκίτη στο χώρο της ρωγμής..... 118
- Σχήμα 5.71** Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M5. **α.** Τμήμα ρωγμής στο εσωτερικό της οποίας παρουσιάζεται η ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη, **β.** Επουλωμένο τμήμα ρωγμής πληρωμένο από κρυστάλλους ασβεστίτη..... 118
- Σχήμα 5.72** Ηλεκτρονιογραφήματα δείγματος κονιάματος σύνθεσης M6. **α.** Χαρτογράφηση άνω κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Επουλωμένο τμήμα ρωγμής πληρωμένο από κρυστάλλους ασβεστίτη. Στο εσωτερικό έγκοιλο παρατηρείται γεφύρωση μέσω κρυστάλλων αραγωνίτη, **γ.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη πέριξ του χώρου της υπολειπόμενης ρωγμής, **δ.** Υπολειπόμενο τμήμα ρωγμής στην κάτω επιφάνεια του υπό εξέταση δοκιμίου.

Παρουσιάζονται διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη γύρω από αυτή, ενώ στο εσωτερικό της παρατηρείται ιασμένο τμήμα.	118
Σχήμα 5.73 Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμών τσιμεντοκονιαμάτων μετά το πέρας 200 ημερών από την έναρξη της διαδικασίας αυτοΐασης.	122
Σχήμα 5.74 Ανοικτό πορώδες δοκιμών τσιμεντοκονιαμάτων μετά το πέρας 200 ημερών από την έναρξη της διαδικασίας αυτοΐασης.	123
Σχήμα 5.75 Ποσοστιαία μεταβολή της μάζας των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος σε διάρκεια 40 κύκλων, κατά τη δοκιμή ψύξης - απόψυξης.....	123
Σχήμα 5.76 Ποσοστιαία μεταβολή της μάζας των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος σε διάρκεια 45 κύκλων, κατά τη δοκιμή υγρού - ξηρού.	125
Σχήμα 5.77 Συντελεστής διείδυσης χλωριόντων τσιμεντοκονιαμάτων (M1-M6) κατά NT Build 492. SHP: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση παράλληλα (κατά μήκος) της ρωγμής, SHV: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση κάθετα της διεύθυνσης της ρωγμής.	126
Σχήμα 5.78 Συντελεστής διάχυσης χλωριόντων τσιμεντοκονιαμάτων (M1-M6) κατά NT Build 443.	127
Σχήμα 5.79 Ανάπτυξη αντοχής σε θλίψη σε δείγματα σκυροδέματος τεσσάρων (C1, C4, C5, C6) διαφορετικών συνθέσεων (Πίνακας 4.11), σε ηλικίες 7, 28 και 90 ημερών.....	129
Σχήμα 5.80 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δοκιμίου σκυροδέματος C1 μετά από 0, 40, 50 & 60 ημέρες αυτοΐασης.....	131
Σχήμα 5.81 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δοκιμίου σκυροδέματος C4 μετά από 0, 40, 50 & 60 ημέρες αυτοΐασης.....	131
Σχήμα 5.82 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δοκιμίου σκυροδέματος C5 μετά από 0, 40, 50 & 60 ημέρες αυτοΐασης.....	132
Σχήμα 5.83 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δοκιμίου σκυροδέματος C6 μετά από 0, 40, 50 & 60 ημέρες αυτοΐασης.....	132
Σχήμα 5.84 Συσχέτιση αρχικού και εναπομείναντος πλάτους ρωγμής στα μελετηθέντα δείγματα σκυροδέματος για διάφορους χρόνους αυτοΐασης.	133
Σχήμα 5.85 Βαθμός ίασης (HD) μιγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 40 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).....	135
Σχήμα 5.86 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) μιγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 40 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	135
Σχήμα 5.87 Βαθμός ίασης (HD) μιγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 50 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).....	136
Σχήμα 5.88 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) μιγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 50 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	136
Σχήμα 5.89 Βαθμός ίασης (HD) μιγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 60 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).....	137
Σχήμα 5.90 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) μιγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 60 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).	137
Σχήμα 5.91 Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμών σκυροδέματος μετά το πέρας 60 ημερών από την έναρξη της διαδικασίας αυτοΐασης.....	139
Σχήμα 5.92 Ανοικτό πορώδες δοκιμών σκυροδέματος μετά το πέρας 60 ημερών από την έναρξη της διαδικασίας αυτοΐασης.....	140
Σχήμα 5.93 Ποσοστιαία μεταβολή της μάζας των δοκιμών σκυροδέματος σε διάρκεια 40 κύκλων, κατά τη δοκιμή ψύξης απόψυξης.....	140

Σχήμα 5.94 Ποσοστιαία μεταβολή της μάζας των δοκιμίων σκυροδέματος σε διάρκεια 40 κύκλων, κατά τη δοκιμή υγρού - ξηρού.	141
Σχήμα 5.95 Συντελεστής διεύθυνσης χλωριόντων σε δοκίμια σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) κατά NT Build 492. Αναφορά: Δοκίμια αναφοράς, SHP: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση παράλληλα (κατά μήκος) της ρωγμής, SHV: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση κάθετα της διεύθυνσης της ρωγμής.	143
Σχήμα 5.96 Προφίλ συγκέντρωσης χλωριόντων συναρτήσει του βάθους. Με μαύρο χρώμα, αποδίδονται τα αποτελέσματα των δοκιμίων αναφοράς, ενώ με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα αποτελέσματα των ιαθέντων δοκιμίων. Οι γραμμές υποδηλώνουν τις θεωρητικές τιμές, ενώ τα σημεία απεικονίζουν τις πειραματικές μετρήσεις. Συντελεστή διάχυσης χλωριόντων σε δοκίμια σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) κατά NT Build 443.....	144
Σχήμα 5.97 3-D ανασυγκροτημένες εικόνες μικροσκοπίου αντιπροσωπευτικού αυτοθεραπευόμενου δοκιμίου (σύνθεση C5). α) Άχρωμοι έως λευκοί κρύσταλλοι ασβεσίτη που αναπτύσσονται στα άκρα της ρωγμής, β) Βελονοειδείς κρύσταλλοι ετρινγκίτη σχηματισμένοι στο χώρο της ρωγμής, γ) Απομονωμένη ίνα πολυπροπυλενίου που λειτουργεί ως θέση πυρήνωσης για την ανάπτυξη κρυστάλλων.	146
Σχήμα 5.98 Φάσματα Raman ασβεσίτη (α) και ετρινγκίτη (β) τα οποία προήλθαν από την εξέταση των κρυστάλλων των Σχήμα 5.97α και Σχήμα 5.97β αντίστοιχα.	147
Σχήμα 5.99 α) Τμήμα τρισδιάστατης απόδοσης αυτοϊαθέντος δοκιμίου σκυροδέματος, β) δισδιάστατη διατομή της άνω επιφανείας του δείγματος (α) σε βάθος 2mm, γ) δισδιάστατη εικόνα διατομής με επισημασμένα χαρακτηριστικά, έπειτα από επεξεργασία με το πρόγραμμα myVGL 3.2.4.....	148
Σχήμα 5.100 Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού λειτουργίας της αυτοϊασης (Self-Healing).	153

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.1 Ενδεικτικές περιπτώσεις ανά φύση ίασης, σύμφωνα με το JCI TC-075B [60]. ..18	
Πίνακας 3.2 Κατάλογος διαφορετικών μεθόδων - δοκιμών αξιολόγησης της αυτοΐασης στη μακρο (Α) και μικρο (Β) -κλίμακα [58].	31
Πίνακας 4.1 Χημική ανάλυση τσιμέντου CEM I 52.5N (% w/w).	35
Πίνακας 4.2 Ορυκτολογική ανάλυση Denka CSA#20 [112].	38
Πίνακας 4.3 Χημική ανάλυση τσιμεντοειδούς πρόσθετου Denka CSA#20 (% w/w) [110].	38
Πίνακας 4.4 Φυσικές ιδιότητες Denka CSA#20 [110].	38
Πίνακας 4.5 Ειδικό βάρος και υδατοαπορροφητικότητα αδρανών.	41
Πίνακας 4.6 Σύθεση υπερρευστοποιητή, βάση δελτίου δεδομένων ασφαλείας (SDS) της εταιρείας Sika [125].	42
Πίνακας 4.7 Φυσικοχημικές ιδιότητες υπερρευστοποιητή Sika ViscoCrete-300 [125].	43
Πίνακας 4.8 Τεχνικά χαρακτηριστικά ινών πολυπροπυλενίου (PP) Durofibre Durostick - 6.00 mm [126].	43
Πίνακας 4.9 Συνθέσεις παστών (% w/w).	45
Πίνακας 4.10 Συνθέσεις κονιαμάτων (% w/w).	47
Πίνακας 4.11 Συνθέσεις συνδετικού υλικού σκυροδέματος (% w/w).	50
Πίνακας 4.12 Συνθέσεις σκυροδέματος (kg/m ³).	50
Πίνακας 4.13 Ιδιότητες σκυροδέματος.	50
Πίνακας 4.14 Κριτήρια αξιολόγησης κατά Tang, του συντελεστή διείδυσης χλωριόντων [144].	66
Πίνακας 4.15 Σχέση μεταξύ του συντελεστή διείδυσης D_{nssm} και της αντίστασης στην διείδυση χλωριόντων κατά Nilsson et al. [145].	66
Πίνακας 5.1 Απώλειες μάζας των έξι διαφορετικών συνθέσεων πάστας (wt. %). Ηλικιακή σύγκριση.	76
Πίνακας 5.2 Ποσοστιαίες τιμές απώλειας μαζών (%wt.) σε αυτοϊασόμενα δείγματα έξι διαφορετικών συνθέσεων πάστας ηλικίας 40 ημερών μετά την έναρξη της διαδικασίας αυτοΐασης.	92
Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα θλιπτικών αντοχών κονιαμάτων έξι (M1 – M6) διαφορετικών συνθέσεων (Πίνακας 4.10) συμπεριλαμβανομένων των τυπικών αποκλίσεων.	102
Πίνακας 5.4 Καταγραφή μαζών δοκιμών κονιαμάτων συναρτήσει του χρόνου και προσδιορισμός της υδατοαπορροφητικότητας (S).	121
Πίνακας 5.5 Αποτελέσματα δοκιμής διείδυσης χλωριόντων τσιμεντοκονιαμάτων κατά NT Build 492. SHP: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση παράλληλα (κατά μήκος) της ρωγμής, SHV: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση κάθετα της διεύθυνσης της ρωγμής.	126
Πίνακας 5.6 Αποτελέσματα θλιπτικών και εφελκυστικών αντοχών σκυροδέματος τεσσάρων (C1, C4, C5, C6) διαφορετικών συνθέσεων (Πίνακας 4.11) συμπεριλαμβανομένων των τυπικών αποκλίσεων.	129
Πίνακας 5.7 Καταγραφή μαζών δοκιμών σκυροδέματος (Αναφ.: αναφοράς / Ιασ.: ιασμένων) συναρτήσει του χρόνου και προσδιορισμός της υδατοαπορροφητικότητας (S).	138
Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα δοκιμής διείδυσης χλωριόντων σε δοκίμια σκυροδέματος κατά NT Build 492. Reference: Δοκίμια αναφοράς, SHP: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση	

παράλληλα (κατά μήκος) της ρωγμής, SHV: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση κάθετα της
διεύθυνσης της ρωγμής. 143

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Στόχος της διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση των παραμέτρων που προσφέρουν τα χαρακτηριστικά αυτοϊάσης σε τσιμεντοειδή υλικά. Το όφελος το οποίο προκύπτει από την ανάπτυξη δομικών στοιχείων με ενσωματωμένα τα χαρακτηριστικά αυτοϊάσης αντικατοπτρίζεται τόσο στην κοινωνία όσο και στο περιβάλλον. Η σημασία της παρούσας μελέτης γίνεται αντιληπτή αν αναλογιστούμε τη συμβατική φύση των τσιμεντοειδών υλικών.

Πιο αναλυτικά, από τους αιγυπτιακούς χρόνους, με μία πρόδρομη μορφή του τσιμέντου, στη ρωμαϊκή περίοδο μέχρι και σήμερα, ο όρος «τσιμέντο» έχει επιβιώσει και έχει γίνει συνώνυμος με τις έννοιες της αντοχής, της ανθεκτικότητας, της διαχρονικότητας και του πολιτισμού. Στις μέρες μας, γνωστό ως τσιμέντο Portland, αποτελεί το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό με μία παγκόσμια παραγωγή, που το 2019 άγγιξε, τους 4.10×10^9 τόνους [1]. Απόρροια του συγκεκριμένου τελικού προϊόντος είναι η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ορυκτών καυσίμων με έμμεσο αποτέλεσμα τη δημιουργία αέριων ρύπων που προκύπτουν τόσο από την καύσιμη ύλη όσο και από τις πρώτες ύλες παραγωγής του κλίνκερ. Αριθμητικά, για την παραγωγή 1 τόνου τσιμέντου, εκλύεται 1 τόνος διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) [2-4].

Όπως γίνεται κατανοητό, η τσιμεντοβιομηχανία αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα σύνθεσης CO_2 , στον οποίο αποδίδεται το 7% της παγκόσμιας ετήσιας έκλυσης αερίων του θερμοκηπίου στο περιβάλλον [5]. Με αυτό το αποτέλεσμα, η βιομηχανία τσιμέντου έρχεται αντιμέτωπη με το πρωτόκολλο του Κιότο [6], τη συμφωνία των Παρισίων [7] και τον οικολογικό φόρο, που αφορά τις συγκεκριμένες εκπομπές [8].

Η περιβαλλοντική απάντηση των εταιρειών παρασκευής τσιμέντου ήταν η χρήση ποζολανών και βιομηχανικών παραπροϊόντων με μερική αντικατάσταση του κλίνκερ, η υποκατάσταση των μη ανανεώσιμων ορυκτών καυσίμων και πρώτων υλών (συναποτέφρωση), με χρήση εναλλακτικών καυσίμων και πρώτων υλών και τέλος ο συνεχής έλεγχος των εκπεμπόμενων ρύπων.

Για την επίτευξη περισσότερων περιβαλλοντικών οφελών, η ερευνητική κοινότητα προσανατολίστηκε στην ανάπτυξη νέων προϊόντων τα οποία είναι ανταγωνιστικά του συμβατικού τσιμέντου. Οι δύο κατηγορίες στις οποίες απαντούν αυτά είναι τα γεωπολυμερή και τα τσιμεντοειδή υλικά με ενσωματωμένα τα χαρακτηριστικά αυτοϊάσης. Τα τελευταία δε, εντάσσονται στην ομάδα των ευφυών υλικών.

Σχετικά με το περιβαλλοντικό κέρδος που πηγάζει από την παραγωγή των γεωπολυμερών, είναι η δραστική μείωση των εκπομπών CO_2 , η ελαχιστοποίηση της συνολικής ενέργειας παραγωγής, σε σχέση με εκείνης της παραγωγής τσιμέντου Portland, όπως

και οι χαμηλές απαιτήσεις σε νερό [9]. Στον αντίποδα, τα τσιμεντοειδή υλικά με χαρακτηριστικά αυτοΐασης έχουν παρόμοιο ενεργειακό κόστος παραγωγής με το συμβατικό τσιμέντο, αλλά φέρουν θετικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο μέσω έμμεσων αποτελεσμάτων στην ίδια την κατασκευή. Επιπλέον, πέραν της περιβαλλοντικής ωφέλειας παρουσιάζουν και μία κοινωνική «προσφορά», καθώς μειώνουν το κόστος, το χρόνο και τον τρόπο επισκευής μίας δημόσιας κατασκευής. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα των συγκεκριμένων υλικών να μεταβάλλουν την συμπεριφορά τους και να επιδιορθώνουν αυτόματα και αυτόνομα τυχών προκύπτουσες αστοχίες.

Πιο συγκεκριμένα, η βελτιωμένη διάρκεια ζωής των κατασκευών από σκυρόδεμα θα μειώσει τη ζήτηση νέων δομών. Αυτό, με τη σειρά του, έχει ως αποτέλεσμα τη χρήση λιγότερων πρώτων υλών και τη συνακόλουθη μείωση της ρύπανσης, της κατανάλωσης ενέργειας και της παραγωγής CO₂. Οι στατιστικές, δείχνουν πειστικά τα τεράστια χρηματικά ποσά που δαπανώνται από την κοινωνία λόγω της έλλειψης ποιότητας και αντοχής των έργων από σκυρόδεμα.

Από μηχανικής σκοπιάς, η θλιπτική αντοχή του παραδοσιακού σκυροδέματος κυμαίνεται μεταξύ 20 έως 60 MPa, ενώ με τη χρήση χαμηλού λόγου νερού προς τσιμέντο, ειδικών σωματιδίων και προσθέτων, μπορεί να παραχθεί σκυρόδεμα υψηλών αντοχών με τιμές που κυμαίνονται από 150 έως 200 MPa. Τέλος, έχουν παρασκευασθεί σύνθετα υλικά, με βάση το τσιμέντο, που έχουν αντοχή σε θλίψη μέχρι 800 MPa. Απόρροια των παραπάνω είναι η μείωση της εφελκυστικής αντοχής έναντι της θλιπτικής, και ως εκ τούτου, η εύκολη αστοχία των κατασκευών από σκυρόδεμα σε καμπτικά φορτία. Για την εξισορρόπηση αυτού του αποτελέσματος γίνεται η χρήση οπλισμού, καθώς η παθητική ενίσχυση ενεργοποιείται κατά την αστοχία της κατασκευής. Από την άλλη μεριά, ο σχηματισμός ρωγμών θεωρείται ένα εγγενές χαρακτηριστικό του οπλισμένου σκυροδέματος, ενώ πρέπει να τονιστεί, ότι οι ρωγμές αυτές καθαυτές δε θεωρούνται ως βλάβη, καθώς δεν υποδεικνύουν κανένα πρόβλημα ασφαλείας. Ωστόσο, το πλάτος της ρωγμής δεν πρέπει να υπερβαίνει ένα καθορισμένο όριο [10]. Ρωγμές που είναι πολύ μεγάλες, μπορεί να μειώσουν την ικανότητα του σκυροδέματος να προστατεύει τον ενισχυτικό χάλυβα από τη διάβρωση, η οποία είναι και ο βασικός λόγος πρόωρης αστοχίας των κατασκευών. Εκτός όμως από τις μακροσκοπικές ρωγμές, μπορεί να εμφανιστούν και λεπτότερες (τριχοειδείς) εντός της τσιμεντοειδούς μήτρας, λόγω του περιορισμού των παραμορφώσεων συρρίκνωσης της πάστας. Ο συγκεκριμένος τύπος ρωγμών, είναι σχεδόν αναπόφευκτο χαρακτηριστικό του συμβατικού σκυροδέματος. Εάν αυτές σχηματίσουν ένα συνεχές δίκτυο ρωγμών, τότε αυτοσυμβάλλει στη διαπερατότητα του σκυροδέματος από διαβρωτικές ουσίες.

Παρόλο που οι ρωγμές μπορούν να κριθούν ως εγγενές χαρακτηριστικό του οπλισμένου σκυροδέματος και η ύπαρξη τους δε δηλώνει απαραίτητα ένα πρόβλημα ασφαλείας, θεωρούνται ανεπιθύμητες για διάφορους λόγους. Ουσιαστικά, μπορεί να προκληθούν από (μεταξύ άλλων) συρρίκνωση, φόρτιση, θερμική διαστολή, κύκλους ψύξης - απόψυξης ή ερπυσμό. Επιπλέον, η παρουσία ρωγμών μπορεί να μειώσει την αντοχή των κατασκευών από σκυρόδεμα, ενώ ενδέχεται να θέσουν σε κίνδυνο τη

στεγανότητα αυτών. Επίσης, υπάρχουν περιπτώσεις κατασκευών υψηλών απαιτήσεων σε ανθεκτικότητα, οι οποίες απαντούν σε περιστατικά προστασίας περιβάλλοντος από ακτινοβολία, ραδιενεργά υλικά ή ραδιενεργά απόβλητα. Τέλος, οι ρωγμές μπορεί να είναι ανεπιθύμητες και για αισθητικούς λόγους.

Η ανθεκτικότητα του επισκευασμένου σκυροδέματος αποτελεί ένα διαρκές σημείο ανησυχίας. Πολύ συχνά μια δεύτερη επισκευή είναι απαραίτητη μετά την πάροδο δέκα έως δεκαπέντε ετών. Οι στατιστικές έχουν δείξει πως η αρχική δαπάνη περισσότερων χρημάτων για την εξασφάλιση υψηλότερης ποιότητας κατασκευών, συχνά αποδίδει, με αποτέλεσμα να μειώνεται η περίοδος συντήρησης και η πρώτη σημαντική επισκευή να αναβάλλεται για πολλά χρόνια. Εκτός από την εξοικονόμηση άμεσων δαπανών, για συντήρηση και επισκευή, οι εξοικονομήσεις που οφείλονται στη μείωση του έμμεσου κόστους είναι γενικά πιο ευπρόσδεκτες από τον ιδιοκτήτη.

Η κατασκευαστική εμπειρία παρουσιάζει ότι η υψηλότερη αρχική ποιότητα του υλικού έχει ως αποτέλεσμα την αναβολή της επισκευής και εν τέλει, τη μείωση του κόστους συντήρησης. Αυτό δημιουργεί ένα εύλογο ερώτημα σχετικά με τη βέλτιστη ισορροπία μεταξύ της αύξησης του αρχικού κόστους και της εξοικονόμησης κόστους για συντήρηση και επισκευή. Τα τσιμεντοειδή υλικά με χαρακτηριστικά αυτοϊασης δημιουργούν την ακραία περίπτωση του ότι δεν πρέπει να λαμβάνονται καθόλου υπόψη τα έξοδα συντήρησης και επισκευής, επειδή τα συγκεκριμένα υλικά φέρουν τη δυνατότητα να επιδιορθώνονται αυτόματα και αυτόνομα.

Με την εμφάνιση μιας μικρής ρωγμής ή την έναρξη οποιασδήποτε διαδικασίας φυσικής ή χημικής διάβρωσης, το υλικό αρχίζει σταδιακά να αυτοεπισκευάζεται με αποτέλεσμα η κατασκευή να ανακάτ το αρχικό επίπεδο απόδοσής της ή έστω, ένα επίπεδο κοντά σε αυτό.

Το αρχικό κόστος θα είναι σημαντικά υψηλότερο από το κόστος κατασκευής με παραδοσιακά μείγματα σκυροδέματος, ωστόσο η απουσία δαπανών συντήρησης και επισκευής, θα μπορούσε τελικά να οδηγήσει σε μια οικονομικά θετική κατάσταση για τον ιδιοκτήτη.

Ιστορικά, το σκυρόδεμα στις κατασκευές σχεδιαζόταν ώστε να ικανοποιεί προκαθορισμένες προδιαγραφές στην αρχή της ζωής του, ενώ στη συνέχεια, η μακροζωία του έργου ήταν συνυφασμένη με τα προγράμματα συντήρησης. Ωστόσο, τον τελευταίο καιρό, η επιστημονική κοινότητα που ασχολείται με την επιστήμη και την τεχνολογία των υλικών, έχει υιοθετήσει μία νέα φιλοσοφία, όπου γίνεται ανάπτυξη υλικών με προσαρμοστικότητα στις εκάστοτε καταστάσεις της δομής και σε περιπτώσεις αστοχίας φέρουν τη δυνατότητα «αυτοθεραπείας» με την πάροδο του χρόνου [11].

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, για την εκπλήρωση του προαναφερθέντος στόχου, παρασκευάστηκαν δείγματα παστών, κονιαμάτων και σκυροδέματος, διαφορετικών συνθέσεων, ώστε να διευκρινιστεί εκείνος ο μηχανισμός που προσδίδει τις ιδιότητες αυτοϊασης στα τσιμεντοειδή υλικά. Για τη δημιουργία των δοκιμίων έγινε συνδυασμός τσιμέντου Portland τύπου Ι, ενός εμπορικού διογκωτικού πρόσθετου, δύο διαφορετικών δικαρβοξυλικών οξέων, ενός τρικαρβοξυλικού οξέος, ανθρακικού

νατρίου και πυριτικής παιπάλης. Για την επίτευξη της εργασιμότητας χρησιμοποιήθηκε υπερρρευστοποιητής, ενώ για την ικανοποίηση της επιπλέον συνοχής έγινε χρήση πολυμερικών ινών. Στα δείγματα κονιαμάτων και σκυροδέματος πραγματοποιήθηκε επιπλέον προσθήκη ανθρακικών αδρανών, ενώ όλες οι συνθέσεις ωρίμασαν στο νερό για 28 ημέρες. Το σύνολο των δειγμάτων το οποίο παρασκευάστηκε, όπως περιγράφηκε παραπάνω, χωρίστηκε σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα αστόχησε τεχνητά, δημιουργώντας μία διαμπερή ρωγμή μέγιστου πλάτους 400 μm, ενώ μία δεύτερη ομάδα από όλες τις συνθέσεις έμεινε ανέπαφη για συγκριτικούς σκοπούς. Και στις τρεις προσεγγίσεις (πάστα, κονίαμα, σκυρόδεμα) έγινε η χρήση στερεοσκοπικής επιθεώρησης σε όλα τα θραυσμένα δοκίμια, ενώ αναλόγως των περιπτώσεων, πραγματοποιήθηκαν ενόργανες τεχνικές ανάλυσης (X.R.D., TG, A.A.S., S.E.M., Raman Spectroscopy, 3D X-ray microCT), αναλύσεις φυσικοχημικών ιδιοτήτων (pH, Ηλεκτρική Αγωγιμότητα) και δοκιμές ανθεκτικότητας (Υδατοαπορροφητικότητα, Ανοιχτό Πορώδες, Ψύξη - Απόψυξη, Ξηρό - Υγρό, Διείσδυση και Διάχυση Χλωριόντων). Το χρονικό εύρος της διαδικασίας ίασης, για όλες τις συνθέσεις άγγιξε τις 200 ημέρες, ενώ υπήρξε σταδιακή μετάβαση στις εκάστοτε τρεις καταστάσεις.

Τέλος, για την απόδοση του μηχανισμού αυτοΐασης, πραγματοποιήθηκε μεμονωμένη και κατόπιν συνδυαστική ανάλυση όλων των αποτελεσμάτων. Έτσι, έγινε εκτίμηση και τεκμηριώθηκε ο τρόπος λειτουργίας των προσθέτων, στα προϊόντα ενυδάτωσης (πάστα) προς εκδήλωση του μηχανισμού της αυτοΐασης, καθώς και πώς αυτά δρουν και συνεργάζονται μετά την προσθήκη αδρανών.

Κλείνοντας, η συγκεκριμένη εργασία, συμβάλλει στη δημιουργία ενός προκαταρκτικού οδηγού μελέτης και αξιολόγησης της αυτοΐασης σε τσιμεντοειδή υλικά.

Η διάρθρωση της παρούσας μελέτης διαμορφώθηκε ως εξής:

- Κεφάλαιο 1 - Εισαγωγή: Τοποθέτηση θέματος
- Κεφάλαιο 2 - Τσιμεντοειδή υλικά: Περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις του συμβατικού τσιμέντου και ανάπτυξη της χρήσης τσιμέντων ειδικών χρήσεων.
- Κεφάλαιο 3 - Αυτοΐαση σε Τσιμεντοειδή Υλικά: Ορισμός και έννοια της αυτοΐασης. Εισαγωγή στους είδη υπάρχοντες μηχανισμούς αυτοΐασης, όπως και στη μεθοδολογία και τεχνικές αξιολόγησης σε πειραματικό επίπεδο.
- Κεφάλαιο 4 - Υλικά και Μεθοδολογία: Ποιοτικός έλεγχος των πρώτων υλών και πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε.
- Κεφάλαιο 5 - Αποτελέσματα και Συζήτηση: Παρουσίαση των αποτελεσμάτων, αξιολόγηση και συνδυασμός τους για την απόδοση του μηχανισμού δράσης.
- Κεφάλαιο 6 - Συμπεράσματα: Σύνοψη του ολικού έργου και παράθεση των συμπερασμάτων της εργασίας.

Κεφάλαιο 2

Τσιμεντοειδή Υλικά

2.1. Έννοια και ιστορική αναδρομή του τσιμέντου

Ο όρος τσιμέντο (cement) πρωτοεμφανίζεται κατά τα Ρωμαϊκά Χρόνια και εν συνεχεία στις αρχές του Μεσαίωνα. Με τον όρο αυτό, κατά τη γενική έννοια της λέξεως, περιγράφεται το υλικό εκείνο που έχει συγκολλητικές και συνδετικές ιδιότητες και το καθιστούν ικανό να συγκολλήσει ορυκτά θραύσματα σε ένα συμπαγές σύνολο. Ο συγκεκριμένος όμως ορισμός παρουσιάζει μία μεγάλη ποικιλία τσιμεντοειδών υλικών.

Ως προς τους κατασκευαστικούς σκοπούς, η έννοια του όρου 'τσιμέντο' περιορίζεται σε εκείνα τα συγκολλητικά υλικά που χρησιμοποιούνται με δομικούς λίθους, άμμο, πλίνθους και άλλα δομικά στοιχεία. Τα κυριότερα συστατικά του συγκεκριμένου τύπου τσιμέντου είναι ενώσεις της ασβέστου (CaO), το οποίο έχει ως αποτέλεσμα στην οικοδομική να ασχολούμαστε με ασβεστούχα τσιμέντα. Κατ' επέκταση, τα τσιμέντα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την παρασκευή σκυροδέματος έχουν την ιδιότητα να αποκτούν συνδετικές ικανότητες, να στερεοποιούνται και να σκληραίνουν υπό την επίδραση του νερού, λόγω της χημικής αντίδρασης τους με αυτό και επομένως ονομάζονται υδραυλικά τσιμέντα (hydraulic cement).

Η χρήση όμως των συγκεκριμένων τσιμέντων και των τσιμεντοειδών υλικών είναι πολλών ετών. Συγκεκριμένα, οι αρχαίοι Αιγύπτιοι, περί το 3000 π.Χ., χρησιμοποιούσαν μείγμα λάσπης με άχυρο ως συγκολλητικό υλικό για τους πλίνθους καθώς και κονιάματα από γύψο και ασβέστη τα οποία λέγεται ότι χρησιμοποιήθηκαν στις πυραμίδες. Αντίστοιχα, οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι έκαναν χρήση πυρωμένου ασβεστόλιθου και στη συνέχεια έμαθαν να προσθέτουν στην άσβεστο νερό, άμμο και θραυστά αδρανών, βράχων ή πλίνθων καθώς και σπασμένα κεραμικά. Έτσι δημιουργήθηκε το πρώτο σκυρόδεμα στην ιστορία. Αναφέρεται πως στην πόλη της Καμείρου στη Ρόδο, σε μία δεξαμενή νερού, εντοπίζεται το αρχαιότερο ελληνικό σκυρόδεμα (ηλικίας 3000 ετών), το συνδετικό υλικό του οποίου αποτελείται από μείγμα θηραϊκής γης και ασβέστου. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι γύρω στα 800 π.Χ. οι Έλληνες χρησιμοποιούσαν κονιάματα ασβέστου τα οποία ήταν ανθεκτικότερα από τα Ρωμαϊκά που κατασκευάστηκαν έπειτα από πολλά χρόνια. Κατά τη διάρκεια των Ρωμαϊκών Χρόνων, οι Ρωμαίοι για τις κατασκευαστικές τους ανάγκες έκαναν συνάλεση του ασβέστη με ηφαιστειακή τέφρα ή αλεσμένα καμένα κεραμικά από πηλό. Η ενεργή πυριτία και αλούμινα που περιέχονταν στην τέφρα και στα κεραμικά, σε συνδυασμό με τον ασβέστη, δημιούργησαν αυτό που γνωρίζουμε σήμερα ως ποζολανικό τσιμέντο. Η ονομασία του, προέρχεται από το χωριό Pozzuoli, το οποίο έδρευε κοντά στο ηφαιστειο του Βεζούβιου, απ' όπου εξήχθη αρχικά η ηφαιστειακή τέφρα. Το όνομά 'ποζο-

λανικό τσιμέντο' χρησιμοποιείται μέχρι και στις μέρες μας για να περιγράψει τα τσιμέντα εκείνα που λαμβάνονται απλά με την άλεση φυσικών υλικών σε κανονικές θερμοκρασίες. Ορισμένες από τις Ρωμαϊκές κατασκευές, των οποίων η δημιουργία συνδέεται με το συγκεκριμένο κονίαμα, όπως το Κολοσσαίο στη Ρώμη και η γέφυρα Pont du Gard δίπλα στη Νιμ, καθώς και με σκυρόδεμα, όπως το Πάνθεο στη Ρώμη, έχουν επιβιώσει μέχρι και σήμερα, με τα τσιμεντοειδή υλικά να είναι ακόμα σκληρά και συμπαγή. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί πως στα ερείπια της Πομπηίας, το κονίαμα ήταν συνήθως λιγότερο εξαλλοιωμένο σε σχέση με την ελαφρόπετρα.

Κατά το Μεσαίωνα παρουσιάζεται μια γενική πτώση στην ποιότητα και τη χρήση του τσιμέντου και μόνον κατά το 18^ο αιώνα προκύπτει μία πρόοδος στη γνώση επί του αντικειμένου. Οι πρώτες ανακαλύψεις αφορούσαν κυρίως την άβεστο. Παρατηρήθηκε πως κατά την έψηση καθαρού ασβεστόλιθου δημιουργείτο ένα υλικό το οποίο με την επίδραση του νερού μετασχηματιζόταν σε μία παχύρρευστη μάζα που είχε συνδεδετικές ιδιότητες. Η άβεστος αυτή ήταν γνωστή ως 'παχιά άβεστος'. Με αύξηση των ποσοτήτων των προσμίξεων (αργλικές ή πυριτικές) το προϊόν της έψησης δεν ενυδατωνόταν εύκολα και η εκλυόμενη θερμότητα ήταν αρκετά μικρή. Έτσι το 1756 ανατίθεται στο John Smeaton η ανακατασκευή του φάρου του Eddystone, στην ακτή της Κορνουάλης. Επί το έργο διαπιστώνει ότι το καλύτερο κονίαμα παρήχθη όταν ποζολάνη (προερχόμενη από την περιοχή Pozzuoli) αναμείχθηκε με άβεστο που περιείχε σημαντικό ποσοστό αργίλου. Ως αποτέλεσμα προέκυψε η ιδιότητα του κονιάματος να σκληραίνει κάτω από το νερό, κάτι που δεν είχε παρατηρηθεί με τις καθαρές ασβέστους. Η διαφορά της καθαρής άβεστου από εκείνη με τις προσμίξεις, ποζολάνης και αργίλων, ήταν ότι η μεν πρώτη σκλήρηνει στον αέρα υπό την επίδραση του CO₂ (σχηματισμός CaCO₃), ενώ οι δεύτερες αντιδρούσαν μέσα στο νερό με τις πυριτικές και αργλικές ενώσεις που περιείχαν, για να σχηματίσουν ένυδρες ασβεσταργλικές και ασβεστοπυριτικές ενώσεις, που είχαν ισχυρές συνδεδετικές ικανότητες και δε χρειαζόντουσαν την επίδραση του CO₂ για τη σκλήρυνση. Για να ξεχωρίσει τα δύο υλικά ο Smeaton, ονόμασε την καθαρή άβεστο ως μη υδραυλική, ενώ τη μη καθαρή ως υδραυλική. Κατά την έψηση των υδραυλικών ασβέστων μερικά τεμάχια του ορυκτού που χρησιμοποιούνταν ως πρώτη ύλη, δέχονταν πολύ υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να συντηκόνται. Τα τεμάχια αυτά απορρίπτονταν ως 'άχρηστα'. Όμως το προϊόν της άλεσης αυτών των τεμαχίων ήταν ένα πολύ καλό συνδεδετικό υλικό που οι Γάλλοι χρησιμοποίησαν με το όνομα 'Grappier cement'. Αναγνωρίζοντας το ρόλο της αργίλου, που μέχρι πρότινος θεωρείτο ανεπιθύμητο υλικό, ο Smeaton γίνεται ο πρώτος που κατανοεί τις χημικές ιδιότητες του υδραυλικού ασβέστη (hydraulic limes), δηλαδή ενός υλικού που λαμβάνεται από την έψηση μείγματος ασβεστόλιθου και αργίλου.

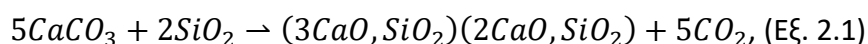
Από τότε παρατηρήθηκε ανάπτυξη πολλών υδραυλικών τσιμεντών όπως το 'Roman Cement' το 1800 από τον James Parker, κατά τον οποίο, η παραγωγή του γινόταν με θέρμανση, σε θερμοκρασία υαλοποίησης, κονδύλων αργλικού ασβεστόλιθου, ενώ το 1822 κατοχυρώνει το 'British Cement'. Το αποκορύφωμα έρχεται με το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για το 'Τσιμέντο Portland' το οποίο δημιουργήθηκε από το Joseph Aspdin, έναν κτίστη, λιθοξόο και οικοδόμο του Λιντς το 1824 πειραματιζόμενος στην

κουζίνα του. Το τσιμέντο αυτό παρασκευαζόταν με θέρμανση μέχρι επίτηξης ενός μείγματος λεπτοδιαμερισμένης αργίλου και σκληρού ασβεστόλιθου σε φούρνο μέχρι να επιτευχθεί απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Η συγκεκριμένη θερμοκρασία ήταν αρκετά χαμηλότερη από αυτή της κλινκεροποίησης. Το πρωτότυπο του σύγχρονου τσιμέντου δημιουργήθηκε το 1845 από τον Isaac C. Johnson, ο οποίος θέρμανε ένα μείγμα από άργιλο και κιμωλία μέχρι του σημείου κλινκεροποίησης, ώστε να αναπτυχθούν οι απαραίτητες αντιδράσεις για το σχηματισμό ισχυρών τσιμεντοειδών ενώσεων. Με το τέλος της ζωής του το 1911, θεωρήθηκε ο πρώτος παρασκευαστής στην ιστορία του Τσιμέντου.

Τέλος, το όνομα 'Τσιμέντο Portland', το οποίο δόθηκε αρχικά λόγω της ομοιότητας του χρώματος και της ποιότητας του σκληρωμένου τσιμέντου με την πέτρα Portland (ασβεστόλιθος που εξορυσσόταν στο Dorset) παρέμεινε σε όλο τον κόσμο μέχρι και σήμερα για να περιγράψει εκείνο το τσιμέντο που προκύπτει από την ομοιόμορφη ανάμιξη ασβεστιτικών και αργιλικών ή άλλων υλικών που φέρουν οξειδία πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου, με έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης και άλεσης του προκύπτοντος κλίνκερ με τελική προσθήκη γύψου (στις μέρες μας προστίθενται ή αναμειγνύονται και άλλα υλικά) [12, 13].

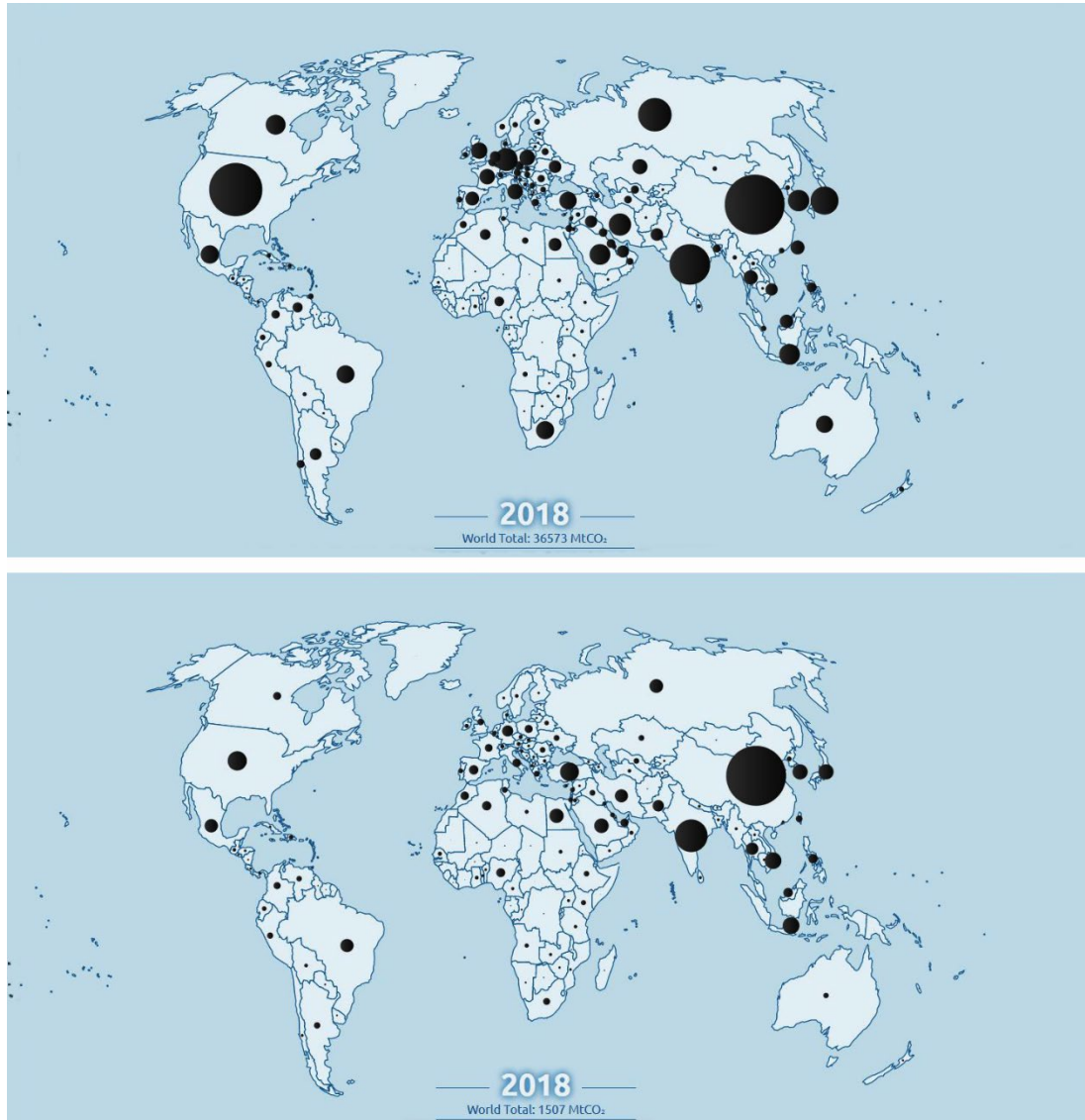
2.2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη βιομηχανία του τσιμέντου

Η μεγαλύτερη ανάπτυξη στη βιομηχανία του τσιμέντου παρουσιάζεται το 1877 με την εισαγωγή της περιστροφικής καμίνου, η οποία φέρνει ώθηση στη μαζική παραγωγή [13]. Ως αποτέλεσμα, για την παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου δημιουργούνται άμεσα 0.55 τόνοι CO₂ (**Εξίσωση 2.1**), καθώς και λόγω της χρήσης ορυκτών καυσίμων αποδίδονται επιπλέον 0.40 τόνοι του ίδιου αερίου. Συμπερασματικά, για τη δημιουργία



ενός τόνου τσιμέντου εκλύεται ένας τόνος CO₂, το οποίο αντιστοιχούσε μέχρι τα τέλη του '80 με αρχές της δεκαετίας του '90 στο 5% της συνολικής παραγωγής CO₂ στον κόσμο, ένα ποσοστό που σήμερα έχει αυξηθεί, λόγω των υψηλών αναγκών σε τσιμέντο των λιγότερων βιομηχανοποιημένων χωρών, σε 6% (**Σχήμα 2.1**) [2-4, 14]. Στην παγκόσμια κατάταξη έκλυσης CO₂ για το 2018, στην πρώτη τριάδα έρχονται σε σειρά η Κίνα, με 10065 Mt CO₂ (πληθυσμός 1,427,647,786), οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, με 5416 Mt CO₂ (πληθυσμός 327,096,265) και η Ινδία, με 2654 Mt CO₂ (πληθυσμός 1,352,642,280), ενώ η Ελλάδα καταλαμβάνει την 48^η θέση με 74 Mt CO₂ (πληθυσμός 10,522,246) σε ένα σύνολο 213 χωρών. Στην παγκόσμια κατάταξη έκλυσης CO₂ για το ίδιο έτος, λόγω παραγωγής τσιμέντου, οι τρεις πρώτες θέσεις διαμορφώνονται ως εξής, πρώτη έρχεται η Κίνα, με 782 Mt CO₂, δεύτερη η Ινδία, με 125 Mt CO₂ και τρίτες οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, με 41 Mt CO₂, ενώ η Ελλάδα ανεβαίνει στην 35^η θέση με 3.7 Mt CO₂ στο ίδιο σύνολο κρατών [14]. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, οι βιομηχανίες τσιμέντου έρχονται αντιμέτωπες με τη συμφωνία των Παρισίων, η οποία διαδέχεται το πρωτόκολλο του Κιότο, με στόχο τη μείωση της έκλυσης αερίων του θερμοκηπίου, καθώς και με την πρόταση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για

τον οικολογικό φόρο, που αφορά τις μετρήσιμες εκπομπές CO₂. Κατ' επέκταση, ως προς τον οικολογικό φόρο, οι τσιμεντοβιομηχανίες ασκούν πιέσεις στη διοίκηση των Βρυξελλών, ισχυριζόμενες τις αρνητικές επιπτώσεις αυτού, στην ανταγωνιστικότητα της ευρωπαϊκής τσιμεντοβιομηχανίας. Ο προγραμματισμένος οικολογικός φόρος για το CO₂ για την ενέργεια, είναι δυνατόν να ωθήσει τις βιομηχανίες εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης. Άλλωστε, το κόστος μεταφοράς θα ισοδυναμούσε και με αύξηση του κόστους παραγωγής [6, 7, 15].



Σχήμα 2.1 Συνολική παγκόσμια έκλυση CO₂ (πάνω) και παγκόσμια έκλυση CO₂ λόγω παραγωγής τσιμέντου (κάτω) [14].

2.3. Οικονομικές επιπτώσεις του επισκευαστικού τομέα

Πέραν των οικονομικών επιπτώσεων που προέρχονται από τα περιβαλλοντικά αίτια, η οικονομία που βασίζεται στη βιομηχανία του τσιμέντου είναι άμεσα συνδεδεμένη

με την παγκόσμια πολιτική σκηνή και γεγονότα. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις της Euroconstruct [16], ο όγκος των κατασκευών στην περιοχή αυτής (19 χώρες) αυξήθηκε κατά 2.3% το 2019, κατά 3.6% στα κράτη της Βαλτικής (Εσθονία, Λετονία Λιθουανία), ενώ μειώθηκε κατά 3.4% στις χώρες της Ανατολικής Ευρωπαϊκής Ένωσης Κατασκευαστικών Προβλέψεων (EECFA – Eastern European Construction Forecasting Association), η οποία απαρτίζεται από τη Βουλγαρία, την Κροατία, την Ουκρανία, τη Ρουμανία, τη Ρωσία, τη Σερβία, τη Σλοβενία και την Τουρκία. Η επίδραση της νομισματικής κρίσης στον κατασκευαστικό τομέα της Τουρκίας οδήγησε σε μείωση του ρυθμού ανάπτυξης, στο σύνολο της κατασκευαστικής παραγωγής, της τάξεως του -10.7% για το 2019. Παρόμοια εξέλιξη παρατηρήθηκε και στη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου. Πέραν όμως των παραπάνω, παραμένει ακόμα άγνωστο πώς επηρεάστηκε ο οικοδομικός τομέας από την πανδημία της COVID-19.

Στις περιοχές αρμοδιότητας της Euroconstruct, η ανάπτυξη στον κατασκευαστικό τομέα από το 2006, δηλαδή λίγο πριν την έναρξη της οικονομικής κρίσης, έφτασε στα υψηλότερα επίπεδα το 2017. Η κατασκευαστική “παραγωγή” άρχισε να ξεκινά να αυξάνεται ξανά από το 2014 και αναμενόταν να συνεχιστεί, σύμφωνα με προβλέψεις, έως και το 2022, παρόλο που για το 2020, είχε επιτευχθεί το χαμηλότερο ποσοστό του 1.1%, έναντι του 2.3% το 2019. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί, ότι στις προβλέψεις που είχαν πραγματοποιηθεί δεν είχαν ληφθεί υπόψιν οι επιπτώσεις της COVID-19.

Το 2019, δεν παρουσίασαν ανάπτυξη όλες οι χώρες εμβέλειας της Euroconstruct, EECFA και Βαλτικής. Ο όγκος κατασκευών συρρικνώθηκε στη Σουηδία, την Τουρκία και τη Φινλανδία. Για το 2020, οι προβλέψεις αναφέρουν αρνητική ανάπτυξη για τις Γερμανία, Ελβετία, Σερβία, Σουηδία, Τουρκία και Φινλανδία. Ακόμη και πριν ξεσπάσει η πανδημία της COVID-19, τα προγνωστικά που αφορούσαν τις χώρες της Βαλτικής για το 2021 ήταν μεταξύ σταθερότητας (μηδενικής) και αρνητικής ανάπτυξης. Η Γαλλία, η Γερμανία, η Σουηδία και η Φινλανδία αναμενόταν να παρουσιάσουν εξίσου αρνητική ανάπτυξη. Στον αντίποδα, για την Τουρκία αναμένεται ανάπτυξη με αύξηση του 0.5%. Οι συγκεκριμένες εξελίξεις αντικατοπτρίζουν μία επιβράδυνση στο ρυθμό ανάπτυξης για την περιοχή της E.E. / CEMBUREAU. Ωστόσο, μέχρι τώρα δεν έχουν καθοριστεί οι συνέπειες της COVID-19.

Η περιοχή της Euroconstruct, για το έτος 2018, είχε κέρδη της τάξης των 1.60 τρισεκατομμυρίων ευρώ, χωρισμένα ως, 38% για νέα κτίρια, 41% για ανακαινίσεις κτιρίων και 21% από έργα πολιτικού μηχανικού.

Σχετικά με την περιοχή της Ελλάδας, το 2017 η εγχώρια κατανάλωση τσιμέντου ήταν ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη του 2016, καθώς ο κλάδος των κτιρίων αυξήθηκε περίπου κατά 9%, σύμφωνα με τα στοιχεία που είχαν εκδοθεί από την Ελληνική Στατιστική Αρχή (ΕΛΣΤΑΤ). Επίσης, υπήρχε η πρόβλεψη ότι αναμενόταν μία σταθερότητα για το 2018 [17]. Έτσι, ο κτηριακός τομέας, για το 2018, παρουσίασε μία αύξηση κατά περίπου 10% με βάση τα στοιχεία της ΕΛΣΤΑΤ, σύμφωνα με την οποία, για το 2019 αναμενόταν μεγάλη κλίμακα δημοσίων έργων [18]. Τέλος, για την περίοδο του 2019, υπήρχε η εντύπωση ότι η κατανάλωση τσιμέντου θα κυμαινόταν στο ίδιο επίπεδο με εκείνο του 2018, με τα προκαταρκτικά στοιχεία της ΕΛΣΤΑΤ να δείχνουν μία αύξηση

στον τομέα των κτιρίων κατά 9%. Ωστόσο, αν και υπήρχε μία επιβαρυνόμενη κατασκευαστική περίοδος εξαιτίας της πανδημίας, οι προοπτικές για το 2020 αναμενόταν να ήταν ελαφρώς καλύτερες από εκείνες του 2019 [16].

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι τα αποτελέσματα της οικονομικής κρίσης είναι ακόμα νωπά στον τομέα των κατασκευών. Το γεγονός ότι οι ανακαινίσεις υπερτερούν έναντι των νέων έργων σημαίνει, ότι κατά τη διάρκεια της νομισματικής ύφεσης, οι δομές και εγκαταστάσεις των χωρών της Ε.Ε. είχαν αφεθεί χωρίς καμία συντήρηση λόγω αδυναμίας οικονομικής ανταπόκρισης. Ως αποτέλεσμα, οι κρατικοί προϋπολογισμοί επιβαρύνονται σήμερα περαιτέρω, αν σκεφτεί κανείς ότι είμαστε στα πρόθυρα μία νέας υγειονομικής φύσεως οικονομικής ύφεσης, η οποία ήταν αδύνατο να προβλεφθεί.

2.4. Τσιμέντα Ειδικών Χρήσεων

Όπως αναφέρθηκε από τις προηγούμενες ενότητες, το τσιμέντο ως υλικό και εν συνεχεία η βιομηχανοποίησή του, αναπτύχθηκαν ραγδαία, καθιστώντας το ως ένα αγαθό υψίστης σημασίας. Για χάρη της βιωσιμότητας των κατασκευών, αναπτύχθηκαν διάφοροι τύποι τσιμέντων, με ειδικά χαρακτηριστικά, τα οποία τους κάνουν να διαφέρουν από τα συμβατικά. Οι τύποι αυτοί χαρακτηρίζονται ως τσιμέντα ανθεκτικά στην επίδραση θεικών αλάτων, χαμηλής θερμότητας ενυδάτωσης, υψηλών αρχικών αντοχών, λευκά τσιμέντα Portland, τοιχοποιίας, χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων (βελιτικά, θειοασβεσταργιλικά, αλινιτικά) και τσιμέντα Oilwell. Αν και το αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής δεν έχει σκοπό να αναλύσει τους διάφορους τύπους τσιμέντων, θεωρείται βασικό να αναγνωριστούν οι ιδιότητες τους, καθώς και οι περιοχές χρήσης τους, ώστε να κατανοηθεί η ανάγκη ύπαρξης και παραγωγής νέων τύπων με καινοτόμα χαρακτηριστικά.

Υπό αυτό το πρίσμα, τα ανθεκτικά ως προς την επίδραση θεικών αλάτων τσιμέντα (SR) αναπτύχθηκαν για σκυροδέματα τα οποία εκτίθενται σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Η δράση των θεικών αλάτων παρουσιάζεται με σταδιακή απώλεια μάζας και αντοχών του σκυροδέματος, καθώς και με τη δημιουργία προϊόντων διόγκωσης, μέσω των χημικών αντιδράσεων ενυδάτωσης, άμεση απόρροια των οποίων είναι ο σχηματισμός εσωτερικών ρηγματώσεων. Ο καλύτερος τρόπος πρόληψης είναι η επιλογή σκυροδεμάτων μικρής διαπερατότητας. Ως επί το πλείστον, μεγάλη έμφαση δίνεται στην περιεκτικότητα του τσιμέντου σε C_3A (<5% στις περισσότερες περιπτώσεις), καθώς και η περιεκτικότητα των θεικών αλάτων στο περιβάλλον της κατασκευής [13]. Για τον λόγο αυτό, έχουν δημιουργηθεί επτά τύποι τσιμέντων ανθεκτικών στα θειικά. Αυτοί, κατά το EN 197-1-2011 [19], είναι οι: CEM I-SR 0, CEM I-SR 3, CEM I-SR 5, CEM III/B-SR, CEM III/C-SR, CEM IV/A-SR και CEM IV/B-SR.

Η επόμενη κατηγορία απαντά στα τσιμέντα χαμηλής θερμότητας ενυδάτωσης. Αφορά τα τσιμέντα εκείνα που χρησιμοποιούνται σε ογκώδεις κατασκευές, όπου η εκλυόμενη θερμότητα ενυδάτωσης προξενεί σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας στο

εσωτερικό του έργου. Το βασικό μειονέκτημα του συγκεκριμένου τύπου τσιμέντων είναι οι χαμηλές αντοχές. Λόγω του συγκεκριμένου προβλήματος, αναπτύχθηκαν τα τσιμέντα μέσης θερμότητας ενυδάτωσης. Ακολούθως και με βάση το υπό συζήτηση πρότυπο prEN 197-3, το οποίο αναφέρεται στα κοινά τσιμέντα χαμηλής θερμότητας ενυδάτωσης, προβλέπονται τρεις κατηγορίες, εκείνη της ενδιάμεσης (moderate heat, MH), χαμηλής (low heat, LH) και πολύ χαμηλής θερμότητας ενυδάτωσης (very low heat, VLH). Τα κοινά τσιμέντα χαμηλής θερμότητας ενυδάτωσης μπορούν να παραχθούν και από τους πέντε τύπους τσιμέντων (CEM – CEM V). Σύμφωνα με τα νέα ευρωπαϊκά πρότυπα (EN 14216 και EN 14217) έχουν προταθεί δύο κατηγορίες τσιμέντων χαμηλής θερμότητας ενυδάτωσης, α) για ογκώδη έργα από σκυρόδεμα (massive concrete low heat cement, MCC) και β) για μικρές αρχικές αντοχές (low early strengths low heat cement, LES). Σχετικά με την πρώτη κατηγορία διακρίνονται οι τύποι CEM III/A MCC, CEM III/B MCC, CEM III/C MCC, CEM IV/B MCC, CEM IV/C MCC, CEM V/A MCC και CEM V/B MCC, ενώ για τη δεύτερη τα LES III/A, LES III/B και LES III/C. Επιπλέον, για τη δεύτερη κατηγορία διακρίνονται τρεις τάξεις αντοχών (32.5 L, 42.5 L, 52.5 L) και θερμότητας ενυδάτωσης (MH, LH VLH). Στην περίπτωση των MCC υπάρχει η περίπτωση ρηγματώσεων και θραύσης του σκυροδέματος λόγω έντονων θερμοκρασιακών διαφοροποιήσεων των εσωτερικών και εξωτερικών ζωνών του σκυροδέματος [13].

Ακολούθως, τα τσιμέντα υψηλών αρχικών αντοχών φέρουν υψηλούς ρυθμούς ενυδάτωσης σε σχέση με τα κοινά τσιμέντα Portland, ενώ αναπτύσσουν υψηλές πρώιμες αντοχές. Τα κύρια προϊόντα ενυδάτωσης των συγκεκριμένων τσιμέντων είναι C-S-H, ετρινγκίτης, καθώς και διάφορες μορφές ενυδατωμένου αργλικού ασβεστίου. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι δεν πρέπει να συγχέονται ρυθμός ανάπτυξης αντοχών, με ρυθμό πήξεως. Όπως και τα κοινά τσιμέντα Portland, έτσι και εκείνα των υψηλών αρχικών αντοχών έχουν παρόμοιο χρόνο σκλήρυνσης. Επίσης, πρέπει να ειπωθεί ότι με σταθερό το χρόνο πήξης, η ανάπτυξη πρώιμων αντοχών σημαίνει αύξηση του ρυθμού εκπομπής θερμότητας, το οποίο με τη σειρά του οδηγεί σε ρηγματώσεις της δομής. Για το λόγο αυτό, η χρήση των συγκεκριμένων τσιμέντων δε πρέπει να γίνεται σε ογκώδεις κατασκευές, αλλά ενδείκνυται για έργα σε περιοχές χαμηλών θερμοκρασιών [12, 13].

Στη συνέχεια, τα λευκά τσιμέντα Portland, όπως και τα έγχρωμα, χρησιμοποιούνται για αρχιτεκτονικούς σκοπούς σε προσόψεις κτηρίων, γέφυρες και γενικά στο εξωτερικό κέλυφος οποιονδήποτε κατασκευών. Η παραγωγή των λευκών τσιμέντων ομοιάζει με εκείνη του φαιού με διαφορά στις πρώτες ύλες. Αντίθετα, στα έγχρωμα τσιμέντα γίνεται προσθήκη χρωστικών ουσιών συνήθως επί του λευκού τσιμέντου. Αρνητικό σημείο του συγκεκριμένου τύπου τσιμέντων είναι ότι λόγω χαμηλής περιεκτικότητας αλκαλίων μειώνεται η διαλυτότητα των θεικών με αποτέλεσμα χαμηλότερα ποσοστά ετρινγκίτη και καθυστέρηση στην ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών φάσεων [12, 13].

Επιπλέον των λευκών τσιμέντων Portland υπάρχουν τα τσιμέντα τοιχοποιίας. Τα συγκεκριμένα τσιμέντα παράγονται έπειτα από συνάλεση με κλίνκερ, ασβεστόλιθου ή

υδρασβέστου και ενός αερακτικού μέσου, ενώ συνήθως υπάρχουν και άλλα συστατικά όπως σκωρία. Παρασκευάζονται ως λεπτόκοκκες υδραυλικές κονίες που ενεργοποιούνται και αναπτύσσουν αντοχές με την παρουσία κλίνκερ τσιμέντου Portland (25 ή 40%). Η αντοχή των τσιμέντων τοιχοποιίας είναι χαμηλότερη από εκείνη του συνηθισμένου τσιμέντου Portland, λόγω της εισαγωγής αερακτικού μέσου. Αναλυτικότερα, τα τσιμέντα αυτά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες αντοχών MC 5, MC 12.5 και MC 22.5, ενώ επίσης διακρίνονται σε αυτά που επιτρέπουν ή όχι τη διείσδυση αέρα. Η διάκριση του τελευταίου τύπου γίνεται με την προσθήκη του γράμματος X στο τέλος της κωδικοποίησης (π.χ. MC 12.5 ή MC 12.5X). Η ποιότητα αυτών των τσιμέντων είναι κατάλληλη ως κονίαμα για τοιχοδομές και επίχρισμα, αλλά δεν ενδείκνυται ως τσιμέντο για δομικό σκυρόδεμα [12, 13]. Οι προδιαγραφές των τσιμέντων τοιχοποιίας δίνονται στον ASTM C91/C91M-18 [20].

Επόμενος τύπος τσιμέντων που αναφέρεται, είναι εκείνος των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων. Η συγκεκριμένη ποικιλία τσιμέντων αναπτύχθηκε προκειμένου να μειθθούν οι ενεργειακές ανάγκες προς την παραγωγή τσιμέντου και συνεπώς η τσιμεντοβιομηχανία να εναρμονιστεί με τις σημερινές περιβαλλοντικές απαιτήσεις (πρωτόκολλο του Κιότο). Για την επίτευξη του συγκεκριμένου σκοπού, οι έρευνες προσανατολίζονται στη μείωση της θερμοκρασίας έψησης, μέσω της προσθήκης βελτιωτικών έψησης (mineralizers, fluxes), στη μείωση του περιεχόμενου ανθρακικού ασβεστίου, καθώς και στη συνάλωση του κλίνκερ με συμπληρωματικά υλικά που έχουν ποζολανικές ιδιότητες, όπως η σκωρία υψικάμινων και η ιπτάμενη τέφρα. Οι κυριότεροι αντιπρόσωποι αυτών των τσιμέντων είναι τα βελιτικά τσιμέντα, τα βελιτικά – αλουμινοθεϊκά (θειοασβεσταργιλικά), τα βελιτικά σιδηροθεϊκά και τα αλινιτικά. Κύριο χαρακτηριστικό των βελιτικών τσιμέντων είναι η μειωμένη ή και μηδενική συγκέντρωση αλίτη, σε σχέση με το τυπικό τσιμέντο Portland, με αύξηση του βελίτη. Ο συγκεκριμένος τύπος τσιμέντων παράγεται έπειτα από συνάλωση βελιτικού κλίνκερ με γύψο ή ανυδρίτη. Επίσης, χαρακτηριστική είναι η μικρότερη περιεκτικότητα του σε CaO (LSF < 83), ενώ το ενεργειακό του αποτύπωμα είναι σημαντικά μικρότερο, καθώς η ενθαλπία σχηματισμού του C₂S είναι μικρότερη από εκείνη του C₃S (303 kcal/kg < 423 kcal/kg αντίστοιχα). Επιπρόσθετο ενεργειακό και περιβαλλοντικό κέρδος είναι η θερμοκρασία σχηματισμού των παραπάνω φάσεων (C₂S = 1000 – 1100°C, C₃S = 1250°C), όπως και η μείωση της προσθήκης ανθρακικού ασβεστίου κατά 120 kg/t κλίνκερ η οποία ισοδυναμεί σε μείωση της ενθαλπίας σχηματισμού κατά 220 kJ/t. Τέλος, η μείωση των ποσοτήτων ανθρακικού ασβεστίου συνεπάγεται μείωση εκπομπών CO₂. Σχετικά με τα θειοασβεσταργιλικά τσιμέντα, έχουν ως κύριο συστατικό τους το αργιλικό θειοσβέστιο (C₄A₃S̄ - S̄ = SO₃ - Klein's compound). Η συγκεκριμένη ένωση παρουσιάζει μεγάλη δραστηριότητα και συνδυάζεται με γύψο ή με ελευθέρα άσβεστο προς σχηματισμό ετρινγκίτη. Κατά την πρώτη περίπτωση παρέχονται υψηλές αντοχές μέσα σε λίγες ώρες, ενώ στη δεύτερη φάση ο σχηματισμός ετρινγκίτη είναι βραδύτερος, αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερη διόγκωση (διογκούμενα ή ανθεκτικά στη συρρίκνωση τσιμέντα). Τέλος, τα αλινιτικά τσιμέντα παρασκευάζονται σε θερμοκρασίες 1150°C με 1200°C με προσθήκη στο μείγμα των πρώτων υλών 5-10% CaCl₂, όπως και MgO σε ποσοστό ελαφρώς μεγαλύτερο εκείνου που προστίθεται στο συμβατικό κλίνκερ.

Κατά το στάδιο της έψησης παράγονται αλινίτης $C_{21}MS_6A \cdot CaCl_2$ (50-80%), βελίτης (10-40%), μία ασβεστοσιδηρική φάση (<5%) και μία ασβεσταργλική φάση (5-10%) που περιέχει κρυσταλλωμένο χλώριο $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$. Η εξοικονόμηση ενέργειας από την παραγωγή ενός αλινιτικού τσιμέντου είναι της τάξεως του 30% [13].

Τελευταίος τύπος τσιμέντων είναι εκείνος των τσιμέντων oilwell. Τα συγκεκριμένα τσιμέντα χρησιμοποιούνται σε πηγάδια γεωτρήσεων εξόρυξης πετρελαίου και φυσικού αερίου. Το βασικό χαρακτηριστικό τους είναι ο υψηλός βαθμός εργασιμότητας (υδαρότητα, χαμηλό ιξώδες), ο οποίος διευκολύνει τη μεταφορά του μείγματος σε μεγάλα βάθη (5-10 km) και η ταχεία σκλήρυνση αυτών, όταν το μείγμα φτάσει στη τελική του θέση. Επιπλέον παράμετρος είναι η διασφάλιση καλής συμπεριφοράς σε συνθήκες υψηλών πιέσεων (100 MPa) και θερμοκρασιών (150°C). Σύμφωνα με το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API), ανάλογα με το βάθος χρήσης των τσιμέντων αυτών, ορίζονται οκτώ διαφορετικοί τύποι (A, B, C, D, E, F, G, H). Για την παραγωγή τους χρησιμοποιείται ένας αριθμός προσθέτων ο οποίος διασφαλίζει τη βέλτιστη συμπεριφορά τους στην περιοχή χρήσης τους, ενώ οι πρώτες ύλες και η διαδικασία παραγωγής ομοιάζουν με εκείνες του συμβατικού Portland με μέση ή υψηλή προστασία έναντι της διάβρωσης από θειικά. Οι αναλογίες των συστατικών μεταβάλλονται αναλόγως των συνθηκών χρήσης, ενώ η δραστηκότητά τους είναι μικρότερη των κοινών τσιμέντων. Εμφανίζουν παρόμοια ενυδάτωση με το κοινό Portland, η οποία μεταβάλλεται ανά τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Τέλος κατά την ενυδάτωση τους δεν παρατηρείται ετρινγκίτης και μονοθειικό αργλικό ασβέστιο [12, 13].

Συνοψίζοντας από τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι ο κίνδυνος ρηγματώσης της δομής, η αρχιτεκτονική του κελύφους και ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος της τσιμεντοβιομηχανίας αποτελούν ανοιχτό πεδίο έρευνας για την περαιτέρω αντιμετώπιση τους. Για το λόγο αυτό, η ανάπτυξη νέων δομικών υλικών με καινοτόμα χαρακτηριστικά κρίνεται αναγκαία. Μία ομάδα που ανταποκρίνεται στις παραπάνω προκλήσεις είναι εκείνη των ευφυών δομικών υλικών, όπου σε αυτά βρίσκονται τα αυτοκαθαριζόμενα και αυτοϊασόμενα τσιμέντα.

2.5. Ευφυή δομικά υλικά

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα (2.4.), η ανάγκη επίλυσης προβλημάτων που έχουν άμεσο αντίκτυπο τόσο στη βιωσιμότητα της κατασκευής όσο και στο περιβάλλον έφεραν στο προσκήνιο τα ευφυή δομικά υλικά. Οι δύο κύριοι αντιπρόσωποι αυτών, είναι το αυτοκαθαριζόμενο ή φωτοκαταλυτικό τσιμέντο και το αυτοϊασόμενο.

2.5.1. Αυτοκαθαριζόμενο (φωτοκαταλυτικό) τσιμέντο

Η εφαρμογή των φωτοκαταλυτών έχει αποκτήσει σημαντικό ενδιαφέρον στον τομέα της επιστήμης και τεχνολογίας περιβάλλοντος τα τελευταία χρόνια. Οι φωτοκαταλύτες μπορούν να βοηθήσουν και να επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις που μετατρέπουν τους τοξικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους σε λιγότερο τοξικές μορφές παρουσία

υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας και μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για άλλους σκοπούς, όπως επεξεργασία υδάτων και οσμών. Οι δύο θεμελιώδεις επιφανειακές φωτοχημικές ιδιότητες των φωτοκαταλυτών, φωτοεπαγόμενο οξειδοαναγωγικό δυναμικό και η υπερυδροφιλία, που αποτελούν τη βάση για την περιβαλλοντική τους εφαρμογή, έχουν μελετηθεί και περιγραφεί εκτενώς [21-23].

Οι μηχανισμοί και η κινητική των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων έχουν ερευνηθεί ως επί το πλείστο χρησιμοποιώντας καθαρούς φωτοκαταλύτες, συνήθως διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Σε πραγματικές εφαρμογές, τα νανοφωτοκαταλυτικά υλικά, σε μορφή κόνεων ή υμενίων, πρέπει να ακινητοποιούνται σε υποστρώματα για να αντιστέκονται στη μηχανική τριβή και στη περιβαλλοντική γήρανση, διατηρώντας έτσι την απόδοσή τους. Αντιπροσωπευτικά υλικά υποστρώματος είναι το γυαλί [24, 25], οι ίνες ενεργού άνθρακα [26], το χαρτί [27], τα κεραμικά [28] και τσιμεντοειδή υλικά [29, 30]. Μεταξύ αυτών των υλικών, το ενδιαφέρον προσανατολίζεται στην εφαρμογή με βάση το τσιμέντο (π.χ. τσιμεντόπαστες, τσιμεντοκονιάματα και σκυρόδεμα) ως υπόστρωμα λόγω της ισχυρής ιδιότητας πρόσφυσης και της πορώδους δομής του.

Οι πιο ελκυστικές ιδιότητες των φωτοκαταλυτικών δομικών υλικών είναι η απορρόπηση και η αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια, η οποία μπορεί να αφαιρέσει ίχνη αέριων ρύπων και να διατηρήσει την αισθητική τους εμφάνιση με την πάροδο του χρόνου. Το TiO_2 έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παραγωγή οδοστρωμάτων σκυροδέματος με ανάμιξη νανοσωματιδίων εντός της επιφανείας του οδοστρώματος. Το συγκεκριμένο είδος προϊόντων είναι ήδη διαθέσιμο στο εμπόριο και έχει αποδειχθεί ότι είναι μία από τις πολλά υποσχόμενες εφαρμογές για τον μετριασμό της αστικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης, όπως η μείωση των επιπέδων συγκέντρωσης οξειδίων του αζώτου (NO_x) [31]. Εκτός από την άμεση ανάμιξη της σκόνης TiO_2 με τα τσιμεντοειδή υλικά, για την ενσωμάτωση των φωτοκαταλυτών στα δομικά υλικά χρησιμοποιούνται και άλλες τεχνικές, όπως εκνέφωση, επικάλυψη ψεκασμού και υγρής γέλης [32-34]. Ωστόσο, οι συγκεκριμένοι τύποι επικαλύψεων έχουν συχνά αδύναμη πρόσφυση στο υπόστρωμα, προσδίδοντας χαμηλή αντοχή σε επιθετικά εξωτερικά περιβάλλοντα [35].

Η πρωτοποριακή εργασία για τη χρήση των φωτοκαταλυτικών υλικών έχει επικεντρωθεί στο φαινόμενο της απορρόπησης, στο οποίο το NO_x επιλέγεται συχνά ως στόχος αέριου ρύπου επειδή η συγκέντρωσή του μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια σε πραγματικό χρόνο. Όσον αφορά την αποδόμηση των πτητικών οργανικών ενώσεων (ΠΟΕ), υπάρχουν μελέτες που αναφέρουν την απόδοση της αποδόμησης τους [36, 37]. Στην πραγματικότητα, η δυνατότητα εφαρμογής φωτοκαταλυτικών υλικών για την επεξεργασία ρύπων ΠΟΕ εξακολουθεί να είναι αρκετά αμφιλεγόμενη. Εάν η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση έχει ολοκληρωθεί πλήρως, τα τελικά προϊόντα των αλυσιδωτών αντιδράσεων πρέπει να είναι νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Ωστόσο, παρατηρούνται συχνά δευτερογενείς εκπομπές από τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις [38, 39]. Αυτά τα υποπροϊόντα μπορεί να είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία, το οποίο πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη κατά την αξιολόγηση του δυναμικού απομά-

κρυνσης των ΠΟΕ. Επιπλέον, οι περισσότερες ερευνητικές προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στον περιορισμό των ατμοσφαιρικών ρύπων, ενώ σε μικρότερα επίπεδα κινείται η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί για τις εφαρμογές αυτοκαθαρισμού.

Συνοψίζοντας, τα αυτοκαθαριζόμενα ή φωτοκαταλυτικά τσιμέντα συνεπικουρούν στην προστασία του περιβάλλοντος με τη διάσπαση αέριων ρύπων (NOx, ΠΟΕ) υπό τη βοήθεια της υπεριώδους ακτινοβολίας, ενώ επιπλέον είναι σε θέση να προστατεύουν την εμφάνιση της κατασκευής μέσω της αυτοκαθαριστικής δυνατότητας τους.

2.5.2. Αυτοϊασόμενα τσιμεντοειδή υλικά

Το σκυρόδεμα είναι ένα εύθραυστο σύνθετο τσιμεντοειδές υλικό το οποίο θραύεται εύκολα σε εφελκυστικό περιβάλλον. Για το συγκεκριμένο λόγο, η τοποθέτηση οπλισμού είναι εκείνη η οποία λαμβάνει και μεταφέρει τις εφελκυστικές τάσεις έπειτα από ρηγμάτωση. Υπό αυτήν την άποψη, το οπλισμένο σκυρόδεμα είναι σχεδιασμένο ώστε να επιτρέπει την εμφάνιση ρωγμών οι οποίες δεν θεωρούνται ως αστοχία, εφόσον δεν υπάρχει υπέρβαση του ισχύοντος κριτηρίου πλάτους ρωγμών [40]. Ωστόσο, οι ρωγμές λειτουργούν ως πρόσβαση για επιθετικούς/διαβρωτικούς παράγοντες, όπως τα χλωριούχα, θειικά και ανθρακικά άλατα. Οι συγκεκριμένοι διαβρωτικοί παράγοντες προκαλούν διάβρωση του οπλισμού, αλλά υποβαθμίζουν και την ποιότητα του σκυροδέματος, με αποτέλεσμα τη μείωση της διάρκειας ζωής των κατασκευών. Επιπλέον, οι ρωγμές ελαττώνουν τη στεγανότητα των έργων, με επακόλουθο, τη διαρροή τους από νερό (δεξαμενές νερού, οροφές, σωλήνες νερού), επηρεάζοντας αρνητικά τη λειτουργικότητα τους.

Για την επίλυση της προαναφερθείσας διάρκειας ζωής και των προβλημάτων στεγάνωσης που προκαλούνται από τις ρωγμές, η επισκευή των αστοχιών αποτελεί μονόδρομο [41]. Αν και η αποκατάσταση μπορεί να παρατείνει τη διάρκεια ζωής των τεχνικών έργων από οπλισμένο σκυρόδεμα, φέρει ορισμένους περιορισμούς, όπως για παράδειγμα, ότι το κόστος επισκευής είναι συνήθως αρκετά υψηλό [42]. Επιπλέον, εάν οι κατασκευές, όπως γέφυρες ή σήραγγες, πρέπει να τεθούν εκτός λειτουργίας για το στάδιο της επιθεώρησης και επιδιόρθωσης, το έμμεσο κόστος είναι γενικά πολλές φορές υψηλότερο από το μέσο κόστος [41]. Εκτός από την υψηλή δαπάνη της επισκευής, αναγνωρίζεται ότι η πραγματοποίηση ανθεκτικών επιδιορθώσεων είναι αρκετά δύσκολη, παρόλο που η ποιότητα αυτών έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Οι περισσότερες από αυτές τις επισκευές μπορούν να έχουν χρόνο ζωής γύρω στα δέκα με δεκαπέντε έτη [41]. Επιπλέον, είναι δύσκολο να επιδιορθωθούν ρωγμές που δεν είναι προσβάσιμες, όπως εκείνες που βρίσκονται σε υπόγεια έργα [43].

Συγκριτικά με τον παραδοσιακό τρόπο επισκευής, η αυτοϊαση των ρωγμών σε κατασκευές από σκυρόδεμα θα μπορούσε να ήταν αρκετά επωφελής [43]. Η αυτοϊαση των ρωγμών διακόπτει την πορεία αυτών, με άμεσο όφελος την αποτροπή της διαρροής των κατασκευών από νερό και την τελική ανάκτηση της λειτουργικότητας τους. Ταυτόχρονα, με την εσωτερική διακοπή της πορείας των ρωγμών, εμποδίζεται και η προσπέλαση της κατασκευής από διαβρωτικά ιόντα. Ως αποτέλεσμα, η διάρκεια ζωής των κατασκευών παρατείνεται. Ακόμα, η αυτοϊαση των ρωγμών αυξάνει την τριβή

μεταξύ των επιφανειών της ρωγμής και επομένως αποκαθιστά την αντοχή της μήτρας του ρηγματωμένου σκυροδέματος σε θλίψη [44]. Ομοίως, η αυτοϊαση ευπαθειών στις διεπαφές μεταξύ ινών και τσιμεντοειδούς μήτρας μπορεί να αποκαταστήσει τις μηχανικές ιδιότητες του οπλισμένου σκυροδέματος. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να καταστήσουμε τις κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα αρκετά «έξυπνες» ώστε να ανιχνεύουν και να επισκευάζουν τις αστοχίες μόνες τους [45].

Ως νέα ιδέα, η αυτοϊαση ρωγμών έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή παγκοσμίως τα τελευταία χρόνια και έχουν δημοσιευτεί αρκετές εργασίες οι οποίες εστιάζουν κυρίως στους θεραπευτικούς παράγοντες, στους μηχανισμούς και στις μεθόδους αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας της αυτοθεραπείας [11, 45-48]. Στο επόμενο κεφάλαιο (**Κεφάλαιο 3**) θα εξεταστούν οι διάφοροι μηχανισμοί αυτοϊασης σε τσιμεντοειδή υλικά με τους αντίστοιχους θεραπευτικούς παράγοντες, καθώς θα γίνει αναφορά των μεθόδων και τεχνικών εκτίμησης της ίασης σε πειραματικό επίπεδο, όπως και το πεδίο εφαρμογής των αυτοϊασόμενων τσιμεντοειδών υλικών.

3.1. Ορισμός και έννοια της αυτοϊασης

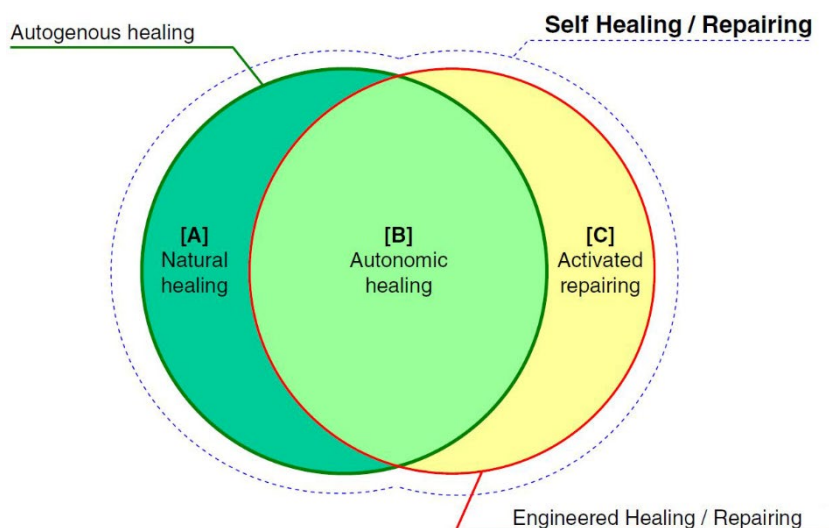
Η ανάπτυξη αυτοϊασόμενων υλικών στις μέρες μας αποτελεί την αιχμή του δόρατος στην ερευνητική κοινότητα των υλικών. Χρονικά, δεν είμαστε μακριά από τη στιγμή εκείνη που νέα υλικά, τα οποία θα τα χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα, θα μπορούν να επιδιορθώσουν τη δομική τους ακεραιότητα σε περίπτωση αστοχίας. Για παράδειγμα, οι ρωγμές στα κτίρια θα μπορούν να κλείσουν μόνες τους ή οι εκδορές στο αμάξωμα του αυτοκινήτου θα είναι σε θέση να ανακτήσουν την αρχική τους λαμπερή εμφάνιση [49]. Ουσιαστικά, τα παραπάνω περιγραφόμενα απαντώνται στην περίπτωση επούλωσης πληγών σε έμβιους οργανισμούς. Επί της ουσίας, όλα τα υλικά είναι ευαίσθητα στη φυσική ή τεχνητή υποβάθμιση η οποία επιδεινώνεται με την πάροδο του χρόνου. Στην περίπτωση των δομικών υλικών, η μακροχρόνια διαδικασία διάβρωσης τα κατευθύνει σε μικρορηγματώσεις, που σε βάθους χρόνου οδηγούν σε αστοχία. Κατ' αυτόν τον τρόπο, η επισκευή κρίνεται απαραίτητη για την ενίσχυση της αξιοπιστίας και της διάρκειας ζωής των υλικών. Αν και η ερευνητική κοινότητα είναι εμπνευσμένη από τη φυσική διαδικασία της πήξης του αίματος στις πληγές ή της αποκατάστασης σπασμένων οστών, η ενσωμάτωση της ίδιας προσέγγισης στα υλικά απέχει πολύ από την πραγματικότητα, λόγω της περίπλοκης φύσης των θεραπευτικών διαδικασιών του ανθρώπινου σώματος ή άλλων έμβιων όντων [50-55].

Ουσιαστικά, ως αυτοϊαση (*self-healing*) μπορεί να οριστεί η ικανότητα ενός υλικού να θεραπεύει (ανάκτηση/επιδιόρθωση) τις αστοχίες του αυτόματα και αυτόνομα, δηλαδή χωρίς εξωτερική παρέμβαση. Πέραν του όρου αυτοϊαση, για υλικά που ενσωματώνουν τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, έχουν χρησιμοποιηθεί οι όροι αυτοεπιδιόρθωση (*self-repairing*), αυτόνομη-ίαση (*autonomic-healing*) και αυτόνομη-επιδιόρθωση (*autonomic-repairing*). Πολύ συχνά, η εκτέλεση της ιδιότητας της αυτοϊασης σε ανθρωπογενή υλικά ενεργοποιείται έπειτα από εξωτερική παρέμβαση. Επί της ουσίας, η αυτοϊαση μπορεί να είναι των ακόλουθων δύο κατηγοριών [56]:

1. Αυτόνομη (*autonomic*): χωρίς καμία παρέμβαση
2. Μη αυτόνομη (*nonautonomic*): χρειάζεται ανθρώπινη παρέμβαση / εξωτερική ενεργοποίηση

Ωστόσο, όταν γίνεται αναφορά σε δομικά τσιμεντοειδή υλικά, πρέπει να σημειώνεται ότι αυτά έχουν έμφυτη την ικανότητα αυτοϊασης της τσιμεντοειδούς μήτρας, η οποία συνήθως ονομάζεται αυτογενής (*autogenous*) αυτοϊαση. Η αυτογενής ικανότητα αυτοϊασης επιτρέπει την επούλωση μικρών ρωγμών (50 – 300 μm) της τσιμεντοειδούς μήτρας. Αντίθετα, όταν πραγματοποιείται προσθήκη υλικών τα οποία υποβοηθούν

την εξέλιξη του φαινομένου, τότε γίνεται αναφορά για αυτόνομη (*autonomous* ή *autonomic*) ικανότητα αυτοϊάσης. Στη δεύτερη περίπτωση ικανοποιούνται ρωγμές μεγαλύτερου πλάτους ($\geq 300 - 400 \mu\text{m}$) [57-60].



Σχήμα 3.1 Διάγραμμα Venn για την εξήγηση της ορολογίας της αυτοϊάσης σύμφωνα με το JCI TC-075B [60].

Πίνακας 3.1 Ενδεικτικές περιπτώσεις ανά φύση ίασης, σύμφωνα με το JCI TC-075B [60].

Τύπος	Περίπτωση μελέτης	Ίαση / Επισκευή (Healing / Repairing)	Εγγενής / Τεχνητή (Inherent / Engineered)
[A] Φυσική ίαση (<i>Natural healing</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - Επανενυδάτωση υπολειπόμενων κόκκων τσιμέντου σε σκυρόδεμα χαμηλού W/C - Επανενυδάτωση περιοχής ρωγμών σε σκυρόδεμα 	Ίαση (<i>Healing</i>)	Εγγενής (<i>Inherent</i>)
[B] Αυτόνομη ίαση (<i>Autonomic healing</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - Χρήση ιπτάμενης τέφρας - ECC που περιέχει ιπτάμενη τέφρα - Χρήση ειδικών προσθέτων (διογκωτικό πρόσθετο) - Χρήση βακτηρίων 		
[C] Ενεργοποιημένη επισκευή (<i>Activated repairing</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - Μικρο-ενθυλάκωση - Χρήση δικτύου εύθραυστων κοίλων ινών - Χρήση συσκευών παραγωγής θερμότητας - Χρήση μνημονικών ως προς το σχήμα κραμάτων - Τεχνικές παρακολούθησης 	Επισκευή (<i>Repairing</i>)	Τεχνητή (<i>Engineered</i>)

Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί πέντε κύριες διαφορετικές προσεγγίσεις (μηχανισμοί) αυτοΐασης σε τσιμεντοειδή υλικά (πάστα, κονίαμα, σκυρόδεμα) οι οποίες θα αναφερθούν εκτενώς στην επόμενη ενότητα. Αυτές είναι [46]:

1. Κοίλες ίνες (*Hollow Fibers*)
2. Μικροενθυλάκωση (*Microencapsulation*)
3. Παράγοντες διόγκωσης και ορυκτά πρόσμικτα (*Expansive agents and mineral admixtures*)
4. Βακτήρια (*Bacteria*)
5. Μνημονικά, ως προς το σχήμα, υλικά (*Shape memory materials*)

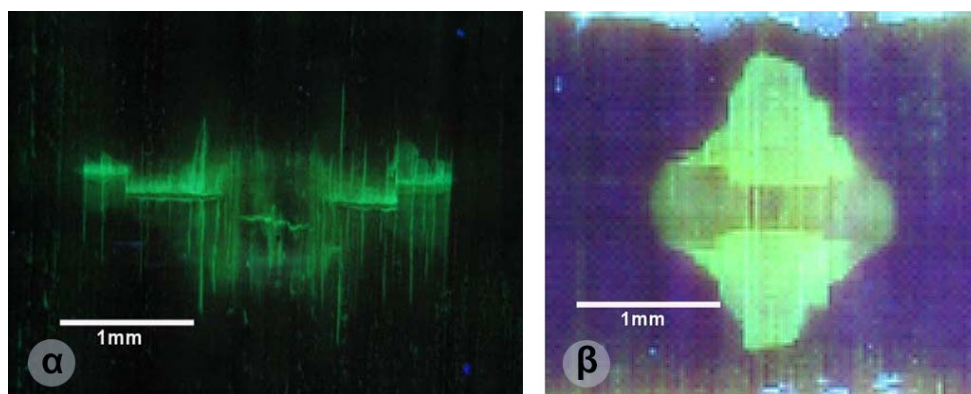
3.2. Μηχανισμοί αυτοΐασης

Όταν το δέρμα και οι ιστοί ενός έμβριου οργανισμού διαρρηγνύονται, αυτόματα ενεργοποιούνται μηχανισμοί ίασης οι οποίοι οδηγούν θρεπτικά συστατικά στο σημείο ασυνέχειας, ώστε να εκκινηθεί ο μηχανισμός επούλωσης. Η συγκεκριμένη διαδικασία συνεχίζεται μέχρις ότου να αποκατασταθεί πλήρως ο κατεστραμμένος ιστός. Συνεπώς, εμπνευσμένοι από τα παραπάνω, για την αυτοΐαση τσιμεντοειδών υλικών, η ουσία είναι να παρέχονται τα απαραίτητα προϊόντα, τα οποία ακολούθως να μπορούν να πληρώνουν τις ρωγμές μετά από οποιαδήποτε αστοχία. Σχετικά με τον τρόπο προσφοράς των σύνθετων υλικών με ιδιότητες αυτοΐασης, ενσωμάτωσης αυτών και βελτίωσης της αποτελεσματικότητας της αυτοΐασης έχουν προταθεί αρκετές στρατηγικές οι οποίες συγκλίνουν σε πέντε βασικούς, διαφορετικούς, μηχανισμούς. Αυτοί, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 3.1. είναι (α) οι κοίλες ίνες, (β) η μικροενθυλάκωση, (γ) η προσθήκη παραγόντων διόγκωσης και ορυκτών πρόσμικτων, (δ) τα βακτήρια και (ε) τα μνημονικά ως προς το σχήμα υλικά. Οι συγκεκριμένες τεχνικές, προς περισσότερη κατανόηση τους, αναπτύσσονται στις ακόλουθες υποενότητες.

3.2.1. Κοίλες ίνες (*Hollow Fibers*)

Το σκεπτικό χρήσης των κοίλων ινών (κοίλες πιπέτες ή σωλήνες, ανάλογα της διαμέτρου) ως τεχνική ίασης βασίζεται στην αποθήκευση ενεργών συστατικών εντός του χώρου των ινών, οι οποίες με τη σειρά τους θα ενσωματωθούν σε μία σύνθετη μήτρα. Έτσι, μετά το στάδιο της αστοχίας της μήτρας (ρηγμάτωση), τα ενεργά συστατικά (παραγόντες ίασης) θα απελευθερωθούν, λόγω της διάρρηξης των ινών και θα επουλώσουν το χώρο της ρωγμής.

Η αυτοΐαση με χρήση κοίλων ινών έχει διερευνηθεί σε διάφορες κλίμακες και σε ποικιλία υλικών [61-65]. Στις περισσότερες των περιπτώσεων αποδείχθηκε η καταλληλότητα της παρούσας τεχνικής. Για την αποτελεσματική αξιολόγηση του επιπέδου της ίασης, στο εσωτερικό της αστοχίας, σε σύνθετα υλικά, οι Pang και Bond σχεδίασαν μία τεχνική οπτικής επιθεώρησης [64, 65] κατά την οποία οι ίνες πληρώθηκαν με παράγοντες ίασης, οι οποίοι με τη σειρά τους είχαν αναμιχθεί με φθορίζουσα ουσία, μέσω της οποίας διευκολυνόταν η παρατήρηση της ίασης (**Σχήμα 3.2**).

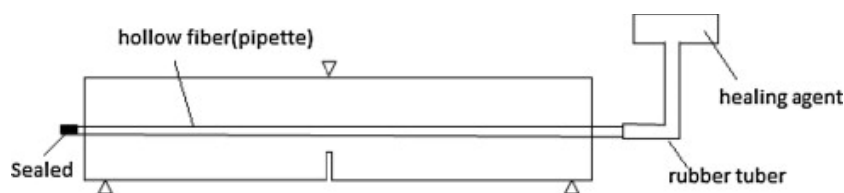


Σχήμα 3.2 Τεχνική χαρτογράφησης Ultra-Violet (UMVT) στην πρόσθια (α) και οπίσθια (β) όψη δείγματος [65]

Ακολουθως, η Dry [66-68], εμπνευσμένη από μία βιολογική προσέγγιση της αυτοϊασης (ρήξη αγγείων η οποία ακολουθείται από αιμορραγία), ενσωμάτωσε σε δείγματα σκυροδέματος εύθραυστες κοίλες ίνες πολυπροπυλενίου, οι οποίες φιλοξενούσαν εντός τους τον παράγοντα ίασης (μεθακρυλικός μεθυλεστέρας). Κατά την αστόχια του δοκιμίου, οι ίνες διαρρηγνύονται και απελευθερώνουν τα δραστικά συστατικά στο χώρο της ρωγμής. Σε περεταίρω έρευνα, η δοκιμή διεξήχθη με χρήση γυάλινων σωληνιδίων τα οποία αστόχησαν εντός της τσιμεντοειδούς μήτρας κατόπιν δοκιμής κάμψης. Το ιασμένο δοκίμιο επέδειξε την ικανότητα να μεταφέρει περίπου 20% περισσότερο φορτίο σε σχέση με την αρχική δοκιμή.

Παρόμοια προσέγγιση με εκείνη της Dry [66], εκπονήθηκε από τους Mihashi et al. [69] και Joseph et al. [70], με ένα αντιπροσωπευτικό σχέδιο της τεχνικής τους να παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.3**. Οι κοίλες ίνες χυτεύθηκαν στο εσωτερικό τσιμεντοειδούς μήτρας, με το ένα άκρο των ινών να συνδέεται με την παροχή του παράγοντα ίασης και το άλλο να είναι σφραγισμένο. Στο πείραμα των Mihashi et al. [69], παρασκευάστηκαν δοκίμια σκυροδέματος εντός των οποίων τοποθετήθηκαν γυάλινες κοίλες ίνες εξωτερικής διαμέτρου 2 mm και εσωτερικής διαμέτρου 0.8 mm. Ως παράγοντες ίασης χρησιμοποιήθηκαν (i) αραιωμένο αλκαλοπυριτικό διάλυμα (27%), (ii) μη αραιωμένο αλκαλοπυριτικό διάλυμα και (iii) εποξειδική ρητίνη δύο συστατικών χαμηλού ιξώδους. Με την ολοκλήρωση της προετοιμασίας των δειγμάτων, αυτά φορτίστηκαν αρχικά, σε κάμψη τριών σημείων, μέχρι το σχηματισμό ρωγμής της τάξεως των 0.03 – 2 mm, ενώ στη συνέχεια αποφορτίστηκαν. Ακολουθως, τα ρηγματωμένα δείγματα αφέθηκαν να ωριμάσουν σε δεύτερο χρόνο, ώστε να αναδειχθεί η ικανότητα της αυτοϊασης. Τα αποτελέσματα έδειξαν, σε συσχέτιση με το δείγμα αναφοράς στο οποίο δεν είχε χρησιμοποιηθεί κανένας παράγοντας ίασης, πως τα δοκίμια, που έφεραν ως παράγοντα ίασης, αραιωμένο και μη αραιωμένο αλκαλοπυριτικό διάλυμα ανέκτησαν την αντοχή τους, περίπου, κατά 1.1 και 1.5 αντίστοιχα. Αντίθετα, για τα δοκίμια στα οποία χρησιμοποιήθηκε η εποξειδική ρητίνη, ο λόγος ανάκτησης αντοχής παρουσίασε μικρή βελτίωση. Η συγκεκριμένη τιμή ανάκτησης, στην περίπτωση άμεσης ανάμιξης και χειροκίνητης έγχυσης της ρητίνης στις ρωγμές, ήταν τριπλάσια από εκείνη που σημειώθηκε στην περίπτωση της διαδικασίας αυτοϊασης. Οι Mihashi et al. [69], αποδίδουν τη συγκεκριμένη ασυμφωνία τιμών στην ανεπαρκή ανάμιξη και ανάδευση

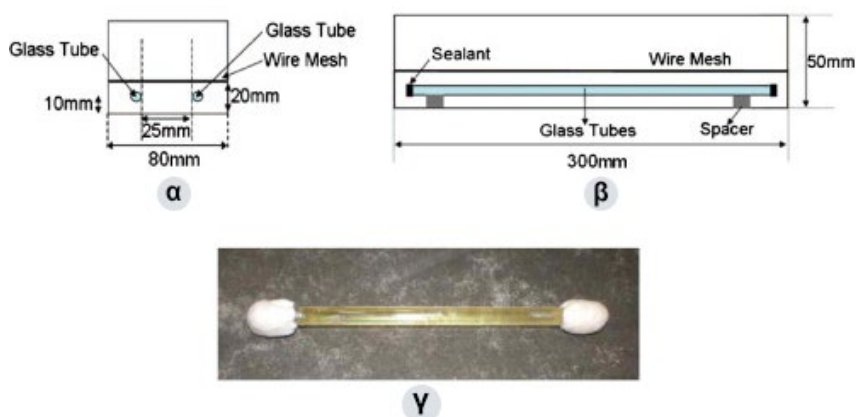
των δύο συστατικών, με αποτέλεσμα το μειωμένο βαθμό σκλήρυνσης που στη συνέχεια υποβάθμισε τα αποτελέσματα της ίασης. Επιπλέον, θεωρείται πως μερικά από τα εποξειδικά υλικά μπορεί να παραμένουν εντός των κοίλων ινών, καθώς το ένα άκρο είναι σφραγισμένο. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν από τους Joseph et al. [70] ήταν παρόμοιες με εκείνες των Mihashi et al. [69] με ορισμένες διαφορές. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ως φορέας του παράγοντα ίασης (κυανοακρυλικός αιθυλεστέρας), έγινε χρήση καμπύλων πλαστικών σωλήνων εξωτερικής και εσωτερικής διαμέτρου 4 mm και 3 mm αντίστοιχα. Ως συμπέρασμα, εξήχθη ότι ένας παράγοντας ίασης με βάση τον κυανοακρυλικό αιθυλεστέρα, ο οποίος παρέχεται μέσω ενός εξωτερικού συστήματος τροφοδοσίας, ήταν ικανός να επιτύχει μία αποτελεσματική αυτοϊάση. Η ακαμψία, το μέγιστο φορτίο και η ολκιμότητα του ρηγματωμένου δοκιμίου παρατηρήθηκαν να αυξάνονται μετά την ίαση. Οι παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια και μετά τις δοκιμές παρουσίασαν την αποτελεσματική δράση του κυανοακρυλικού αιθυλεστέρα να διεισδύει σε σημαντική περιοχή των επιφανειών των ρωγμών, τόσο υπό την επίδραση του τριχοειδούς φαινομένου όσο και της βαρύτητας.



Σχήμα 3.3 Σχηματική περιγραφή του συστήματος παροχής παράγοντα ίασης [69, 70].

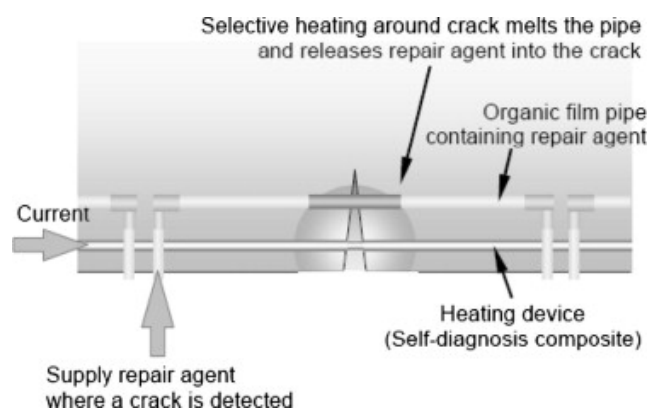
Πέραν των παραπάνω συστημάτων εξωτερικής παροχής του παράγοντα ίασης (ενεργητική), μελετήθηκαν επίσης οι τεχνικές που είχαν ως τακτική τους την εσωτερική ενθυλάκωση των υλικών ίασης (παθητική) [71-73]. Οι Li et al. [71] διερεύνησαν τη σκοπιμότητα της χρήσης της συγκεκριμένης μεθόδου για να την ενσωματώσουν σε πλάστιμο σκυρόδεμα (ECC: Engineered Cementitious Composite) με ιδιότητες αυτοϊάσης. Οι Thao et al. [72] μελέτησαν την επιλογή του παράγοντα ίασης, τον φορέα και τον περιορισμό αυτού, όπως και την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου στο σκυρόδεμα. Στη μελέτη τους, ως μέσω ίασης επιλέχθηκε εποξειδική ρητίνη ενός συστατικού με εύρος ιξώδους 250 – 500 cPa·s. Σχετικά με την επιλογή του φορέα έγινε σύγκριση μεταξύ κοίλων σωλήνων Perspex και γυάλινων. Όπως προέκυψε, οι γυάλινοι σωλήνες, διαστάσεων εσωτερικής και εξωτερικής διαμέτρου 4 και 6 mm αντίστοιχα, κρίθηκαν καταλληλότεροι, καθώς προσέφεραν χημική αδράνεια έναντι της εποξειδικής ρητίνης και ευθραυστότητα η οποία διασφαλίζει την έκχυση του παράγοντα ίασης στη μήτρα (Σχήμα 3.4). Τα δείγματα αναφοράς φορτίστηκαν μέχρι αστοχίας, ούτως ώστε να προσδιοριστεί η καμπύλη φορτίου/μετατόπισης. Αντίθετα, τα δείγματα που έφεραν τους γυάλινους σωλήνες δοκιμάστηκαν μέχρι το σημείο που έγινε, μέσω χαρακτηριστικού θορύβου, η θραύση των γυάλινων σωλήνων. Ωστόσο, το φορτίο που ασκήθηκε παρέμεινε σταθερό μέχρι να παρατηρηθεί η διαρροή της εποξειδικής ρητίνης στη βάση του δείγματος. Ακολούθως, τα δείγματα αποφορτίστηκαν και συντηρήθηκαν για τέσσερις ημέρες, μέχρι να φορτισθούν εκ νέου με τον ίδιο ρυθμό μετατόπισης. Η δοκιμή σταμάτησε μετά την παρατήρηση διαρροής του παράγοντα

ίασης. Στη συνέχεια έγινε αποφόρτιση και τα δοκίμια συντηρήθηκαν για επιπλέον τρεις ημέρες μέχρι την ίαση τους πριν φορτιστούν εκ νέου και δοκιμαστούν σε αστοχία σε τρίτη δοκιμή φόρτισης. Τα αποτελέσματα των ελέγχων έδειξαν ότι οι γυάλινοι σωλήνες ήταν σε θέση να θραυτούν, όταν τέμνονται από ρωγμές του σκυροδέματος και να διευκολύνουν την έγκαιρη απελευθέρωση της εποξειδικής ρητίνης για επισκευή. Επίσης, αναδείχθηκε η ικανότητα της ρευστότητας της εποξειδικής ρητίνης εντός των ρωγμών μέσω της βαρύτητας και του τριχοειδούς φαινομένου, όπως και η ένωση των επιφανειών των ρωγμών του σκυροδέματος. Το δείγμα ανέκτησε μέρος της αντοχής του μετά από τέσσερις ημέρες ίασης. Για την ελαχιστοποίηση της θραύσης των γυάλινων σωλήνων κατά τη διαδικασία της χύτευσης των δομικών στοιχείων, προτάθηκε οι τοποθετημένοι γυάλινοι σωλήνες να προστατευθούν από ένα στρώμα κονιάματος πάχους 6.5 mm το οποίο αφέθηκε να ωριμάσει για μία ημέρα. Οι Joseph et al. [73] πραγματοποίησαν παρόμοιο πείραμα, χρησιμοποιώντας έναν κυανοακρυλικού τύπου παράγοντα ίασης, εξαιρετικά χαμηλού ιξώδους, 5 cPa·s, καθώς εισήγαγαν και μελάνι για ευκολότερη παρατήρηση της διαρροής. Ως συμπέρασμα προέκυψε ότι παρά τις ενδείξεις μία μικρής ποσότητας ίασης στα δοκίμια που εξετάστηκαν, τα οποία ενσωμάτωναν διπλή στρώση σωλήνων, ο παράγοντας ίασης δεν έρευσε εκτός των σωλήνων στο χώρο των ρωγμών σε ικανή ποσότητα ώστε να επιτευχθεί ίαση. Οι δυνάμεις αρνητικής πίεσης που δημιουργήθηκαν από τα σφραγισμένα άκρα των τριχοειδών σωλήνων πιστεύεται ότι ευθύνονται για την ανεπαρκή απελευθέρωση του μέσου ίασης και της μελάνης στη ρωγμή. Η βαρυτική και ελκτική τριχοειδής δύναμη της ρωγμής στη μάζα του ρευστού ήταν ανεπαρκείς για να υπερκαλύψουν την τριχοειδή αντίσταση του υαλοσωλήνα και την αρνητική δύναμη πίεσης. Η μικρή ποσότητα ροής μελάνης που παρατηρήθηκε στις επιφάνειες της ρωγμής, πιθανότατα ευθύνεται στη μελάνη που απελευθερώθηκε από την τοπική γειτνίαση του σημείου ρωγμής με τις σωλήνες που θραύστηκαν. Δεδομένου ότι η ρωγμή διαδίδεται κάθετα στη διεύθυνση προσανατολισμού των σωλήνων, η ποσότητα ρητίνης που απελευθερώνεται τοπικά ήταν ελάχιστη σε σύγκριση με τον υπολειπόμενο όγκο στους σωλήνες.



Σχήμα 3.4 Σύστημα αυτοΐασης εσωτερικής ενθυλάκωσης με κίλους γυάλινους σωλήνες. (α) Προβολή μεσαίου τμήματος, (β) πλάγια όψη, (γ) γυάλινος σωλήνας γεμισμένος με τον εποξειδικό παράγοντα ίασης και σφραγισμένος στα άκρα [72].

Τέλος, οι Nishiwaki et al. [74] πρότειναν ένα σύστημα αυτοϊάσης το οποίο αποτελείτο από ένα σύνθετο σύστημα αυτοδιάγνωσης, ένα θεραπευτικό παράγοντα και ένα θερμοπλαστικό οργανικό υμένιο κυλινδρικής γεωμετρίας (σωλήνα). Το σύστημα αυτοδιάγνωσης, το οποίο μπορεί να εντοπίσει τις ρηγματώσεις, λειτουργούσε ως συσκευή θέρμανσης κατά τέτοιο τρόπο που μπορούσε να αυξήσει της ηλεκτρική αντίσταση γύρω από τη ρωγή και να θερμάνει το σημείο αστοχίας επιλεκτικά, μέσω ηλεκτρισμού. Ακολούθως, η θερμοπλαστική σωλήνα, που περιείχε την εποξειδική ρητίνη ενός συστατικού εξαιρετικά χαμηλού ιξώδους, η οποία ήταν ενσωματωμένη στο σκυρόδεμα δίπλα στη συσκευή θέρμανσης, λιώνει απελευθερώνοντας τον παράγοντα ίασης ώστε να πληρώσει τις ρωγμές (Σχήμα 3.5).



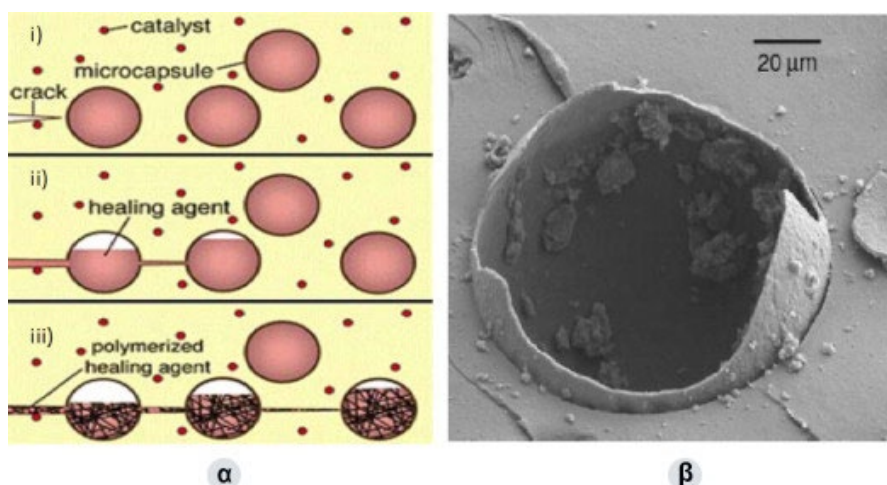
Σχήμα 3.5 Σύστημα αυτοϊάσης σκυροδέματος με επιλεκτική θέρμανση γύρω από τις ρωγμές [74].

3.2.2. Μικροενθυλάκωση (Microencapsulation)

Η ενθυλάκωση υλικών έχει εξελιχθεί από παραδείγματα στη φύση, τα οποία κατανέμονται από τη μακροκλίμακα έως τη νανοκλίμακα. Το απλούστερο παράδειγμα στη μακροσκοπική κλίμακα είναι τα αυγά των πτηνών ή ένας σπόρος, ενώ στη μικροσκοπική κλίμακα το καλύτερο παράδειγμα είναι αυτό ενός κυττάρου μαζί με το περιεχόμενό του [75]. Η ανάπτυξη της μικροενθυλάκωσης ξεκίνησε με την παρασκευή καψουλών που περιείχαν βαφές, οι οποίες ενσωματώθηκαν σε αντιγραφικό χαρτί ώστε να αντικατασταθεί το καρμπόν [76]. Με την πάροδο του χρόνου, πολλές νέες τεχνολογίες έχουν εμφανιστεί και αναπτυχθεί σε πολλά πεδία. Η μικροενθυλάκωση δεν μπορεί να οριστεί ως ξεχωριστό προϊόν ή ως συστατικό ενός προϊόντος. Αντίθετα, περιγράφεται ως μία διαδικασία εγκλεισμού σωματιδίων μικρού μεγέθους στερεών, υγρών σταγονιδίων ή αερίων σε ένα εσωτερικό αδρανές κέλυφος, το οποίο με τη σειρά του τα απομονώνει και τα προστατεύει από ανεπιθύμητες ή ακούσιες αντιδράσεις με το εξωτερικό περιβάλλον [77].

Η εφαρμογή της χρήσης της μικροενθυλάκωσης προσεγγίζει την ενσωμάτωση των παραγόντων ίασης σε αυτοϊάσιμα υλικά όπως αποδόθηκε από τους White et al. [78]. Το Σχήμα 3.6α απεικονίζει την έννοια της αυτοϊάσης σύμφωνα με την τεχνική της μικροενθυλάκωσης. Όταν η ρωγή σπάσει τις ενσωματωμένες μικροκάψουλες, ο θεραπευτικός παράγοντας απελευθερώνεται στις ρωγμές μέσω της τριχοειδούς δράσης. Στη συνέχεια, ο παράγοντας ίασης έρχεται σε επαφή με τον ενσωματωμένο κα-

ταλύτη, προκαλώντας πολυμερισμό και διασφαλίζοντας το κλείσιμο των πλησιέστερων ρωγμών. Μια τυπική εικόνα μικροκάψουλας που έχει υποστεί θραύση παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.6β**.



Σχήμα 3.6 (α) Προσέγγιση της βασικής μεθόδου της μικροενθυλάκωσης: (i) σχηματισμός ρωγμής στη μήτρα, (ii) η ρωγμή θραύει τις μικροκάψουλες, απελευθερώνοντας τον παράγοντα επούλωσης στο επίπεδο της ρωγμής μέσω της τριχοειδούς δράσης, (iii) ο παράγοντας ίασης έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη, προκαλώντας πολυμερισμό εξασφαλίζοντας έτσι το κλείσιμο των κοντινών ρωγμών και (β) εικόνα ESEM θραυσμένης μικροκάψουλας [78].

Οι Βοη και Žumiga [79] εξέτασαν την εφαρμογή των μικροενθυλακωμένων προσθέτων σε δομικά και κατασκευαστικά υλικά. Προκειμένου να διευκολυνθεί η περαιτέρω ενυδάτωση της μήτρας, διαφορετικά πρόσθετα ενθυλακώθηκαν σε μικροκάψουλες οι οποίες στη συνέχεια ενσωματώθηκαν στη μήτρα. Οι Tomiuchi και Nishihama [80] κατοχύρωσαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας εφαρμογές μικροενθυλακωμένου νερού για τσιμεντοσανίδες ενιαίας αντοχής. Οι τυπικές συνθέσεις αποτελούντο από τσιμέντο αναμεμιγμένο με ίνες (αμιάντου, συνθετικές) και μικροκάψουλες που περιέχουν νερό για τη σκλήρυνση. Σε μία άλλη εφεύρεση [81], τσιμεντοσανίδες υψηλής αντοχής κατασκευάστηκαν από ένα μείγμα γύψου, ινωδών υλικών, προσθέτων και ενθυλακωμένης υδρύαλου σε μικροκάψουλες ζελατίνης, η οποία λειτούργησε ως επιταχυντής. Σε πατέντα των Okamoto et al. [82] κατά την παρασκευή μειγμάτων σκυροδέματος και κονιαμάτων, το νερό ενθυλακώθηκε σε ακρυλικό υπεραπορροφητικό πολυμερές. Κατά την παραγωγή των τσιμεντοειδών υλικών, το νερό απελευθερώθηκε από το υπεραπορροφητικό πολυμερές για να ενισχύσει την ενυδάτωση του τσιμέντου. Αναφέρθηκαν επίσης ορισμένα άλλα πεδία εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνικής σε δομικά υλικά, όπως πυρίμαχα, αντίσταση σε παγετό, σε ψύξη-απόψυξη, αντίσταση σε διόγκωση και αποδόμηση, μείωση της απελευθέρωσης θερμότητας ενυδάτωσης κ.λπ..

Στην εργασία που διεξήχθη από τον Nishiwaki [83], χρησιμοποιήθηκαν μικροκάψουλες πληρωμένες με εποξειδική ρητίνη, ως παράγοντα ίασης (υλικό κελύφους φορμαλίνης ουρίας-φορμαλδεΐδης με διάμετρο 20 – 70 μm) και μικροκάψουλες με ακρυλική ρητίνη, ως σκληρυντή (υλικό κελύφους ζελατίνη με διάμετρο 125 – 297 μm). Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές θλιπτικής αντοχής και διάρρηξης για να διαπιστωθούν

τα προβλήματα της συγκεκριμένης μεθόδου και η αποτελεσματικότητα της στην αυτοϊαση. Τα αποτελέσματα έδειξαν (i) ότι ήταν δύσκολο να σκληρυνθεί ο θεραπευτικός παράγοντας δύο συστατικών, (ii) η ποσότητα του θεραπευτικού παράγοντα που συμπληρώθηκε στις μικροκάψουλες περιορίστηκε σε πολύ μικρή ποσότητα, και (iii) η ισχύ του δεσμού μεταξύ των μικροκαψουλών και της μήτρας έπρεπε να ήταν ισχυρότερη από την αντοχή των μικροκαψουλών. Για την επίλυση αυτών των προβλημάτων (i) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα συστατικό επούλωσης ως βασικό υλικό, (ii) η διάμετρος της μικροκάψουλας πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη και (iii) η αντοχή του δεσμού μεταξύ υλικών κελύφους και τσιμεντοειδούς μήτρας πρέπει να βελτιωθεί. Τέλος, αποφάνθηκε ότι εξακολουθούν να υπάρχουν πολλά τεχνικά προβλήματα.

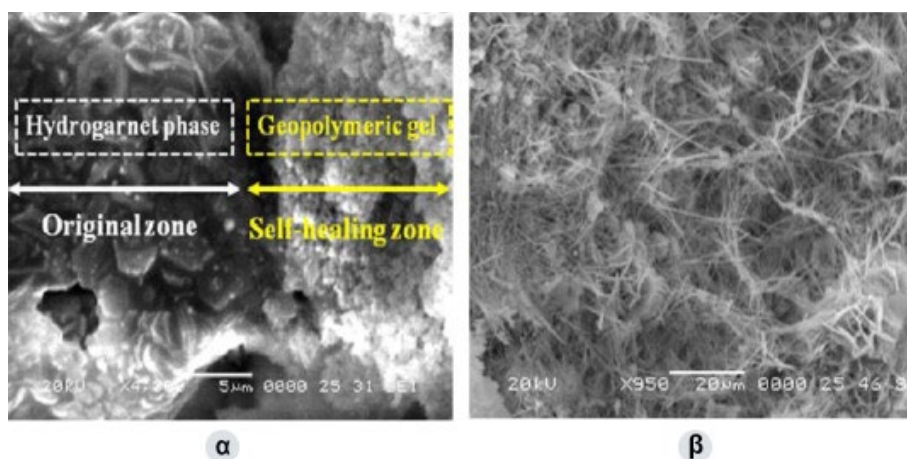
Ακόμα, αναφέρεται ότι χρησιμοποιούνται επίσης μικροκάψουλες που ενσωματώνουν πυριτικό νάτριο [84]. Στην αναφερόμενη έρευνα, το σκυρόδεμα αρχικά φορτίστηκε σε οριακό βαθμό που σχεδόν αστόχησε. Στη συνέχεια, εκφορτίστηκε και ακολούθησε σκλήρυνση για μία εβδομάδα. Οι μετρήσεις παρουσίασαν ότι το δείγμα με 2% μικροενθυλακωμένο πυριτικό νάτριο προχώρησε σε ανάκτηση 26% της αρχικής του αντοχής, ενώ το σκυρόδεμα αναφοράς ανέκτησε μόνο το 10%. Πιστεύεται ότι ο λόγος ανάκτησης αντοχής θα μπορούσε να είναι υψηλότερος αυξάνοντας την ποσότητα του παράγοντα ίασης.

3.2.3. Παράγοντες διόγκωσης και ορυκτά πρόσμικτα (Expansive agents and mineral admixtures)

Σε ρηγματωμένο σκυρόδεμα έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός προϊόντων ενυδάτωσης, όπως ετρινγκίτη (AFm), μονοθεικίων αλάτων (AFm) και ασβεστίτη (CaCO_3) εντός των ρωγμών, καθώς και κρυστάλλων πορτλαντίτη (CaOH_2) στα κενά αέρος [85, 86]. Εικάστηκε ότι αυτά τα προϊόντα ενυδάτωσης είχαν εκπλυθεί και ανακρυσταλλωθεί στο νερό το οποίο είχε περάσει κατά μήκος των ρωγμών. Σύμφωνα με την παραπάνω θεωρεία, σε μία προσπάθεια να αναπτυχθεί μία μέθοδος αυτοϊασης, οι Kishi et al. [85-88] μελέτησαν την επίδραση διάφορων παραγόντων στην συμπεριφορά αυτοϊασης του σκυροδέματος. Οι παράμετροι που ερευνήθηκαν περιλαμβάνουν διογκωτικούς παράγοντες, γεωυλικά και χημικά πρόσμικτα, καθώς και κάποιο συνδυασμό αυτών.

Σε ένα συγκριτικό πείραμα που διεξήχθη μεταξύ ενός δείγματος αναφοράς και ενός δείγματος στο οποίο αντικαταστάθηκε το 10% του τσιμέντου από έναν διογκωτικό παράγοντα, που αποτελείται από $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, CaSO_4 και CaO (ασβέστης), παρατηρήθηκε σε δοκάρια σκυροδέματος, που είχε γίνει η παραπάνω αντικατάσταση, πως μία ρωγμή αρχικού πλάτους 0.22 mm επουλώθηκε σχεδόν πλήρως μετά από ένα μήνα, σχηματίζοντας εντός της προϊόντα επανενυδάτωσης. Ωστόσο, για την ίδια χρονική περίοδο, στη δοκό αναφοράς οι ρωγμές παρέμειναν ανοιχτές, παρουσιάζοντας μόνο τοπικές ιασμένες περιοχές. Έτσι η προσθήκη διογκωτικού παράγοντα, κρίνεται ευεργετική για την εκδήλωση του φαινομένου της αυτοϊασης [85]. Σε ακόλουθη μελέτη [87], προστέθηκε, μαζί με τον παραπάνω διογκωτικό παράγοντα, γεωυλικό με περιεκτικότητα σε SiO_2 71.3% και σε Al_2O_3 15.4%. Ως αποτέλεσμα, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός γεω-

πολυμερούς από το αργίλιο και το πυρίτιο, τα οποία διαλυτοποιήθηκαν από τις αρχικές τους πηγές λόγω υψηλού pH παρουσία αλκαλίων. Περαιτέρω έρευνα έδειξε ότι το μέγεθος της γεωπολυμερικής γέλης ήταν μικρότερο από 2 μm και ότι στη διεπαφή ρωγμής φάσεων, της αρχικής ρηγματωμένης ζώνης, σχηματιστήκαν αρκετές φάσεις υδρογρανάτη ($\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$) [89]. Ως συμπέρασμα προέκυψε ότι οι φάσεις υδρογρανάτη ή οι φάσεις Aft (ετρινγκίτη) όπως φαίνονται στο **Σχήμα 3.7**, σχηματίστηκαν από τον διογκωτικό παράγοντα και διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο ως υλικό γεφύρωσης των επιφανειών της ρωγμής. Η ανάλυση EDS, αποκάλυψε επίσης ότι το μεγαλύτερο μέρος της τροποποιημένης γεωπολυμερικής γέλης ήταν δομημένο από πυκνές φάσεις σε σύγκριση με τις φάσεις του υδρογρανάτη. Επιπλέον, μελετήθηκε η προσθήκη χημικών προσθέτων [87, 88]. Συνήχθη το συμπέρασμα ότι η προσθήκη ανθρακικών αλάτων, όπως NaHCO_3 , Na_2CO_3 και Li_2CO_3 , στο συμβατικό σκυρόδεμα συνέβαλε στο να αυξηθεί η ανακρυστάλλωση των τσιμεντοειδών προϊόντων και η καθίζηση σωματιδίων στο σκυρόδεμα. Ειδικότερα, με την προσθήκη κατάλληλης δοσολογίας ανθρακικών αλάτων και επεκτατικού παράγοντα, η ικανότητα αυτοίιασης στις ρωγμές μπορεί να ενισχυθεί.

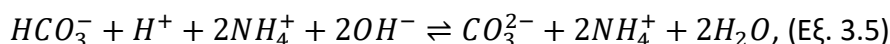
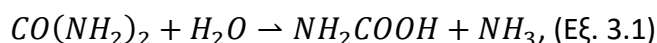


Σχήμα 3.7 Ηλεκτρονιογραφήματα ESEM των προϊόντων ίασης. (α) Σύγκριση μεταξύ της φάσης της γεωπολυμερικής γέλης, από την περιοχή ίασης και των φάσεων υδρογρανάτη από την αρχική περιοχή, (β) σχηματισμός των φάσεων υδρογρανάτη, Aft και ασβεστίτη στην ζώνη ίασης [88].

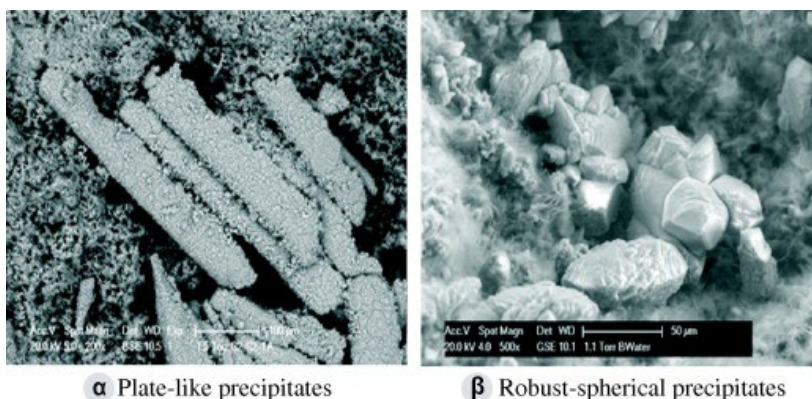
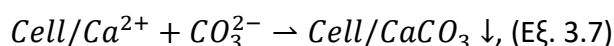
3.2.4. Βακτήρια (Bacteria)

Μερικοί ερευνητές προτείνουν τη χρήση μίας τεχνικής βιολογικής ίασης με την εισαγωγή βακτηρίων στο σκυρόδεμα [90, 91]. Η συγκεκριμένη προσέγγιση χρονολογείται στα μέσα της δεκαετίας του 1990 στην έρευνα των Gollapudi et al. [92], οι οποίοι πρότειναν μία περιβαλλοντική φιλική μέθοδο για την επισκευή των ρωγμών. Η ιδέα ήταν να ενσωματωθούν ουρεολυτικά βακτήρια, τα οποία βοηθούν στην καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) στην περιοχή των μικρορωγμών. Η μικροβιακή καταβύθιση ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) προσδιορίζεται από έναν αριθμό παραγόντων, οι οποίοι περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση του διαλυτοποιημένου ανόργανου άνθρακα, το pH, τη συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου και την παρουσία θέσεων πυρήνωσης (περιοχές υψηλής τοπικής δέσμευσης ή αντίδρασης). Οι τρεις πρώτοι από αυτούς τους παράγοντες παρέχονται από το μεταβολισμό των βακτηρίων, ενώ τα κυτταρικά τοιχώματα των βακτηρίων δρουν ως θέσεις πυρήνωσης [91].

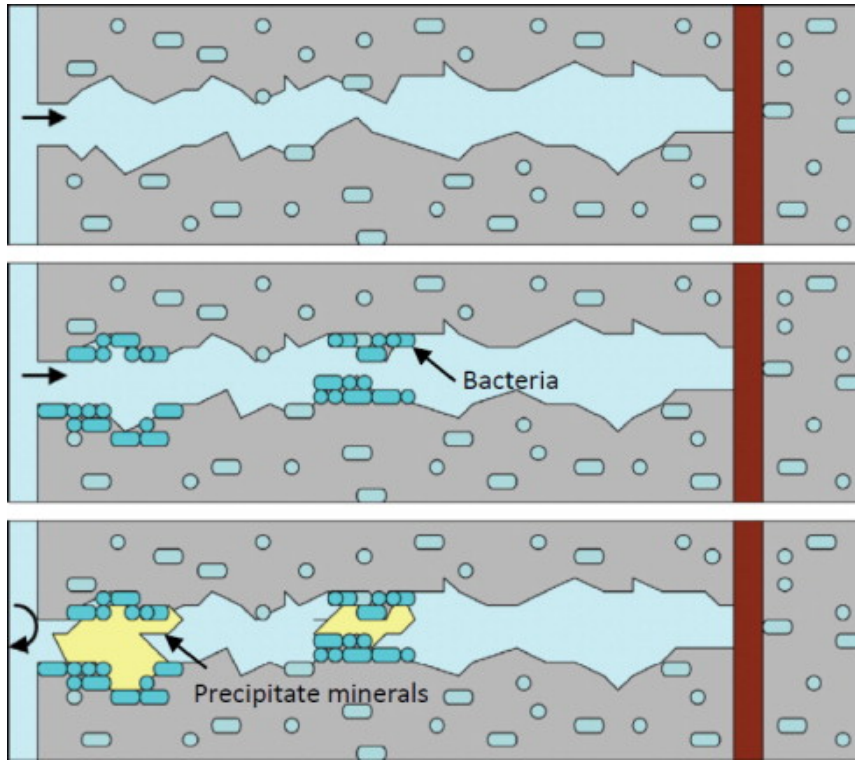
Τα βακτήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην έρευνα που διεξήγαγαν οι Tittelboom et al. [91] για το σκυρόδεμα προορίζονται να παράγουν ουρεάση, ένα ένζυμο που καταλύει την ουρία ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) σε αμμώνιο (NH_4^+) και ανθρακικά (CO_3^{2-}). Η χημική διαδικασία εμφανίζεται ως εξής: 1 mol ουρίας υδρολύεται ενδοκυτταρικά σε 1 mol καρβαμικό και 1 mol αμμωνίας (**Εξίσωση 3.1**), το καρβαμικό με τη σειρά του υδρολύεται αυθόρμητα για να σχηματίσει επιπλέον γραμμομόριο αμμωνίας και ανθρακικού οξέως (**Εξίσωση 3.2**). Τα προϊόντα αυτά στη συνέχεια σχηματίζουν 1 mol διττανθρακικού και 2 mol ιόντων αμμωνίου και υδροξυλίου (**Εξίσωση 3.3 και 3.4**). Οι δύο τελευταίες αντιδράσεις προκαλούν αύξηση του pH, μετατοπίζοντας την ισορροπία διττανθρακικών, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ανθρακικών ιόντων (**Εξίσωση 3.4 και 3.5**) [91].



Επειδή το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων είναι αρνητικά φορτισμένο, τα βακτήρια είναι σε θέση να αντλούν κατιόντα από το περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένων θετικών φορτισμένων ιόντων ασβεστίου, τα οποία εναποτίθενται στην επιφάνεια του κυτταρικού τοιχώματος τους. Τα ιόντα Ca^{2+} στη συνέχεια αντιδρούν με τα ιόντα CO_3^{2-} που οδηγούν στην καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) στην κυτταρική επιφάνεια. Αυτή η κατακρήμνιση χρησιμεύει ως θέση πυρήνωσης (**Εξίσωση 3.6 και 3.7**). Με αυτή τη βακτηριακή μέθοδο, προκαλείται τοπική καθίζηση CaCO_3 η οποία θα μπορούσε να γεμίσει τις ραγισμένες επιφάνειες. Τα ηλεκτρονιογραφήματα ESEM του καταβυθισμένου CaCO_3 με διαφορετικά σχήματα στην επιφάνεια των ρωγμών, φαίνονται στο **Σχήμα 3.8**, ενώ το σενάριο της διαδικασίας αυτοϊασης ρωγμών από ενσωματωμένα στο σκυρόδεμα βακτήρια απεικονίζεται στο **Σχήμα 3.9**.



Σχήμα 3.8 Ηλεκτρονιογραφήματα ESEM που παρουσιάζουν τη δραστηριότητα αυτοϊασης σε δείγματα σκυροδέματος που περιέχουν βακτήρια. Κρύσταλλοι ανθρακικού ασβεστίου που προέκυψαν από τη δράση των βακτηρίων (50 – 500 μm) [93].



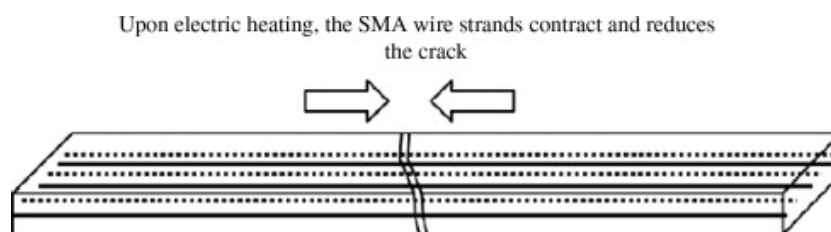
Σχήμα 3.9 Σχηματικό σενάριο αυτοϊάσης ρωγμών από ενσωματωμένα βακτήρια στο σκυρόδεμα. Τα βακτήρια στη φρέσκια επιφάνεια της ρωγμής ενεργοποιούνται λόγω της εισροής νερού, αρχίζοντας να πολλαπλασιάζονται και να καθιζάνουν κρύσταλλοι, όπως ασβεστίτης, οι οποίοι τελικά σφραγίζουν τη ρωγμή προστατεύοντας τον σπλιισμό από περαιτέρω εξωτερική χημική επίθεση [90].

3.2.5. Μνημονικά, ως προς το σχήμα, υλικά (Shape memory materials)

Σημειώνεται επίσης ότι ορισμένοι ερευνητές [94-97] πρότειναν την ενσωμάτωση λειτουργικών υλικών, π.χ. μνημονικά ως προς το σχήμα κράματα ή πολυμερή, σε τσιμεντοειδή υλικά. Η βασική ιδέα είναι ότι όταν ξεκινά η ρηγμάτωση, τα μνημονικά υλικά τα οποία έχουν ένα μικρότερο προκαθορισμένο απομνημονευμένο σχήμα, σε σχέση με την τρέχουσα κατάσταση, θα αρχίσουν να συστέλλονται ή να συρρικνώνονται στην προκαθορισμένη τους γεωμετρία, έτσι θα δημιουργηθεί μία δύναμη συρρίκνωσης, η οποία θα οδηγήσει σε ένα βέλτιστο κλείσιμο ρωγμής.

Το 1932, οι Chang και Read παρατήρησαν έναν αναστρέψιμο μετασχηματισμό φάσης σε ένα κράμα χρυσού-καδμίου (AuCd), η οποία είναι η πρώτη πειραματική καταγραφή μετασχηματισμού σχήματος λόγω “μνήμης” [98]. Μέχρι σήμερα, έχουν ανακαλυφθεί πολλοί τύποι κραμάτων μνήμης σχήματος (Shape Memory Alloys: SMA), Μεταξύ αυτών είναι το Nitinol, το οποίο ανακαλύφθηκε από τους Buechler et al. [99], και διαθέτει ανώτερες θερμομηχανικές και θερμοηλεκτρικές ιδιότητες ενώ είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο SMA. Τα SMA Nitinol έχουν δύο μοναδικές ιδιότητες: μνημονικότητα και υπερελαστικότητα. Ως μνημονικότητα ορίζεται η ικανότητα των SMA να επιστρέφουν στα προκαθορισμένα σχήματα τους όταν θερμανθούν, ενώ ως υπερελαστικότητα, αναφέρεται η ιδιότητα των SMA να μπορούν να υποστούν μεγάλη ελαστική παραμόρφωση και να ανακτήσουν το σχήμα τους ξανά μετά την αποφόρτιση.

Εκμεταλλευόμενοι την ικανότητα μνήμης των SMA, οι Song και Mo [100] πρότειναν την ιδέα του ευφυούς οπλισμένου σκυροδέματος (Intelligent Reinforced Concrete – IRC). Στο IRC χρησιμοποιήθηκαν SMA συρματόσχοινα μαρτενσίτη για το στάδιο της προέντασης, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.10**. Παρακολουθώντας τη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης των καλωδίων SMA, θα μπορούσε να ληφθεί η κατανομή των τάσεων στο σκυρόδεμα. Παρουσία ρωγμών, λόγω εκρήξεων ή σεισμών, μέσω ηλεκτρικής θέρμανσης των SMA, τα συρματόσχοινα συρρικνώνονται και μειώνουν το άνοιγμα της ρωγμής. Ο συγκεκριμένος τύπος αυτοϊασης θα μπορούσε να χειριστεί ευρύτερες του επιτρεπτού μεγέθους ρωγμές. Οι συγκεκριμένες κατασκευές θεωρούνται ευφυείς υπό την έννοια ότι μπορούν να αντιληφθούν την αστοχία και να εφαρμόσουν την διαδικασία αυτοϊασης. Οι Sakai et al. [93] διερεύνησαν την αυτοϊαση μία δοκού σκυροδέματος χρησιμοποιώντας υπερρεαλιστικά συρματόσχοινα SMA. Τα πειραματικά αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η δοκός με συρματόσχοινα SMA αποκαταστάθηκε σχεδόν πλήρως μετά από μία εξαιρετικά μεγάλη ρωγμή.



Σχήμα 3.10 Σκαρίφημα ευφυούς οπλισμένου σκυροδέματος [98].

Παρομοίως, μνημονικά πολυμερή υλικά (Shape Memory Polymer – SMP) έχουν επίσης προταθεί να ενσωματωθούν σε τσιμεντοειδή μήτρα [97]. Η βασική ιδέα είναι ότι: (i) η ρωγμή συμβαίνει στο τσιμεντοειδές υλικό λόγω συρρίκνωσης, θερμικών επιδράσεων και/ή μηχανικής φόρτισης, (ii) ο μηχανισμός συρρίκνωσης των πολυμερών (SMP) ενεργοποιείται με θέρμανση, με αποτέλεσμα το κλείσιμο των ρωγμών και συμπιεστικές τάσεις να αναπτύσσονται στις κλειστές επιφάνειες της ρωγμής. Το κλείσιμο των ρωγμών μπορεί να ενισχύσει τη φυσική διαδικασία αυτοϊασης και γενικά ένα τέτοιο κλείσιμο ενισχύει την αντοχή του δομικού υλικού. Με βάση τα πειράματα των Jefferson et al. [97] δόθηκε το συμπέρασμα ότι η ιδέα μίας προεντεταμένης δοκού κονιάματος στην οποία χρησιμοποιήθηκαν προσανατολισμένα SMP ήταν βιώσιμη τόσο για το κλείσιμο ρωγμών αλλά και για το χαμηλό βαθμό προέντασης. Αποδείχθηκε επίσης στην εργασία τους ότι το πιο αποτελεσματικό υλικό SMP, όπως κρίθηκε από μία σειρά δοκιμών, ήταν το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET). Το συγκεκριμένο υλικό, κατά την θέρμανση του στους 90°C και την μετέπειτα ψύξη του και εφόσον δεν υφίσταται ελεύθερη συρρίκνωση, μπορεί να αναπτύξει εφελκυστική τάση στα άκρα του περίπου στα 34 MPa. Τέλος, η επίδραση της θέρμανσης, σε συνδυασμό με πρόσθετη σκλήρυνση, συνέβαλε στην αύξηση της αντοχής του κονιάματος κατά περίπου 25%.

3.3. Μέθοδοι και τεχνικές εκτίμησης της αυτοϊάσης

Γενικά, δεν υπάρχει μία τυποποιημένη και κοινώς εφαρμοζόμενη μεθοδολογία για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας της αυτοϊάσης. Ορισμένες εργασίες που εστιάζουν σε αυτόνομες μεθόδους αυτοϊάσης, εξακολουθούν να βασίζονται σε στοιχειά μελετών και να λαμβάνουν υπόψη το υλικό ίασης, την παραγωγή, τη μορφολογία και την κατανομή μεγέθους σωματιδίων των μικροκαψουλών [101-103]. Η έλλειψη συστηματικών μελετών για βασικές ιδιότητες του σκυροδέματος καθιστά δύσκολη την αντιμετώπιση ορισμένων από τις παρουσιαζόμενες λύσεις ως υποσχόμενες στρατηγικές αυτοϊάσης. Στην περίπτωση της αυτογενούς αυτοϊάσης, λείπουν σε μεγάλο βαθμό δεδομένα που σχετίζονται με τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες έκθεσης (π.χ. το pH του νερού, η θερμοκρασία, οι ρεολογικές ιδιότητες). Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας χρησιμοποιεί διάφορες μεθόδους δοκιμών για την επαλήθευση της διαδικασίας ίασης. Οι τρέχουσες δοκιμές μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες ομάδες (**Πίνακας 3.2**). Οι δοκιμές και των δύο ομάδων εφαρμόζονται συνήθως πριν και μετά τη διαδικασία αυτοϊάσης για την αξιολόγηση του λόγου ανάκτησης (π.χ. μηχανικές ιδιότητες, ιδιότητες μεταφοράς, κλείσιμο ρωγμών) καθώς και οι χημικές αλλαγές στο υλικό και την ανάπτυξη προϊόντων ίασης.

Η πρώτη ομάδα στοχεύει στο προσδιορισμό των γενικών επιδόσεων του αυτοϊάσιμου υλικού στην μακροκλίμακα (**Πίνακας 3.2A**). Οι συγκεκριμένες μέθοδοι επιτρέπουν την εξέταση του κλεισίματος των ρωγμών όχι μόνο με βάση την οπτική επιθεώρηση της επούλωσης, αλλά και την έμμεση αξιολόγησης της πλήρωσής της ρωγμής εντός του δείγματος. Μπορεί να περιλαμβάνει μετρήσεις διαπερατότητας νερού, διείσδυσης χλωριόντων, υδατοαπορροφητικότητας ή διαπερατότητας σε αέρα. Ένα άλλο σημαντικό μέτρο της αποτελεσματικότητας της αυτοϊάσης, π.χ. η ανάκτηση των μηχανικών ιδιοτήτων, μελετάται επίσης στη μακροκλίμακα. Οι περισσότερες προσεγγίσεις χρησιμοποιούν άμεσες μηχανικές δοκιμές, π.χ. δοκιμές κάμψης, μονοαξονικής θλίψης ή διάρρηξης. Οι έμμεσες μέθοδοι περιλαμβάνουν μετρήσεις χρόνου μετάδοσης υπερήχων ή μετρήσεις συχνότητας συντονισμού. Ο προσδιορισμός της ανάκτησης των μηχανικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων μεταφοράς βασίζεται σε μία ποικιλία μεθόδων ελέγχου που καθιστούν αδύνατη την άμεση σύγκριση των δημοσιευμένων αποτελεσμάτων.

Η δεύτερη ομάδα δοκιμών στοχεύει στην αξιολόγηση επιλεγμένων μικροδομικών ιδιοτήτων των αυτοϊάσιμων υλικών (**Πίνακας 3.2B**). Οι περισσότερες από τις μελέτες χρησιμοποίησαν την οπτική μικροσκοπία για την αξιολόγηση του κλεισίματος των ρωγμών σε τοπικό επίπεδο. Αυτές οι δοκιμές δεν παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την αποτελεσματικότητα του μηχανισμού ίασης στο εσωτερικό του δείγματος σκυροδέματος. Ο χημικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των προϊόντων ίασης γίνεται με περίθλαση ακτίνων X (X.R.D.), θερμοβαρυμετρική ανάλυση (T.G.A.), φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (S.E.M.), ενεργειακή διασπορά ακτίνων X (EDX) ή ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης / διαπερατότητας (T.E.M.). Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους περιορίζονται σε μικρό όγκο αναλυθέντος υλικού ή, όπως στην περίπτωση του S.E.M., παρέχουν

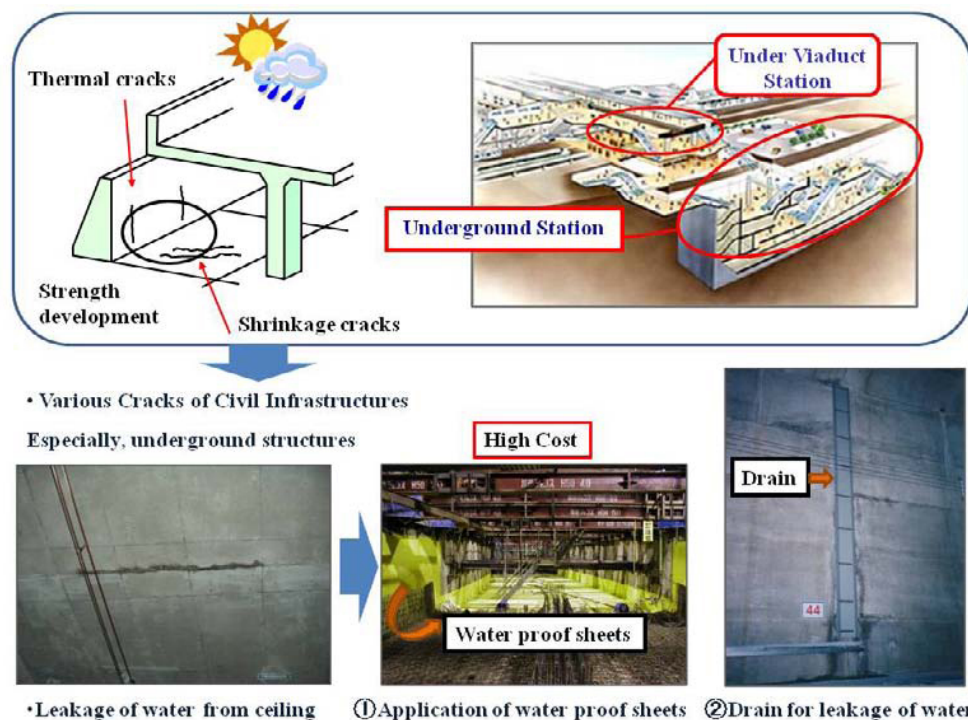
μόνο μία δισδιάστατη (2D) εικόνα. Η χωρική (τρισδιάστατη – 3D) κατανομή των σχηματισμένων φάσεων, του τοπικού κλεισίματος της ρωγμής, κ.λπ. προσδιορίζεται με την τεχνική μικροτομογραφίας ακτίνων Χ (3D X-ray microCT). Επιπλέον, οι μηχανικές ιδιότητες των προϊόντων ίασης και η διεπαφή μεταξύ των προϊόντων ίασης και του άκρου της ρωγμής αξιολογήθηκαν με τη δοκιμή νανοσκληρομέτρησης (nanoindentation test), δηλαδή, τη μέτρηση της σκληρότητα στη νανοκλίμακα [58].

Πίνακας 3.2 Κατάλογος διαφορετικών μεθόδων - δοκιμών αξιολόγησης της αυτοΐασης στη μακρο (Α) και μικρο (Β) -κλίμακα [58].

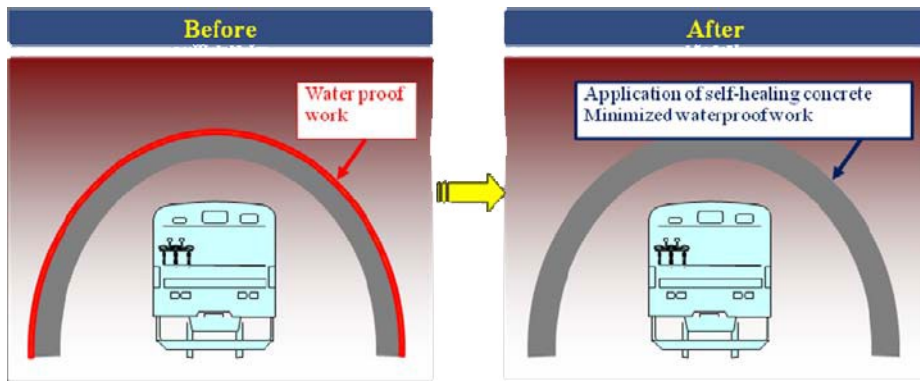
A. Μακροκλίμακα	B. Μικροκλίμακα
- Θερμιδομετρία (<i>Calorimetry</i>)	- Περίθλαση ακτίνων Χ (<i>X-ray diffraction</i>)
- Βάθος επιταχυνόμενης ενανθράκωσης (<i>Accelerated carbonation depth</i>)	- Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (<i>Thermogravimetry</i>)
- Δοκιμή διέλευσης νερού (<i>Water passing test</i>)	- φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
- Χρόνος μετάδοσης υπερήχων (<i>Ultrasound transmission time</i>)	- Ραδιογραφία νετρονίων (<i>Neutron radiography</i>)
- Μονοαξονική αντοχή σε θλίψη (<i>Uniaxial compressive strength test</i>)	- Φασματοσκοπία Raman (<i>Raman spectroscopy</i>)
- Δοκιμή κάμψης (<i>Bending test</i>)	- Φθορισμός ακτίνων Χ (<i>X-ray fluorescence</i>)
- Συχνότητα συντονισμού (<i>Resonance frequency</i>)	- Μικροκυματική ανακλασματομετρία εγγύς πεδίου (<i>Near field microwave reflectometry</i>)
- Ψηφιακή συσχέτιση εικόνας (<i>Digital image correlation</i>)	- Οπτική μικροσκοπία (<i>Optical microscopy</i>)
- Δυναμική μηχανική ανάλυση (<i>Dynamic mechanical analysis</i>)	- Μικροσκοπία τριών διαστάσεων (<i>3D microscopy</i>)
- Μονοαξονική αντοχή εφελκυσμού (<i>Uniaxial tensile strength</i>)	- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ενεργειακή διασπορά ακτίνων (<i>Scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
- Ιντερφερομετρία κυμάτων ουράς (<i>Coda wave interferometry</i>)	- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης / διαπερατότητας (<i>Transmission electron microscopy</i>)
- Δοκιμή αγωγιμότητας (<i>Conductivity test</i>)	- Μικροτομογραφία ακτίνων Χ (<i>X-ray microtomography</i>)
- Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)	- Στοιχειακή μικροσκοπία ανάλυσης υφής (<i>Texture element analysis microscopy</i>)
- Μέτρηση διάχυσης CO ₂ (<i>CO₂ diffusion measurement</i>)	- Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (<i>Nuclear magnetic resonance</i>)
- Μέτρηση ιξώδους (<i>Viscosity measurements</i>)	- Νανοσκληρομέτρηση (<i>Nanoindentation</i>)
- Υδατοπερατότητα (<i>Water permeability test</i>)	
- Διείσδυση χλωριόντων (<i>Rapid chloride permeability</i>)	
- Ποροσιμετρία υδραργύρου (<i>Mercury intrusion porosimetry</i>)	
- Διαπερατότητα αέρα (<i>Air permeability</i>)	
- Υδατοαπορροφητικότητα (<i>Water sorption test</i>)	

3.4. Πεδίο εφαρμογής αυτοϊασόμενων τσιμεντοειδών υλικών

Το σκυρόδεμα είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο δομικό υλικό στον κόσμο, το οποίο συναντάται από πεζοδρόμια έως κατασκευές μεγάλης κλίμακας. Οι μικρορωγμές είναι ένα τυπικό χαρακτηριστικό αστοχίας του σκυροδέματος που συμβαίνει συχνά στα στάδια κατασκευής, από ρωγμές συρρίκνωσης, κατά τη διάρκεια ζωής του έργου, έως αποτέλεσμα φυσικοχημικών μεταβολών που επηρεάζουν αρνητικά τη διάρκεια ζωής του (Σχήμα 3.11). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι μικρορωγμές παρατηρούνται ως επί το πλείστον σε οπλισμένο σκυρόδεμα που παρουσιάζει διάβρωση στο χάλυβα και είναι πιο έντονη σε κατασκευές που εδράζονται σε παράκτιες περιοχές [104]. Αυτό το φαινόμενο έχει μεγάλη σημασία σε μεγάλα έργα (σήραγγες, φράγματα, γέφυρες, βαθιές θεμελιώσεις) που είναι δύσκολη η πρόσβαση, ώστε να υπάρχει επαρκής οπτική επιθεώρηση και επισκευή, αυξάνοντας έτσι άμεσα τις απαιτήσεις κόστους συντήρησης (Σχήμα 3.12). Οι εκτιμήσεις, σχετικά με την αγορά των ΗΠΑ, δείχνουν ότι έως το 2025 θα απαιτηθεί επένδυση περίπου 4.59 τρισεκατομμυρίων δολαρίων για τη βελτίωση των υποδομών [105]. Όσον αφορά τις οδικές γέφυρες, το μέσο κόστος επισκευής εκτιμάται στα 171 δισεκατομμύρια δολάρια και το ετήσιο άμεσο κόστος αποκατάστασης για όσες επηρεάζονται από διάβρωση αναμένεται να φτάσει τα 13.6 δισεκατομμύρια δολάρια [106, 107]. Εκτός από τις οικονομικές πτυχές, η ανάγκη για τσιμέντο σε εκτεταμένες εργασίες συντήρησης αυξάνει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις για μία κατασκευή, όσον αφορά την απελευθέρωση CO₂ και την κατανάλωση ενέργειας και φυσικών πόρων [11]. Επιπλέον, η περιορισμένη διάθεση στο κοινό των υποδομών, έως την ολοκλήρωση των επισκευών, είναι ένας επιπρόσθετος αντίκτυπος.

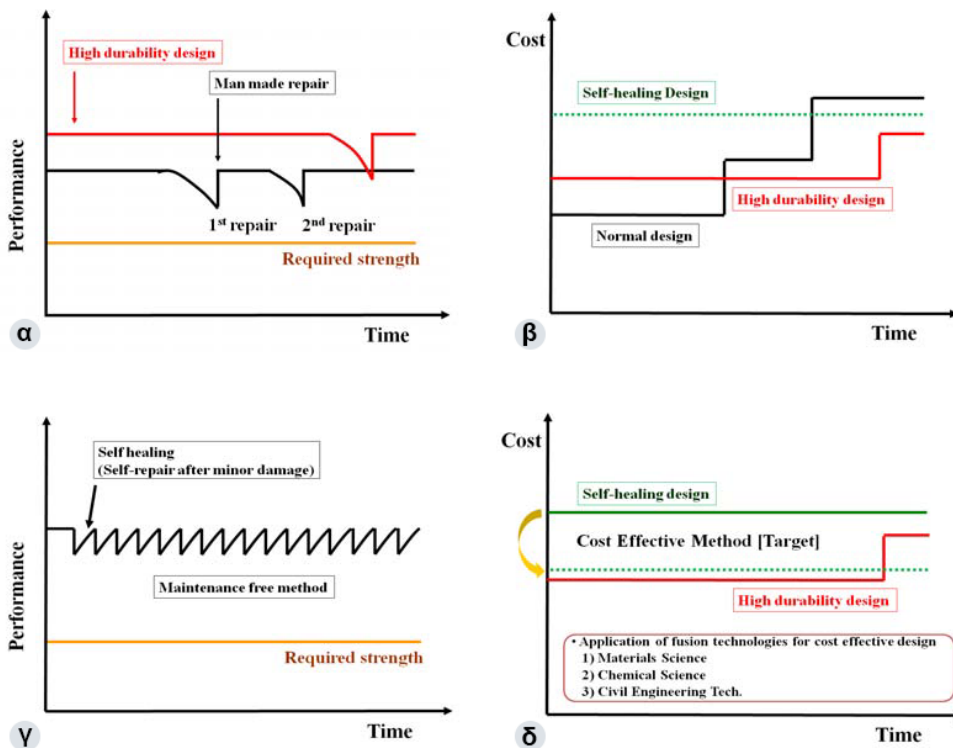


Σχήμα 3.11 Η έννοια της εφαρμογής του αυτοϊασόμενου σκυροδέματος για τη διαρροή από νερό υπόγειων αστικών υποδομών όπως οι σήραγγες, καθώς και η ανάπτυξη ρωγμών σε υπέργειες δομές (οδικές γέφυρες) [88].



Σχήμα 3.12 Μείωση κόστους εργασίας για την υδατοστεγάνωση σήραγγας [88].

Η απόδοση των κατασκευών με την πάροδο του χρόνου αναφέρεται συχνά με γραφήματα όπως αυτά του Σχήματος 3.13. Γενικά, για υψηλής ανθεκτικότητας και κανονικού σχεδιασμού κατασκευές, η αύξηση του όγκου των ρωγμών αυξάνει το επισκευαστικό κόστος όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13β. Ωστόσο, όταν εξετάζονται αυτοϊάσιμες κατασκευές, εάν εμφανιστούν ρωγμές έπειτα από μικροφθορές, αυτές θα επουλωθούν αυτόνομα, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.13γ και δ.



Σχήμα 3.13 (α), (β): Απόδοση (α) και κόστος (β) σε σχέση με το χρόνο για κανονικές κατασκευές (μαύρη γραμμή) και κατασκευές με σχεδιασμό υψηλής ανθεκτικότητας (κόκκινη γραμμή). (γ), (δ): Απόδοση (γ) και κόστος (δ) σε σχέση με το χρόνο της κατασκευής εκείνης που έχει κατασκευαστεί με αυτοϊασόμενο σκυρόδεμα [41, 88].

Η ιδέα της αυτοϊάσης, αποτελεί μία μέθοδο ελεύθερης συντήρησης η οποία, εκτός από την εξοικονόμηση άμεσων δαπανών συντήρησης και επισκευής, μειώνει το έμμεσο κόστος – μία εξοικονόμηση που φέρει θετικό αντίκτυπο από τους εργολάβους. Επιπλέον, η γενική κατασκευαστική φιλοσοφία έχει αρχίσει να μεταβάλλεται από το

[Αντίληψη σχεδιασμού και κατασκευής: Οι ευθύνες του κατασκευαστή για τη συντήρηση και την επισκευή των κατασκευών είναι περιορισμένες] σε [Αντίληψη σχεδιασμού, κατασκευής και συντήρησης: Ο κατασκευαστής έχει ευθύνες συμπεριλαμβανομένης της συντήρησης, παρακολούθησης και επισκευής για τον κύκλο ζωής του έργου] όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.13**. Αυτή η τάση δείχνει ότι είναι απαραίτητο τόσο για τον βιομηχανικό όσο και για τον ερευνητικό τομέα να αναπτυχθούν στο εγγύς μέλλον σκυροδέματα, με ενσωματωμένες τις ιδιότητες της αυτοϊασης [41].

Συνοψίζοντας, η τεχνολογία της αυτοϊασης μπορεί να βρει εφαρμογή σε μεγάλα τεχνικά έργα (λιμενικά έργα, βαθιές θεμελιώσεις, σήραγγες, φράγματα, οδικές γέφυρες, οδοποιία κ.λπ.), τα οποία εκτίθενται σε υψηλά ποσοστά υγρασίας, όπως είναι οι τακτικές βροχοπτώσεις, η αλληλεπίδραση με το παράκτιο περιβάλλον, η επαφή με υπόγεια ύδατα και γενικά διαβρωτικούς παράγοντες, καθώς και σε ενεργές τεκτονικές περιοχές έντονης σεισμικής δραστηριότητας.

4.1. Πρώτες Ύλες και Έλεγχος Ποιότητας

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός ανόργανων και οργανικών πρώτων υλών, με απώτερο σκοπό τη διερεύνηση των παραμέτρων που επιδρούν και προσδίδουν τα χαρακτηριστικά της αυτοϊάσης στα τσιμεντοειδή υλικά. Η τεχνική που ακολουθήθηκε ήταν εκείνη της απευθείας προσθήκης παραγόμενων ίασης στην τσιμεντοειδή μήτρα.

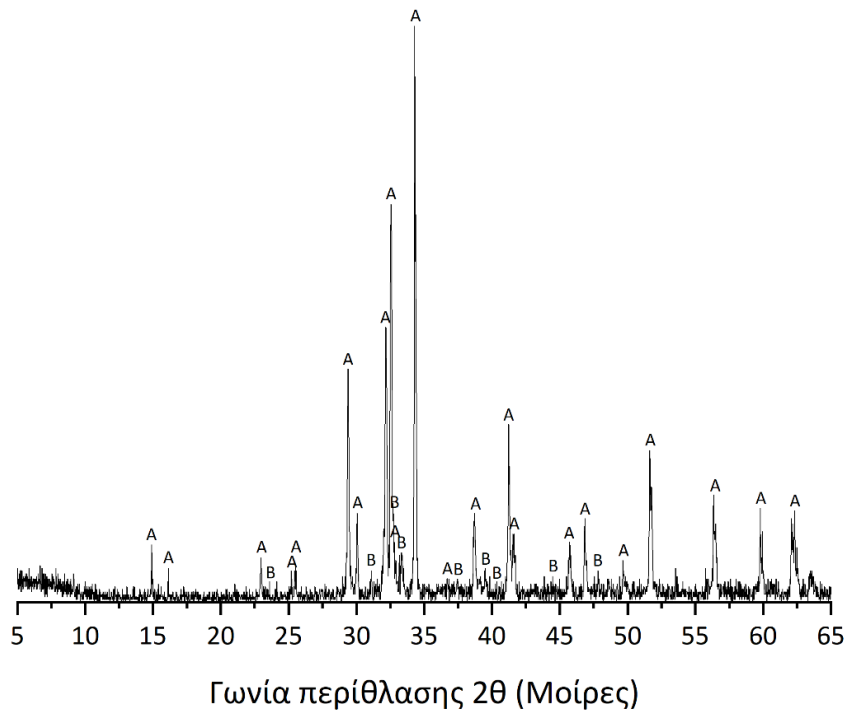
Αν και στη μέχρι σήμερα βιβλιογραφία έχει διερευνηθεί ο μηχανισμός με τη χρήση εμπορικών προσθέτων (ορυκτά και διογκωτικά πρόσθετα) και ανόργανων χημικών ουσιών, στη συγκεκριμένη έρευνα, η αντιμετώπιση του προβλήματος προσεγγίστηκε με τη χρήση οργανικών οξέων (δικαρβοξυλικά και τρικαρβοξυλικά οξέα), ανόργανων αλάτων (ανθρακικό νάτριο και πυριτική παιπάλη) και ενός διογκωτικού εμπορικού προσθέτου, γνωστής χημικής σύνθεσης (σουλφοαργλικό ασβέστιο). Η τσιμεντοειδής μήτρα, συντέθηκε από τσιμέντο τύπου I, ενώ στην περίπτωση κονιαμάτων και σκυροδέματος χρησιμοποιήθηκαν ασβεστολιθικά αδρανή. Για λόγους συνεκτικότητας της δομής και αποτροπής των μικρορηγματώσεων, λόγω συρρίκνωσης, έγινε προσθήκη ινών πολυπροπυλενίου, ονομαστικών διαστάσεων $\varnothing 0.04 \times 6.00$ mm. Τέλος, η εργασιμότητα, τόσο των παστών όσο και των κονιαμάτων, καθώς και του σκυροδέματος επιτεύχθηκε με τη χρήση υπερρρευστοποιητή.

4.1.1. Τσιμέντο CEM I 52.5 N (OPC)

Το τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση της τσιμεντοειδούς μήτρας των δοκιμών ήταν της εταιρίας TITAN Cement Group και προήρχετο από το εργοστάσιο Καμαρίου Βοιωτίας. Ειδικότερα, έγινε χρήση φαιού τσιμέντου τύπου I (CEM I) κανονικών αντοχών (N) και ονομαστικής θλιπτικής αντοχής 52.5 MPa, ενώ ήταν εναρμονισμένο με την τεχνική προδιαγραφή EN 197-1:2011 [19]. Η χημική σύνθεση του τσιμέντου παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1, ενώ οι ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες απαντώνται απεικονίζονται στο Σχήμα 4.1. Οι τελευταίες με τη σειρά τους αναφέρονται ως: Αλίτης (A - C_3S ή $3CaO \cdot SiO_2$ ή Ca_3SiO_5) και Βελίτης (B - C_2S ή $2CaO \cdot SiO_2$ ή Ca_2SiO_4).

Πίνακας 4.1 Χημική ανάλυση τσιμέντου CEM I 52.5N (% w/w).

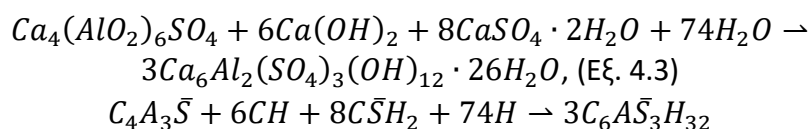
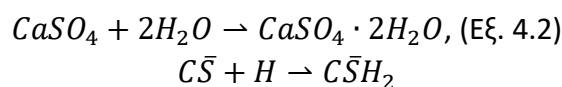
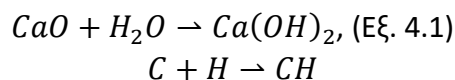
Οξείδιο	(% wt.)	Οξείδιο	(% wt.)
<i>SiO₂</i>	20.00	<i>MgO</i>	3.02
<i>Al₂O₃</i>	5.00	<i>K₂O</i>	0.55
<i>Fe₂O₃</i>	3.75	<i>Na₂O</i>	0.18
<i>CaO</i>	61.95	<i>SO₃</i>	2.80
		<i>LOI</i>	2.75

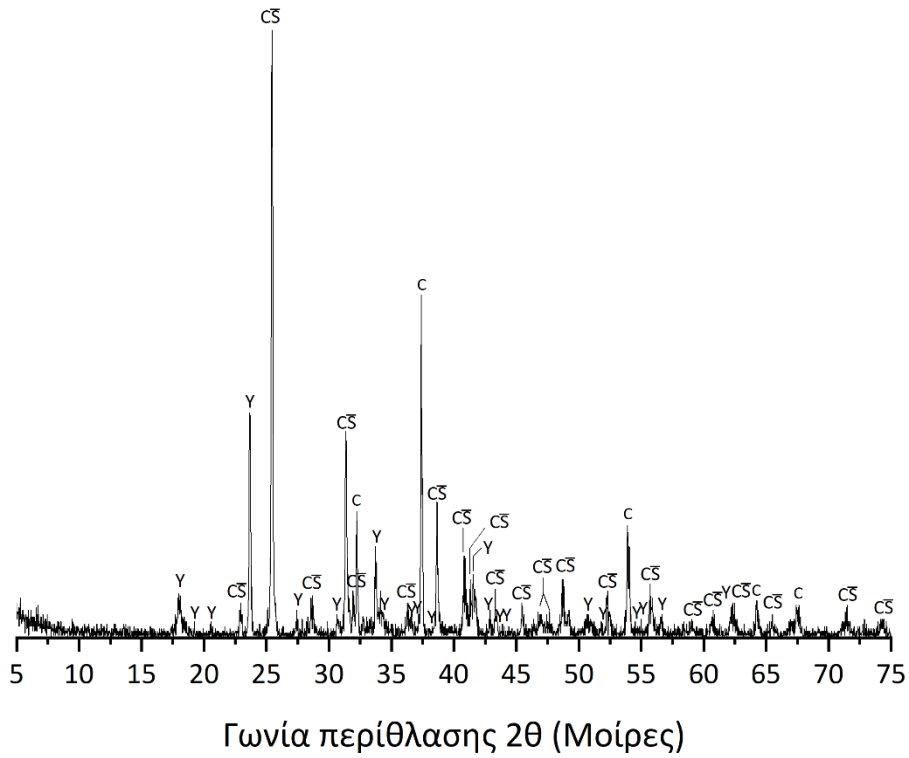


Σχήμα 4.1 Ακτινοδιάγραμμα τσιμέντου CEM I 52.5N. A: Αλίτης, B: Βελίτης.

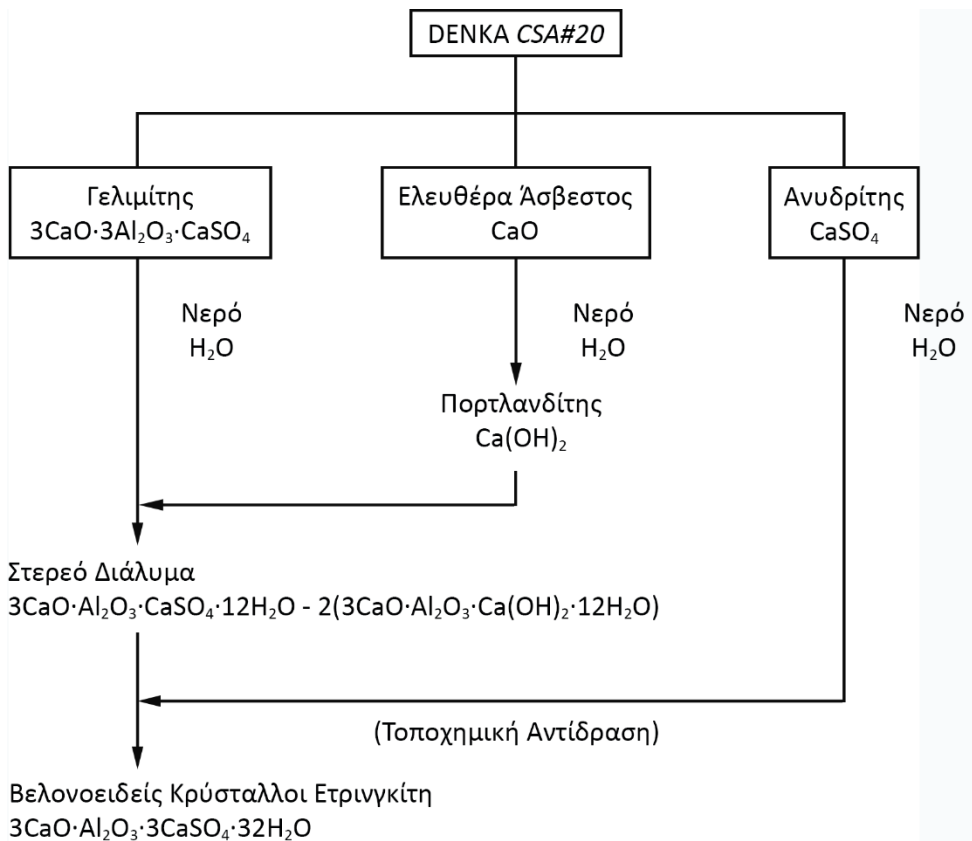
4.1.2. Διογκωτικό πρόσθετο DENKA CSA#20 (CSA)

Το διογκωτικό πρόσθετο Denka CSA#20 είναι ένα τσιμεντοειδές πρόσθετο σουλφοαργλικού ασβεστίου (CSA). Αναπτύχθηκε για να μειώνει και να αντισταθμίζει την υδραυλική συρρίκνωση των δομικών προϊόντων με βάση το τσιμέντο. Τα κρυσταλλικά συστατικά του (Γελιμίτης · Υ - $C_4A_3\bar{S}$ ή $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ή $Ca_4(AlO_2)_6SO_4$, ελευθέρα Άσβεστος - C ή CaO, Ανυδρίτης - $C\bar{S}$ ή $CaO \cdot SO_3$ ή $CaSO_4$), (Σχήμα 4.2 και Πίνακας 4.2), αντιδρούν με το νερό και παράγουν λεπτές βελόνες ετρινγκίτη (E - $C_6A_3\bar{S}_3H_{32}$ ή $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ή $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$). Κατά το στάδιο σκλήρυνσης του τσιμέντου, οι βελονοειδείς σχηματισμοί του ετρινγκίτη μεγαθύνονται σε μεγαλύτερους κρυστάλλους, δίνοντας έτσι μία αύξηση όγκου (διόγκωση). Η συγκεκριμένη δομή περιέχει μία προένταση (γύρω από τις ένυδρες φάσεις μεταδίδεται συμπιεστική δύναμη που παράγεται από τα επεκτατικά συστατικά [108]) η οποία αντισταθμίζει τη συρρίκνωση τόσο κατά την ενυδάτωση, όσο και λόγω της ξήρανσης της τσιμεντοειδούς μήτρας [109, 110]. Ο μηχανισμός παραγωγής ετρινγκίτη παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις (Εξισώσεις 4.1, 4.2 και 4.3) και στο Σχήμα 4.3 [108, 111]. Επιπλέον, η χημική ανάλυση και οι φυσικές ιδιότητες του προσθέτου δίνονται στους Πίνακες 4.3 και 4.4 αντίστοιχα.





Σχήμα 4.2 Ακτινοδιάγραμμα τσιμεντοειδούς προσθέτου Denka CSA#20. Y: Γελιμίτης, C: Ελευθέρη Άσβεστος, C̄S: Ανυδρίτης.



Σχήμα 4.3 Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης σχηματισμού ετρινγκίτη [108].

Πίνακας 4.2 Ορυκτολογική ανάλυση Denka CSA#20 [112].

Ορυκτολογική Φάση	CAS No	EC No	Διακύμανση (%)
Θειικό ασβέστιο (CaSO ₄)	7778-18-9	231-900-3	45.00 - 55.00
Θειικό αργλικό ασβέστιο (Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ SO ₄)	12005-25-3		25.00 - 35.00
Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)	1305-78-8	215-138-9	15.00 - 25.00

Πίνακας 4.3 Χημική ανάλυση τσιμεντοειδούς πρόσθετου Denka CSA#20 (% w/w) [110].

Οξείδιο	(% wt.)	Οξείδιο	(% wt.)
SiO ₂	1.00 – 2.00	MgO	0.40 – 2.30
Al ₂ O ₃	12.00 – 15.00	Na ₂ O-equi.	< 0.75
Fe ₂ O ₃	0.30 – 0.80	SO ₃	27.00 – 31.00
CaO	50.00 – 54.00	Cl	< 0.05
		LOI	< 3.00

Πίνακας 4.4 Φυσικές ιδιότητες Denka CSA#20 [110].

Ιδιότητα	Χαρακτηρισμός
Εμφάνιση	Υπόλευκο, εύκολος χειρισμός, σκόνη
Ειδική πυκνότητα (g/cm ³)	2.86
Ειδική επιφάνεια (cm ² /g)	3700
Φαινόμενη πυκνότητα χαλαρής σκόνης (g/cm ³)	0.80 - 0.90
Φαινόμενη πυκνότητα συμπυκνωμένης σκόνης (g/cm ³)	1.50

4.1.3. Οργανικά Χημικά Πρόσθετα (DCA & TCA)

Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά δικαρβοξυλικά οξέα (DCA₁ και DCA₂) και ένα τρικαρβοξυλικό οξύ (TCA), τα οποία ανήκουν στην ομάδα των μειωτών νερού / επιβραδυντών.

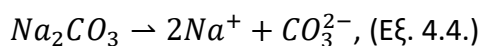
Ουσιαστικά, ως υδατικοί μειωτήρες ορίζονται μείγματα που μειώνουν την ποσότητα του νερού ανάμιξης για το σκυρόδεμα για μία δεδομένη εργασιμότητα. Βελτιώνουν τις ιδιότητες του σκληρυμένου σκυροδέματος και ειδικότερα αυξάνουν την αντοχή και την ανθεκτικότητα του. Σύμφωνα με τα πρότυπα [113, 114], η μείωση του νερού ανάμιξης με τη χρήση των μειωτών νερού πρέπει να είναι τουλάχιστον 5%. Ωστόσο, οι εμπορικοί υδατικοί μειωτήρες μπορούν να μειώσουν το νερό ανάμιξης από 10 έως και 15% [115].

Έτσι, το πρώτο δικαρβοξυλικό οξύ - DCA₁ (Alfa Aesar, Η.Π.Α.) αποτελείται από δύο καρβοξυλομάδες και ένα διπλό δεσμό άνθρακα, ενώ το δεύτερο - DCA₂ (Fisher Scientific, Η.Π.Α.), δομείται από δύο καρβοξυλομάδες και δύο υδροξυλομάδες. Τέλος, το τρικαρβοξυλικό οξύ - TCA (Riedel-de Haën, Γερμανία), είναι σχηματισμένο από τρεις καρβοξυλομάδες και μία υδροξυλομάδα.

4.1.4. Ανθρακικό Νάτριο - Na₂CO₃, (N \bar{C})

Σύμφωνα με την ταξινόμηση των επιταχυντικών προσμίκτων [113], το ανθρακικό νάτριο (N \bar{C} - \bar{C} = CO₂) ανήκει στην ομάδα των ευδιάλυτων ανόργανων αλάτων (soluble inorganic salts), που επηρεάζουν κυρίως την επιτάχυνση της ενυδάτωσης του C₃S.

Ουσιαστικά, ένα ένυδρο υμένιο σχηματίζεται γύρω από τους κόκκους του C_3S με αποτέλεσμα να παρατηρείται μία αύξηση της ταχύτητας διάχυσης Ca^{2+} και OH^- μέσω της ένυδρης στοιβάδας. Έτσι μειώνεται η αδρανής περίοδος και επιταχύνεται η ενυδάτωση του αλίτη. Ωστόσο, αυτό έχει σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη του πορώδους. Λόγω της περίσσειας των ανθρακικών ριζών CO_3^{2-} στην ενυδάτωση του C_3S , παρατηρείται έντονη καταβύθιση άμορφων σωματιδίων $CaCO_3$ στο υπέρκορο διάλυμα από ιόντα Ca^{2+} και CO_3^{2-} . Σε μικρό χρονικό διάστημα, λίγα λεπτά, η άμορφη ανθρακική φάση έχει μετετραπεί σε κρυσταλλικό $CaCO_3$, ενώ ο σχηματισμός $Ca(OH)_2$, εντός του ίδιου χρονικού διαστήματος, έχει επιβραδυνθεί. Αντίθετα, το C_3A ενυδατώνεται πολύ γρήγορα, με την προσθήκη Na_2CO_3 , μεταξύ της 1^{ης} και 24^{ης} ώρας, σχηματίζοντας προϊόντα ενυδάτωσης πλούσια σε κρυσταλλικό νερό τα οποία χαρακτηρίζονται από ένα σύμπλεγμα αλάτων της μορφής $(x)C_3A \cdot (y)CO_2 \cdot (z)H_2O$. Επιπλέον, στο σύστημα C_3A-H_2O το κύριο προϊόν ενυδάτωσης είναι το C_3AH_6 . Τέλος, η υψηλότερη περιεκτικότητα του σχηματισθέντος ένυδρου αργλικού ασβεστίου στο σύστημα $C_3A-Na_2CO_3-H_2O$ συμβάλει στην πρόωρη αύξηση της αντοχής της πάστας του τσιμέντου [116]. Επιλέων, πρέπει να τονιστεί ότι κατά την προσθήκη Na_2CO_3 οι τιμές pH της πάστας του τσιμέντου αυξάνονται, όπως περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις (Εξισώσεις 4.4 και 4.5) [117].



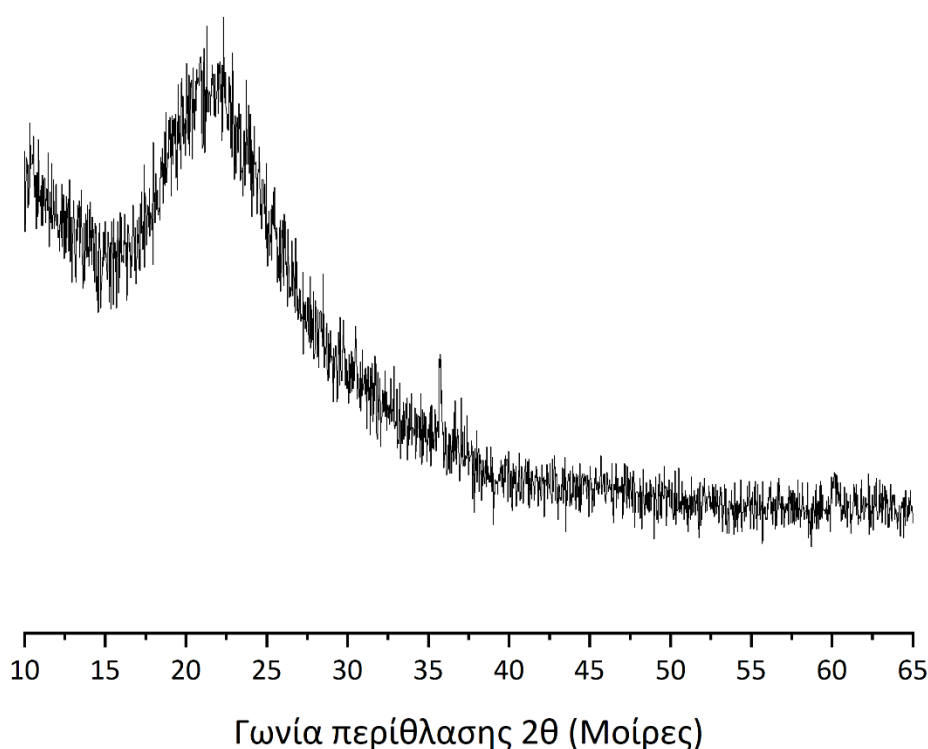
Για τους σκοπούς της διδακτορικής διατριβής, έγινε χρήση ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) καθαρότητας 99.90 % (Arcos Organics, Η.Π.Α.).

4.1.5. Πυριτική Παιπάλη - SiO_2 , (SF)

Η πυριτική παιπάλη είναι ένα λίαν λεπτόκοκκο βιομηχανικό προϊόν, με μορφή σφαιρικών υαλωδών σωματιδίων που έχουν διάμετρο 100 φορές μικρότερη από εκείνη του τσιμέντου. Το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται από 0.1 μm έως 0.2 μm . Η περιεκτικότητα σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) κυμαίνεται από 85% έως 98%, ενώ η ειδική πυκνότητα κυμαίνεται από 240 kg/m^3 έως 300 kg/m^3 . Η πυριτική παιπάλη δεν υφίσταται την μεταβλητότητα της σύνθεσης και την ορυκτολογική ετερογένεια που είναι χαρακτηριστική για την ιπτάμενη τέφρα. Το εξαιρετικά μικρό μέγεθος και το σφαιρικό σχήμα των υαλωδών σωματιδίων της πυριτικής παιπάλης την καθιστά μία ιδιαίτερα δραστική ποζολάνη, η οποία βελτιώνει αισθητά τις ιδιότητες του σκυροδέματος, τόσο του νωπού όσο και του σκληρυμένου. Λόγω της αυξημένης και επιταχυνόμενης ποζολανικής αντίδρασης της πυριτικής παιπάλης, το υδροξείδιο του ασβεστίου [$Ca(OH)_2$] που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του τσιμέντου καταναλώνεται γρήγορα ώστε να σχηματισθούν τα τσιμεντοειδή υλικά. Κάθε σωματίδιο πυριτικής παιπάλης δρα ως θέση πυρήνωσης για την καθίζηση $Ca(OH)_2$. Ως αποτέλεσμα σχηματίζονται πολλοί μικροί κρύσταλλοι πορτλαντίτη [$Ca(OH)_2$] αντί λίγων και μεγάλων. Η απουσία των μεγάλων κρυστάλλων $Ca(OH)_2$, οι οποίοι είναι αδύναμοι, αντικαθίσταται από τους μικρότερους κρυστάλλους, οι οποίοι ενισχύουν τις μηχανικές ιδιότητες.

Η προσθήκη πυριτικής παιπάλης συμβάλει σημαντικά στη βελτίωση της μικροδομής της ενυδατωμένης πάστας τσιμέντου που βρίσκεται στη μεταβατική ζώνη με τα αδρόκοκκα αδρανή. Με την ενσωμάτωση αυξανόμενης ποσότητας SiO_2 στο σκυρόδεμα, μειώνεται το πάχος της μεταβατικής ζώνης και μειώνεται επίσης το συσσωρευμένο νερό στα αδρανή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα βελτιωμένη αντοχή και μειωμένη διαπερατότητα του σκυροδέματος λόγω της μείωσης του πορώδους της μεταβατικής ζώνης και της βελτίωσης της δομής των πόρων της ίδιας της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας [118].

Η πυριτική παιπάλη που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή έφερε υψηλά ποσοστά υαλώδους φάσης (μη κρυσταλλικότητα) το οποίο συνεπάγεται την υψηλή ποζολανική της δράση. Ο ποιοτικός έλεγχος αυτής έγινε μέσω της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X.R.D.) (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4 Ακτινοδιάγραμμα πυριτικής παιπάλης (SiO_2). Εμφανής η άμορφη κατάσταση του υλικού (έλλειψη οξυληκτων κορυφών).

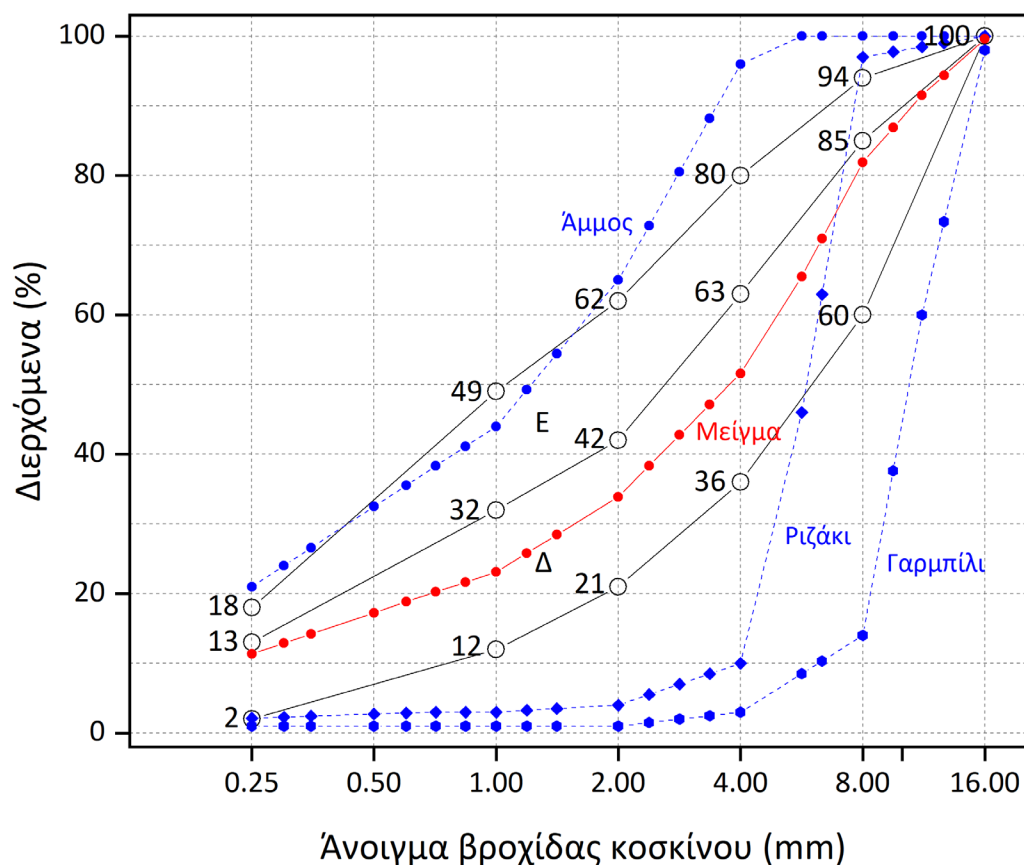
4.1.6. Αδρανή Υλικά

Για τους σκοπούς της διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν ασβεστολιθικά, θραυστά, αδρανή στα οποία έγινε έλεγχος φυσικών ιδιοτήτων (υδατοαπορροφητικότητα, φαινόμενο ειδικό βάρος, μικτό φαινόμενο ειδικό βάρος και μικτό φαινόμενο ειδικό βάρος εν κορεσμό) κατά ASTM C127-15 και C128-15 (Πίνακας 4.5) [119, 120]. Για την παρασκευή σκυροδέματος έγινε επιλογή τριών κλασμάτων: άμμος (0-4 mm), ριζάκι (4-8 mm) και γαρμπίλι (8-16 mm). Και στα τρία αυτά κλάσματα, έγινε κοκκομετρική ανάλυση με πρότυπα κόσκινα μειούμενου βρόγχου από πάνω προς το κάτω (υποδοχέας συλλογής). Το προς χρήση μείγμα αδρανών προέκυψε από τη μείξη διαφορετικών ποσοστών ανά κλάσμα, 50% άμμος, 30% ριζάκι και 20% γαρμπίλι. Η τελική

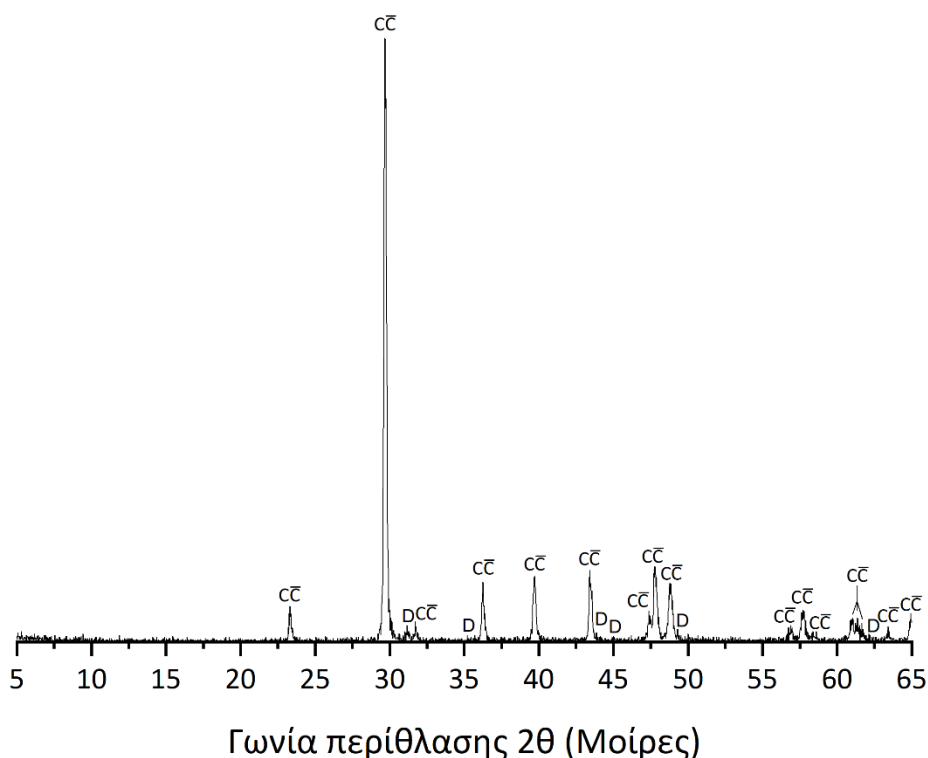
κοκκομετρική καμπύλη μείγματος αδρανών αποτυπώθηκε κοντά στη μέση γραμμή της υποζώνης Δ, όπως ορίζει ο Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος 2016 (ΚΤΣ-2016) [121], για κοκκομετρική διαβάθμιση μείγματος αδρανών μέγιστου κόκκου 16 mm (Σχήμα 4.5). Για τον προσδιορισμό βλαβερών ουσιών στο λεπτόκοκκο μέρος (άμμος 0-4 mm) πραγματοποιήθηκε ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (Χ.Ρ.Δ.), η οποία πιστοποίησε την καθαρότητα του δείγματος και προσδιόρισε την ορυκτολογική του σύσταση σε ασβεσίτη (CaCO_3) και μικροποσότητα δολομίτη [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], η ύπαρξη της οποίας βρίσκεται εντός ορίων για την ασφάλεια της σκυροδέτησης (Σχήμα 4.6). Για την δημιουργία δειγμάτων κονιαμάτων τσιμέντου έγινε χρήση της ίδιας άμμου με εκείνης των σκυροδετήσεων.

Πίνακας 4.5 Ειδικό βάρος και υδατοαπορροφητικότητα αδρανών.

Ιδιότητα	Άμμος (0-4 mm)	Ριζάκι (4-8 mm)	Γαρμπίλι (8-16 mm)
Υδατοαπορροφητικότητα (w/w %)	2.14	0.90	0.90
Φαινόμενο Ειδικό Βάρος	2.71	2.71	2.71
Μικτό Φαινόμενο Ειδικό Βάρος	2.65	2.55	2.55
Μικτό Φαινόμενο Ειδικό Βάρος εν κορεσμό	2.67	2.61	2.61



Σχήμα 4.5 Όρια κοκκομετρικής διαβάθμισης μείγματος αδρανών μέγιστου κόκκου 16.00 mm [121].



Σχήμα 4.6 Ακτινοδιάγραμμα άμμου (0 - 4 mm) αδρανών υλικών. C̄C̄: Ασβεστίτης, D: Δολομίτης.

4.1.7. Υπερρευστοποιητής (SP)

Οι υπερρευστοποιητές είναι μία ειδική κατηγορία μειωτών νερού, που διαφέρουν χημικά από τους κανονικούς μειωτήρες και έχουν την ικανότητα να μειώνουν το περιεχόμενο νερού κατά περίπου 30%. Είναι σχεδιασμένοι από υλικά τα οποία επιτρέπουν μεγαλύτερη μείωση νερού ή εναλλακτικά προσδίδουν βέλτιστη εργασιμότητα στο σκυρόδεμα στο οποίο έχουν ενσωματωθεί. Αυτό, επιτυγχάνεται χωρίς ανεπιθύμητες παρενέργειες, όπως η υπερβολική πρόσληψη αέρα ή η καθυστέρηση στην ωρίμανση [122, 123].

Για τις ανάγκες της διδακτορικής διατριβής και για την επίτευξη ικανοποιητικής εργασιμότητας, χρησιμοποιήθηκε ο υπερρευστοποιητής ViscoCrete-300 της εταιρείας Sika Hellas ABEE. Το συγκεκριμένο προϊόν ανήκει στους υπερρευστοποιητές 3^{ης} γενιάς και αποτελείται από πολυκαρβοξυλικά πολυμερή (Πίνακας 4.6). Με το συγκεκριμένο υπερρευστοποιητή είναι δυνατό να επιτευχθεί σκυρόδεμα υψηλής κάθισης (S4 ή S5) και χαμηλού λόγου νερού προς τσιμέντο (W/C), στην προκείμενη περίπτωση νερού προς συνδετικά υλικά (W/B < 0.50) [124]. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ViscoCrete-300 παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.6 Σύνθεση υπερρευστοποιητή, βάση δελτίου δεδομένων ασφαλείας (SDS) της εταιρείας Sika [125].

Όνομασία	Σύνθεση	CAS No.	EC No.
1,2-βενζισοθειαζολ-3(2H)-όνη	C ₇ H ₅ NOS	2634-33-5	220-120-9
Μείγμα (3:1)			
3: 5-χλωρο-2-μεθυλ-4-ισοθειαζολιν-3-όνη	C ₄ H ₄ ClNOS	26172-55-4	247-500-7
1: 2-μεθυλ-2H-ισοθειαζολ-3-όνη	C ₄ H ₅ NOS	2682-20-4	220-239-6

Πίνακας 4.7 Φυσικοχημικές ιδιότητες υπερρρευστοποιητή Sika ViscoCrete-300 [125].

Φυσικοχημικές ιδιότητες	Τιμές
Εμφάνιση	Υγρό
Χρώμα	Ανοιχτό καφέ
Οσμή	Χαρακτηριστική
Σημείο ανάφλεξης	Δεν εφαρμόζεται
pH (+20°C)	4.00
Πυκνότητα (+20°C)	1.078 (g/cm ³)
Διαλυτότητα στο νερό	Διαλυτό
Ιξώδες (+40°C)	> 7.00 mm ² /s

4.1.8. Πολυμερικές Ίνες (F)

Για την αποφυγή μικρορηγματώσεων, λόγω συρρίκνωσης, και τη διευκόλυνσή της διεξαγωγής των πειραμάτων αυτοΐασης (συγκράτηση των ρηγματωμένων δοκιμίων), έγινε χρήση πολυμερικών ινών πολυπροπυλενίου (PP) ονομαστικού μήκους 6.00 mm (Durofibre 6.00 mm, DuroStick, Ελλάδα). Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των ινών παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.8**.

Πίνακας 4.8 Τεχνικά χαρακτηριστικά ινών πολυπροπυλενίου (PP) Durofibre Durostick - 6.00 mm [126].

Φυσικοχημικές ιδιότητες	Τιμές
Μορφή - Χρώμα	Ίνες πολυπροπυλενίου (PP) άμεσης διασποράς - Διάφανο
Διόγκωση στο νερό	0.00 %
Αριθμός ινών	240 εκατομμύρια / kg
Διάμετρος ίνας	40 μm μέγιστη
Ειδικό βάρος	0.91 kg/L
Εργαστηριακή επιμήκυνση ίνας	22.00 %
Αντοχή εφελκυσμού	360.00 MPa
Σημείο τήξης	160.00°C
Μήκος	6.00 mm
Συμβατότητα	Με όλα τα πρόσθετα τσιμεντοκονιαμάτων

4.2. Συσκευές Προετοιμασίας Δειγμάτων

Για την ετοιμασία των αναλογιών των μιγμάτων και την παρασκευή των προς εξέταση δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος εργαστηριακός εξοπλισμός.

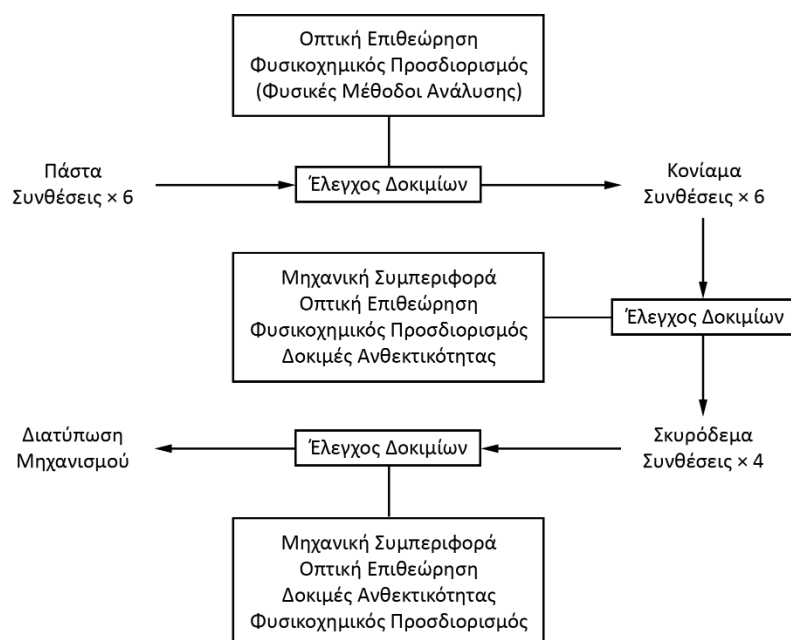
Ο προσδιορισμός των ποσοτήτων, ώστε να γίνει η προετοιμασία των συνθέσεων (πάστας, κονιάματος και σκυροδέματος), πραγματοποιήθηκε με τη χρήση τριών διαφορετικών τύπων εργαστηριακών ζυγών. Για τις ποσότητες τσιμέντου, προσθέτου (CSA), άμμου και ινών, στην περίπτωση παρασκευής παστών και κονιαμάτων, έγινε χρήση ζυγού KERN μέγιστης ικανότητας ζύγισης 5.00 kg και ακριβείας d: 0.1 g. Στην περίπτωση σκυροδέματος, λόγω των ποσοτήτων, η ζύγιση των αντιδραστηρίων, συν αυτής των αδρανών, εκτελέσθηκε σε ζυγό KERN μέγιστης ικανότητας ζύγισης 15.00 kg και ακριβείας d: 5.00 g. Οι υπόλοιπες δραστικές ουσίες, οργανικά και ανόργανα χημικά πρόσθετα, όπως και ο υπερρρευστοποιητής, μετρήθηκαν σε αναλυτικό ζυγό Mettler Toledo, μέγιστης μετρητικής ικανότητας 220 g και ακριβείας d: 0.0001 g.

Για την ανάμειξη των εκάστοτε συνθέσεων, στην περίπτωση των παστών και των κονιαμάτων, έγινε χρήση εργαστηριακού αναμικτήρα παστών και κονιαμάτων της CONTROL, ονομαστικής χωρητικότητας 5 L, εναρμονισμένο με τις οδηγίες που περιγράφονται στο πρότυπο EN 196-1 [127]. Οι συνθέσεις σκυροδέματος αναμίχθηκαν σε αναδευτήρα περιστροφικής πλάκας ZYKLOS, δυναμικότητας 50 L, που έφερε πλευρικές έλικες απόξεσης για τον καθαρισμό του εσωτερικού τοιχώματος του κάδου ανάδευσης. Όλες οι συνθέσεις χυτεύθηκαν σε καλούπια από ανοξείδωτο χάλυβα και PVC.

Τέλος, για το διαχωρισμό των αδρανών και την ταξινόμηση τους ανά κλάσματα χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρομαγνητικός αναδευτήρας κοσκίνων (Electromagnetic Sieve Shakers) της MATEST. Το όργανο ενεργοποιείται από ηλεκτρομαγνητικούς παλμούς οι οποίοι παράγουν τριπλή δόνηση (κάθετη, πλευρική και περιστροφική) με αποτέλεσμα υψηλότερη ακρίβεια κοσκίνισης.

4.3. Δοκίμια, Σχεδιασμός Συνθέσεων και Πειραμάτων

Για την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής έγινε η παρασκευή τριών διαφορετικών τύπων τσιμεντοειδών συνθέσεων. Η εξέταση του φαινομένου της αυτοϊασης ξεκίνησε από μείγματα παστών, συνεχίστηκε σε δοκίμια κονιαμάτων και ολοκληρώθηκε με δείγματα σκυροδέματος. Η μετάβαση στο κάθε ένα στάδιο, πραγματοποιήθηκε εφόσον ολοκληρώθηκε ο απαιτούμενος χρόνος για την εκδήλωση της αυτοϊασης και μετά από μία διαδικασία εξέτασης όλων των δειγμάτων. Ο έλεγχος των δοκιμών αποτελείται από οπτική επιθεώρηση, φυσικοχημικό προσδιορισμό και από μηχανική συμπεριφορά και δοκιμές ανθεκτικότητας, στην περίπτωση των δοκιμών κονιάματος και σκυροδέματος. Η έναρξη των δοκιμών έγινε με την προετοιμασία 6 διαφορετικών συνθέσεων (Σχήμα 4.7).



Σχήμα 4.7 Στάδια πειραματικής διαδικασίας.

4.3.1. Πάστα (P)

Η έναρξη της πειραματικής διαδικασίας, της διδακτορικής διατριβής, γίνεται με το σχεδιασμό έξι διαφορετικών συνθέσεων τσιμεντοειδών παστών (μία αναφοράς) η σύνθεση των οποίων παρουσιάζεται στον **Πίνακα 4.9**. Για το κάθε μείγμα, παρασκευάστηκαν δώδεκα κυλινδρικά δείγματα διαστάσεων $\varnothing 75 \times 20$ mm, η μίξη των οποίων έγινε βάση του προτύπου EN 196-1 [127]. Κατά το στάδιο ενυδάτωσης τα δείγματα βυθίστηκαν σε ξεχωριστά δοχεία ανά σύνθεση. Από το παραπάνω σύνολο, χωρίστηκαν δύο ομάδες. Η αρχική ομάδα χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη ενυδάτωσης, ενώ η δεύτερη στην ερμηνεία των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, τόσο κατά το στάδιο ενυδάτωσης όσο και κατά τη διαδικασία ίασης, καθώς και στην οπτική επιθεώρηση για τη μελέτη της εξέλιξης του φαινομένου της αυτοΐασης. Επιπλέον, τα δείγματα του δεύτερου συνόλου χρησιμοποιήθηκαν για την ερμηνεία των πληρωτικών υλικών της ρωγμής, τόσο χημικά όσο και οπτικά (**Σχήμα 4.8**).

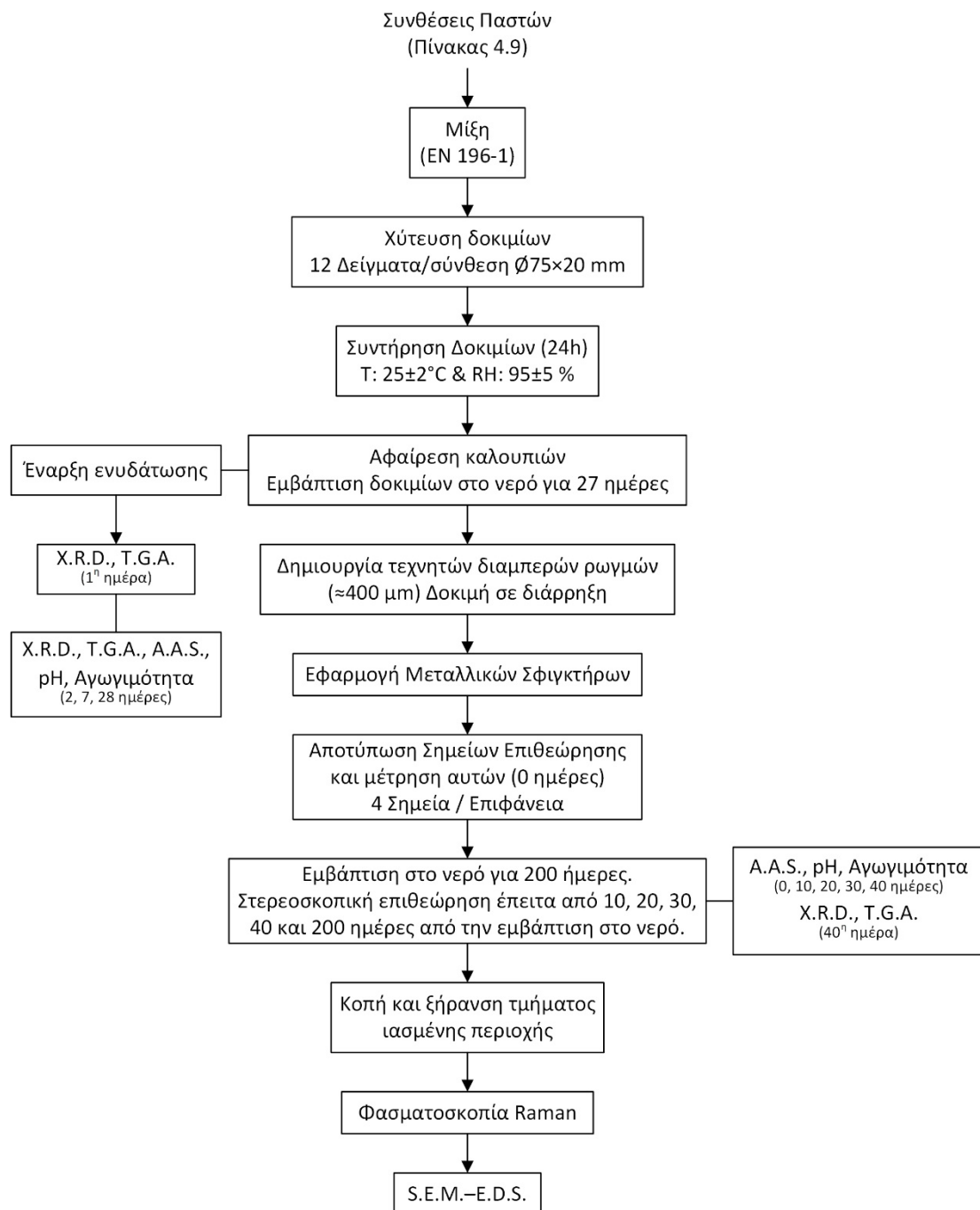
Πίνακας 4.9 Συνθέσεις παστών (% w/w).

Μείγμα	Περιγραφή	OPC	CSA	DCA ₁	DCA ₂	TCA	SF	N \bar{C}	SP ^a
P1	Αναφορά	100.00	-	-	-	-	-	-	0.43
P2	CSA/2DCA	89.55	10.00	0.10	0.05	-	-	0.30	1.50
P3	CSA/TCA	89.55	10.00	-	-	0.15	-	0.30	1.30
P4	CSA	90.00	10.00	-	-	-	-	-	0.25
P5	CSA/2DCA*	88.80	10.00	0.30	0.10	-	-	0.80	1.30
P6	CSA/2DCA/SF	88.55	10.00	0.10	0.05	-	1.00	0.30	1.67

^a Επί τοις % των τσιμεντοειδών, Ίνες (F): 1.00 %, Λόγος Νερού/Τσιμεντοειδή (W/B): 0.26.

Η μελέτη ενυδάτωσης εκτιμήθηκε μέσω δύο διαφορετικών αναλυτικών τεχνικών, εκκείνων της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X.R.D.) και της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (T.G.A.), σε τέσσερις ηλικίες (1, 2, 7 και 28 ημέρες). Πριν την εκτέλεση των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε διαδικασία διακοπής ενυδάτωσης. Τα υπό εξέταση δείγματα κονιοποιήθηκαν και βυθίστηκαν σε ακετόνη για 30', ενώ στη συνέχεια έγινε διήθηση υπό κενό. Το συγκρατημένο υλικό τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο κενού, για 72 ώρες, σε ήπια θέρμανση (40°C).

Στην περίπτωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων εκτελέστηκαν μετρήσεις ενεργούς οξύτητας (pH), αγωγιμότητας και φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (A.A.S.). Η μέτρηση του pH και της αγωγιμότητας έγιναν υπό ανάδευση, ανά δοχείο συντήρησης σύνθεσης, ενώ στην περίπτωση της A.A.S. λήφθηκε δείγμα νερού, με τη χρήση σύριγγας τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET, PETE) μίας χρήσης, από το εκάστοτε δοχείο. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλικίες 2, 7 και 28 ημερών, στο στάδιο ενυδάτωσης και 0, 10, 20, 30 και 40 ημερών στο στάδιο ίασης. Η 28^η ημέρα ενυδάτωσης με την αρχική ημέρα του σταδίου ίασης (00 D) συμπίπτουν. Για την εκτέλεση των μετρήσεων, όλα τα δείγματα ήταν βυθισμένα σε ξεχωριστά δοχεία (PET, PETE), σε νερό ώσμωσης. Ο λόγος μάζας δείγματος προς περιεχόμενου νερού ήταν ίσος σε όλα τα δοχεία. Το κάθε δοχείο αντιστοιχεί σε μία ηλικία μέτρησης. Μετά την εξέταση των δειγμάτων, στην αντίστοιχη ηλικία μέτρησης, γινόταν αντικατάσταση του νερού λήψης, ενώ γινόταν απόρριψη της σύριγγας.



Σχήμα 4.8 Σχεδιασμός πειραμάτων σε δείγματα τσιμεντοειδούς πάστας.

Για την εξέταση του φαινομένου της αυτοϊασης, όλα τα δείγματα ρηγματώθηκαν τεχνητά (≈ 400 μm), δέθηκαν με μεταλλικούς ανοξειδωτους σφιγκτήρες και σημειώθηκαν σε πέντε διαφορετικά σημεία, κατά μήκος της ρωγμής και στις δύο επιφάνειες του δοκιμίου. Ακολούθως, εμβαπτίστηκαν σε ξεχωριστά, ανά σύνθεση, δοχεία πολυπροπυλενίου (PP) με νερό ώσμωσης. Η κάθε σύνθεση, εξετάσθηκε σε πέντε διαφορετικές ηλικίες (0, 10, 20, 30, 40 και 200 ημέρες) μέσω στερεοσκοπικής επιθεώρησης. Επιπλέον, εισήχθηκε αναμονή από τις 40 έως και τις 200 ημέρες για τη μελέτη της αυτοσυμπεριφοράς των δειγμάτων μετά την επίτευξη της ίασης. Για την εκτίμηση της ικανότητας ίασης εκτελέσθηκαν τέσσερις διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές, εκείνες

των Χ.Ρ.Δ., Τ.Γ.Α., φασματοσκοπίας Raman και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (S.E.M. - E.D.S.). Οι δύο πρώτες τεχνικές εκτυλίχθηκαν με την ολοκλήρωση των 40 ημερών επιθεώρησης, ώστε να παρουσιασθούν τυχών μεταβολές στις ορυκτολογικές φάσεις κατά το στάδιο ολοκλήρωσης της αυτοϊασης. Τέλος, μετά το στάδιο αυτοϊασης (200 ημέρες), απομονώθηκε, με αδιατάρακτη κοπή, το ιασμένο τμήμα των δοκιμών και ελέγχθηκε με τις μεθόδους φασματοσκοπίας Raman και S.E.M. - E.D.S. (επιμετάλλωση με Au), για να καθοριστεί η χημεία και η μορφολογία, αντίστοιχα, των δευτερογενών φάσεων που δημιουργήθηκαν στο χώρο της ρωγμής.

4.3.2. Κονίαμα (M)

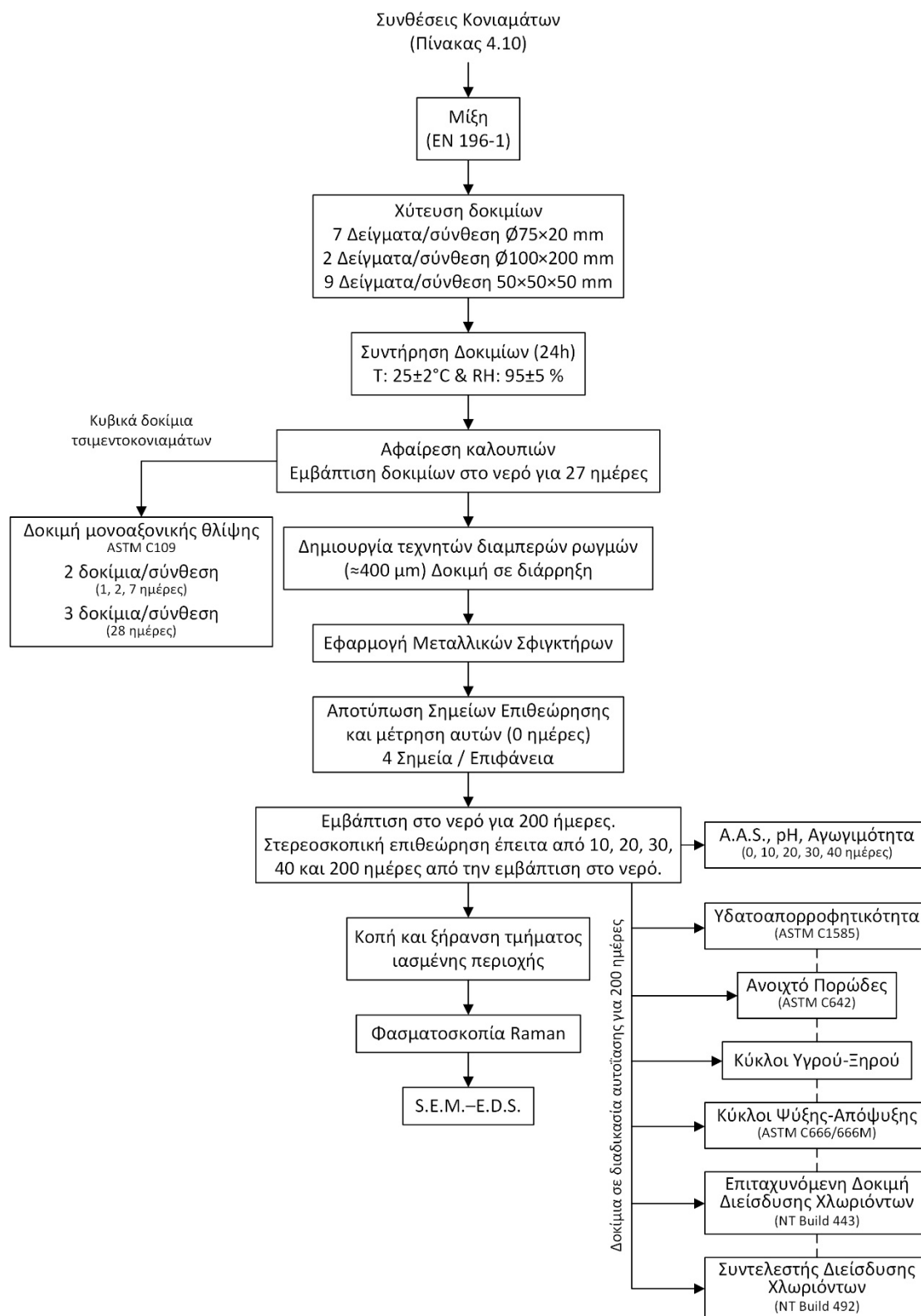
Με την ολοκλήρωση των πειραματικών διαδικασιών στο στάδιο των παστών και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, έγινε μετάβαση σε μείγματα κονιαμάτων. Για το σκοπό του δεύτερου σταδίου, παρασκευάστηκαν έξι διαφορετικές συνθέσεις τσιμεντοκονιαμάτων (μία αναφοράς) (Πίνακας 4.10), οι οποίες αναμίχθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1 [127]. Κατά το στάδιο ενυδάτωσης τα δείγματα βυθίστηκαν σε ξεχωριστά δοχεία ανά σύνθεση (νερό ώσμωσης). Η χύτευση έγινε σε καλούπια δύο διαφορετικών γεωμετριών. Για την κάθε σύνθεση χυτεύθηκαν, επτά και δύο κυλινδρικά δοκίμια διαστάσεων $\varnothing 75 \times 20$ mm και $\varnothing 100 \times 200$ mm αντίστοιχα. Επιπλέον έγινε χύτευση εννέα κυβικών δειγμάτων διαστάσεων $50 \times 50 \times 50$ mm, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για μονοαξονική θλίψη (μηχανικές ιδιότητες), όπως ορίζεται στο πρότυπο ASTM C109 [128], σε τέσσερις ηλικίες (1, 2, 7 και 28 ημέρες) κατά το στάδιο ενυδάτωσης. Ακολούθως, τα κυλινδρικά δείγματα διαμέτρου 75 mm, ελέγχθηκαν οπτικά και ως προς τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά στο στάδιο της ίασης. Τέλος, τα δοκίμια διαμέτρου 100 mm κόπηκαν σε φέτες πάχους 48 mm και 10 mm για την πραγματοποίηση δοκιμών ανθεκτικότητας (Σχήμα 4.9).

Σχετικά με τη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης, χρησιμοποιήθηκαν δύο δοκίμια ανά σύνθεση σε κάθε ηλικία, με εξαίρεση την 28^η ημέρα όπου έγινε χρήση τριών δειγμάτων. Μέχρι την εκτέλεση της δοκιμής, τα δοκίμια βρίσκονταν εν αναμονή βυθισμένα σε ξεχωριστά δοχεία πολυπροπυλενίου (PP) σε νερό ώσμωσης. Ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε ανά σύνθεση και ηλικία θραύσης, με διατήρηση, προς όλες τις συνθέσεις, του ίσου λόγου μάζας δείγματος προς μάζα νερού.

Πίνακας 4.10 Συνθέσεις κονιαμάτων (% w/w).

Μείγμα	Περιγραφή	OPC	CSA	DCA ₁	DCA ₂	TCA	SF	N \bar{C}	SP ^a
M1	Αναφορά	100.00	-	-	-	-	-	-	1.10
M2	CSA/2DCA	89.55	10.00	0.10	0.05	-	-	0.30	1.10
M3	CSA/TCA	89.55	10.00	-	-	0.15	-	0.30	1.10
M4	CSA	90.00	10.00	-	-	-	-	-	1.10
M5	CSA/2DCA*	88.80	10.00	0.30	0.10	-	-	0.80	1.10
M6	CSA/2DCA/SF	88.55	10.00	0.10	0.05	-	1.00	0.30	1.63

^a Επί τοις % των τσιμεντοειδών, Ίνες (F): 1.00 %, Λόγος Άμμου/Τσιμεντοειδή (S/B): 2.00, Λόγος Νερού/Τσιμεντοειδή (W/B): 0.40.



Σχήμα 4.9 Σχεδιασμός πειραμάτων σε δείγματα τσιμεντοκονιαμάτων.

Όσον αφορά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, στο στάδιο της αυτοϊασης, ελέγχθηκε το pH, η αγωγιμότητα και έγινε χρήση της μεθόδου A.A.S.. Η συντήρηση των δοκιμίων έγινε σε ξεχωριστά δοχεία, τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET, PETE), ανά ηλικία μέτρησης και σύνθεσης, βυθισμένα σε νερό ώσμωσης. Το κάθε δοχείο αντιστοιχεί σε

μία ηλικία μέτρησης. Ο λόγος μάζας δείγματος προς μάζα νερού διατηρήθηκε σταθερός για όλες τις συνθέσεις. Η μέτρηση του pH και της αγωγιμότητας έγιναν υπό ανάδευση, ανά δοχείο συντήρησης σύνθεσης, ενώ στην περίπτωση της A.A.S. λήφθηκε δείγμα νερού, με τη χρήση σύριγγας (PET, PETE) μίας χρήσης, από το εκάστοτε δοχείο. Η εξέταση πραγματοποιήθηκε σε πέντε ηλικίες (0, 10, 20, 30 και 40 ημέρες), οι οποίες αντιστοιχούσαν στις ημέρες οπτικής επιθεώρησης του σταδίου αυτοϊασης. Μετά την εξέταση των δειγμάτων, στην αντίστοιχη ηλικία μέτρησης, γινόταν αντικατάσταση του νερού λήψης, ενώ γινόταν απόρριψη της σύριγγας.

Η εξέταση της αυτοϊασης, στο στάδιο των κονιαμάτων, πραγματοποιήθηκε μέσω οπτικής επιθεώρησης, ανά τακτά χρονικά διαστήματα (0, 10, 20, 30, 40 και 200 ημέρες), ενώ η αποτελεσματικότητα της εξετάστηκε μέσω δοκιμών ανθεκτικότητας. Η ολοκλήρωση της αξιολόγησης έγινε με τον προσδιορισμό της χημικής σύνθεσης των δευτερογενών φάσεων πλήρωσης της ρωγμής, όπως και με την οπτική τους εξέταση. Στο πλαίσιο ελέγχου του φαινομένου ίασης, έγινε χρήση κυλινδρικών δοκιμών διαστάσεων $\varnothing 75 \times 20$ mm. Τα δείγματα ρηγματώθηκαν τεχνητά (≈ 400 μm), δέθηκαν με μεταλλικούς ανοξειδωτους σφιγκτήρες και σημειώθηκαν σε πέντε διαφορετικά σημεία, κατά μήκος της ρωγμής και στις δύο επιφάνειες του δοκιμίου. Ακολούθως, εμβαπτίστηκαν σε ξεχωριστά, ανά σύνθεση, δοχεία πολυπροπυλενίου (PP) με νερό ώσμωσης. Η κάθε σύνθεση, εξετάστηκε σε έξι διαφορετικές ηλικίες (0, 10, 20, 30, 40 και 200 ημέρες) μέσω στερεοσκοπικής επιθεώρησης. Όπως και στην περίπτωση των παστών, εκτελέστηκε το στάδιο αυτοσυμπεριφοράς ιασμένου δοκιμίου με αναμονή στο νερό από την 5^η ηλικία επιθεώρησης έως και τις 200 ημέρες. Ακολούθως, για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της αυτοϊασης χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια διαστάσεων $\varnothing 100 \times 200$ mm, τα οποία ρηγματώθηκαν και ακολούθως τεμαχίστηκαν σε φέτες πάχους 48 και 10 mm. Στη συνέχεια δέθηκαν με μεταλλικούς σφιγκτήρες, σημειώθηκαν σε πέντε διαφορετικά σημεία και στις δύο επιφάνειες του δοκιμίου κατά μήκος της ρωγμής, ενώ βυθίστηκαν σε ξεχωριστά ανά σύνθεση δοχεία PP με νερό ώσμωσης. Με την ολοκλήρωση των 200 ημερών ελέγχθηκαν οπτικά, με τη βοήθεια στερεοσκοπίου στο σημείο της ρωγμής και τους αφαιρέθηκαν οι μεταλλικοί σφιγκτήρες. Οι δοκιμές που εκτελέστηκαν ήταν αυτές της υδατοαπορροφητικότητας (ASTM C1585) [129], ανοιχτού πορώδους (ASTM C642) [130], κύκλων υγρού - ξηρού και ψύξης - απόψυξης (ASTM C666M) [131], επιταχυνόμενης δοκιμής διάχυσης χλωριόντων (NT Build 443) [132] και συντελεστή διείσδυσης χλωριόντων (NT Build 492) [133]. Επιπλέον στη σύνθεση με την καλύτερη συμπεριφορά, έγινε επανάληψη των δοκιμών ανθεκτικότητας σε αδιάρρηκτο δείγμα όπως και σε αδιάρρηκτο δοκίμιο της σύνθεσης αναφοράς. Τέλος, με την ολοκλήρωση του σταδίου της αυτοϊασης, απομονώθηκε με αδιατάρακτη κοπή στέλεχος από το ιασμένο τμήμα των δοκιμών ($\varnothing 75 \times 20$ mm) το οποίο ελέγχθηκε αρχικά, με τη μέθοδο φασματοσκοπίας Raman και στη συνέχεια οπτικά μέσω S.E.M. - E.D.S. (επιμετάλλωση με Au), ώστε να καθοριστεί η χημεία και η μορφολογία των δευτερογενών φάσεων, αντίστοιχα, που δημιουργήθηκαν στο χώρο της ρωγμής.

4.3.3. Σκυρόδεμα (C)

Το τελευταίο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας είναι η χύτευση δοκιμίων σκυροδέματος. Η επιλογή της σύνθεσης του συνδετικού υλικού (B) έγινε μετά από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων στα δοκίμια πάστας και κονιάματος (Πίνακας 4.11). Ακολούθως, στη μίξη του σκυροδέματος έγινε χρήση τριών διαφορετικών κλάσεων αδρανών (άμμος: 0-4 mm, ριζάκι: 4-8 mm, γαρμπίλι: 8-16 mm), οι ιδιότητες των οποίων, όπως και η κοκκομετρική τους ανάλυση, παρουσιάζονται στην υποενότητα 4.1.5. (Πίνακας 4.12). Οι ιδιότητες του σκυροδέματος, για το εκάστοτε μείγμα, εμφανίζονται στον Πίνακα 4.13.

Πίνακας 4.11 Συνθέσεις συνδετικού υλικού σκυροδέματος (% w/w).

Μείγμα	Περιγραφή	OPC	CSA	DCA ₁	DCA ₂	SF	N \bar{C}
C1	Αναφορά	100.00	-	-	-	-	-
C4	CSA	90.00	10.00	-	-	-	-
C5	CSA/2DCA*	88.80	10.00	0.30	0.10	-	0.80
C6	CSA/2DCA/SF	88.55	10.00	0.10	0.05	1.00	0.30

Πίνακας 4.12 Συνθέσεις σκυροδέματος (kg/m³).

Μείγμα	B	Αδρανή			W ^a	SP ^b	Ίνες
		0-4 mm	4-8 mm	8-16 mm			
C1	350	950	570	380	184	2.50	2.00
C4	350	950	570	380	184	2.71	2.00
C5	350	950	570	380	184	3.54	2.00
C6	350	950	570	380	184	4.49	2.00

^aΣυνολική περιεκτικότητα σε νερό: 184 kg/m³, νερό που απορροφάται από τα αδρανή: 27 kg/m³, ενεργό νερό: 157 kg/m³ (W/B = 0.45 - EN 206-1 [134]).

^bΥπερρευστοποιητής: Sika Viscocrete.

Πίνακας 4.13 Ιδιότητες σκυροδέματος.

Μείγμα	Κάθιση (mm)	Πυκνότητα (kg/m ³)	Περιεκτικότητα σε Αέρα (%)	Μονοαξονική θλίψη (MPa)		
				7 ημέρες	28 ημέρες	90 ημέρες
C1	80	2350	3.1	57.2	58.6	64.5
C4	85	2330	3.2	52.3	59.6	65.1
C5	50	2371	2.0	51.1	58.4	66.5
C6	80	2351	3.0	58.8	63.5	79.4

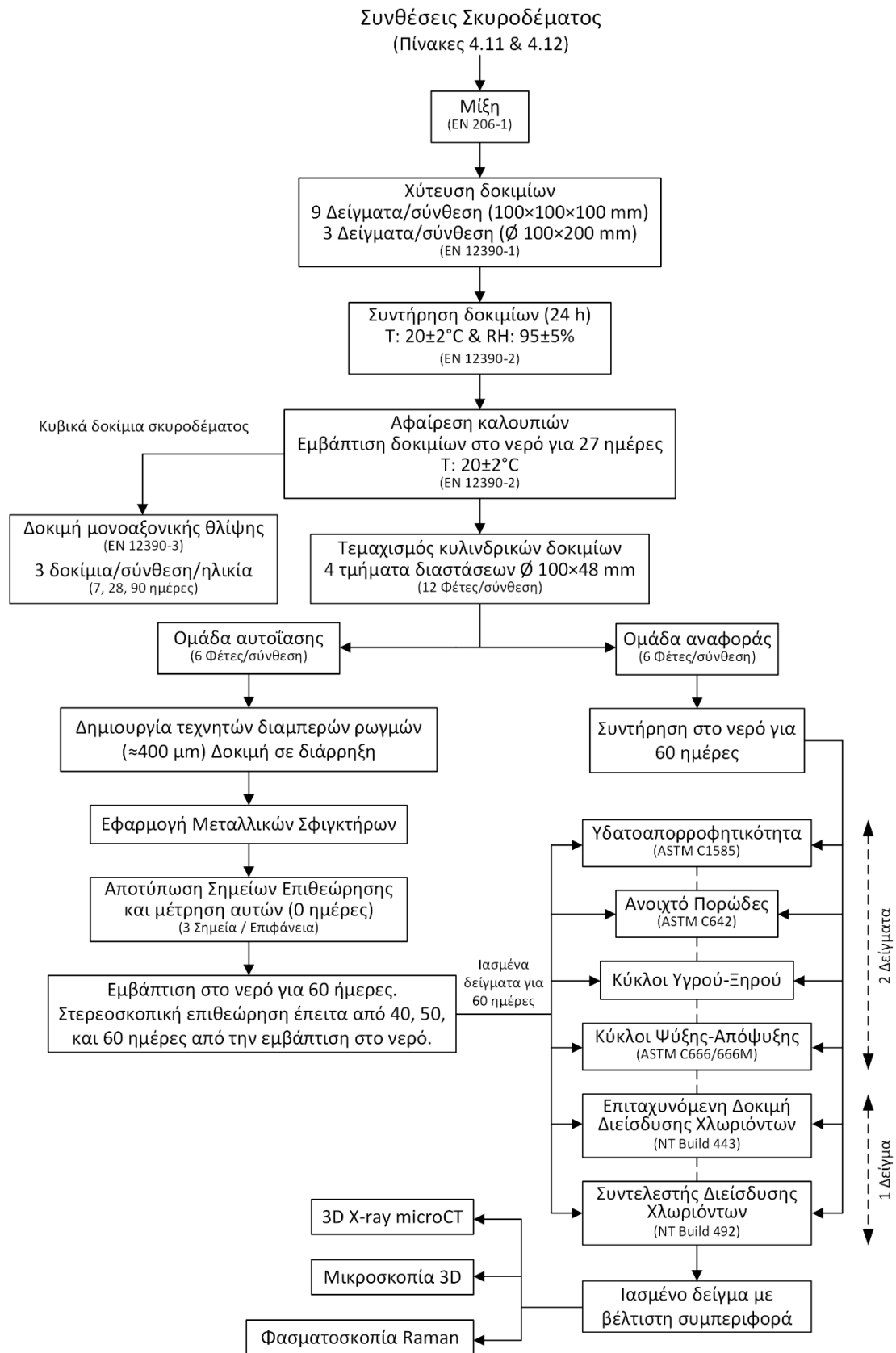
Για την εξυπηρέτηση του τελευταίου σταδίου μελέτης (Σχήμα 4.10), χυτεύθηκαν τέσσερις διαφορετικές συνθέσεις σκυροδέματος (μία αναφοράς) (Πίνακας 4.12), οι οποίες αναμείχθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN 206-1 [134]. Η χύτευση των δοκιμίων έγινε σε μήτρες ανοξείδωτου χάλυβα δύο γεωμετριών, κυβικές (100 × 100 × 100 mm) και κυλινδρικές (Ø100 × 200 mm), σύμφωνα με το πρότυπο EN 12390-1 [135]. Για το κάθε μείγμα δημιουργήθηκαν εννέα και τρία δοκίμια αντίστοιχα. Τα δοκίμια σκυροδέματος παρέμειναν στις μήτρες για 24 h σε ελεγχόμενη θερμοκρασία θαλάμου T: 20 ± 2°C και υγρασίας H: 95 ± 5 %. Η συντήρηση των κυβικών δειγμάτων έγινε

με βύθιση τους σε δεξαμενή ύδατος πληρωμένη με νερό τοπικού δικτύου ύδρευσης, σε σταθερή θερμοκρασία νερού ($T: 20 \pm 2^\circ\text{C}$), ενώ των κυλινδρικών δοκιμών σε ξεχωριστά δοχεία ανά σύνθεση συμπληρωμένα με νερό ώσμωσης ($T: 20 \pm 2^\circ\text{C}$) (EN 12390-2) [136]. Τα κυβικά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για δοκιμή σε μονοαξονική θλίψη (EN 12390-3) [137] σε τρεις ηλικίες (7, 28 και 90 ημέρες), κατά το στάδιο της συντήρησης ενυδάτωσης (28 ημέρες), μέχρι και την ηλικία των 90 ημερών. Για το συνολικό χρονικό διάστημα μέχρι την ηλικία δοκιμής, τα δείγματα παρέμεναν βυθισμένα στο νερό. Αντίθετα, τα κυλινδρικά δοκίμια, με τη συμπλήρωση 28 ημερών αφαιρέθηκαν από τα δοχεία συντήρησης και κόπηκαν με τη βοήθεια αδαμαντοτροχού, κατά τον επιμήκη άξονα συμμετρίας τους. Το κάθε δοκίμιο διαιρέθηκε σε τέσσερα ίσα μέρη, κυλινδρικής γεωμετρίας και διαστάσεων $\varnothing 100 \times 48$ mm (12 τμήματα ανά μείγμα). Μετά τον τεμαχισμό των δοκιμών, τα προκύπτοντα νέα δείγματα χωρίστηκαν σε δύο ίσες ομάδες ανά σύνθεση, τις ομάδες ίασης και αναφοράς.

Τα δείγματα της ομάδας ίασης (έξι ανά μείγμα) ρηγματώθηκαν τεχνητά (διαμπερής ρωγμή ≈ 400 μm) μέσω της δοκιμής διαμετρικής θλίψης, δέθηκαν με μεταλλικούς ανοξείδωτους σφιγκτήρες, σημειώθηκαν τρεις θέσεις ελέγχου, στις δύο πλευρές τους και εμβαπτίστηκαν εκ νέου σε δοχεία πολυπροπυλενίου (PP) με νερό ώσμωσης μέχρι τη συμπλήρωση 40 ημερών. Προ της βυθίσεως τους στο νερό, ελέγχθηκαν οπτικά με τη χρήση στερεοσκοπίου. Με τη συμπλήρωση των 40 ημερών, μετά το στάδιο τεχνικής ρηγμάτωσης, αφαιρέθηκαν από το νερό και ελέγχθηκαν στο σύνολο τους ώστε να εξακριβωθεί η πορεία και ο βαθμός ίασης. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε στις 50 και στις 60 ημέρες μετά το στάδιο τεχνικής ρηγμάτωσης. Με την ολοκλήρωση της οπτικής επιθεώρησης όλα τα δοκίμια χωρίστηκαν για την εξέταση σε δοκιμές ανθεκτικότητας. Ανάλογα της δοκιμής, τα δείγματα προετοιμάστηκαν κατάλληλα. Η διαδικασία εκτυλίχθηκε παράλληλα με τα δείγματα αναφοράς.

Τα δοκίμια της ομάδας αναφοράς (έξι ανά μείγμα) συντηρήθηκαν σε νερό ώσμωσης, σε ξεχωριστά δοχεία PP, μέχρι την ολοκλήρωση των 60 ημερών της οπτικής επιθεώρησης των δειγμάτων της ομάδας ίασης. Με την ολοκλήρωση του παραπάνω σταδίου, τα δείγματα αναφοράς χωρίστηκαν σε ομάδες και προετοιμάστηκαν κατάλληλα για να ελεγχθούν ως προς της συμπεριφορά τους σε δοκιμές ανθεκτικότητας. Τα αποτελέσματα των δειγμάτων αναφοράς στις δοκιμές ανθεκτικότητας λειτούργησαν ως τιμές αναφοράς και σύγκρισης για τις αντίστοιχες δοκιμές στα δείγματα των ομάδων ίασης. Κατά αυτόν τον τρόπο, οι δοκιμές ανθεκτικότητας, πέραν της καθ' αυτής χρήσης τους, λειτούργησαν έμμεσα ως μέθοδοι ελέγχου και αξιολόγησης του φαινομένου της αυτοΐασης.

Οι δοκιμές ανθεκτικότητας που έλαβαν χώρα στην περίπτωση των δειγμάτων σκυροδέματος ήταν όμοιες με εκείνες στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων. Αναφορικά πραγματοποιήθηκαν δοκιμές υδατοαπορροφητικότητας (ASTM C1585) [129], ανοιχτού πορώδους (ASTM C642) [130], κύκλων υγρού - ξηρού και ψύξης - απόψυξης (ASTM C666/666M) [131], επιταχυνόμενης δοκιμής διείδυσης χλωριόντων (NT Build 443) [132] και συντελεστή διείδυσης χλωριόντων (NT Build 492) [133]. Η σύνθεση



Σχήμα 4.10 Σχεδιασμός πειραμάτων σε δείγματα σκυροδέματος.

που έφερε την καλύτερη συμπεριφορά προχώρησε σε περεταίρω μελέτη. Για τη λεπτομερέστερη διερεύνηση του φαινομένου πραγματοποιήθηκαν, ανάλυση τρισδιάστατης μικροϋπολογιστικής τομογραφίας ακτίνων Χ (3D X-ray microCT) και μικροσκοπία τριών διαστάσεων (3D microscopy). Μέσω αυτών των μεθόδων έγινε κατανόηση του τρόπου και της μορφολογίας πλήρωσης του εσωτερικού της ρωγμής, από τα προϊόντα των παραγόντων ίασης, καθώς και τη μέθοδο ανάπτυξης τους αντίστοιχα. Τέλος, ο προσδιορισμός της χημικής σύνθεσης, του δευτερογενούς πληρωτικού υλικού, έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας Raman. Για την εκτέλεση των δύο τελευταίων μεθόδων έγινε κοπή και διαμόρφωση των δειγμάτων με τη χρήση αδαμαντοτροχού, ώστε να απομονωθεί το ιασμένο τμήμα της ρωγμής.

4.4. Παρασκευή, συντήρηση, ωρίμανση και διαμόρφωση δοκιμίων προσδιορισμού της αυτοϊασης

Για την παρασκευή των δοκιμίων, στον κάθε τύπο μείγματος, πάστα, κονίαμα σκυρόδεμα, δόθηκε έμφαση στην αποθήκευση και συντήρηση των δραστικών ουσιών μέχρι το χρόνο χρήσης τους κατά το στάδιο των χυτεύσεων. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις συνθέσεις ήταν νερό ώσμωσης. Ο λόγος χρήσης του συγκεκριμένου τύπου και ποιότητας νερού ήταν η εξασφάλιση βέλτιστης ποιότητας νερού η οποία να ομοιάζει με το νερό δικτύου (πόσιμο), αλλά και να διασφαλίζει την απουσία αλάτων τα οποία θα μπορούσαν εν δυνάμει να επηρεάσουν το φαινόμενο της αυτοϊασης, είτε θετικά είτε αρνητικά. Για τον ίδιο ακριβώς λόγο, η συντήρηση των δοκιμίων και η διαδικασία ίασης έγινε σε νερό ώσμωσης. Ένας άλλος παράγοντας που ελέγχθηκε ήταν η θερμοκρασία του χώρου συντήρησης. Ο παράγοντας της θερμοκρασίας επηρεάζει άμεσα τις αντιδράσεις σχηματισμού κρυσταλλικών ενώσεων, τόσο ως προς την ταχύτητα σχηματισμού τους όσο και ως προς το μέγεθος των κρυστάλλων.

Για την παρακολούθηση της διαδικασίας αυτοϊασης, σε όλες τις φάσεις των πειραμάτων της συγκεκριμένης εργασίας, δημιουργήθηκε μία τεχνητή διαμπερής ρωγμή, που διαπερνούσε τα δείγματα κατά μήκος των επιφανειών της κυλινδρικής τους γεωμετρίας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν παρόμοια με εκείνη της διαμετρικής θλίψης, χρησιμοποιώντας πρέσα μονοαξονικής θλίψης TONI 3000 (Toni/Technik, Γερμανία) μέγιστης ικανότητας 600 kN (**Σχήμα 4.11α**). Για την επίτευξη της δημιουργίας των ρωγμών, εφαρμόστηκε ρυθμός φόρτισης 0.50 kN/s με λειτουργία στο 30% της μέγιστης ικανότητας της εργαλειομηχανής. Η φόρτιση όλων των δειγμάτων συνεχίστηκε μέχρι το αρχικό πλάτος/εύρος της ρωγμής να είναι μεγαλύτερο ίσο των 400 μm. Το όριο των 400 μm ορίστηκε βάση του ευρωκώδικα 2, κεφάλαιο 7 (7.3.1) (EN 1992-1-1:2004+A1:2014) [138]. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το εύρος της ρωγμής έφτασε τα 900 μm λόγω μεγάλης ανάπτυξης αντοχής στις 28 ημέρες (συσσώρευση αδράνειας, απότομη εκτόνωση). Το μεγαλύτερο πλάτος ρωγμής παρατηρήθηκε στις συνθέσεις σκυροδέματος. Μετά την τεχνητή ρηγμάτωση, κάθε δείγμα δέθηκε με τη χρήση μεταλλικού ανοξείδωτου σφικτήρα (**Σχήμα 4.11β**). Ο σκοπός αυτής της εφαρμογής ήταν να μιμηθεί μία πραγματική κατάσταση όπου το σκληρυμένο σκυρόδεμα

είναι συνήθως υπό το φορτίο κάποιας τάσης/πίεσης [139]. Μετά την εφαρμογή των σφικτήρων, σε όλες τις περιπτώσεις, σημειώθηκαν σημεία μέτρησης (αριθμημένες θέσεις κόκκινης απόχρωσης) και στις δύο πλευρές των δειγμάτων. Στα δείγματα παστών και κονιαμάτων σημειώθηκαν πέντε σημεία στερεοσκοπικής επιθεώρησης ανά επιφάνεια, ενώ στα δοκίμια σκυροδέματος τρία σημεία ανά επιφάνεια (**Σχήμα 4.11γ**). Η αιτία του διαφορετικού αριθμού σημείων οπτικής επιθεώρησης ήταν ότι στις συνθέσεις παστών και κονιαμάτων γίνεται προσπάθεια ερμηνείας του φαινομένου, ενώ στις περιπτώσεις του σκληρυμένου σκυροδέματος χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό έλεγχο της εκδήλωσης της αυτοϊασης. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι, η οπτική επιθεώρηση των συνθέσεων πάστας και κονιαμάτων, μετά την εμφάνιση της αυτοϊασης (40 ημέρες), συνεχίζεται στερεοσκοπικά μέχρι τις 200 ημέρες για τυχών εκδήλωση νέων ρηγματώσεων ως απόρροια της συσσώρευσης εσωτερικών τάσεων στις ασυνέχειες των ζωνών ίασης, οι οποίες θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως σημεία νέας αστοχίας. Στην περίπτωση των μιγμάτων σκυροδέματος, ο έλεγχος της οπτικής επιθεώρησης ξεκινάει από τις 40 ημέρες, μετά την τεχνητή ρηγμάτωση, και ολοκληρώνεται στις 60 ημέρες, καθώς στο εύρος των 40 ημερών αναμένεται η εκδήλωση του φαινομένου, ενώ λόγω των μεγαλύτερων από 400 μm ρωγμών δίνεται πειραματικός χρόνος εκδήλωσης μείωσης έως και ίασης των μεγαλύτερων ρωγμών.



Σχήμα 4.11 (α) Πειραματική διάταξη τεχνητής ρηγμάτωσης. Στη διάταξη παρατηρείται τοποθετημένο αδιάρρηκτο δείγμα σκυροδέματος. **(β)** Δείγμα σκυροδέματος δεμένο με ανοξείδωτο μεταλλικό σφικτήρα. Οι λευκοί "σταλαγμίτες" αποτελούν το δευτερογενές υλικό πλήρωσης της ρωγμής. Το δείγμα είναι στραμμένο ανάποδα. **(γ)** Θέσεις μέτρησης, σημειωμένες με κόκκινο χρώμα στην κάτω επιφάνεια του δείγματος. Ομοίως και στην άνω επιφάνεια.

Για την εκπόνηση συγκεκριμένων αναλυτικών τεχνικών κρίθηκε αναγκαία η επεξεργασία των δειγμάτων με σκοπό την παρασκευή δοκιμών μέτρησης. Για την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X Ray Diffraction – X.R.D.), τόσο στο κομμάτι μελέτης ενυδάτωσης παστών όσο και στην εξέταση της ίασης τους, δόθηκε σημασία στον τρόπο αφαίρεσης

του προς εξέταση τμήματος από το συνολικό δείγμα. Για το λόγο αυτό και την αποφυγή μόλυνσης, όλα τα δείγματα κόπηκαν με αδαμαντοτροχό (IsoMet Diamond Wafing Blades, Arbor Size: 12.7 mm, Buehler, Η.Π.Α.) αδιατάρακτης κοπής (IsoMet Low-Speed Saw, Buehler, Η.Π.Α.), με χρήση απιονισμένου νερού ως λιπαντικό μέσο. Για συγκριτικούς σκοπούς, όλα τα δείγματα κόπηκαν εκατέρωθεν και παράλληλα (0.5 cm) του άξονα συμμετρίας, ο οποίος διέρχεται από την περιφέρεια του κυλινδρικού δοκιμίου και στην περίπτωση των διερρηγμένων δοκιμίων κατά μήκος της διεύθυνσης ρηγμάτωσης. Τα πρισματικά τμήματα διαστάσεων $7.50 \times 1.00 \times 2.00$ cm ($\mu \times \pi \times \upsilon$) κόπηκαν κατά μήκος στη μέση, με την ίδια τεχνική, με αποτέλεσμα να προκύψουν δύο πρισματικά δείγματα, από όλες τις συνθέσεις, διαστάσεων $7.50 \times 1.00 \times 1.00$ cm. Το ένα δείγμα χρησιμοποιήθηκε για λειοτρίβηση σε γουδί από αχάτη, για την προετοιμασία κονιών, για τη μέτρηση τους με τις μεθόδους X.R.D. και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (ThermoGravimetric Analysis ή Thermal Gravimetric Analysis – T.G.A.), ενώ το άλλο τμήμα χρησιμοποιήθηκε ως αντίδειγμα. Στην περίπτωση των μεθόδων φασματοσκοπίας Raman και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscope – S.E.M.), οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της χημικής σύνθεσης του δευτερογενούς υλικού πλήρωσης των ρωγμών και της μορφολογίας ανάπτυξης τους στο χώρο της ρωγμής αντίστοιχα, έγινε χρήση της ίδιας τεχνικής κοπής με εκείνης των περιπτώσεων του X.R.D. και του T.G.A.. Στο στάδιο ύπαρξης των δύο τμημάτων διαστάσεων $7.50 \times 1.00 \times 1.00$ cm ακολουθήθηκαν περαιτέρω κοπές μέχρι να δημιουργηθούν δείγματα κυβικής γεωμετρίας και διαστάσεων $1.00 \times 1.00 \times 1.00$ cm. Στην εξαιρετική περίπτωση των δοκιμίων σκυροδέματος και λόγω αδυναμίας κοπής αυτών με τη χρήση της διάταξης αδιατάρακτης κοπής έγινε εφαρμογή συμβατικού αδαμαντοτροχού. Οι κοπές, στην περίπτωση της φασματοσκοπίας Raman έγιναν παράλληλα στον άξονα συμμετρίας που διέρχεται από την περιφέρεια του κυλινδρικού δοκιμίου και είναι κάθετος στη διεύθυνση της ιασμένης περιοχής του ίχνους της ρωγμής. Το πάχος του τμήματος ορίστηκε στα 20.0 mm. Μέσω αυτής της κατεργασίας δημιουργήθηκαν δείγματα διαστάσεων $100 \times 20 \times 48$ mm στο κέντρο των οποίων υπήρχε το ίχνος της ιασμένης ρωγμής. Το ίδιο δείγμα χρησιμοποιήθηκε και στην τρισδιάστατη μικροσκοπική επιθεώρηση. Τέλος, για την τεχνική της τρισδιάστατης μικροϋπολογιστικής τομογραφίας ακτίνων X (3D X-ray microCT), δείγμα σκυροδέματος κόπηκε με συμβατικό αδαμαντοτροχό εκατέρωθεν και παράλληλα ως προς τη διεύθυνση του ίχνους της ρωγμής και του άξονα συμμετρίας που διαπερνά την περιφέρεια του κυλινδρικού δείγματος. Το ίχνος της ρωγμής βρισκόταν στο κέντρο του δείγματος με απόσταση και από τις δύο πλευρές ίση με 30 mm. Για διευκόλυνση της τεχνικής αφαιρέθηκαν τα καμπύλα στελέχη του δείγματος διαμορφώνοντας αυτό σε πρισματική γεωμετρία διαστάσεων $80 \times 60 \times 48$ mm.

4.5. Μέθοδοι Ενόργανης Ανάλυσης

4.5.1. Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X-Ray Diffractometer, X.R.D.)

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X.R.D.) χρησίμευσε τόσο για την μελέτη της ενυδάτωσης των παστών (Πίνακας 4.9) (1, 2, 7 και 28 ημέρες), όσο και για την αξιολόγηση των ίδιων συνθέσεων μετά τη διαδικασία αυτοϊασης (40 ημέρες).

Για την πραγματοποίηση της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε το όργανο X.R.D. D8 Advance (Bruker, Γερμανία), εξοπλισμένο με άνοδο Cu ως κύρια πηγή παραγωγής δέσμης ακτίνων Χ. Η εκπομπή της λυχνίας ήταν 8 keV, με το αντίστοιχο μήκος κύματος να κυμαίνεται (Κα) στα 1.54056 Å, ενώ λειτουργεί σε τάση (V) 40 kV και ένταση (I) 40 mA. Η γεωμετρία που ακολουθήθηκε ήταν εκείνη της «Θήτα/Θήτα» (Theta/Theta geometry) (Σχήμα 4.12), κατά την οποία ο ανιχνευτής κινείται με την ίδια ταχύτητα όσο και η πηγή, συνεπώς και ίδιες γωνίες θ° , ενώ το δείγμα παραμένει ακίνητο [140]. Η σάρωση διεξήχθη σε δείγματα σκόνης μεταξύ των γωνιών 5° και 75° . Όλα τα δείγματα λειοτριβήθηκαν σε ξηρή ατμόσφαιρα, με ιγδίο και ύπερο από αχάτη, έως λεπτού καταμερισμού με την προκύπτουσα κονία να διαπερνά το κόσκινο των 63 μm σε όλες τις περιπτώσεις. Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν αξιολογήθηκαν μέσω του λογισμικού Diffrac.Eva v5.1 (BRUKER, Γερμανία).



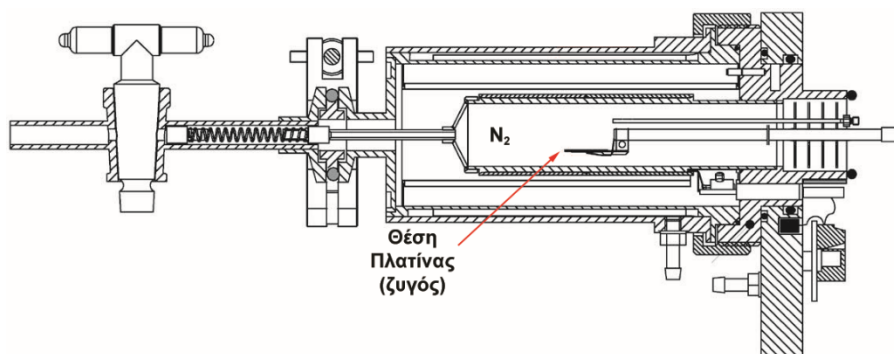
Σχήμα 4.12 Γεωμετρία διάταξης συσκευής D8 Advance, Bruker. Theta/Theta geometry [141].

4.5.2. Θερμοβαρμετρική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis – T.G.A.)

Για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των συνθέσεων παστών (Πίνακας 4.9), τόσο στη φάση της περιόδου ενυδάτωσης όσο και κατόπιν της εκδήλωσης του φαινομένου της αυτοϊασης, έγινε χρήση της τεχνικής θερμοβαρμετρικής ανάλυσης (T.G.A.).

Για την πραγματοποίηση της παραπάνω διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε ο θερμοζυγός TGA/SDTA851^e του οίκου Mettler Toledo (Η.Π.Α.). Η θερμική περιοχή διεξαγωγής του πειράματος ορίστηκε από 25 έως 1000°C, με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας ίσο με 10°C/min. Η εκτέλεση του πειράματος έγινε σε αδρανή ατμόσφαιρα με είσοδο αέριου αζώτου (N₂), στο θάλαμο κατεργασίας, με ρυθμό ροής αερίου 50 mL/min (Σχήμα 4.13). Όλα τα δείγματα λειοτριβήθηκαν σε ξηρή ατμόσφαιρα, με ιγδίο και ύπερο από αχάτη, έως λεπτού καταμερισμού με την προκύπτουσα κονία να διαπερνά το κόσκινο των 63 μm σε όλες τις περιπτώσεις. Η συνολική ποσότητα του δείγματος ήταν περί-

που 25 ± 5 mg. Σε όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε χωνευτήριο πλατίνας. Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν αξιολογήθηκαν με τη χρήση του λογισμικού STARe V16.20 της Mettler Toledo (Η.Π.Α.).



Σχήμα 4.13 Εγκάρσια τομή τμήματος εισαγωγής δείγματος θερμοζυγού TGA/SDTA851^e της Mettler Toledo [142].

4.5.3. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry - A.A.S.)

Για τη διερεύνηση της έκπλυσης του κατιόντος ασβεστίου (Ca^{2+}) από τις μάζες των δειγμάτων πάστας και κονιαμάτων, τόσο στο στάδιο ενυδάτωσης όσο και κατά την περίοδο του φαινομένου της αυτοϊασης, έγινε χρήση της τεχνικής φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (A.A.S.). Για την εκπόνηση της διαδικασίας, συλλέχθηκε νερό, από τα δοχεία στα οποία ήταν βυθισμένα τα δείγματα, με τη βοήθεια σύριγγας μίας χρήσης σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Η πραγματοποίηση των μετρήσεων έγινε με τη συσκευή A.A.S. Perkin Elmer 3000 (Η.Π.Α.) χρησιμοποιώντας φλόγα αέριου ασετιλίνης και λυχνία Ca^{2+} , Mg^{2+} . Ο αναλυτής βαθμονομήθηκε μέσω διαλυμάτων βαθμονόμησης των 0.25, 0.50 και 1.00 ppm Ca^{2+} , με τη διαδικασία βαθμονόμησης να ολοκληρώνεται με την εξαγωγή της καμπύλης βαθμονόμησης συγκεντρώσεως Ca^{2+} ($R^2 = 0.999$) από 0.25 έως 1.00 ppm. Το νερό που συλλέχθηκε από κάθε δοχείο, για την εκτέλεση της διαδικασίας, αραιώθηκε κατάλληλα με δις-απεσταγμένο νερό σε αναλογία 1:100 v/v. Στο συνολικό όγκο συμπεριλήφθηκαν 1% w/w LaCl_3 και HNO_3 (65% w/w). Η προσθήκη HNO_3 (65% w/w) έγινε σε ποσότητα κατάλληλη να διατηρήσει το pH του τελικού διαλύματος κάτω από το 2, προκειμένου να υπάρξει συντήρηση, ενώ το LaCl_3 συμπεριλήφθηκε προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήριο αποδέσμευσης [143]. Για κάθε δείγμα η μέτρηση επαναλήφθηκε τρεις φορές με την προκύπτουσα μέση τιμή να είναι η τελική συγκέντρωση Ca^{2+} στο διάλυμα. Όλα τα υδατικά διαλύματα συντηρήθηκαν σε ψυγείο σε θερμοκρασία $4.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

4.5.4. Μέτρηση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας

Ένας επιπλέον έλεγχος που έγινε, για την μεταξύ τους σύγκριση τόσο των δειγμάτων παστών όσο και εκείνων των κονιαμάτων, ήταν η μέτρηση της ενεργούς οξύτητας (pH) και της αγωγιμότητας. Η συγκεκριμένη διαδικασία στο στάδιο της ενυδάτωσης των παστών έγινε για τις ηλικίες 2, 7 και 28 ημερών, ενώ για το κομμάτι του ελέγχου της αυτοϊασης στις ηλικίες 0, 10, 20, 30 και 40 ημερών μετά την τεχνική ρηγμάτωση.

Οι ίδιες ηλικίες ελέγχθηκαν και στο κομμάτι των κονιαμάτων. Επίσης προσοχή δόθηκε στη θερμοκρασία μέτρησης των διαλυμάτων (25°C). Όλες οι μετρήσεις διεξήχθησαν υπό ανάδευση στα δοχεία όπου ήταν εμβαπτισμένα τα δείγματα. Για την εκπόνηση της δοκιμής, χρησιμοποιήθηκε όργανο μέτρησης pH / αγωγιμότητας (SensioDirect 150, Lovibond, Ηνωμένο Βασίλειο) εξοπλισμένο με ηλεκτρόδια pH, αγωγιμότητας και θερμοκρασίας.

4.5.5. Στερεοσκοπική επιθεώρηση

Για την οπτική επιθεώρηση των δειγμάτων όλων των κατηγοριών (πάστα, κονίαμα, σκυρόδεμα), μετά την δημιουργία των τεχνητών ρωγμών (0 ημέρες) και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ίασης (Πάστα, Κονίαμα: 10, 20, 30, 40, 200 ημέρες – Σκυρόδεμα: 40, 50, 60 ημέρες), έγινε χρήση διοφθάλμιου στερεοσκοπίου, για την επιθεώρηση της πορείας της ίασης. Το στερεοσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Stemi 2000-C του οίκου Carl Zeiss (Γερμανία). Το συγκεκριμένο όργανο είναι εξοπλισμένο με αντικειμενικό φακό 10x και επιμέρους μεγεθύνσεις των τάξεων: 0.65x, 0.80x, 1.00x, 1.25x, 1.60x, 2.00x, 2.50x, 3.20x και 5.00x. Για τη μεταφορά της εικόνας από την τράπεζα του στερεοσκοπίου στην οθόνη του υπολογιστή χρησιμοποιήθηκε ψηφιακή κάμερα AxioCam ERc5s (Carl Zeiss, Γερμανία) ανάλυσης 5.0 MP. Η ενσωμάτωση της κάμερας με το όργανο έγινε με τη χρήση φακού μετατροπέα μεγεθύνσεως 0.50x. Η επεξεργασία των ληφθέντων εικόνων έγινε με τη χρήση του λογισμικού ανάλυσης εικόνας Zen Blue v.1.1.2.0 (Carl Zeiss, Γερμανία).

Με την ολοκλήρωση της εκτίμησης και της καταγραφής των εικόνων του στερεοσκοπίου πραγματοποιήθηκε ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων, μέσω δύο συντελεστών απόδοσης. Ο πρώτος συντελεστής ορίστηκε ως συντελεστής βαθμού επούλωσης (*HD*) και καταδεικνύει το ποσοστό των σημείων που έφεραν πλήρη επούλωση, ενώ ο δεύτερος ονομάζεται συντελεστής μείωσης εύρους (*AR*) και παρουσιάζει τη μέση τιμή μείωσης του πλάτους των ρωγμών. Για τον υπολογισμό αυτών των όρων, εισήχθησαν δύο μαθηματικές εξισώσεις όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

$$HD = \frac{HP}{n} \times 100, \text{ (Εξ. 4.6)}$$

Όπου,

HD: Βαθμός Ίασης (%)

HP: Σημεία πλήρους ίασης

n: ο συνολικός αριθμός των σημείων που μετρήθηκαν

$$AR = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{ICW - FCW}{ICW} \times 100 \right), \text{ (Εξ. 4.7)}$$

Όπου,

AR: Μείωση Εύρους (%)

n: ο συνολικός αριθμός των σημείων που μετρήθηκαν

ICW: Αρχικό Πλάτος Ρωγμής

FCW: Τελικό Πλάτος Ρωγμής

4.5.6. Φασματοσκοπία Raman

Η χημική σύνθεση του υλικού, το οποίο πληρώνει τις ρωγμές, διερευνήθηκε στο τέλος της διαδικασίας αυτοθεραπείας, μέσω της τεχνική φασματοσκοπίας Raman. Η συγκεκριμένη ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις συνθέσεις των κατηγοριών πάστας, κονιάματος και στο δείγμα που έδειξε τα καλύτερα αποτελέσματα στις δοκιμές ανθεκτικότητας, στην περίπτωση του σκυροδέματος.

Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης στα δοκίμια πάστας και κονιάματος, χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο Renishaw inVia reflex Raman, εξοπλισμένο με φακό μεγάλης απόστασης 50x και ακτίνα λέιζερ με μήκος κύματος $\lambda = 785 \text{ nm}$. Κάθε δείγμα ελέγχθηκε στους δευτερογενείς κρυστάλλους που σχηματίστηκαν στην περιοχή των ρωγμών κατόπιν της διαδικασίας ίασης (40 ημέρες). Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν στην φασματική περιοχή $2000 - 100 \text{ cm}^{-1}$, με την ισχύ επί του δείγματος να ισούται με 145 mW. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 3 σαρώσεις ανά δείγμα, με συνολικό χρόνο έκθεσης ίσο με 10 s.

Στην περίπτωση του σκυροδέματος, τα φάσματα Raman των κρυστάλλων που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της αυτοϊασης συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας φασματόμετρο DXR micro-Raman (Thermo Scientific, Η.Π.Α.) εξοπλισμένο με λέιζερ μήκους κύματος $\lambda = 532 \text{ nm}$. Η δέσμη λέιζερ (μέγεθος κηλίδας $\approx 1.3 \mu\text{m}$) εστιάστηκε με αντικειμενικό φακό 20x (N.A. 0.40). Τα φάσματα καταγράφηκαν στην φασματική περιοχή $1875 - 50 \text{ cm}^{-1}$, χρησιμοποιώντας ισχύ επί του δείγματος 10 mW με το συνολικό αριθμό σαρώσεων να ίσος με 50 και χρόνο μέτρησης 2 s.

Όλα τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν, με πρότυπες καμπύλες αναφοράς που συλλέχθηκαν από τη βιβλιογραφία.

4.5.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – S.E.M.)

Μία λεπτομερέστερη μέθοδος επιθεώρησης της ζώνης ίασης όλων των δειγμάτων των κατηγοριών πάστας και κονιάματος έγινε με χρήση της τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (S.E.M.). Τα δείγματα που εξετάστηκαν, επικαλύφθηκαν πλήρως με λεπτό υμένιο χρυσού (Au) προκειμένου να εξασφαλιστεί η αγωγιμότητα τους.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το όργανο SEM-EDS (Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς - Energy Dispersive Spectroscopy) Jeol JSM-5600, σε τάση V: 20 keV, ένταση I: 0.5 nA και χρόνο ανάλυσης 50 s, σε συνδυασμό με μικροαναλυτή συστήματος ενεργειακής διασποράς OXFORD LINK ISIS 300 και λειτουργικό ZAF διορθωτικής ποσοτικής ανάλυσης. Όλες οι τοπογραφίες και οι κρυσταλλικές φάσεις που σχηματίστηκαν, σε κάθε σύνθεση, εντός και στην επιφάνεια των ρωγμών, μετά τη διαδικασία της αυτοϊασης, εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν όσον αφορά το μέγεθος, τη μορφολογία και την κατανομή τους γύρω από τη ζώνη ίασης.

4.5.8. Μικροσκοπία τριών διαστάσεων (3D microscopy)

Στην περίπτωση του σκυροδέματος και πιο συγκεκριμένα στο μείγμα που έφερε την καλύτερη συμπεριφορά αυτοϊασης, σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθέσεις, η ζώνη ίασης εξετάστηκε με τη βοήθεια ψηφιακού μικροσκοπίου. Χάρη στο συγκεκριμένο

τύπο μικροσκοπίου, είναι δυνατόν να αποκτηθούν τρισδιάστατες ανακατασκευασμένες εικόνες της επιφάνειας των ρωγμών, κάτι που θα ήταν δύσκολο έως και ανέφικτο με τη χρήση κλασικού μικροσκοπίου, λόγω των διαφορετικών επιπέδων εστίασης του αντικειμένου εξέτασης (τοπογραφία επιφάνειας αντικειμένου). Εξαιτίας του προβλήματος εστίασης, είναι δύσκολη η συνολική οπτική επιθεώρηση των αποτελεσμάτων της ίασης. Για την μικροσκοπική επιθεώρηση χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό μικροσκόπιο Hirox KH-7700 (Hirox, Ιαπωνία) με δυνατότητα τρισδιάστατης ανασύστασης της εικόνας του υπό εξέταση αντικειμένου.

4.5.9. Τρισδιάστατη μικροϋπολογιστική τομογραφία ακτίνων Χ (3D X-ray micro Computed Tomography – 3D X-ray microCT)

Η τρισδιάστατη μικροϋπολογιστική τομογραφία ακτίνων Χ (3D X-ray micro Computed Tomography – 3D X-ray microCT), χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση της αρχιτεκτονικής που δημιουργεί το υλικό επούλωσης στο εσωτερικό της ρωγμής, στο τέλος της διαδικασίας αυτοΐασης των δειγμάτων σκυροδέματος. Το δείγμα το οποίο εξετάστηκε ήταν εκείνο που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα στις δοκιμές ανθεκτικότητας. Η κατεργασία του δείγματος, για την πραγματοποίηση της τομογραφίας, έγινε όπως περιγράφηκε στην ενότητα 4.4.

Οι τομογραφικές σαρώσεις συλλέχθηκαν με τη χρήση του πατενταρισμένου ορθογώνιου τομογράφου διπλής όψεως TORATOM (Twinned Orthogonal Adjustable Tomograph), ο οποίος αναπτύχθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Μηχανικής της Τσεχικής Ακαδημίας Επιστημών. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία ακτίνων Χ, ανακλαστικού τύπου κωνικής δέσμης XWT-240-SE, η οποία λειτουργεί σε τάση V: 200 kV, ένταση I: 250 μ A και ισχύς εξόδου επί του στόχου 50 W. Η διόρθωση του σφάλματος της σκλήρυνσης δέσμης πραγματοποιήθηκε μέσω ενός συνόλου φίλτρων από ορείχαλκο. Οι τομογραφικές προβολές εμφανίστηκαν σε ανιχνευτή σπινθηρισμού GOS (επίπεδο πάνελ) Perkin Elmer (Η.Π.Α.), διαστάσεων 2048 \times 2048 pixel (διαστάσεις pixel 200 μ m). Η απόσταση πηγής δείγματος ήταν ίση με 39.99 mm, ενώ η απόσταση μεταξύ δείγματος και ανιχνευτή ήταν ίση με 799.95 mm. Ως αποτέλεσμα, ο συντελεστής μεγέθυνσης προβολής ήταν ίσος με 20, που αντιστοιχεί σε ένα δραστικό μέγεθος pixel (δηλαδή μέγεθος voxel) της τάξεως των 56.7 μ m. Κάθε τομογραφική σάρωση πραγματοποιήθηκε με περιστροφή του δείγματος κατά 360° και συλλογή 1200 προβολών, με χρόνο έκθεσης ανά προβολή 1.1 s. Για την τρισδιάστατη απόδοση της δομής των πόρων, την ανάλυση της εικόνας και την εξαγωγή των αριθμητικών δεδομένων, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό VGStudio MAX 3.0 (Volume Graphics, Γερμανία). Η ανάλυση διεξήχθη σε αντιπροσωπευτικό Όγκο Ενδιαφέροντος (Volume of Interest – VOI) ίσο με 16.0 mm³, ο οποίος αποκόπηκε από το κέντρο του ανακατασκευασμένου όγκου του δείγματος. Το συγκεκριμένο βήμα επέτρεψε να εξαιρεθούν οι περιοχές κοντά στα όρια του δείγματος, του αρχικού σαρωμένου δείγματος, από την επακόλουθη ανάλυση. Ο όγκος ενδιαφέροντος (VOI) επιλέχθηκε ως ο μεγαλύτερος δυνατός, από τα αρχικά συνολικά δεδομένα, προκειμένου να είναι αντιπροσωπευτικός του συνόλου του δείγματος. Η ποιότητα της ανάλυσης του πορώδους εξαρτάται επίσης από τον αριθμό των κενών που περιλαμβάνονται στο VOI. Σε αυτή την περίπτωση, η στατιστική συνοχή μπορεί να θεωρηθεί ως ικανοποιητική, καθώς τα κενά

είναι μικρότερα σε σχέση με το μέγεθος VOI και τον συνολικό αριθμό, της τάξης, των 10^4 σημείων. Επιπλέον, εισήχθη μία οριακή τιμή ISO, κάτω από την οποία η πυκνότητα του υλικού θεωρείται πρακτικά μηδενική, δηλαδή ο αντίστοιχος όγκος θεωρείται ως πόρος. Η επιλογή της βέλτιστης τιμής έγινε με τη βοήθεια ρουτίνας αυτόματης ρύθμισης που εφαρμόστηκε στο λογισμικό και επαληθεύτηκε οπτικά σε αρκετές φέτες. Το προσαρμοστικό ψηφιακό φίλτράρισμα χαμηλού επιπέδου Gauss, το οποίο είναι διαθέσιμο από τον αλγόριθμο VGDefx του λογισμικού, εφαρμόστηκε σε VOIs για να μειώσει το θόρυβο του συνόλου δεδομένων πριν από το όριο, προκειμένου να διατηρηθεί το σχήμα του πόρου. Τα αντικείμενα που θεωρούνται ως πόροι με έναν ουσιαστικό τρόπο και περιλαμβάνονται σε πορώδεις υπολογισμούς, ήταν εκείνα με μέγεθος μεγαλύτερο από $1.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$.

4.6. Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων. Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης σε δείγματα κονιάματος – σκυροδέματος

Για την ολοκλήρωση της εικόνας του σταδίου ενυδάτωσης των συνθέσεων κονιαμάτων και σκυροδέματος, κυβικά δοκίμια από την κάθε κατηγορία, υποβλήθηκαν σε μονοαξονική θλίψη, ούτως ώστε να εξακριβωθούν τόσο ο ρυθμός ανάπτυξης των αντοχών όσο και οι τελικές αντοχές.

Σχετικά με τα δείγματα κονιαμάτων, αυτά χυτεύθηκαν σε κυβικές μήτρες, ανοξείδωτου χάλυβα, διαστάσεων $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}$, όπου στην κάθε σύνθεση αντιστοιχούσαν εννέα δοκίμια [128]. Για τις πρώτες τρεις ηλικίες, εκείνες των 1, 2 και 7 ημερών έγινε θραύση δύο δοκιμίων, ενώ για την τελευταία ηλικία, εκείνη των 28 ημερών, έγινε θραύση σε τρία δοκίμια. Μέχρι την εκτέλεση της δοκιμής όλα τα δοκίμια παρέμεναν βυθισμένα σε ξεχωριστά ανά σύνθεση δοχεία με νερό. Η πραγματοποίηση των δοκιμών έγινε με την πρέσα θλίψης / κάμψης TONI 3000 (Toni/Technik, Γερμανία) δυναμικότητας 600 kN.

Όσον αφορά την εκτίμηση των αντοχών σε δείγματα σκυροδέματος, αυτή προσδιορίστηκε μέσω δειγμάτων διαστάσεων $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}$ (EN 12390-1) [135]. Για το κάθε μείγμα, δημιουργήθηκαν τρία δείγματα ανά ηλικία. Οι ηλικίες που ελέγχθηκαν ήταν εκείνες των 7, 28 και 90 ημερών. Μέχρι την εκτέλεση της δοκιμής όλα τα δοκίμια παρέμεναν βυθισμένα σε δεξαμενή με νερό. Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης έγιναν με χρήση πρέσας Wykeham Farrance (Slough, Αγγλία) δυναμικότητας 3000 kN. Επιπλέον, των θλιπτικών αντοχών, στην περίπτωση των δοκιμίων σκυροδέματος, εκτιμήθηκε και η εφελκυστική αντοχή με χρήση έξι διαφορετικών κυλινδρικών δοκιμίων διαστάσεων $\varnothing 100 \times 48 \text{ mm}$.

4.7. Δοκιμές ανθεκτικότητας

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας αυτοϊάσης (κονίαμα, σκυρόδεμα) εκτιμήθηκε μέσω της απόκρισης των ιασμένων δειγμάτων σε δοκιμές ανθεκτικότητας, όπως αυτές περιγράφονται παρακάτω. Τα δείγματα της κατηγορίας των κονιαμάτων, εξετάσθηκαν μετά την παραμονή τους σε νερό για συνολικό διάστημα 200 ημερών από τη διάνοιξη των τεχνητών ρωγμών. Αντίστοιχα, στην περίπτωση των δειγμάτων σκυροδέματος, η εξέταση πραγματοποιήθηκε μετά από την ολοκλήρωση της διαδικασίας ίασης, διάρκειας 60 ημερών ύστερα από την τεχνητή ρηγμάτωση. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος δύο τιμών, και στις δύο περιπτώσεις, που αντιστοιχούν σε δύο δείγματα ανά σύνθεση και ομάδα (αυτοϊάσης και αναφοράς). Στην κατηγορία των κονιαμάτων, δείγματα αναφοράς υποβλήθηκαν σε δοκιμές ανθεκτικότητας μόνο στις περιπτώσεις της ιασμένης σύνθεσης, που έφερε τα καλύτερα αποτελέσματα ανθεκτικότητας και της σύνθεσης αναφοράς.

4.7.1. Υδατοαπορροφητικότητα

Η δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας διεξήχθη σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C1585-13 [129]. Πριν από τη δοκιμή, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαδικασία ξήρανσης στους $70 \pm 5^\circ\text{C}$, μέχρι να επιτευχθεί σταθεροποίηση του βάρους τους. Στη συνέχεια, το κατώτερο τμήμα των πλευρικών επιφανειών τους καλύφθηκε με αδιάβροχη κολητική ταινία, για να επιτρέψει την απορρόφηση του νερού μόνο από την πυθμιαία επιφάνεια, η οποία ήταν βυθισμένη στο νερό σε βάθος περίπου 5 mm. Η γεωμετρία των δειγμάτων ήταν κυλινδρική. Ο ρυθμός απορρόφησης του νερού (απορρόφηση, S) προσδιορίστηκε σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.8**, με βάση τις τιμές βάρους που καταγράφηκαν για κάθε δείγμα στα 10, 20, 30, 45, 60, 90 και 120 λεπτά μετά την εμβάπτιση:

$$i = S \cdot t^{0.5}, \quad (\text{Εξ. 4.8})$$

Όπου, i είναι η συνολική αύξηση της μάζας κάθε δείγματος ανά μονάδα απορρόφησης επιφανείας (g/mm^2) και t είναι ο χρόνος (min). Το S εκφράζεται σε $\text{mm}/\text{min}^{0.5}$.

Στη δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας κονιαμάτων, υποβλήθηκαν 14 δείγματα κονιαματος (δύο ανά σύνθεση), τα οποία είχαν υποβληθεί σε διαδικασία ίασης. Τα δείγματα έφεραν κυλινδρική γεωμετρία διαστάσεων $\varnothing 100 \times 48$ mm. Στην αντίστοιχη δοκιμή της κατηγορίας του σκυροδέματος, η διαδικασία επαναλήφθηκε με τη χρήση ενός δείγματος ανά σύνθεση, καθώς και με την εξέταση ενός δείγματος αναφοράς από όλες τις συνθέσεις.

4.7.2. Ανοικτό Πορώδες

Το ανοικτό πορώδες προσδιορίστηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C642-13 [130]. Τα δείγματα αρχικά ζυγίσθηκαν, μετά από ξήρανση σε πυριαντήριο μέχρι σταθερού βάρους, σε περιβάλλον εργαστηρίου (α), ενώ στη συνέχεια βυθίστηκαν σε νερό και παρέμειναν μέχρι κορεσμού. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε ζύγιση ενώ ήταν στο νερό (υπό αιώρηση λόγω της επίδρασης της άνωσης) (β), καθώς και μετά από την απομάκρυνση τους από το νερό και την αφαίρεση της επιφανειακής υγρασίας, με

απαλό σκούπισμα των πλευρών της γεωμετρίας του δείγματος (γ). Το ανοιχτό πορώδες (OP) προσδιορίστηκε σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.9**, σύμφωνα με τις τιμές βάρους που καταγράφηκαν.

$$OP = \frac{\alpha - \gamma}{\alpha - \beta}, \text{ (Εξ. 4.9)}$$

Τόσο στις περιπτώσεις των δειγμάτων κονιάματος όσο και σε εκείνες του σκυροδέματος έγινε χρήση ενός δείγματος ανά σύνθεση. Στην περίπτωση των δοκιμών σκυροδέματος, ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε και σε μη ρηγματωμένα δείγματα (αναφοράς).

4.7.3. Κύκλοι Ψύξης – Απόψυξης

Οι κύκλοι ψύξης – απόψυξης έγιναν σύμφωνα με το πρότυπα ASTM C666/C666M -15 [131]. Για την εκπλήρωση των αναγκών της δοκιμής, όλα τα δοκίμια βυθίστηκαν στο νερό μέχρι κορεσμού και κατόπιν ζυγίστηκαν. Η τελική μάζα αποτέλεσε τη μάζα αναφοράς. Η συνολική χρονική διάρκεια της δοκιμής ανήλθε σε 40 κύκλους. Κάθε κύκλος, συνίστατο από 4 ώρες παραμονής των δειγμάτων σε κατάσταση ψύξης ($-18 \pm 2^\circ\text{C}$) και στην συνέχεια σε συνθήκες απόψυξης, μέσω βύθισης των δειγμάτων στο νερό, για επιπλέον 4 ώρες ($4 \pm 2^\circ\text{C}$). Η μάζα των δειγμάτων μετρήθηκε ανά 10 κύκλους.

Στην περίπτωση των κονιαμάτων, η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε 12 ιασμένα δοκίμια (δύο ανά σύνθεση). Αντίστοιχα, στα δείγματα σκυροδέματος χρησιμοποιήθηκαν 8 ιασμένα δοκίμια (δύο ανά σύνθεση) και 4 δοκίμια αναφοράς (ένα ανά σύνθεση).

4.7.4. Κύκλοι Υγρού – Ξηρού

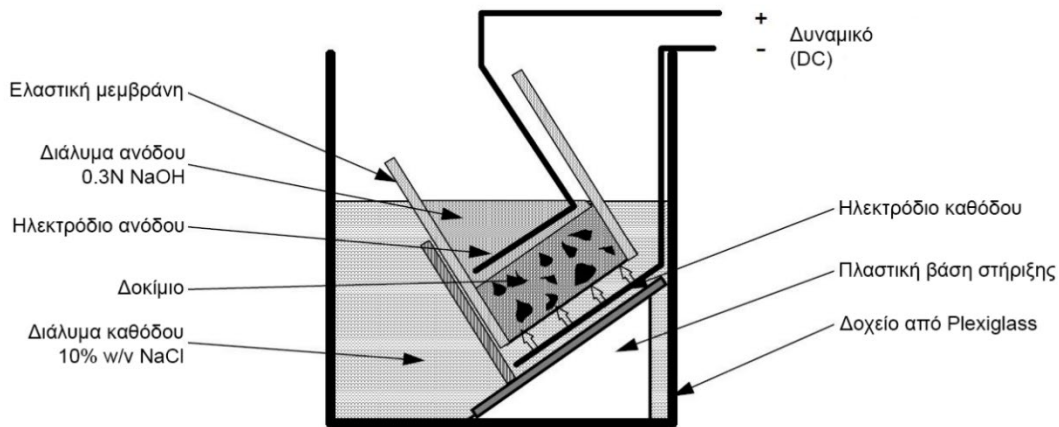
Για τη δοκιμή κύκλων υγρού – ξηρού, όλα τα δείγματα εμβαπτίστηκαν στο νερό μέχρι κορεσμού και ακολούθως ζυγίστηκαν. Η τελική μάζα αποτέλεσε τη μάζα αναφοράς. Η διαδικασία μέτρησης ολοκληρώθηκε με τη συμπλήρωση 40 κύκλων. Κάθε κύκλος ορίστηκε ως η βύθιση των δειγμάτων σε νερό θερμοκρασίας $25 \pm 2^\circ\text{C}$ για 4 ώρες και στη συνέχεια η ξήρανση τους σε θερμοκρασία $80 \pm 5^\circ\text{C}$, με τη βοήθεια πυριαντηρίου, για επιπλέον 4 ώρες. Η μάζα των δειγμάτων καταγράφηκε ανά 5 κύκλους.

Στην κατηγορία των κονιαμάτων, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 12 ιασμένα δείγματα (δύο ανά σύνθεση). Ακολούθως, στην περίπτωση του σκυροδέματος η δοκιμή εκπονήθηκε με τη συμμετοχή 8 ιασμένων δοκιμών (δύο ανά σύνθεση) και 4 δοκιμών αναφοράς (ένα ανά σύνθεση).

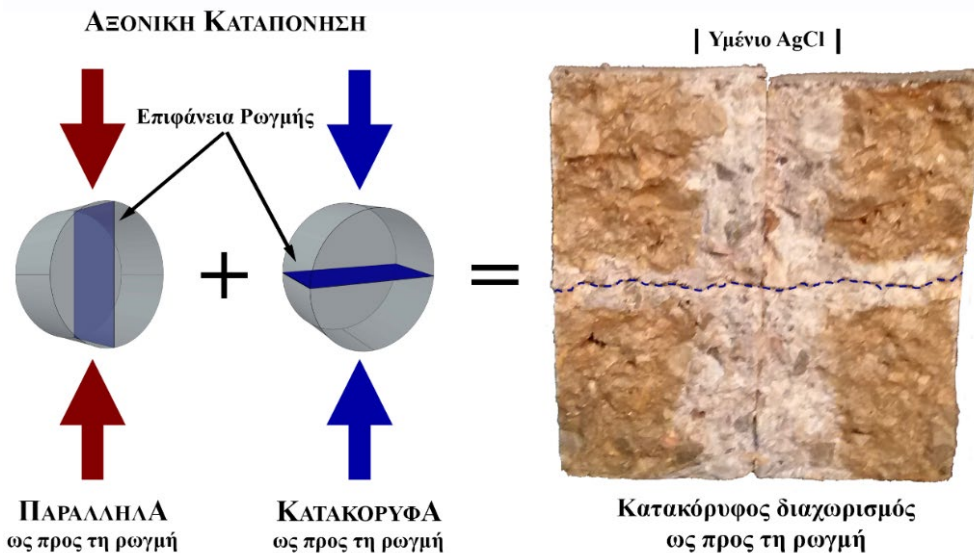
4.7.5. Διείσδυση χλωριόντων

Η δοκιμή εύρεσης του συντελεστή διείσδυσης χλωριόντων έγινε σύμφωνα με το πρότυπο NT Build 492 [133]. Η παρούσα διαδικασία αποτελεί μία ταχεία μέθοδο εκτίμησης του συντελεστή διάχυσης χλωριόντων, καθώς η διείσδυση των ιόντων στο εσωτερικό των υπό εξέταση δοκιμών επιτυγχάνεται με επιβολή τάσης συνεχούς ρεύματος (*Chloride Migration Coefficient From Non-Steady-State Migration Experiments*). Κάθε εξεταζόμενο δοκίμιο έρχεται σε επαφή με δύο υδατικά διαλύματα, ένα 10% w/v

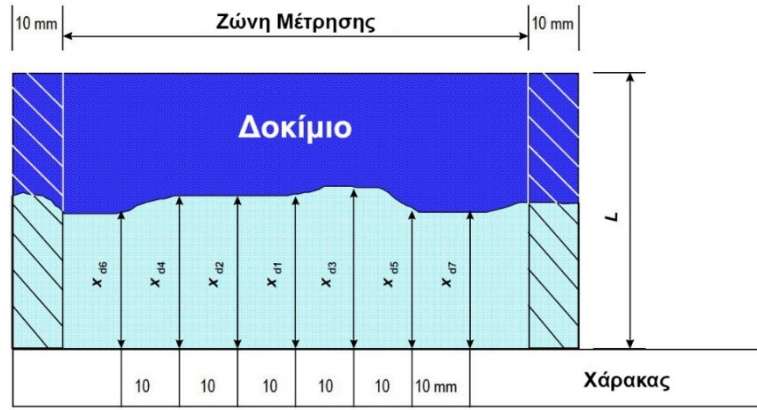
NaCl (κάθοδος) και ένα 0.3 N NaOH (άνοδος), ενώ διαπερνάται από ρεύμα συγκεκριμένων χαρακτηριστικών με τη χρήση ρυθμιστή τάσεως (Σχήμα 4.14). Μετά την ολοκλήρωση της δοκιμής, το κάθε δείγμα ξεπλένεται με νερό δικτύου και στη συνέχεια διαχωρίζεται αξονικά εφαρμόζοντας δύναμη σε παράλληλη και κατακόρυφη διεύθυνση σε σχέση με τη ρωγμή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία τεσσάρων τεμαχίων (Σχήμα 4.15). Κάθε πρόσφατα διαχωρισμένο τμήμα ψεκάζεται με υδατικό διάλυμα 0.1 M AgNO₃, επιτρέποντας τη μέτρηση του βάθους διείσδυσης των χλωριόντων (με τη βοήθεια χάρακα – Σχήμα 4.16), το οποίο υποδεικνύεται με την καταβύθιση λευκού χρώματος AgCl.



Σχήμα 4.14 Τμήμα της διάταξης διείσδυσης χλωριόντων κατά NT Build 492 [133].



Σχήμα 4.15 Διαχωρισμός δοκιμίου εξέτασης, μέσω αξονικής καταπόνησης, για δημιουργία επιφανειών διερεύνησης του βάθους εισόδου των χλωριόντων.



Σχήμα 4.16 Απεικόνιση του τρόπου μέτρησης των βαθών διείσδυσης των χλωριόντων [133].

Η συγκεκριμένη δοκιμή εφαρμόστηκε τόσο σε δοκίμια κονιάματος, όσο και σε σκυροδέματος. Στην περίπτωση των συνθέσεων κονιάματος, η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε όλη τη σειρά συνθέσεων των ιασμένων δοκιμίων με συμμετοχή ενός κυλινδρικού δοκιμίου ανά σύνθεση. Αντίστοιχα στην κατηγορία των μιγμάτων σκυροδέματος, η διαδικασία που περιγράφεται στο πρότυπο εφαρμόστηκε τόσο στην ομάδα των δειγμάτων που εκτέλεσαν την διαδικασία ίασης (ένα δοκίμιο ανά μείγμα) όσο και σε εκείνα της σειράς αναφοράς (ένα δοκίμιο ανά μείγμα).

Ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης χλωριόντων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$D_{nssm} = \frac{RT}{zFE} \cdot \frac{X_d - \alpha\sqrt{X_d}}{t}, \quad (\text{Εξ. 4.10})$$

όπου:

$$E = \frac{U - 2}{L}, \quad (\text{Εξ. 4.11})$$

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE}} \cdot \text{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right), \quad (\text{Εξ. 4.12})$$

D_{nssm} : συντελεστής διείσδυσης χλωριόντων, m^2/s ,

z : απόλυτη τιμή του σθένους ιόντων, για το ιόν του χλωρίου $z = 1$,

F : σταθερά Faraday, $F = 9.684 \times 10^4 \text{ J}/(\text{V}\cdot\text{mol})$,

U : απόλυτη τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης, V ,

R : σταθερά των αερίων, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$,

T : μέση τιμή της αρχικής και τελικής θερμοκρασίας του διαλύματος ανόδου, K ,

L : πάχος του δείγματος, m ,

X_d : μέση τιμή των βαθών διείσδυσης των χλωριόντων, m ,

t : διάρκεια πειράματος, s ,

erf^{-1} : αντιστροφή της συνάρτησης σφάλματος,

c_d : συγκέντρωση ιόντων χλωρίου στην οποία το χρώμα αλλάζει, $c_d \approx 0.07 \text{ N}$ για σκυρόδεμα από OPC,

c_0 : συγκέντρωση ιόντων χλωρίου στο διάλυμα καθόδου, $c_0 \approx 2 \text{ N}$.

Δεδομένου ότι $\operatorname{erf}^{-1}\left(1 - \frac{2 \times 0.07}{2}\right) = 1.28$, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ακόλουθη απλοστευμένη μορφή της **Εξίσωσης 4.10**:

$$D_{\text{nssm}} = \frac{0.0239(273 + T)L}{(U - 2)t} \left(X_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + T)L X_d}{U - 2}} \right), \quad (\text{Εξ. 4.13})$$

όπου:

D_{nssm} : συντελεστής διείσδυσης χλωριόντων, $\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,

U : απόλυτη τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης, V,

T : μέση τιμή της αρχικής και τελικής θερμοκρασίας του διαλύματος ανόδου, °C,

L : πάχος του δείγματος, mm,

X_d : μέση τιμή των βαθών διείσδυσης των χλωριόντων, mm,

t : διάρκεια πειράματος, h.

Με την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας και τον υπολογισμό του συντελεστή διείσδυσης, δίνεται η δυνατότητα να γίνει κατηγοριοποίηση των αποτελεσμάτων βάση των κατατάξεων κατά Tang [144] και κατά Nilsson [145] όπως αυτές παρουσιάζονται στους **Πίνακες 4.14** και **4.15** αντίστοιχα.

Πίνακας 4.14 Κριτήρια αξιολόγησης κατά Tang, του συντελεστή διείσδυσης χλωριόντων [144].

Συντελεστής Διείσδυσης $D_{\text{nssm}} (\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$	Αξιολόγηση
$D_{\text{nssm}} < 2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Πολύ καλό
$D_{\text{nssm}} < 8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Καλό
$D_{\text{nssm}} < 16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Μέτριο
$D_{\text{nssm}} > 16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Ακατάλληλο για διαβρωτικό περιβάλλον

Πίνακας 4.15 Σχέση μεταξύ του συντελεστή διείσδυσης D_{nssm} και της αντίστασης στην διείσδυση χλωριόντων κατά Nilsson et al. [145].

Συντελεστής Διείσδυσης $D_{\text{nssm}} (\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$	Αντίσταση στη διείσδυση χλωριόντων
> 15.0	Χαμηλή
10.0 - 15.0	Μέτρια
5.0 - 10.0	Υψηλή
2.5 - 5.0	Πολύ υψηλή
< 2.5	Εξαιρετικά υψηλή

4.7.6. Διάχυση χλωριόντων

Ο συντελεστής διάχυσης χλωριόντων (Cl^-) εκτιμήθηκε σύμφωνα με τη δοκιμή επιταχυνόμενης διάχυσης χλωριόντων, όπως αυτή περιγράφεται στο πρότυπο NT Build 443 [132]. Η δοκιμή διεξήχθη με τη συντήρηση των δειγμάτων σε υδατικό υπέρκορο διάλυμα χλωριούχου νατρίου - NaCl (165 g/L NaCl). Πριν από την εμβάπτιση των δοκιμίων, όλες οι επιφάνειες κάθε δείγματος, πλην μίας, επικαλύφθηκαν με ακρυλικό ελαστομερές (Durostick No 39, Ελλάδα) ενώ μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα

η διαδικασία επαναλήφθηκε (Monoflex - Bauer, Ελλάδα). Η ελεύθερη επιφάνεια αποτέλεσε τη θέση εισόδου των ιόντων χλωρίου. Μετά από μία περίοδο έκθεσης 35 ημερών, τα δείγματα απομακρύνθηκαν από το διάλυμα NaCl και αφέθηκαν να ξηραθούν σε εργαστηριακές συνθήκες. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια διατρητικού μέσου, εξήχθησαν δείγματα κόνεως από 8 και 6 διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας για την περίπτωση δειγμάτων κονιάματος ή σκυροδέματος αντίστοιχα. Τα διαστήματα των βαθών δειγματοληψίας ήταν: 0 - 2, 2 - 4, 4 - 6, 6 - 8, 8 - 10, 10 - 12, 12 - 14 και 14 - 16 mm, για τα δείγματα κονιαμάτων, ενώ για εκείνα του σκυροδέματος ήταν: 0 - 5, 5 - 10, 10 - 15, 15 - 20, 20 - 25 και 25 - 30 mm, από την επιφάνεια. Η συνολική συγκέντρωση σε ιόντα χλωρίου (διαλυτά σε οξύ) προσδιορίστηκε σε κάθε διάστημα βάθους, σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-2:2013 [146], που αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση των ιόντων στο αντίστοιχο μέσο βάθος (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 και 15 mm - κόνιμα, 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5 και 27.5 mm - σκυρόδεμα).

Για τον υπολογισμό της συνολικής συγκέντρωσης χλωριόντων, μία ποσότητα δείγματος σκόνης κοντά στα 5.00 g μαζί με 50 mL απιονισμένου νερού ρίχθηκαν σε ποτήρι ζέσεως 250 mL. Υπό σύγχρονη ανάδευση προστέθηκε επιπλέον ποσότητα 50 mL αραιού νιτρικού οξέος - HNO₃ (1:2) και το συνολικό διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού, όπου και παρέμεινε στη συγκεκριμένη κατάσταση για χρονικό διάστημα 1 min. Στη συνέχεια προστέθηκαν επιπλέον 15.0 mL (τέσσερα πρώτα βάθη) ή 10.0 mL (δύο τελευταία βάθη) νιτρικού αργύρου (AgNO₃ 0.1 M) αναλόγως του βάθους λήψης του δείγματος. Μετά την προσθήκη της συγκεκριμένης ποσότητας AgNO₃, το διάλυμα αφέθηκε για επιπλέον ένα λεπτό στη διαδικασία βρασμού και ακολούθως, εν θερμώ, πραγματοποιήθηκε διήθηση σε ποτήρι ζέσεως ονομαστικού όγκου 500 mL με τη χρήση ηθμού. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας διήθησης το διάλυμα αφέθηκε να ψυχθεί σε σκοτεινό θάλαμο υπό συνθήκες εργαστηρίου (T: 25 ± 2°C). Με την ολοκλήρωση της ψύξης προστέθηκε στο διάλυμα τιτλοδότησης ποσότητα 5.0 mL διαλύματος δείκτη στυπτηρίας (H₄FeNO₈S₂·12H₂O ή NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O) και ακολούθως υπό ανάδευση έγινε ρίψη, στάγδην μέσω προχοϊδας, θειοκυανιούχου αμμωνίου (NH₄SCN 0.1 M) μέχρις ότου επέλθει μόνιμη μεταβολή του χρώματος του διαλύματος σε ρόδινο (αχνό ροζ). Τη χρονική στιγμή που παρουσιάζεται η μόνιμη αλλαγή χρώματος σταματάει η τροφοδοσία του διαλύματος τιτλοδότησης με NH₄SCN και σημειώνεται ο όγκος ο οποίος χρησιμοποιήθηκε. Όλα τα σκεύη τις παραπάνω διαδικασίας είχαν πλυθεί με αραιό HNO₃ (1:100). Ο υπολογισμός του ποσοστού των συνολικών ιόντων χλωρίου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.14**:

$$\%Cl^- = (V_{AgNO_3} - V_{NH_4SCN}) \cdot 0.01 \cdot \left(\frac{Ar_{Cl}}{m_s} \right), \text{ (Εξ. 4.14)}$$

όπου:

V_{AgNO_3} : Ο όγκος σε χιλιόλιτρα (mL) της χρησιμοποιημένης ποσότητας AgNO₃,

V_{NH_4SCN} : Ο όγκος σε χιλιόλιτρα (mL) της χρησιμοποιημένης ποσότητας NH₄SCN μέχρι να επέλθει η αλλαγή του χρώματος,

Ar_{Cl} : 35.453 u (g/mol), η ατομική μάζα του χλωρίου,

m_s : η μάζα του δείγματος από το εκάστοτε βάθος δοκιμής.

Ο τελικός προσδιορισμός του συντελεστή διάχυσης των χλωριόντων γίνεται με εφαρμογή του δεύτερου νόμου του Fick (*Non-Steady-State Diffusion – Fick's Second Law*) για συνθήκες μη σταθερής κατάστασης και μονοαξονική ροή κατά μία κατεύθυνση x (**Εξίσωση 4.15**). Θεωρώντας ότι ο συντελεστής διάχυσης D είναι σταθερός και θέτοντας οριακές συνθήκες για $C(0,t)$ (οριακή συνθήκη) και $C(x,t_{ex})$ (αρχική συνθήκη) και θεωρώντας $t_{ex} = 0$, η λύση του προβλήματος οριακών τιμών παίρνει την τελική μορφή της **Εξίσωσης 4.11** [147].

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, & x > 0, & t > t_{ex}, \\ C(0, t) = C_{s,0}, & t > t_{ex}, \\ C(x, t_{ex}) = 0 & x > 0, \end{cases} \quad (\text{Εξ. 4.15})$$

$$C_{(x,t)} = C_{s,0} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (\text{Εξ. 4.16})$$

όπου,

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

$C_{s,0}$: η περιεκτικότητα (%) σε Cl^- στην επιφάνεια του δοκιμίου,

x : το βάθος (m),

erf : η συνάρτηση σφάλματος (error function) [132],

D : ο συντελεστής διάχυση (m^2/s),

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

5.1. Αποτελέσματα Μελέτης Ενυδάτωσης Παστών

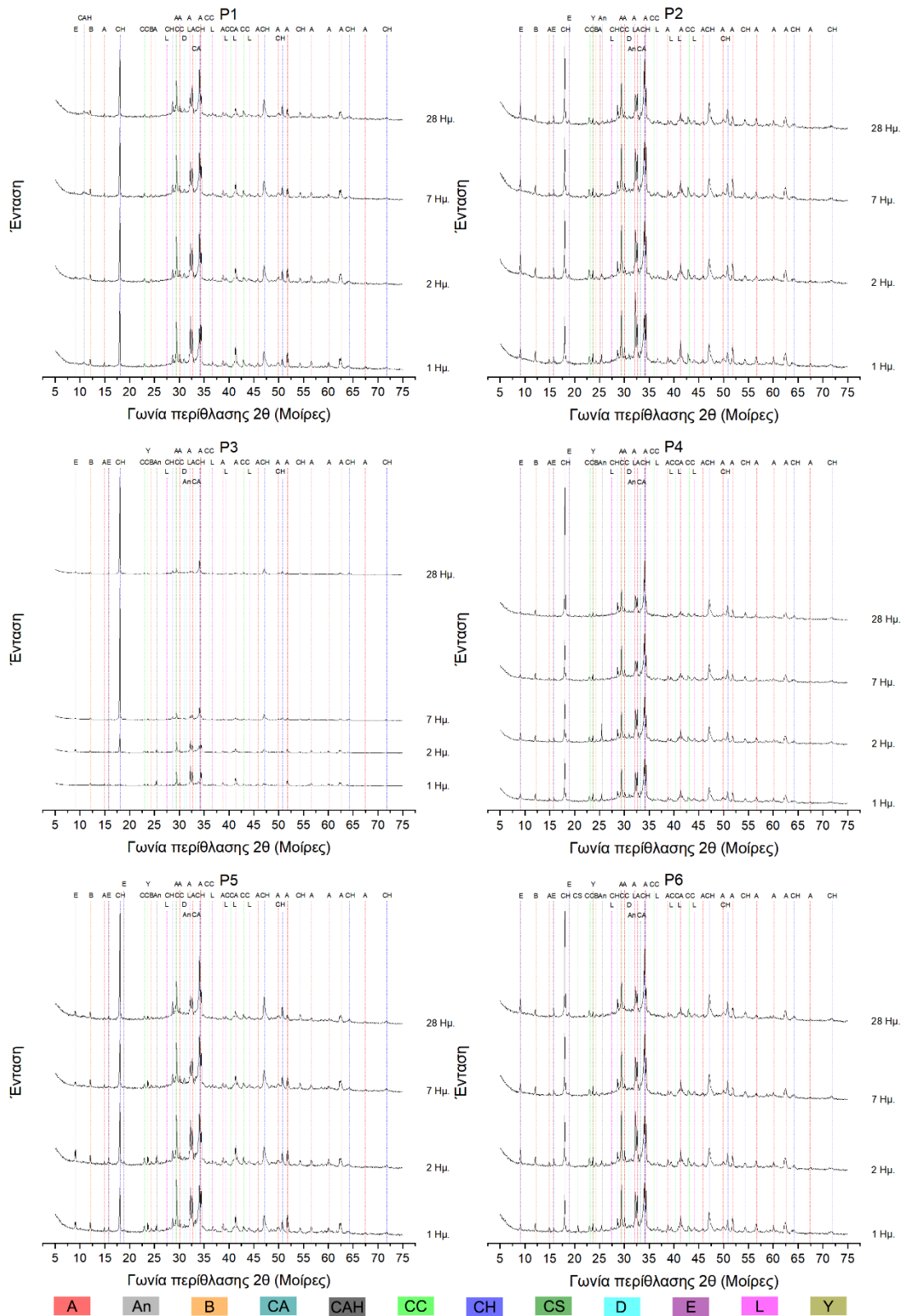
Η μελέτη ενυδάτωσης πραγματοποιήθηκε προκειμένου να διασαφηνιστεί ο τρόπος δράσης των χημικών και τσιμεντοειδών προσθέτων κατά το στάδιο ωρίμανσης των τσιμεντοειδών παστών. Επιπλέον σκοπός ήταν η διερεύνηση του χημικού περιβάλλοντος το οποίο δημιουργήθηκε με απώτερο σκοπό την εκδήλωση του φαινομένου της αυτοϊασης.

5.1.1. Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X.R.D.)

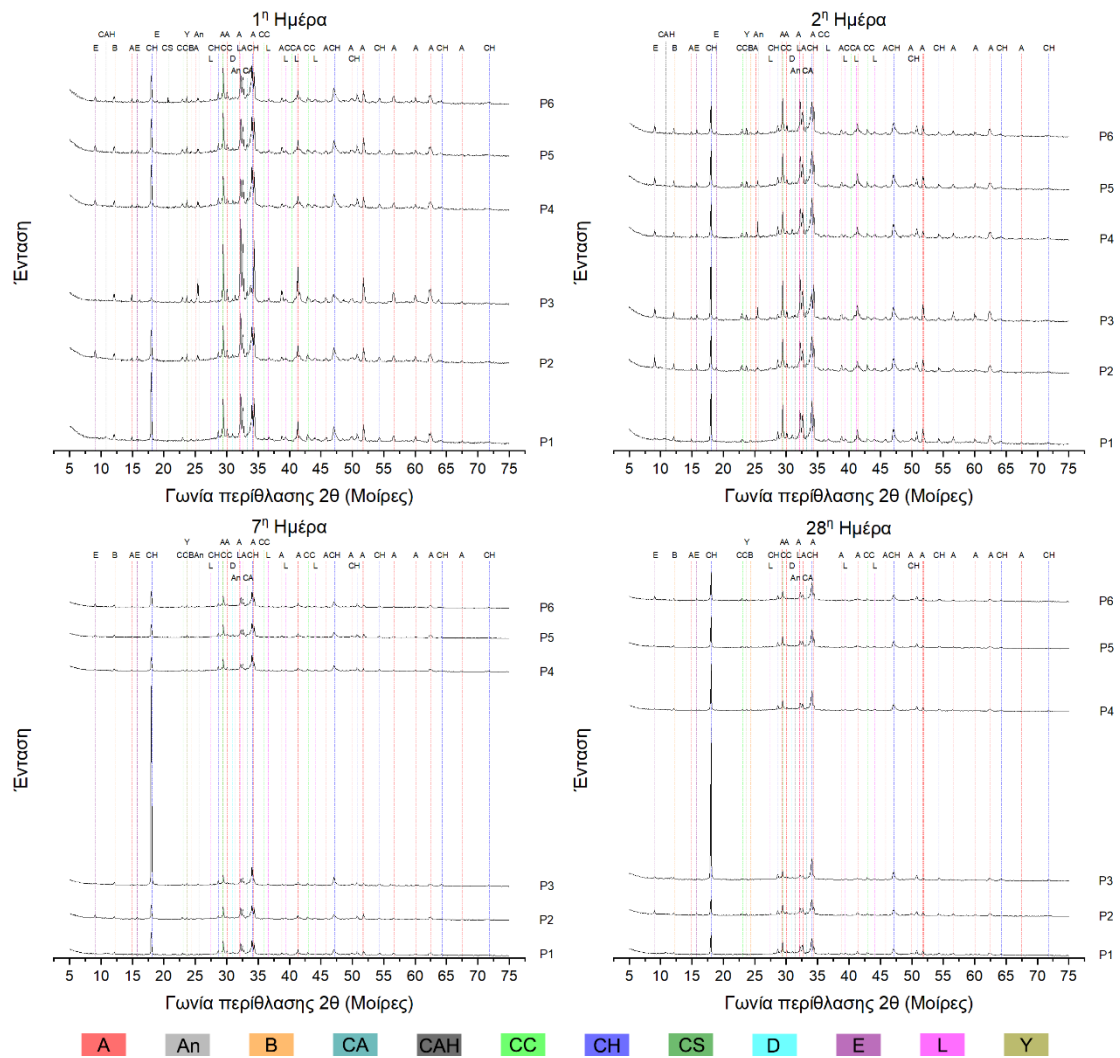
Έξι διαφορετικές συνθέσεις παστών (Πίνακας 4.9) εξετάστηκαν με την τεχνική περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X.R.D.), κατά το στάδιο ενυδάτωσης, σε διαστήματα 1, 2, 7 και 28 ημερών από το στάδιο χύτευσης. Η αξιολόγηση διενεργήθηκε τόσο με εξελικτική σύγκριση των εκάστοτε συνθέσεων σε βάθος χρόνου (Σχήμα 5.1), όσο και στην μεταξύ τους σύγκριση ανά ηλικία (Σχήμα 5.2).

Σχετικά με την ενυδάτωση των παστών, στη σύνθεση αναφοράς (P1), παρατηρείται μία ομαλή εξέλιξη της ενυδάτωσης με την ένταση της κορυφής του πορτλαντίτη ($\text{CH} - \text{Ca}(\text{OH})_2$) να είναι σχεδόν σταθερή σε όλο το φάσμα των ηλικιών. Ακολούθως, από την πρώτη μέρα υπάρχει εμφάνιση ένυδρων ασβεσταργλικών φάσεων (CAH) οι οποίες εμφανίζονται μέχρι και την εικοστή όγδοη ημέρα, ενώ τη δεύτερη ημέρα παρουσιάζεται η κορυφή του ετρινγκίτη ($\text{C}_6\text{A}\bar{3}\text{H}_{32} - \text{C}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Τέλος, παρατηρείται σταδιακή μείωση της έντασης των κορυφών, από την πρώτη έως και την εικοστή όγδοη ημέρα ως αποτέλεσμα της αντίδρασης ενυδάτωσης, των ασβεστοπυριτικών (Αλίτης: $\text{C}_3\text{S} - \text{Ca}_3\text{SiO}_5$, Λαρνίτης: $\text{C}_2\text{S} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$) και ασβεσταργλικών φάσεων (Σελίτης: $\text{C}_3\text{A} - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3$) του τσιμέντου.

Στη συνέχεια, η δεύτερη σύνθεση πάστας (P2) που περιέχει δύο διαφορετικά δικαρβοξυλικά οξέα (DCA) και το εμπορικό πρόσθετο Denka CSA#20 (CSA), παρουσιάζει σε σχέση με τη σύνθεση P1, στην πρώτη ημέρα ενυδάτωσης, περιορισμένη παραγωγή CH, ενώ εμφανής είναι η κορυφή του $\text{C}_6\text{A}\bar{3}\text{H}_{32}$. Αξιοσημείωτο είναι να ειπωθεί πως, κατά τη διάρκεια της μελέτης ενυδάτωσης, η ένταση των κορυφών των προϊόντων ενυδάτωσης είναι συγκριτικά μικρότερες από τις αντίστοιχες του P1 και αντίστοιχα οι φάσεις C_3S , C_2S και C_3A έχουν μεγαλύτερη ένταση. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά των κορυφών των φάσεων (προϊόντα ενυδάτωσης και αρχικές φάσεις τσιμέντου) έως και την εικοστή όγδοη ημέρα, σε σχέση με το μείγμα P1, οφείλεται στην επιβραδυντική δράση των δικαρβοξυλικών οξέων όπως αναφέρεται από τον M. Collepardi [115].



Σχήμα 5.1 Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των συνθέσεων πάστας (P1-P6) σε ηλικίες 1, 2, 7 και 28 ημερών. A: Αλίτης, An: Ανυδρίτης, B: Μπραουνμλερίτης, CA: Αργλικό Ασβέστιο, CAH: Ένυδρο Αργλικό Ασβέστιο, CC: Ασβεστίτης, CH: Πορτλαντίτης, CS: Γύψος, D: Δολομίτης, E: Ετρινηκίτης, L: Λαρνίτης, Y: Γελμίτης.



Σχήμα 5.2 Συγκριτικά ανά ηλικία ενυδάτωσης (1, 2, 7, και 28 ημέρες) ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των συνθέσεων πάστας (P1-P6). A: Αλιτής, An: Ανυδρίτης, B: Μπραουνμυλερίτης, CA: Αργλικό Ασβέστιο, CAH: Ένυδρο Αργλικό Ασβέστιο, CC: Ασβεστίτης, CH: Πορτλαντίτης, CS: Γύψος, D: Δολομίτης, E: Ετριγκίτης, L: Λαρνίτης, Y: Γελμίτης.

Ακολουθως, η τρίτη σύνθεση πάστας (P3), η οποία φέρει στο σώμα της ένα τρικαρβοξυλικό οξύ (TCA - ποσότητα μάζας ίση με το άθροισμα των μαζών των δύο DCA της σύνθεσης P2) και το εμπορικό πρόσθετο CSA, παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά ενυδάτωσης τόσο με τη σύνθεση P1 όσο και με εκείνη της P2. Ουσιαστικά παρατηρείται στις δύο πρώτες μέρες μηδενική (πρώτη ημέρα) έως και περιορισμένη (δεύτερη ημέρα) παραγωγή των προϊόντων ενυδάτωσης, η οποία εκτινάσσεται σε σχέση με τις δυο προηγούμενες συνθέσεις την εβδομή ημέρα. Η συγκέντρωση του CH κυριαρχεί έναντι των άλλων φάσεων που παρουσιάζονται στα ακτινοδιαγράμματα μέχρι και την εικοστή όγδοη ημέρα. Όπως γίνεται αντιληπτό, τα καρβοξυλικά οξέα ρυθμίζουν το ρυθμό ενυδάτωσης της τσιμεντόπαστας βάση του αριθμού των καρβοξυλομάδων στην αλυσίδα του οργανικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, σε δύο ίσες μάζες δικαρβοξυλικών και τρικαρβοξυλικών οξέων η δεύτερη μάζα φέρει περισσότερες καρβοξυλομάδες στην αλυσίδα της σε σχέση με την πρώτη. Αυτό σημαίνει ότι λειτουργεί περισσότερο ανασταλτικά - επιβραδυντικά.

Αντίθετα με τις παραπάνω συνθέσεις, εκείνη της P4 περιέχει μόνο το εμπορικό διογκωτικό πρόσθετο CSA. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, από το **Σχήμα 5.1** και το διάγραμμα P4, η κορυφή του ανυδρίτη (An, \overline{CS} - $CaSO_4$) είναι εμφανής μέχρι τη δεύτερη ημέρα ενυδάτωσης, ενώ απουσιάζει από την έβδομη ημέρα και ύστερα. Ακολούθως, ο γελιμίτης (Y, $C_4A_3\overline{S}$ - $Ca_4Al_6O_{12}SO_4$) παρουσιάζει μία ποιοτική σταθερότητα στην ένταση της κορυφής του μέχρι και την έβδομη ημέρα, καθώς κατά την επιθεώρηση της εικοστής όγδοης ημέρας η ένταση της κορυφής του έχει εξασθενήσει. Στη συνέχεια, το CH παρουσιάζει μία σταθερότητα μέχρι και την έβδομη ημέρα, η οποία ανατρέπεται με αύξηση της έντασης του την εικοστή όγδοη ημέρα ενυδάτωσης. Ως προς τις πρωτογενείς φάσεις του τσιμέντου, εκείνες καταναλώνονται βαθμιαία με το χρόνο, όπως και στην περίπτωση της σύνθεσης P1.

Σχετικά με την πέμπτη σύνθεση (P5), πραγματοποιήθηκε διαμόρφωση της σύνθεσης P2 με αύξηση της ποσότητας των δύο διαφορετικών DCAs. Η αύξηση ήταν επιλεκτική, ανά δικαρβοξυλικό οξύ, με κριτήριο τη θέση των καρβονυλομάδων και των υδροξυλίων στην αλυσίδα του οργανικού οξέος. Όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα P5, εμφανής είναι η περισσότερη παραγωγή ποσότητας CH, η οποία είναι περίπου σταθερή μέχρι και την έβδομη ημέρα, ενώ την εικοστή όγδοη ημέρα αποτελεί την κύρια φάση του ακτινοδιαγράμματος. Ουσιαστικά, φέρει διαφορετικό προφίλ ενυδάτωσης σε σχέση με εκείνο της σύνθεσης P2, το οποίο οφείλεται στην αύξηση των εκάστοτε μαζών DCAs.

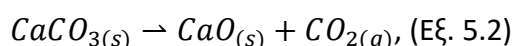
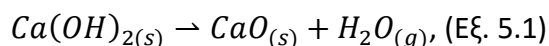
Τέλος, η έκτη σύνθεση (P6) πάστας, φέρει στο σώμα της την ίδια μάζα χημικών προσθέτων με εκείνη της P2 συν ένα τοις εκατό (1%) πυριτική παιπάλη (SF), η μάζα της οποίας αφαιρέθηκε από την ποσότητα τσιμέντου. Η συμπεριφορά του σταδίου ενυδάτωσης είναι όμοιο με εκείνου της σύνθεσης P5, με εξαίρεση την καθυστέρηση κατανάλωσης της γύψου (CS , $\overline{CS}H_2$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) κατά την πρώτη ημέρα.

Συνοψίζοντας (**Σχήμα 5.2**), από την πρώτη έως και την εικοστή όγδοη ημέρα της ενυδάτωσης των συνθέσεων πάστας, εμφανίζονται οι φάσεις του πορτλαντίτη (CH - $Ca(OH)_2$), ασβεσίτη (\overline{CC} - $CaCO_3$), αλίτη (C_3S - Ca_3SiO_5), λαρνίτη (C_2S - Ca_2SiO_4), σελίτη (C_3A - $Ca_3Al_2O_3$), καθώς και μικρές ποσότητες μπραουνμλερίτη ($C_2(A,F)$ - $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$). Σχετικά με τα δείγματα τα οποία έφεραν CSA, παρουσιάζονται οι φάσεις των γελιμίτη ($C_4A_3\overline{S}$ - $Ca_4Al_6O_{12}SO_4$), ανυδρίτη (\overline{CS} - $CaSO_4$) και ετρινγκίτη ($C_6A\overline{S}_3H_{32}$ - $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$). Επιπλέον φάσεις οι οποίες υπάρχουν είναι εκείνες των δολομίτη ($CM\overline{C}_2$ - $CaMg(CO_3)_2$), γύψου ($\overline{CS}H_2$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), ένυδρες ασβεστοαργλικές (CAH) και ασβεστοαργλικές φάσεις (CA). Σε όσες συνθέσεις έχει γίνει προσθήκη CSA, κατά την εικοστή όγδοη ημέρα το \overline{CS} έχει καταναλωθεί πλήρως, ενώ οι φάσεις των $C_4A_3\overline{S}$ και $C_6A\overline{S}_3H_{32}$ συνυπάρχουν. Στις συνθέσεις που έχει γίνει προσθήκη DCAs, οι φάσεις των $C_6A\overline{S}_3H_{32}$ και CH παρατηρούνται τόσο στην πρώτη όσο και μέχρι την εικοστή όγδοη ημέρα. Σε αντίθεση, στο μείγμα P3, στο οποίο έχει γίνει προσθήκη TCA, η απουσία του $C_6A\overline{S}_3H_{32}$ και η οριακή παρουσία του CH είναι χαρακτηριστικές για την πρώτη μέρα, ενώ κατά την εικοστή όγδοη ημέρα η φάση του $C_6A\overline{S}_3H_{32}$ υπάρχει ενώ εκείνη του CH έχει αυξηθεί. Η επίδραση των προσθέτων γίνεται

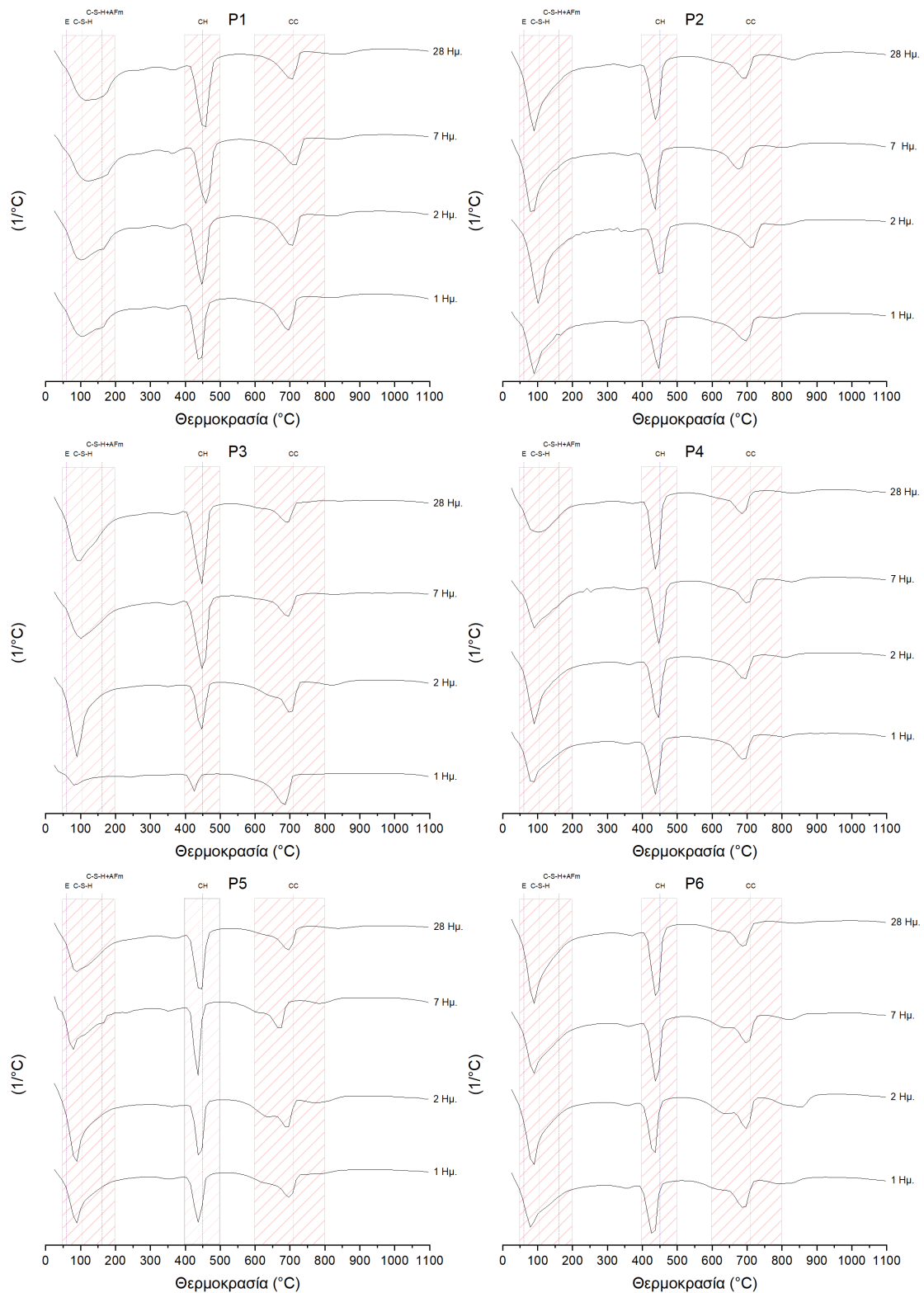
αισθητή μέσω της σύγκρισης των ακτινοδιαγραμμάτων των συνθέσεων που φέρουν πρόσθετα με εκείνα του δείγματος αναφοράς.

5.1.2. Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (T.G.A.)

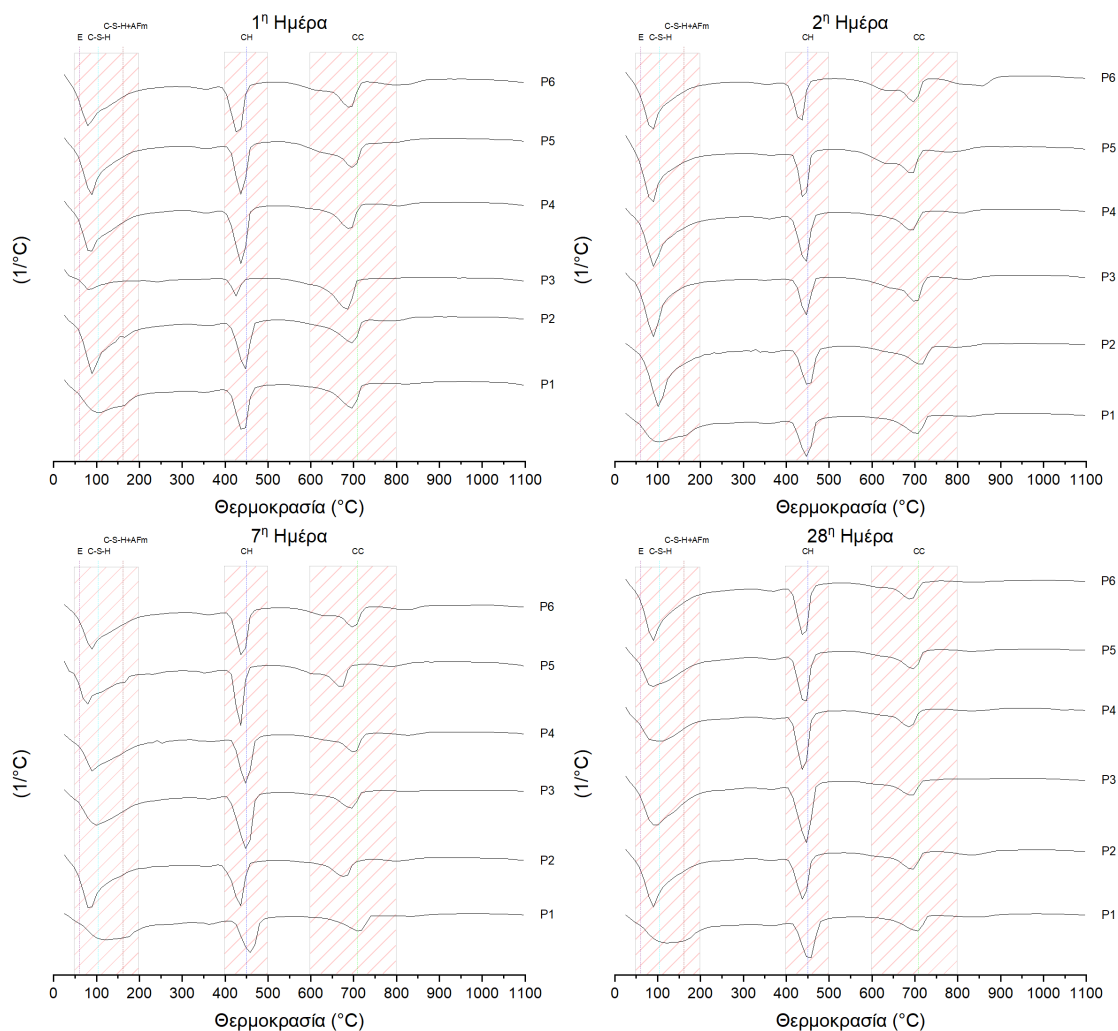
Κατά τη μελέτη ενυδάτωσης μέσω της θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης (T.G.A.), παρατηρήθηκαν, μετά τη λήψη της πρώτης παραγώγου των γραφημάτων T.G.A. (D.T.G.), τρεις έντονες θερμικές κορυφές, όπως αυτές παρουσιάζονται στα **Σχήματα 5.3** και **5.4** στις αντίστοιχες θερμικές περιοχές. Η πρώτη θερμική κορυφή D.T.G. παρατηρείται στο θερμικό πεδίο μεταξύ $\approx 50 - 200^\circ\text{C}$, η οποία στην περίπτωση της σύνθεσης P1 επεκτείνεται μέχρι και τους 300°C , κορυφή που λείπει από τα υπόλοιπα μείγματα με πρόσθετα. Όπως αναφέρεται από τους Scrivener, Snellings και Lothenbach [148], ο ετρινγκίτης ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) έχει ένα εξαγωνικό πρισματικό σχήμα. Οι στήλες από οκτάεδρα $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ συνδέονται μεταξύ τους με ιόντα ασβεστίου και υδροξειδίων ($[\text{Ca}_6\cdot\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{6+}[\text{3SO}_4^{2-}\cdot 26\text{H}_2\text{O}]^{6-}$), ενώ θειούχα μόρια και μόρια νερού βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια των στηλών. Το νερό που βρίσκεται μεταξύ των στηλών χάνεται στους 100°C , ενώ το νερό από την αφυδροξυλίωση του υδροξυλίου του αργιλίου αφαιρείται μεταξύ των 200 και 400°C , με κύρια απώλεια βάρους να συμβαίνει στους $\approx 260^\circ\text{C}$. Ακολούθως, ο ταουμασίτης ($\text{CaSiO}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$), ο οποίος έχει δομή συγκρίσιμη με εκείνη του ετρινγκίτη, παρουσιάζει παρόμοια απώλεια νερού ($[\text{Ca}_3\cdot\text{Si}(\text{OH})_6]^{4+}[\text{CO}_4^{2-}\cdot\text{SO}_4^{2-}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{4-}$) μεταξύ των στηλών της δομής του, περίπου στους 130°C , η οποία συνεχίζεται λόγω των υδροξειδίων που σχετίζονται με το διοξείδιο του πυριτίου έως τους 400°C . Κατά τους Gamal et al. [149], η θερμική περιοχή από $90 - 120^\circ\text{C}$ οφείλεται κυρίως στην απομάκρυνση της υγρασίας και στην αφυδάτωση τόσο των ένυδρων σουλφοαργιλικών φάσεων όσο και του άμορφου τμήματος του C-S-H (τομπερμορίτης - $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot 4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) [150]. Τέλος, τείνοντας προς τους 200 έως 250°C επηρεάζονται φάσεις της οικογενείας των AFm όπως η εξαγωνική ένυδρη ασβεστοαργιλική φάση ($\text{C}_4\text{AH}_{13} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$) [115] και εκείνες των μονοανθρακικών ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11} - 4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CO}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) [148]. Η δεύτερη κορυφή D.T.G. ($\approx 450^\circ\text{C}$) που παρουσιάζεται στο θερμοκρασιακό εύρος $400 - 500^\circ\text{C}$ αντιστοιχεί στην αφυδροξυλίωση του CH (**Εξίσωση 5.1** [151]), ενώ η τρίτη κορυφή D.T.G. ($\approx 700^\circ\text{C}$), η οποία βρίσκεται στο θερμικό πεδίο $600 - 800^\circ\text{C}$, αντιπροσωπεύει τη διάσπαση του $\text{C}\bar{\text{C}}$ (**Εξίσωση 5.2** [151]), φάση που δημιουργήθηκε κατά το στάδιο της ενυδάτωσης των παστών μέσα στο νερό [115, 148-154].



Ποιοτικά αναφερόμενοι, οι κορυφές της πρώτης θερμικής περιοχής, στο δείγμα αναφοράς (P1), σχηματίζουν πεπλατυσμένες κορυφές σε σχέση με τις αντίστοιχες οξύληκτες των υπολοίπων συνθέσεων, σε όλες τις ηλικίες. Αντίθετα, το μείγμα στο οποίο προστέθηκε το τρικαρβοξυλικό οξύ (P3) παρουσιάζει έντονη διακύμανση τόσο ως προς την ένταση της κορυφής όσο και ως προς τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της. Οι οξύληκτες κορυφές, δηλώνουν αύξηση της ποσότητας του C-S-H, καθώς η ένταση της κορυφής μεγιστοποιείται κοντά στους 100°C [150].



Σχήμα 5.3 Συγκριτικές καμπύλες πρώτης παραγώγου (D.T.G.) θερμοσταθμικής καμπύλης T.G. των συνθέσεων πάστας (P1-P6) σε ηλικίες 1, 2, 7 και 28 ημερών. Θερμοκρασιακό εύρος 25-1100°C, ρυθμός θέρμανσης 10°C/min, τύπος αερίου N₂ με ροή 50 mL/min. E: Ετρινγκίτης, C-S-H: Ένυδρο Πυριτικό Ασβέστιο, AFm: Οικογένεια φάσεων AFm, CH: Πορτλαντίτης, CC: Ασβεστίτης.



Σχήμα 5.4 Σύγκριση ανά ηλικία ενυδάτωσης (1, 2, 7, και 28 ημέρες). Συγκριτικές καμπύλες πρώτης παραγώγου (D.T.G.) θερμοσταθμικής καμπύλης TG των συνθέσεων πάστας (P1-P6). Θερμοκρασιακό εύρος 25-1100°C, ρυθμός θέρμανσης 10°C/min, τύπος αερίου N₂ με ροή 50 mL/min. E: Ετρινηκίτης, C-S-H: Ένυδρο Πυριτικό Ασβέστιο, AFm: Οικογένεια φάσεων AFm, CH: Πορτλαντίτης, CC: Ασβεστίτης.

Σύμφωνα με την ποσοτική αξιολόγηση των διαγραμμάτων D.T.G. (**Πίνακας 5.1**) κατά την πρώτη ημέρα ενυδάτωσης, παρατηρήθηκε στις συνθέσεις που περιείχαν τα δικαρβοξυλικά οξέα και το εμπορικό διογκωτικό πρόσθετο μεγαλύτερη απώλεια βάρους (0.24 – 0.61%) στην πρώτη θερμική περιοχή σε σχέση με τη σύνθεση αναφοράς. Αντίθετα, οι μεταβολές των τιμών που αναφέρονται στην απώλεια μάζας των φάσεων του CH και του C \bar{C} παρέμειναν σε σχετικά χαμηλότερα συγκριτικά επίπεδα. Σε αντίθεση με τις συνθέσεις που περιέχουν τα δικαρβοξυλικά οξέα και το εμπορικό διογκωτικό πρόσθετο, το μείγμα που έφερε τρικαρβοξυλικό οξύ (P3) παρουσίασε την πρώτη μέρα τις χαμηλότερες απώλειες μάζας συγκριτικά με τα υπόλοιπα μείγματα. Σε συνέχεια της ενυδάτωσης του, την εικοστή όγδοη ημέρα, η συγκεκριμένη σύνθεση αυξάνει τις απώλειες μάζας τόσο της πρώτης θερμικής περιοχής, όσο και των φάσεων CH και C \bar{C} σε βαθμό που την κατέστησαν να είναι συγκρίσιμη με εκείνα τα μείγματα που περιείχαν τα δικαρβοξυλικά οξέα.

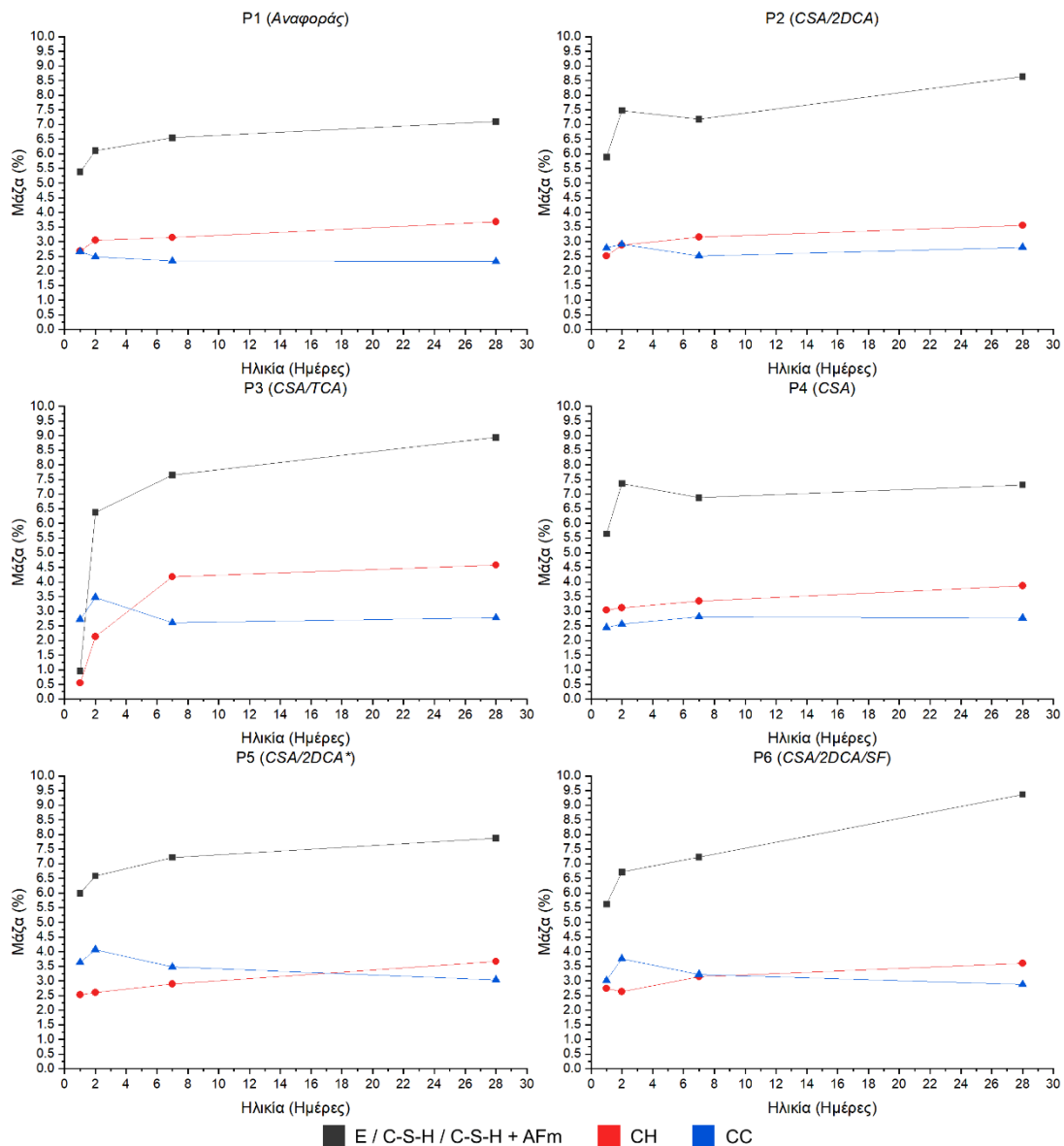
Πίνακας 5.1 Απώλειες μάζας των έξι διαφορετικών συνθέσεων πάστας (wt. %). Ηλικιακή σύγκριση.

Ηλικίες	Φάσεις	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1 ^η Ημέρα	E / C-S-H / C-S-H + AFm	-5.3778	-5.8904	-0.9620	-5.6448	-5.9923	-5.6188
	CH	-2.6743	-2.5172	-0.5543	-3.0356	-2.5276	-2.7367
	C \bar{C}	-2.6603	-2.7805	-2.7188	-2.4407	-3.6264	-3.0156
2 ^η Ημέρα	E / C-S-H / C-S-H + AFm	-6.1007	-7.4798	-6.3779	-7.3598	-6.5895	-6.7144
	CH	-3.0509	-2.8784	-2.1296	-3.1094	-2.5946	-2.6380
	C \bar{C}	-2.4747	-2.9045	-3.4725	-2.5616	-4.0661	-3.7570
7 ^η Ημέρα	E / C-S-H / C-S-H + AFm	-6.5498	-7.1813	-7.6504	-6.8756	-7.2189	-7.2279
	CH	-3.1426	-3.1604	-4.1710	-3.3400	-2.8921	-3.1441
	C \bar{C}	-2.3361	-2.5060	-2.6073	-2.8088	-3.4742	-3.2173
28 ^η Ημέρα	E / C-S-H / C-S-H + AFm	-7.1048	-8.6365	-8.9361	-7.3176	-7.8706	-9.3675
	CH	-3.6805	-3.5529	-4.5809	-3.8661	-3.6669	-3.5981
	C \bar{C}	-2.3205	-2.8064	-2.7753	-2.7667	-3.0359	-2.8776

Η γραφική αποτύπωση των αριθμητικών αποτελεσμάτων του **Πίνακα 5.1** δίνει σημαντικές πληροφορίες για την επίδραση των χημικών προσθέτων στο στάδιο της διαδικασίας ενυδάτωσης (**Σχήμα 5.5**). Στις διαγραμματικές απεικονίσεις των έξι συνθέσεων γίνεται εμφανής η σχέση μεταξύ του CH (κόκκινη γραμμή) και του C \bar{C} (μπλε γραμμή). Σημείο συσχέτισης αυτών των δύο φάσεων είναι η σημειακή τομή των ευθειών ανάπτυξης τους στο βάθος του χρόνου. Στη σύνθεση αναφοράς (P1), αυτή η συνάντηση παρουσιάζεται μέσα στο πρώτο εικοσιτετράωρο. Με τη χρήση των καρβοξυλικών οξέων, αυτή η τομή των δύο ευθειών μετατίθεται στο χρόνο. Πιο συγκεκριμένα, στη σύνθεση P2 η συνάντηση των φάσεων επιτυγχάνεται στις σαρανταοκτώ ώρες, στο μείγμα με το τρικαρβοξυλικό οξύ (P3) μετατίθεται σε λίγο παραπάνω από τέσσερις ημέρες, ενώ με την προσθήκη πυριτικής παιπάλης και ίδιας μάζας δικαρβοξυλικών οξέων με εκείνη του P2 η τομή αυτών των καμπυλών παρουσιάζεται στις εννέα ημέρες. Με την αύξηση της δόσης των δικαρβοξυλικών οξέων (P5) γίνεται εμφανής η περαιτέρω καθυστέρηση της συνάντησης της μίας φάσης με την άλλη, που στην προκειμένη περίπτωση γίνεται στις δεκαεπτά ημέρες. Αντίθετα, η χρήση μόνο του διογκωτικού παράγοντα CSA, απασφαλίζει αυτήν την συνάντηση και οδηγεί σε παράλληλη πορεία των δύο φάσεων με τον πορτλαντίτη να υπερέχει του ασβεστίτη.

Από τη στιγμή που η διαδικασία ενυδάτωσης των δειγμάτων γίνεται εξολοκλήρου σε δοχεία πληρωμένα με νερό, η παρουσία του ασβεστίτη είναι αποτέλεσμα της ενανθράκωσης του πορτλαντίτη. Η ενανθράκωση πραγματοποιείται όταν το υδροξύλιο του ασβεστίου (Ca(OH)₂) έρθει σε επαφή με τα όξινα ανθρακικά (HCO₃⁻) τα οποία παράγονται από την υδρόλυση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στο νερό (H₂O). Όταν ο ρυθμός παραγωγής του CH είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό ενανθράκωσης, τότε η καμπύλη που αφορά το CH είναι πάνω από εκείνη του C \bar{C} , ενώ όταν ο ρυθμός παραγωγής CH είναι μικρότερος από το ρυθμό ενανθράκωσης, τότε η καμπύλη του C \bar{C} βρίσκεται πάνω από εκείνη του CH. Στις περιπτώσεις των παστών, παρατηρείται ότι το σημείο υπέρβασης του πορτλαντίτη έναντι του ασβεστίτη είναι περίπου στο 3.00 %. Αυτό το σημείο μπορεί να λειτουργήσει ως το χρονικό όριο κατά το οποίο ξεκινάει

η πλήρης διαβροχής του κόκκου του C₃S. Η εικασία αυτή γίνεται, καθώς στην περίπτωση της σύνθεσης αναφοράς (P1) το σημείο υπέρβασης και διαχωρισμού των δύο φάσεων γίνεται κοντά στο 3.00 %, ενώ στο μείγμα P4 αν και δεν υπάρχει σημείο τομής, η έναρξη της καμπύλης του CH γίνεται στην ίδια ποσοστιαία τιμή. Επίσης σε όλες τις περιπτώσεις που έχει γίνει προσθήκη των καρβοξυλικών οξέων, η χημική ισορροπία μεταξύ όξινων ανθρακικών (σταθερή παραγωγή σε όλα τα δοχεία) και έκκλησης πορτλαντίτη επέρχεται στο 3.00 %. Σημαντικό για την υποστήριξη αυτής της θεωρίας θα ήταν η εύρεση της σχέσης της μάζας του C-S-H με εκείνη του CH.



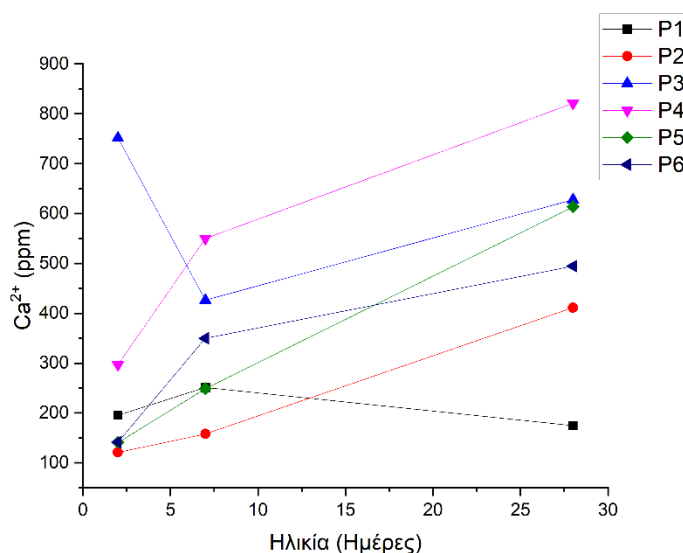
Σχήμα 5.5 Πορεία ανάπτυξης των φάσεων E: Ετρινηγκίτη, C-S-H: ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων, AFm: Οικογένειας φάσεων AFm, CH: πορτλαντίτη και CC: ασβεσίτη, κατά την ενυδάτωση των παστών (P1-P6).

Όπως περιγράφεται από τον Collepardi [115], η επίδραση των καρβοξυλικών οξέων στην ενυδάτωση του τσιμέντου Πόρτλαντ είναι παραπλήσια με εκείνη των λιγνοσουλφονικών. Επίσης, κατά τους Monosi et al. [152], η συνδυασμένη προσθήκη ανθρακι-

κού νατρίου (Na_2CO_3) (0.30 %) και λιγνοσουλφονικών (0.30 %) εμποδίζουν την ενυδάτωση του C_3S για τουλάχιστον επτά ημέρες. Ωστόσο, στις δεκατέσσερις ημέρες μπορεί να παρατηρηθούν φάσεις των C-S-H και CH. Έτσι, βάση των Monosi et al [152], αλλά και των αποτελεσμάτων των παραπάνω μετρήσεων, ο συνδυασμός του ανθρακικού νατρίου με τα καρβοξυλικά οξέα επηρεάζουν το ρυθμό ενυδάτωσης του C_3S , άρα και το χρόνο ανάπτυξης και παραγωγής των φάσεων C-S-H και CH.

5.1.3. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (A.A.S.)

Η ταχύτητα απελευθέρωσης των κατιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}) από την τσιμεντοειδή μήτρα προς το νερό, όπως και η συγκέντρωσή τους σε αυτό, στο βάθος χρόνου της διαδικασίας ενυδάτωσης παρουσιάζονται στο **Σχήμα 5.6**. Σύμφωνα με τις μετρήσεις A.A.S., τα δείγματα με χημικά πρόσθετα απελευθέρωσαν περισσότερα κατιόντα Ca^{2+} σε σχέση με τη σύνθεση αναφοράς (P1). Συγκεκριμένα, οι συνθέσεις που συνδυάζουν δικαρβοξυλικά οξέα με το διογκωτικό παράγοντα CSA (P2, P5, P6) έχουν περίπου κοινή αφετηρία συγκέντρωσης στις δύο ημέρες με αυξητική τάση έκπλυσης ιόντων Ca^{2+} στο μέσο ενυδάτωσης μέχρι και την εικοστή όγδοη ημέρα. Την πλέον σταθερή πορεία αύξησης με τη μεγαλύτερη απελευθέρωση κατιόντων έφερε η σύνθεση P6. Εξίσου αυξητική πορεία αποβολής Ca^{2+} στο διάλυμα ενυδάτωσης παρουσιάζει και η σύνθεση P4 στην οποία έχει προστεθεί μόνον το διογκωτικό πρόσθετο CSA. Επιπλέον, το μείγμα που περιέχει τρικαρβοξυλικό οξύ σε συνδυασμό με CSA αν και παρουσιάζει αρχικά πτωτική συγκέντρωση κατιόντων Ca^{2+} μετά την έβδομη ημέρα αυξάνεται και συμπίπτει, περίπου, με την τελική συγκέντρωση της σύνθεσης P6 στις εικοσιοκτώ ημέρες. Αντίθετα, με τις παραπάνω συμπορορές η σύνθεση αναφοράς (P1) μέχρι και την έβδομη ημέρα αυξάνει τις απόδοσης Ca^{2+} , ενώ μετά από εκείνη την ημέρα παρατηρείται μείωση των εκπομπών. Ανάλογα με την κλίση των ευθειών παρατηρείται και η ταχύτητα έκλυσης. Κλίση που τείνει να γίνει παράλληλη με τον άξονα Y δηλώνει αύξηση ταχύτητας απόπλυσης, ενώ κλίση παράλληλα στον άξονα X παραπέμπει σε καθυστέρηση της πορείας αποδέσμευσης Ca^{2+} .

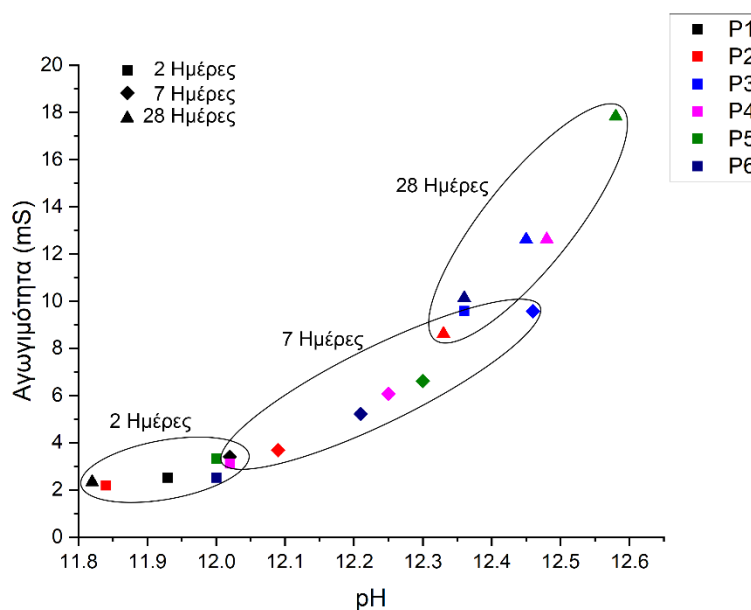


Σχήμα 5.6 Μέτρηση συγκέντρωσης κατιόντων Ca^{2+} (A.A.S.) για όλες τις συνθέσεις παστών (P1 - P6) κατά το στάδιο ενυδάτωσης.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το **Σχήμα 5.6**, τα καρβοξυλικά οξέα καθυστερούν την αρχική ταχύτητα έκπλυσης των κατιόντων Ca^{2+} από το σώμα της τσιμεντοειδούς μήτρας προς το υδατικό μέσο ενυδάτωσης για περίπου επτά ημέρες. Μετά το πέρας της μίας εβδομάδας, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης αυτών σε αντίθεση με την πτωτική εικόνα που παρουσιάζει η σύνθεση αναφοράς (P1). Στην περίπτωση συνδυασμού με πυριτική παιπάλη (P6) παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά (γρήγορη ενυδάτωση) λόγω της υψηλής δραστηριότητας της τελευταίας με τα συστατικά του τσιμέντου Πόρτλαντ. Μετά την έβδομη ημέρα ακολουθεί μία πορεία ύφεσης της ταχύτητας. Ουσιαστική απόδειξη για την κατασταλτική δράση των καρβοξυλικών οξέων είναι η σύνθεση P3 που περιέχει τρικαρβοξυλικό οξύ. Ουσιαστικά, μέσω της μεθόδου A.A.S. αποδεικνύεται η δεσμευτική τάση των καρβοξυλικών οξέων απέναντι στα κατιόντα Ca^{2+} .

5.1.4. Μέτρηση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας

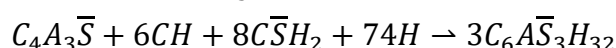
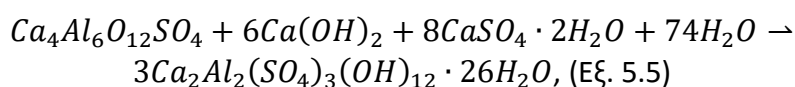
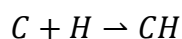
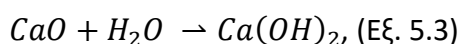
Οι δοκιμές ενεργούς οξύτητας (pH) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) συμπληρώνουν την εικόνα που δίνεται από τα αποτελέσματα της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (A.A.S.). Πιο συγκεκριμένα οι τιμές pH σχετίζονται άμεσα με την ποσότητα των διαλυμένων OH^- στο υδατικό διάλυμα, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) εξαρτάται από τη συγκέντρωση των συνολικών διαλυμένων ιόντων [139]. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5.7**, το δείγμα ελέγχου (P1) παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας για όλη την περίοδο ενυδάτωσης. Από την άλλη πλευρά, τα δείγματα που έφεραν χημικά πρόσθετα σχημάτισαν τρεις διαφορετικές ομάδες, οι οποίες αντιστοιχούν στις τρεις διαφορετικές ηλικίες μέτρησης (2, 7 και 28 ημέρες). Από το σύνολο των συνθέσεων, η P5 παρουσίασε βέλτιστη συμπεριφορά, με την έκπλυση περισσότερων ποσοτήτων υδροξυλίων και άλλων ιόντων στο υδατικό διάλυμα. Τέλος, η σύνθεση P3, στο σύνολο της περιόδου ενυδάτωσης διατήρησε υψηλές τιμές pH και αγωγιμότητας.



Σχήμα 5.7 Συσχέτιση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας σε δείγματα παστών (P1 – P6) βυθισμένων στο νερό κατά το στάδιο ενυδάτωσης.

5.1.5. Συζήτηση

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα από τις παραπάνω πειραματικές διαδικασίες και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, γίνεται κατανοητό ότι η σύνθεση του επεκτατικού πρόσθετου Denka CSA#20 παράγει, λόγω των αντιδράσεων ενυδάτωσης (Εξισώσεις 5.3 – 5.5), ετρινγκίτη [108, 109, 111]:



Ως αποτέλεσμα της διαδικασίας ενυδάτωσης, στο πρώτο εικοσιτετράωρο, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ετρινγκίτη σε όλες τις συνθέσεις παστών πέραν από εκείνες της αναφοράς (P1) και αυτής που περιέχει το τρικαρβοξυλικό οξύ (P3). Όσες συνθέσεις έφεραν το διογκωτικό πρόσθετο CSA, διατήρησαν μέρος των αρχικών άνυδρων φάσεων τους μέχρι και την εικοστή όγδοη ημέρα. Σε αντίθεση με όλα τα άλλα μείγματα που έγινε χρήση προσθέτων, το P3 ξεχωρίζει για την ένταση της κορυφής του πορτλαντίτη, ενώ σε γενικές γραμμές η κορυφή της συγκεκριμένης φάσης είναι εντονότερη σε σχέση με το μείγμα P1 σε όλες τις άλλες συνθέσεις. Στο δείγμα ελέγχου (P1), η φάση του ετρινγκίτη απουσιάζει τόσο την πρώτη ημέρα όσο και την εικοστή όγδοη, ενώ είναι εμφανής στις μετρήσεις της δεύτερης και της έβδομης ημέρας. Αντίθετα, από την πρώτη ημέρα παρατηρήθηκαν ένυδρες φάσεις αργιλικού ασβεστίου (οικογένεια φάσεων AFm [155]) οι οποίες διατηρήθηκαν μέχρι και την εικοστή όγδοη ημέρα. Οι συγκεκριμένες φάσεις απουσιάζουν από τις υπόλοιπες συνθέσεις (P2 – P6). Η παραπάνω περιγραφή έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (T.G.A.), όπως αυτά παρουσιάζονται από τις καμπύλες T.D.G.. Χαρακτηριστικό των δειγμάτων που περιέχουν στο συνδετικό υλικό τους χημικά πρόσθετα, είναι η περαιτέρω ανάπτυξη της πρώτης θερμικής περιοχής, που αντιστοιχεί στην αφυδάτωση της γέλης C-S-H, του ετρινγκίτη και φάσεων ενυδάτωσης του C₃A (εξαγωνικές φάσεις / AFm). Η συγκεκριμένη εικόνα απουσιάζει από τη σύνθεση αναφοράς (P1), το οποίο σημαίνει ότι τα χημικά πρόσθετα λειτουργούν κατασταλτικά ως προς τη διαδικασία ενυδάτωσης. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα της μεθόδου A.A.S. παρουσίασαν αύξηση των συγκεντρώσεων Ca²⁺ στα δείγματα που περιέχουν χημικά πρόσθετα (οργανικά οξέα και ανόργανα άλατα), ενώ οι μετρήσεις που αφορούν την ενεργό οξύτητα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσίασαν αύξηση της απελευθέρωσης υδροξυλίων και άλλων ιόντων αντίστοιχα. Στον αντίποδα, η σύνθεση αναφοράς (P1) είχε μειωμένες τιμές στις παραπάνω μετρήσεις.

Συνοψίζοντας, η ενυδάτωση του C₃A προσελκύει περισσότερα καρβοξυλικά οξέα από τις ασβεστοπυριτικές φάσεις. Το φαινόμενο επιβράδυνσης παρατηρήθηκε περισσό-

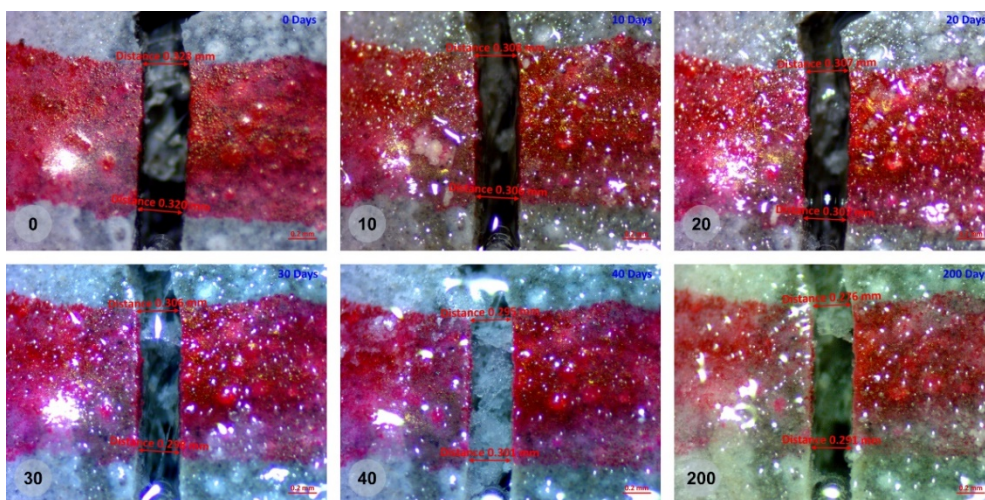
τερο στη σύνθεση P3 όπου κατά την πρώτη ημέρα διερεύνησης της ενυδάτωσης παρατηρήθηκε ελάχιστη ποσότητα πορτλαντίτη, ενώ απουσίαζε η φάση του ετρινγκίτη. Χαρακτηριστικά επιβράδυνσης παρουσιάζονται και στην πρώτη θερμική περιοχή των διαγραμμάτων T.D.G. των συνθέσεων που έφεραν χημικά πρόσθετα. Ενίσχυση των παραπάνω απόψεων έρχεται από τη βιβλιογραφία, όπου οργανικές ενώσεις με δύο ή περισσότερες υδροξυλομάδες επιβραδύνουν σημαντικά την ενυδάτωση των ασβεσταργλικών φάσεων. Επιπλέον, τα αδιάλυτα άλατα που προκύπτουν από την αντίδραση των οργανικών επιβραδυντών με τα ιόντα ασβεστίου προχωρούν σε επιβράδυνση του ρυθμού ενυδάτωσης του C_3A , καθώς και άλλων ενώσεων του τσιμέντου Πόρτλαντ, σχηματίζοντας έναν φραγμό στην πρόσβαση του νερού για πλήρη διαβροχή των κόκκων. Τέλος, έχει αναφερθεί ότι τα καρβοξυλικά οξέα καθυστερούν τη μετατροπή της μετασταθούς εξαγωνικής φάσης $C_3AH_6 - Ca_3[Al(OH)_6]_2$ (σταθερή κυβική φάση), σταθεροποιώντας την εξαγωνική [115]. Από την άλλη πλευρά, σημαντικός κρίνεται και ο ρόλος του ανθρακικού νατρίου ($N\bar{C}$) σε συνεργασία με τα καρβοξυλικά οξέα. Η προσθήκη μόνο $N\bar{C}$, σε χαμηλή συγκέντρωση (0.30% w/w) στο σύστημα $C_3S - C_3A$ δεν προκαλεί καμία σημαντική αλλαγή. Αντιθέτως, σε υψηλότερη συγκέντρωση (σύνθεση P5) η συνολική ποσότητα των ενυδατωμένων φάσεων μειώνεται, ειδικά σε μεγαλύτερες ηλικίες [152]. Ωστόσο, πιστεύετε ότι ο συνδυασμός $N\bar{C}$ και καρβοξυλικών οξέων έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων C_3S και C_3A λόγω την αμοιβαίας άπωσης τους (μεγαλύτερη μείωση του ζήτα δυναμικού για το σύστημα $C_3S - C_3A$). Ουσιαστικά, το $N\bar{C}$ ρυθμίζει τον επιβραδυντικό ρόλο των καρβοξυλικών οξέων [115, 152]. Επίσης, στις συνθέσεις που περιέχουν καρβοξυλικά οξέα, η πρώτη θερμική περιοχή της καμπύλης παρουσιάζει το μέγιστο της περίπου στους 90 - 100°C, το οποίο είναι εντονότερο σε σχέση με το αντίστοιχο της σύνθεσης αναφοράς (P1). Η συγκεκριμένη περιοχή αφορά τη γέλη C-S-H [153]. Η διαδικασία ενυδάτωσης του C_3S ρυθμίζεται από την προσθήκη καρβοξυλικών οξέων τα οποία κατ' αυτόν τον τρόπο επηρεάζουν το ρυθμό σχηματισμού της γέλης C-S-H. Ο ρυθμιστικός παράγοντας θεωρείται ότι είναι ο αριθμός των υδροξυλομάδων στο μόριο του καρβοξυλικού οξέος (σύνθεση P3 έναντι των υπολοίπων που περιέχουν δι-καρβοξυλικά οξέα). Κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης, τα μόρια του οργανικού οξέος απελευθερώνουν τις υδροξυλομάδες και αντικαθιστούν τις θέσεις αυτών με ιόντα Ca^{2+} , τα οποία προέρχονται από τις φάσεις C_3S , C_3A και $C\bar{S}H_2$. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός αδιάλυτων αλάτων που αποτελούν την κύρια αιτία αναστολής της διαδικασίας ενυδάτωσης [115]. Επιπλέον, ιόντα Ca^{2+} μπορούν να ληφθούν και από το εμπορικό διογκωτικό πρόσθετο CSA. Στηριζόμενοι σε αυτή την υπόθεση, ένα μέρος του C_3S παραμένει ενεργό για την παραγωγή C-S-H και ένα μέρος των πρώτων υλών του CSA παραμένει παθητικοποιημένο (φάσεις γελιμίτη και ανυδρίτη). Τέλος, η θεωρία ενισχύεται από τις υψηλές τιμές του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ενώ δεν πρέπει να παρακαμφθεί και η επιλεκτικότητα των οξέων ως προς το αργίλιο (Al).

5.2. Αποτελέσματα αξιολόγησης ίασης παστών

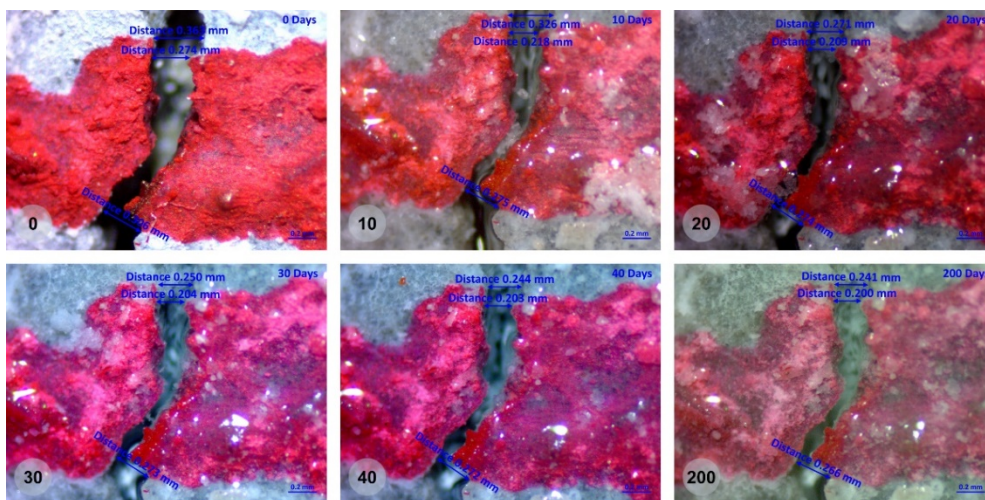
Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας ενυδάτωσης, όλα τα δείγματα από όλες τις συνθέσεις θραύτηκαν με τεχνητό τρόπο και ακολούθησε η διαδικασία ίασης όπως αυτή περιγράφεται στην ενότητα 4.4. για τις ηλικίες των 0, 10, 20, 30, 40 και 200 ημερών.

5.2.1. Στερεοσκοπική επιθεώρηση

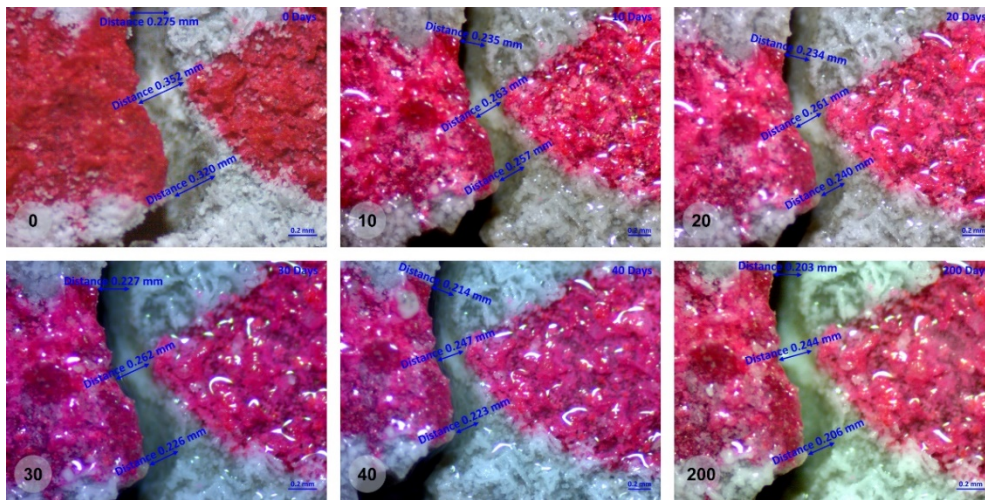
Οι διαμπερείς ρωγμές των τσιμεντοειδών δειγμάτων πάστας διερευνήθηκαν με τη χρήση στερεοσκοπίου, πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη διαδικασία αυτοΐασης. Η μέγιστη οπτική ικανότητα του στερεοσκοπίου αντιστοιχούσε στα 25x. Για την εκάστοτε σύνθεση πάστας αξιολογήθηκαν κατά μέσο όρο 63 σημεία ανά σύνθεση με τυπική απόκλιση της τάξεως των ± 14 σημείων. Η μεγάλη τυπική απόκλιση οφείλεται στο ότι αξιολογήθηκαν μόνο εκείνες οι ρωγμές που έφεραν μέγιστο εύρος μέχρι τα 400 μm . Το όριο αυτό επιλέχθηκε βάση του ευρωκώδικα 2 [138]. Τυπικές στερεοσκοπικές εικόνες των εκάστοτε συνθέσεων (P1 – P6) παρουσιάζονται στα **Σχήματα 5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 και 5.13**.



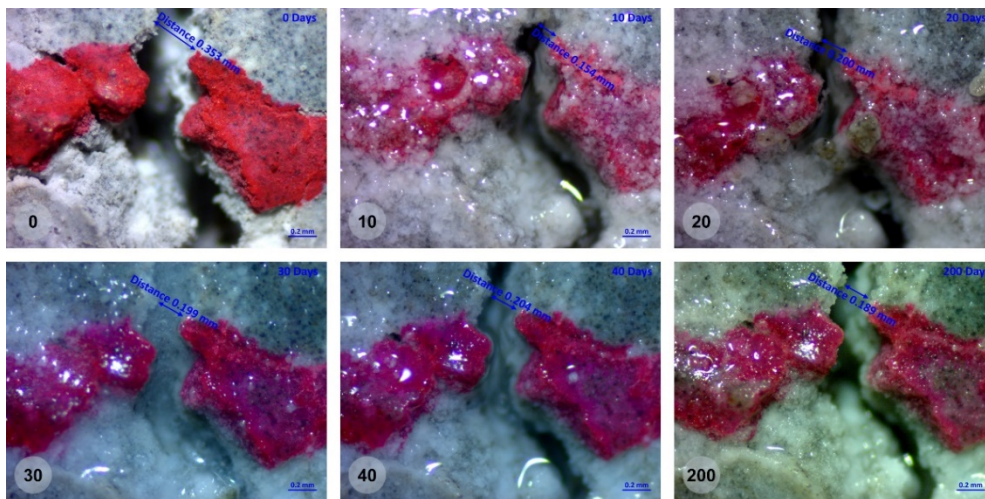
Σχήμα 5.8 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P1 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοΐασης.



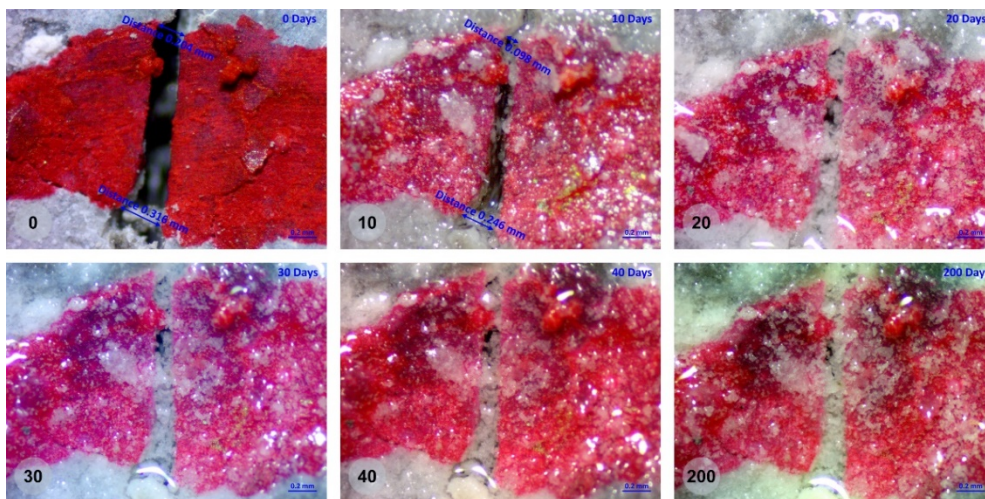
Σχήμα 5.9 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P2 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοΐασης.



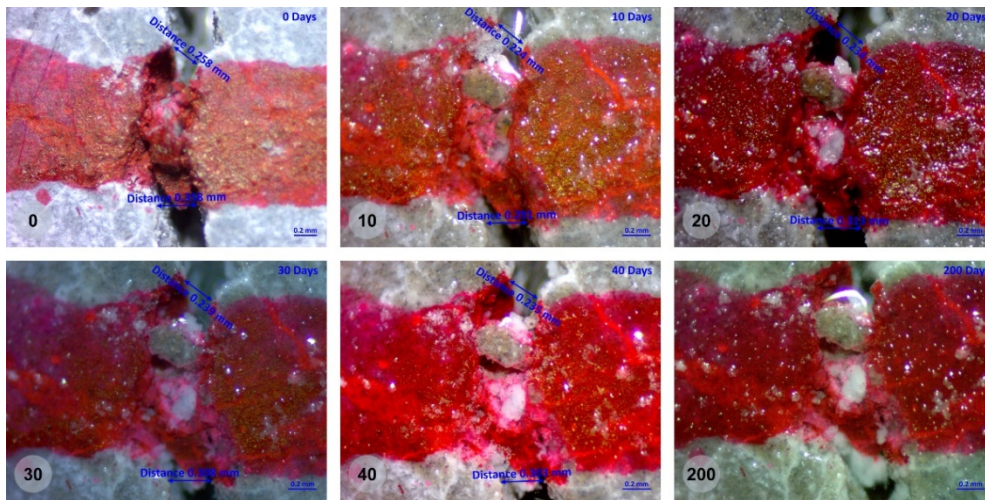
Σχήμα 5.10 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P3 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοίαισης.



Σχήμα 5.11 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P4 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοίαισης.



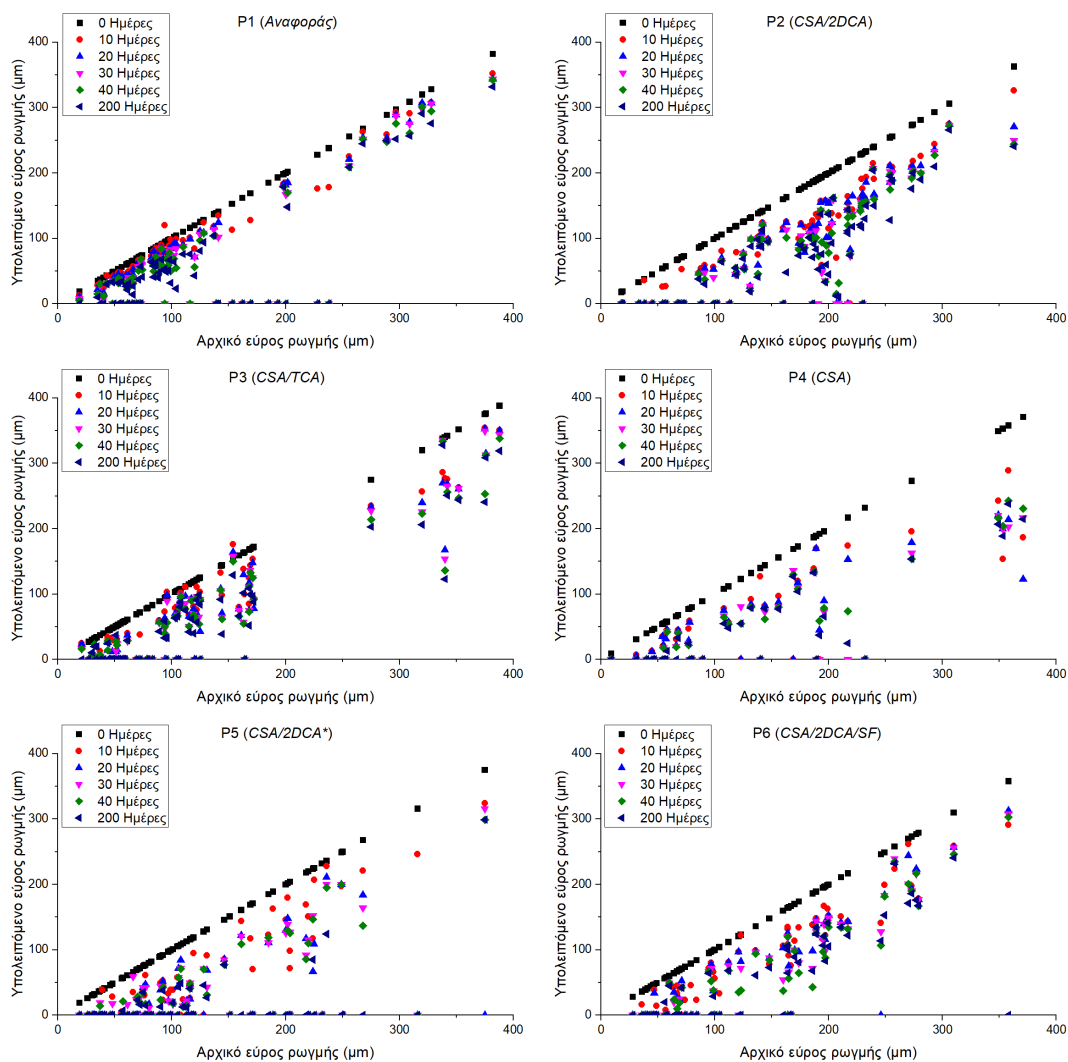
Σχήμα 5.12 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P5 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοίαισης.



Σχήμα 5.13 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος πάστας P6 μετά από 0, 10, 20, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοϊασης.

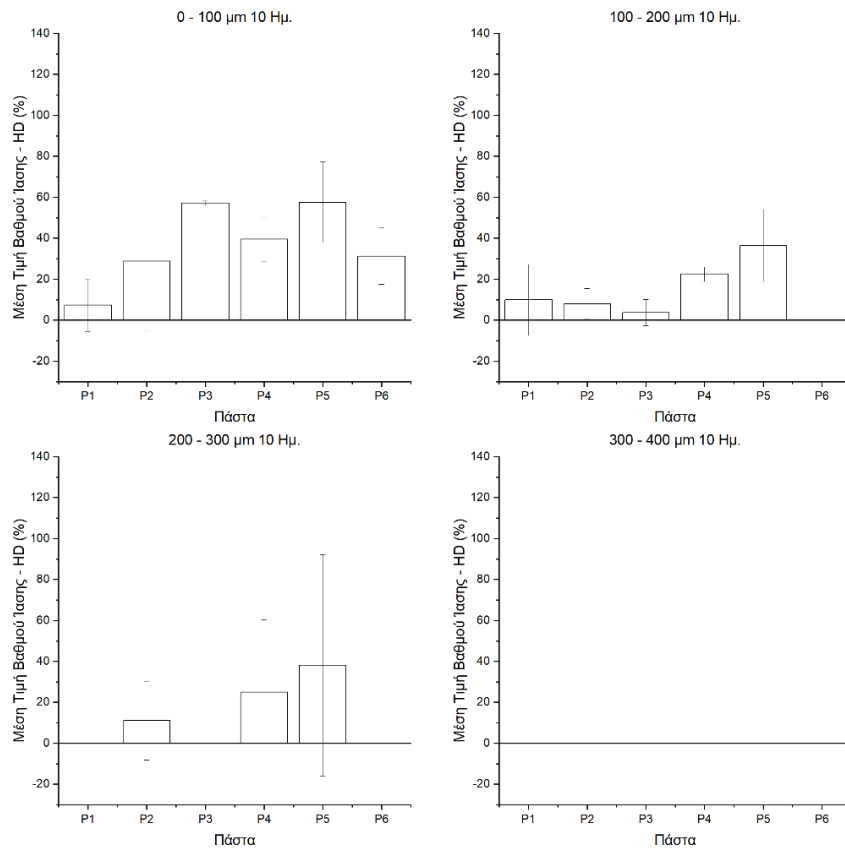
Με την ολοκλήρωση της στερεοσκοπικής επιθεώρησης παρατηρήθηκε στο σύνολο του πληθυσμού των δειγμάτων της κάθε σύνθεσης ότι, τα δείγματα που έφεραν καλύτερη οπτική συμπεριφορά ήταν εκείνα που είχαν στη μήτρα τους διπλή ποσότητα δικαρβοξυλικών οξέων. Για την καλύτερη κατανόηση των μετρήσεων, δημιουργήθηκαν διαγράμματα διασποράς που αντιστοιχούν στην κάθε σύνθεση και απεικονίζουν τη μέτρηση της επιφανειακής ρωγμής, σε διαφορετικές ηλικίες (0, 10, 20, 30, 40 και 200 ημέρες), σε συσχέτιση με το αρχικό πλάτος (0 ημέρες) της εκάστοτε ρωγμής (**Σχήμα 5.14**). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το **Σχήμα 5.14** όλες οι συνθέσεις με χημικά πρόσθετα ανέπτυξαν μία συμπεριφορά ίασης σε σχέση με τη σύνθεση αναφοράς. Αυτό γίνεται κατανοητό αν παρατηρήσει κανείς την έκταση της διασποράς των σημείων μέτρησης ανά ηλικία κάτω από τις μετρήσεις της αρχικής ηλικίας (0 ημέρες, μαύρα σημεία). Γίνεται αντιληπτό ότι στο μείγμα P1 τα σημεία μέτρησης είναι συσσωρευμένα προς τα σημεία αρχικών μετρήσεων (0 ημέρες), ενώ στα υπόλοιπα μείγματα υπάρχει μία μετακίνηση προς τον οριζόντιο άξονα. Ένα άλλο στοιχείο προς παρατήρηση είναι ο κορεσμός του οριζόντιου άξονα από σημεία μετρήσεων όπως και η κατανομή αυτών κατά μήκος του άξονα. Αν και σε όλες τις συνθέσεις, ο άξονας καταλαμβάνεται μέχρι την περιοχή των 200 με 250 μm , στα μείγματα P5 και P6 η κατάληψη του άξονα από σημεία περνάει τα 350 μm . Αυτό σηματοδοτεί τη δυναμική των συγκεκριμένων συνθέσεων να κλείνουν ρωγμές που φτάνουν τα 400 μm . Ένα επιπλέον στοιχείο το οποίο προέκυψε κατά την στερεοσκοπική επιθεώρηση των δειγμάτων ήταν πως στις συνθέσεις με τα χημικά πρόσθετα παρατηρήθηκε μείωση του εύρους των ρωγμών σε κάθε επιφάνεια του δείγματος. Αντίθετα, στη σύνθεση αναφοράς, η μείωση του εύρους των ρωγμών ήταν ταχύτερη στην κάτω επιφάνεια των δειγμάτων σε σχέση με την πάνω.

Για την τεκμηρίωση της δυναμικής της ίασης κάθε σύνθεσης έγινε εφαρμογή των **Εξισώσεων 4.6** και **4.7** που βρίσκονται στην υποενότητα **4.5.5**. Από τις συγκεκριμένες εξισώσεις παρουσιάστηκε τόσο η ικανότητα της μείωσης τους εύρους της ρωγμής όσο και η δυναμική πλήρης ίασης των συνθέσεων.

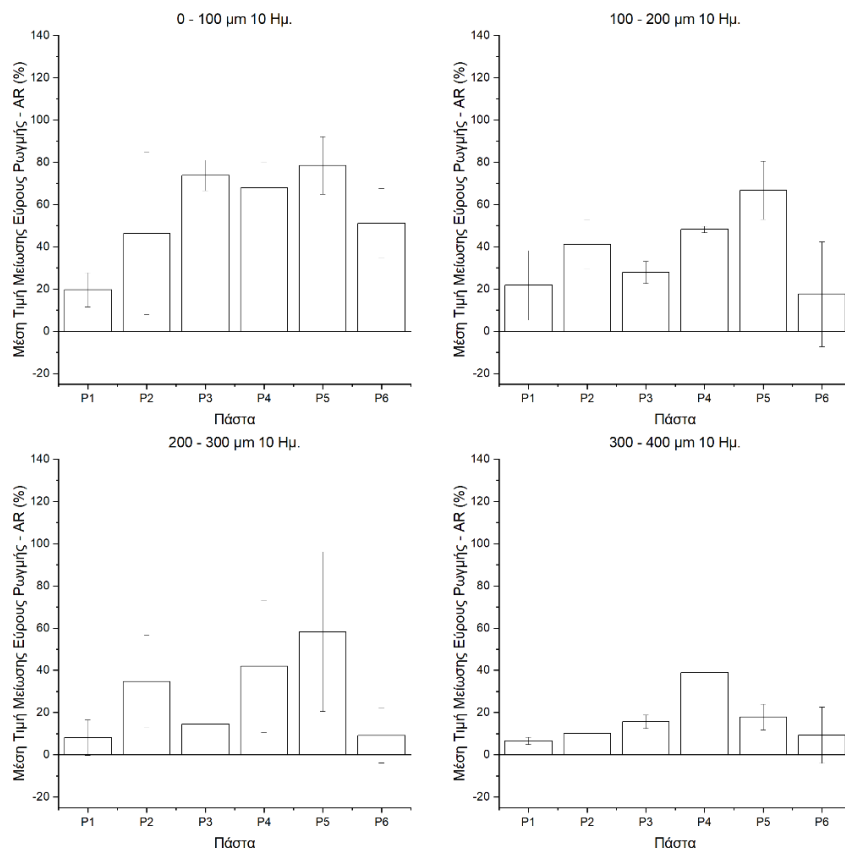


Σχήμα 5.14 Συσχέτιση αρχικού και εναπομείναντος πλάτους ρωγμής στα μελετηθέντα δείγματα παστών για διάφορους χρόνους αυτοϊάσης.

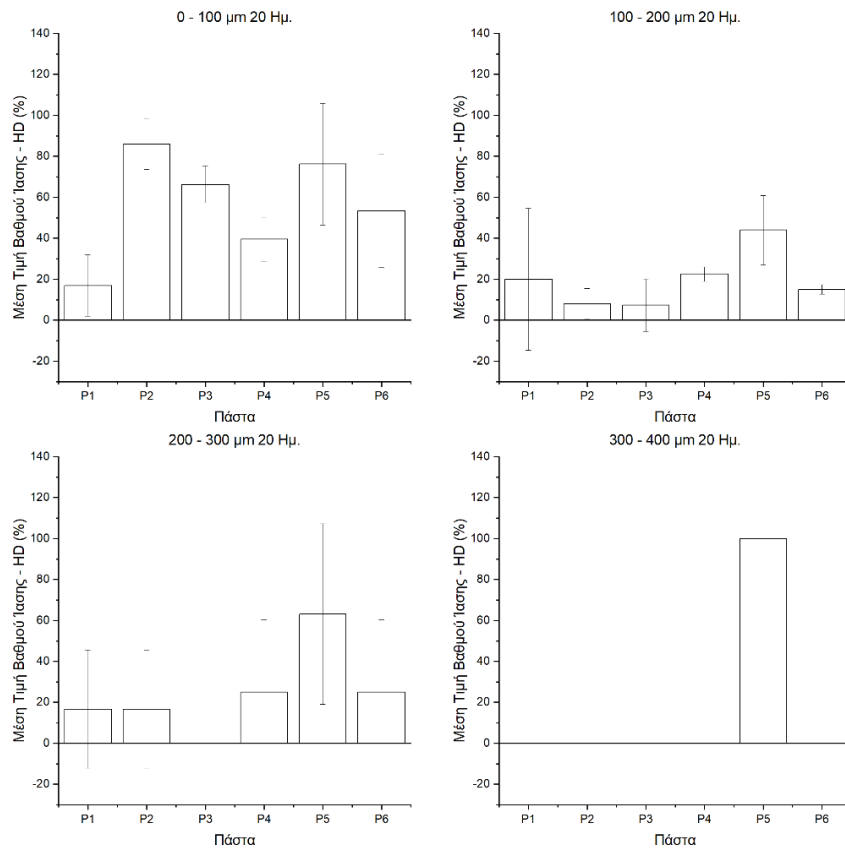
Με την ολοκλήρωση της εφαρμογής των **Εξιώσεων 4.6** και **4.7**, παράχθηκαν τα **Σχήματα 5.15 – 5.24**. Το εκάστοτε σχήμα αντιστοιχεί σε κάθε ηλικία οπτικής επιθεώρησης, ενώ είναι χωρισμένο σε τέσσερις ομάδες παρατήρησης. Τα σύνολα αυτά, αντιστοιχούν στα εύρη ρωγμών 0 – 100 μm, 100 – 200 μm, 200 – 300 μm και 300 – 400 μm. Στην ηλικία των 10 ημερών υπήρξαν εμφανίσεις πλήρους ίασης ρωγμών (**Σχήμα 5.15**) στην κατηγορία 0 – 100 μm, ενώ στα εύρη των 100 – 200 μm και 200 – 300 μm ανταποκρίθηκαν οι συνθέσεις εκείνες οι οποίες έφεραν το μείγμα δικαρβοξυλικών οξέων (P3, P5) και εκείνη η σύνθεση που είχε προσθήκη του πρόσμικτου CSA. Αντίστοιχη εικόνα παρατηρήθηκε στα διαγράμματα μείωσης εύρους ρωγμών (**Σχήμα 5.16**) για την ίδια ηλικία. Στο εύρος 300 – 400 μm σημαντική αύξηση παρουσίασε η σύνθεση που έφερε μόνον το διογκωτικό πρόσθετο CSA. Η εικόνα των δύο αυτών διαγραμμάτων πιστεύεται ότι οφείλεται στην ανασταλτική δράση των καρβοξυλικών οξέων. Στην ηλικία των 20 ημερών η παραπάνω εικόνα μεταβάλλεται, καθώς η σύνθεση με την επιπλέον δόση DCA αυξάνει τη δυναμική της ίασης, τόσο στο συντελεστή πλήρους ίασης (HD) (**Σχήμα 5.17**), όσο και στο συντελεστή μείωσης εύρους ρωγμών (AR) (**Σχήμα 5.18**). Αυτό γίνεται εμφανέστερο στην ομάδα των 300 – 400 μm.



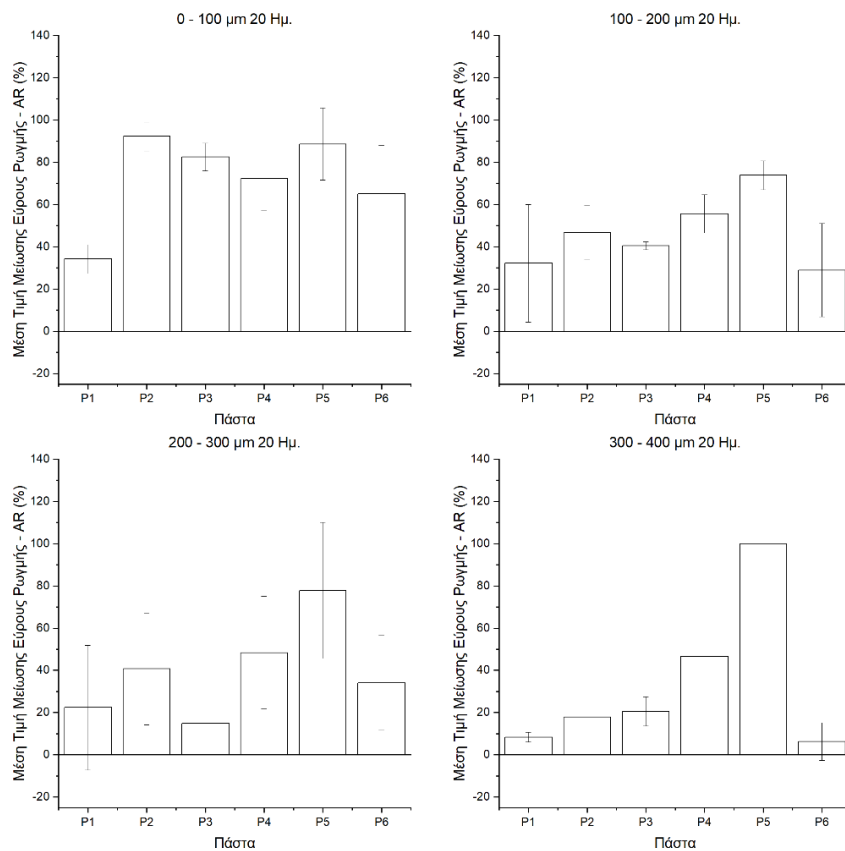
Σχήμα 5.15 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 10 ημέρες αυτοίασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



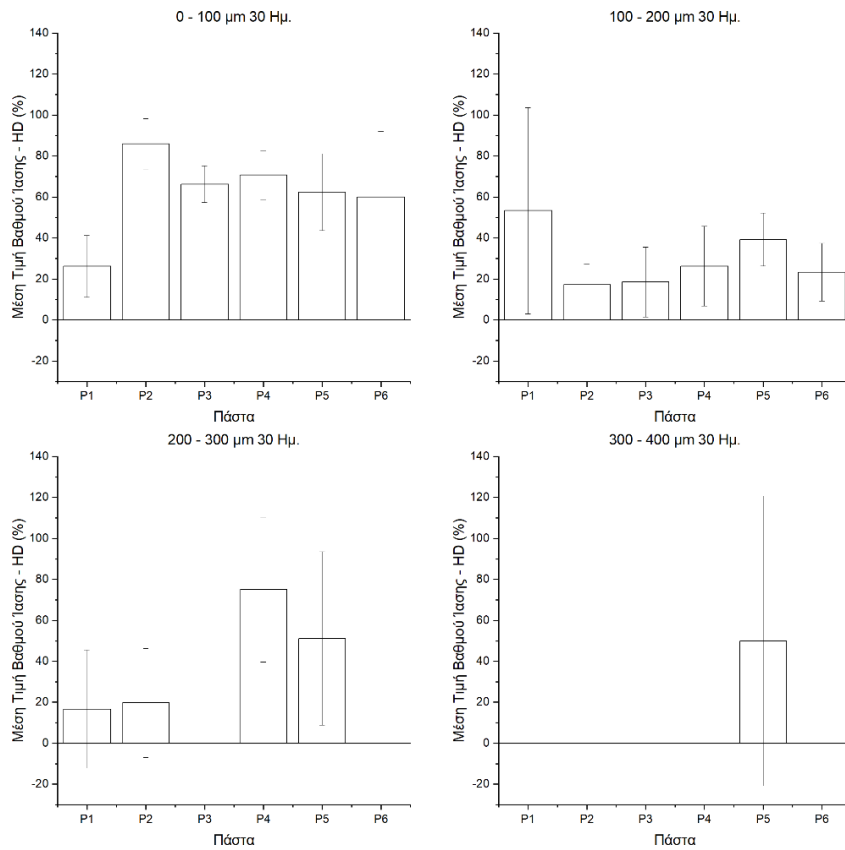
Σχήμα 5.16 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 10 ημέρες αυτοίασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



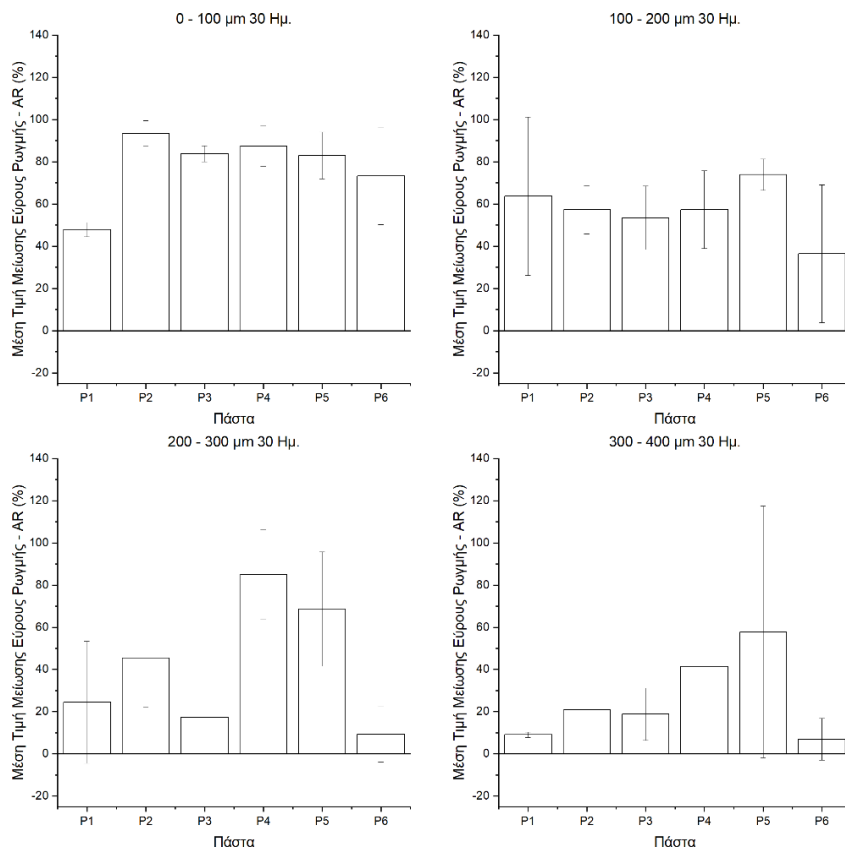
Σχήμα 5.17 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 20 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



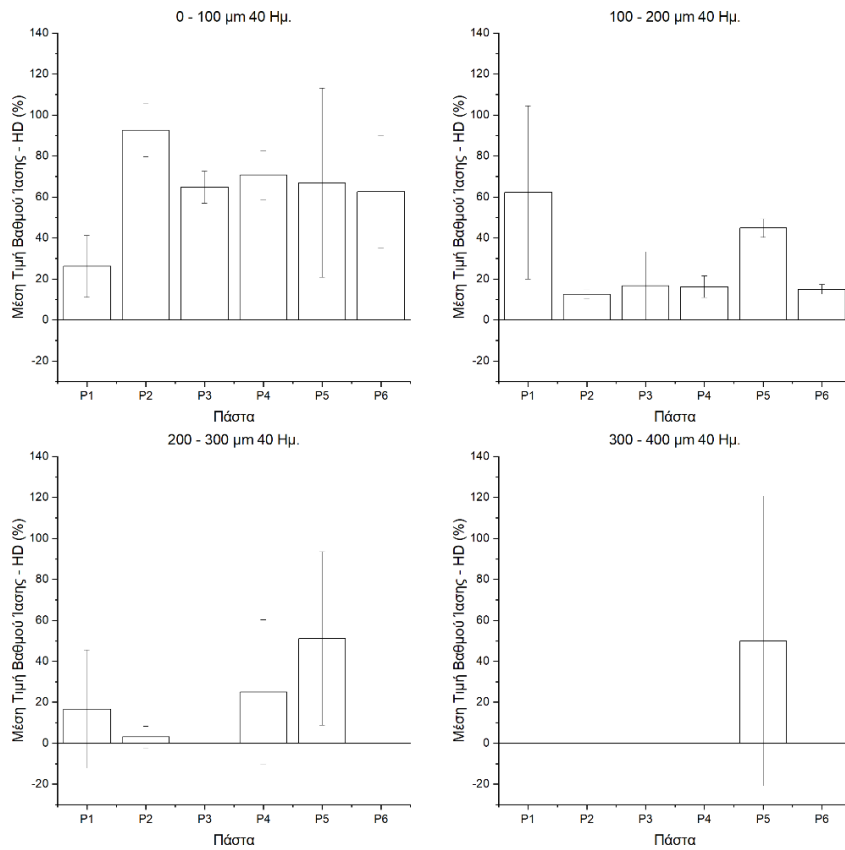
Σχήμα 5.18 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 20 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



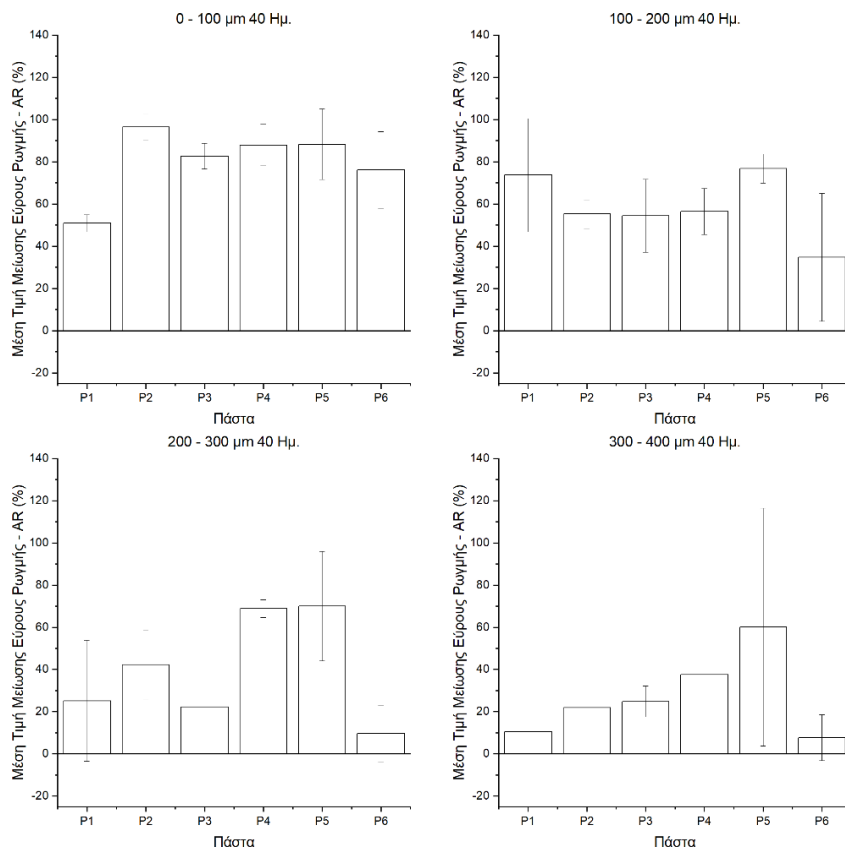
Σχήμα 5.19 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 30 ημέρες αυτοϊασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



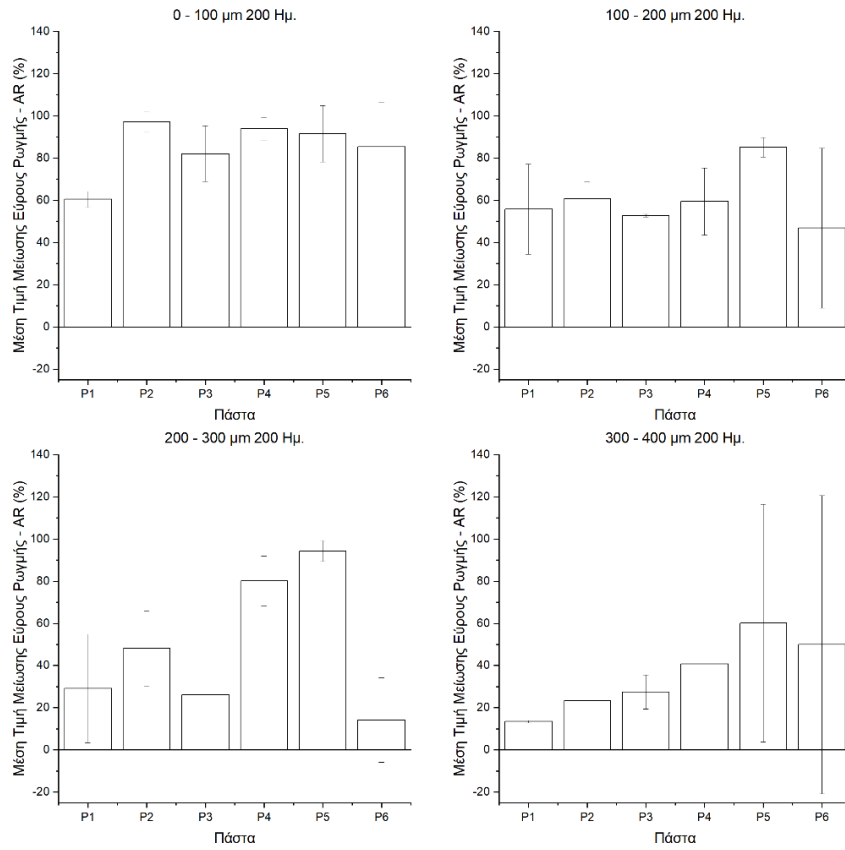
Σχήμα 5.20 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 30 ημέρες αυτοϊασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



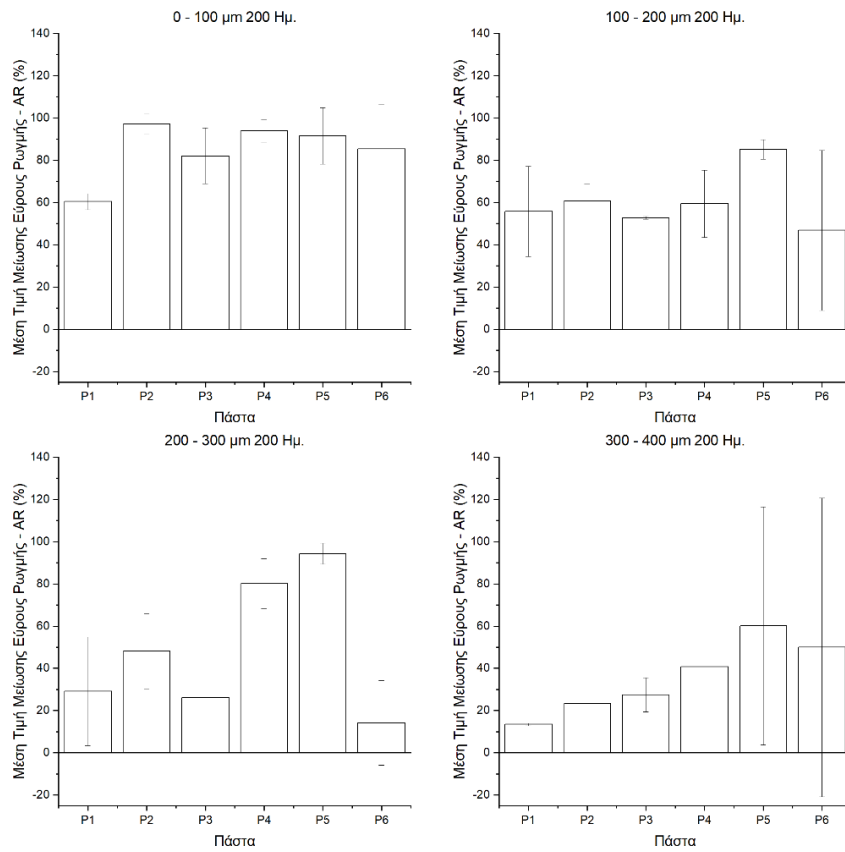
Σχήμα 5.21 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 40 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



Σχήμα 5.22 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 40 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



Σχήμα 5.23 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 200 ημέρες αυτοϊάσης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).

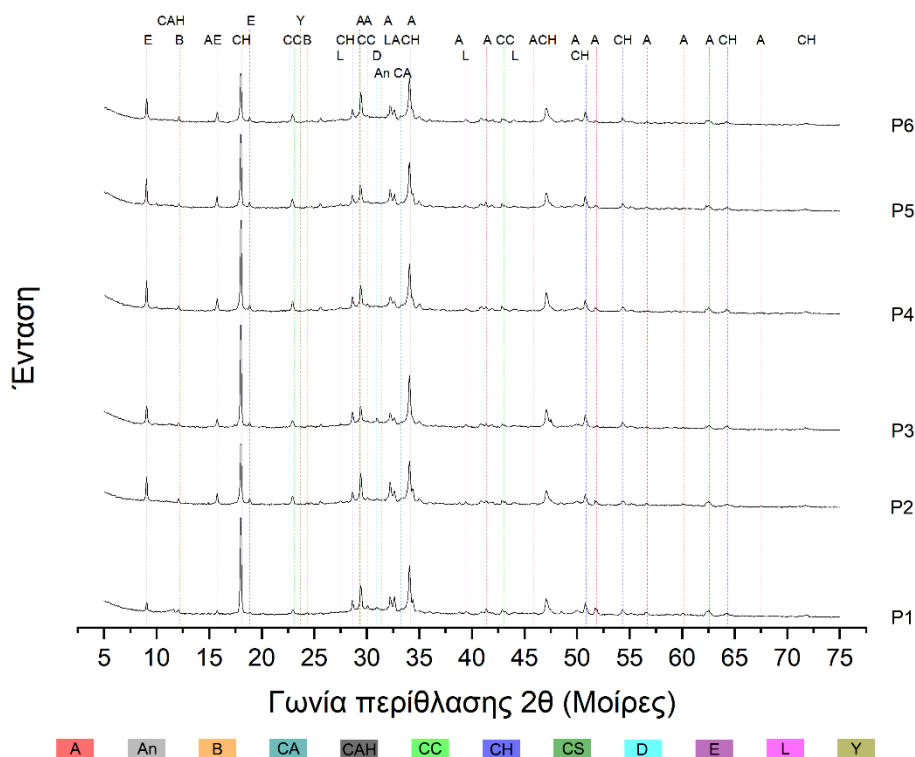


Σχήμα 5.24 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων πάστας (P1 - P6) μετά από 200 ημέρες αυτοϊάσης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).

Στις ηλικίες των 30 (Σχήματα 5.19, 5.20) και 40 (Σχήματα 5.21, 5.22) ημερών συνεχίζεται παρεμφερής εικόνα ως προς την δυναμική της ίασης. Τέλος στην ηλικία των 200 ημερών πιστοποιείται πως η σύνθεση με την περεταίρω δόση DCA (P5) προσδίδει καλύτερα χαρακτηριστικά ίασης στην τσιμεντοειδή πάστα. Επιπλέον χαρακτηριστικό της στατιστικής ανάλυσης ήταν η μεγάλη τυπική απόκλιση που παρατηρήθηκε στις περισσότερες συνθέσεις.

5.2.2. Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X.R.D.)

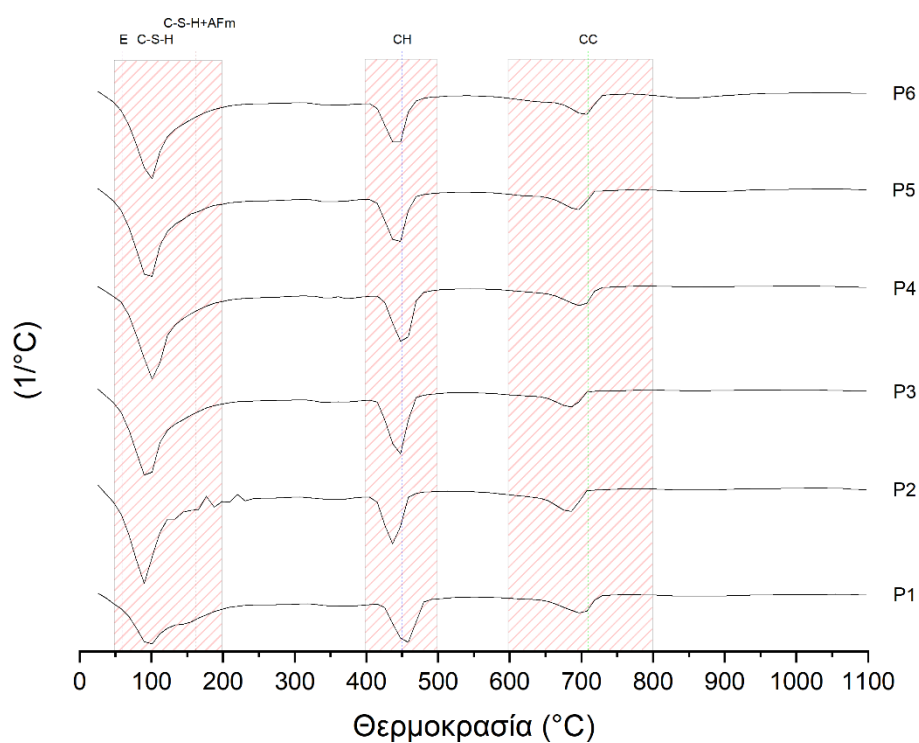
Σύμφωνα με τα ακτινοδιαγράμματα των 40 ημερών μετά την έναρξη της διαδικασίας ίασης (Σχήμα 5.25) και σε σύγκριση με εκείνα των 28 ημερών της περιόδου ενυδάτωσης (Σχήμα 5.2), παρατηρήθηκε ότι οι άνυδρες φάσεις του εμπορικού προσθέτου Denka CSA#20 έχουν καταναλωθεί σχεδόν πλήρως, ενώ η φάση του ετρινγκίτη είναι εντονότερη σε σχέση με τις εντάσεις της 28^η ημέρας. Αναλυτικότερα ως προς τη φάση του ετρινγκίτη (E), η κορυφή της στη σύνθεση P3 είναι χαμηλότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθέσεις που φέρουν χημικά πρόσθετα, ενώ σε σχέση με το μείγμα αναφοράς (P1) η συγκεκριμένη κρυσταλλική φάση αποδείχθηκε ότι έχει τη χαμηλότερη ένταση έναντι των άλλων μιγμάτων. Επιπλέον, μόνο στο δείγμα αναφοράς (P1) ανιχνεύθηκε η κορυφή ένυδρου αργλικού ασβεστίου (AFm). Γενικότερα, παρατηρήθηκε ο μειωμένος ρυθμός της εξέλιξης του ετρινγκίτη σε φάσεις AFm, στις συνθέσεις που περιέχουν πρόσθετα, καθώς και η αντίθετη συμπεριφορά στη σύνθεση αναφοράς (P1). Η τελευταία ένδειξη ενθαρρύνει τη θεωρία της ύπαρξης άνυδρων σωματιδίων στην ώριμη μήτρα της πάστας.



Σχήμα 5.25 Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των συνθέσεων πάστας (P1-P6) μετά την ολοκλήρωση 40 ημερών ίασης. A: Αλίτης, An: Ανυδρίτης, B: Μπραουνμυλερίτης, CA: Αργλικό Ασβέστιο, CAH: Ένυδρο Αργλικό Ασβέστιο, CC: Ασβεστίτης, CH: Πορτλαντίτης, CS: Γύψος, D: Δολομίτης, E: Ετρινγκίτης, L: Λαρνίτης, Y: Γελμίτης.

5.2.3. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (T.G.A.)

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων T.G./D.T.G. για τις 40 ημέρες (Σχήμα 5.26) και συγκριτικά με τις καμπύλες D.T.G. από την πρώτη έως και την εικοστή όγδοη ημέρα (Σχήμα 5.4), παρατηρήθηκε σε όλες τις συνθέσεις αύξηση της απώλειας μάζας των ένυδρων φάσεων (ετρινγκίτης, C-S-H, AFm). Από τη συγκεκριμένη θερμοκή περιοχή, η καμπύλη παρουσιάζει μία κορυφή στο θερμοκή πεδίο της φάσης του C-S-H. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μία ελαφριά αύξηση της τιμής απώλειας μάζας των φάσεων του πορτλαντίτη (CH) και του ασβεστίτη (CC) (Πίνακας 5.2). Ωστόσο, γίνεται κατανοητό ότι τα χημικά και εμπορικά πρόσθετα σταθεροποιούν τη φάση του ετρινγκίτη και καθυστερούν την μετατροπή του σε φάσεις AFm. Αυτό γίνεται αντιληπτό από την ελάχιστη ως και μηδενική εμφάνιση των φάσεων αυτών τόσο στις καμπύλες D.T.G. (Σχήμα 5.26) όσο και στα περιθλασιογραφήματα των συνθέσεων P2-P6 (Σχήμα 5.25). Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων των τεχνικών X.R.D. και T.G. παρουσίασαν για όλες τις συνθέσεις την ενεργοποίηση του μηχανισμού ενυδάτωσης.



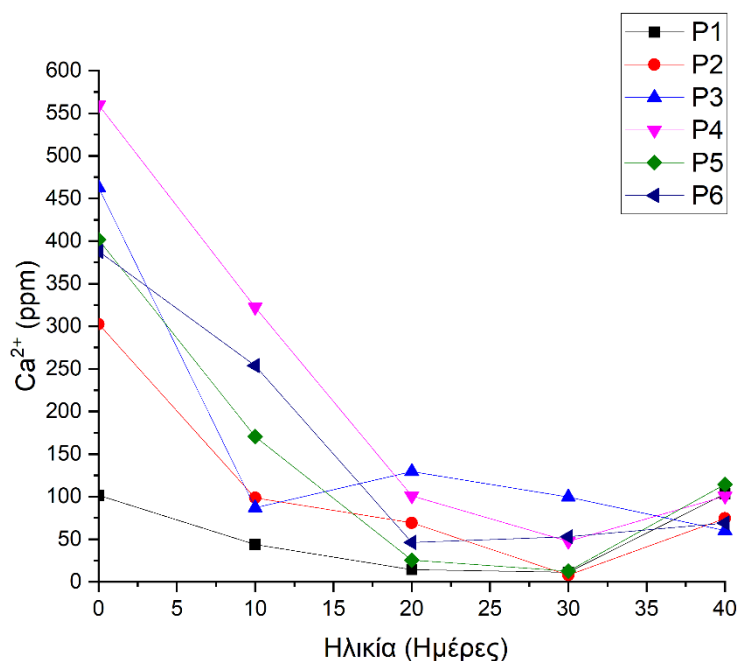
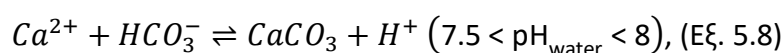
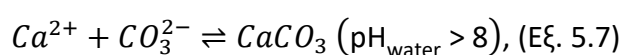
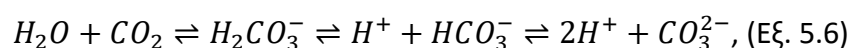
Σχήμα 5.26 Συγκριτικές καμπύλες πρώτης παραγώγου (D.T.G.) θερμοσταθμικής καμπύλης TG των συνθέσεων πάστας (P1-P6) στις 40 ημέρες μετά την έναρξη της διαδικασίας ίασης. Θερμοκρασιακό εύρος 25-1100°C, ρυθμός θέρμανσης 10°C/min, τύπος αερίου N₂ με ροή 50 mL/min. E: Ετρινγκίτης, C-S-H: Ένυδρο Πυριτικό Ασβέστιο, AFm: Οικογένεια φάσεων AFm, CH: Πορτλαντίτης, CC: Ασβεστίτης.

Πίνακας 5.2 Ποσοστιαίες τιμές απώλειας μαζών (%wt.) σε αυτοϊασόμενα δείγματα έξι διαφορετικών συνθέσεων πάστας ηλικίας 40 ημερών μετά την έναρξη της διαδικασίας αυτοϊασης.

Σύνθεση	Περιγραφή	E / C-S-H / H	CH	CC
P1	Control	-9.504	-3.853	-2.707
P2	CSA/2DCA	-10.333	-3.577	-3.392
P3	CSA/TCA	-11.865	-4.378	-2.526
P4	CSA	-12.410	-4.064	-3.050
P5	CSA/2DCA*	-12.009	-4.130	-3.155
P6	CSA/2DCA/SF	-11.849	-4.034	-3.529

5.2.4. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (A.A.S.)

Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα τα οποία παρουσιάστηκαν στην υποενότητα 5.1.3 στο στάδιο ενυδάτωσης (Σχήμα 5.6), κατά τη διαδικασία της αυτοΐασης παρατηρήθηκε η πτώση της συγκέντρωσης των κατιόντων ασβεστίου Ca^{2+} για όλες τις συνθέσεις, με την μικρότερη αλλαγή να παρατηρείται στη σύνθεση αναφοράς (P1). Η τάση μείωσης της συγκέντρωσης των ιόντων Ca^{2+} σημειώθηκε μέχρι και τις 30 ημέρες, ενώ στη συνέχεια παρατηρήθηκε σχετική αύξηση των τιμών ασβεστίου, έως και τις 40 ημέρες, για τις συνθέσεις P1, P2, P4, P5 και σταθεροποίηση στην περίπτωση του P6. Αντίθετα, η συγκέντρωση Ca^{2+} της σύνθεσης P3 εξακολουθεί να έχει πτωτική τάση. Οι συγκεκριμένες αλλαγές πιστεύεται ότι οφείλονται στη δέσμευση του Ca^{2+} από τα προϊόντα υδρόλυσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην περιοχή των ρωγμών και στο σχηματισμό και καταβύθιση ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) όπως περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις (Εξισώσεις 5.6 – 5.8) [156]:

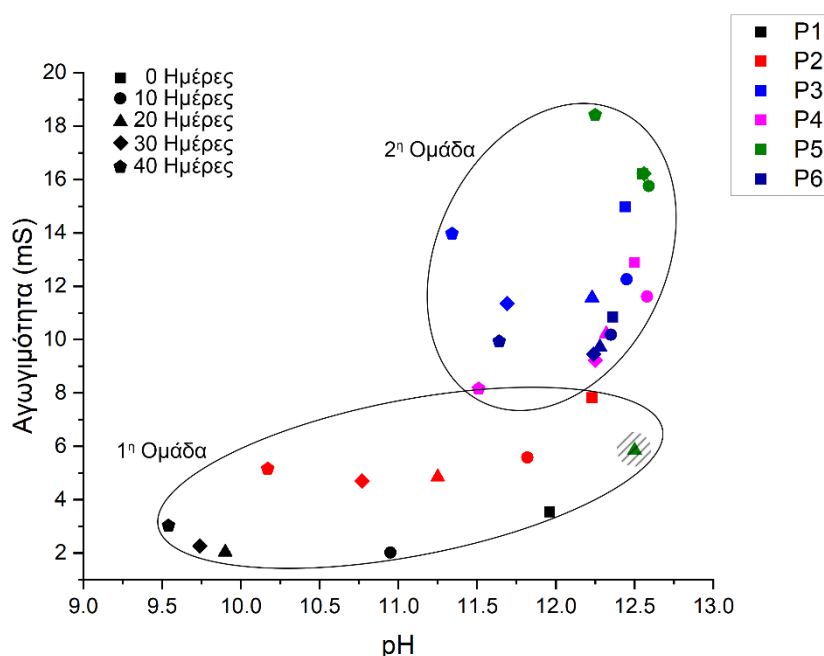


Σχήμα 5.27 Μέτρηση συγκέντρωσης κατιόντων Ca^{2+} (A.A.S.) για όλες τις συνθέσεις παστών (P1 - P6) κατά τη διαδικασία ίασης μέχρι και τις 40 ημέρες.

5.2.5. Μέτρηση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.28, κατά τη μέτρηση του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, κατά την περίοδο ίασης, παρουσιάζονται δύο διακριτές ομάδες. Στην πρώτη ομάδα (P1, P2) παρατηρήθηκε μικρή μεταβολή στις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και υψηλή πτώση των τιμών του pH. Οι τιμές του pH δείχνουν ένα ευρύ φάσμα τιμών (9.54 έως 12.23), ενώ οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι χαμηλότερες από εκείνες της δεύτερης ομάδας (P3, P4, P5, P6). Σε αντίθεση με την πρώτη ομάδα, το

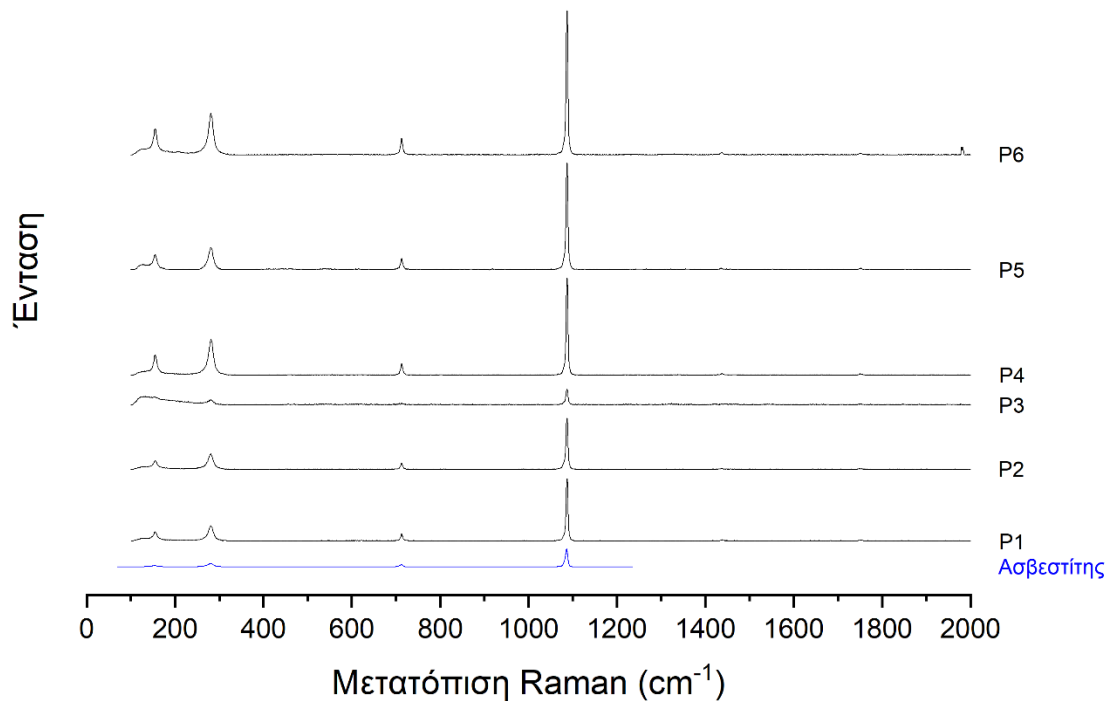
δεύτερο σύνολο παρουσιάζει μικρή πτώση στις τιμές του pH και υψηλή μεταβολή στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία στις 40 ημέρες τείνει να αποκατασταθεί στη σύνθεση P3 ενώ στη σύνθεση P5 υπερβαίνει την αρχική τιμή. Οι τιμές pH της δεύτερης ομάδας κυμαίνονται από 11.34 έως 12.59, με το pH της σύνθεσης P5 να διατηρείται σχεδόν σταθερό. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των **Σχημάτων 5.27** και **5.28** γίνεται κατανοητό ότι η μεταβολή στην ηλεκτρική αγωγιμότητα ερμηνεύεται ως η σύνδεση των κατιόντων Ca^{2+} με τα διττανθρακικά (**Εξίσωση 5.7**) με τελικό αποτέλεσμα τον σχηματισμό CaCO_3 . Άλλο ένα σημείο επαλήθευσης είναι η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μετά τις 30 ημέρες, κάτι που παρατηρήθηκε και στη μελέτη της A.A.S. με αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων Ca^{2+} . Η τάση αύξησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, μετά τις 30 ημέρες, υποδεικνύει τη μείωση του ρυθμού ενανθράκωσης με αύξηση του ρυθμού απελευθέρωσης CH_4 , το οποίο λειτουργεί ως δείκτης μείωσης του εύρους της προϋπάρχουσας ρωγμής. Επίσης, η σύγχρονη απελευθέρωση OH^- διατηρεί τα επίπεδα του pH υψηλά. Στη σύνθεση P5 παρατηρήθηκε η υψηλότερη μεταβολή ηλεκτρικής αγωγιμότητας και οι σταθερότερες τιμές pH. Τέλος, η ταξινόμηση των συνθέσεων σύμφωνα με τις τιμές pH των 40 ημερών είναι $\text{P1} < \text{P2} < \text{P3} < \text{P4} < \text{P6} < \text{P5}$. Η συγκεκριμένη ταξινόμηση είναι παρόμοια με εκείνη της μείωσης του εύρους ρωγμής (AR) $\text{P1} < \text{P2} < \text{P3} < \text{P6} < \text{P4} < \text{P5}$ που παρουσιάζεται στην υποενοότητα **5.2.1**.



Σχήμα 5.28 Συσχέτιση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας σε δείγματα παστών (P1 – P6) βυθισμένων στο νερό κατά το στάδιο της διαδικασίας αυτοϊασης.

5.2.6. Φασματοσκοπία Raman

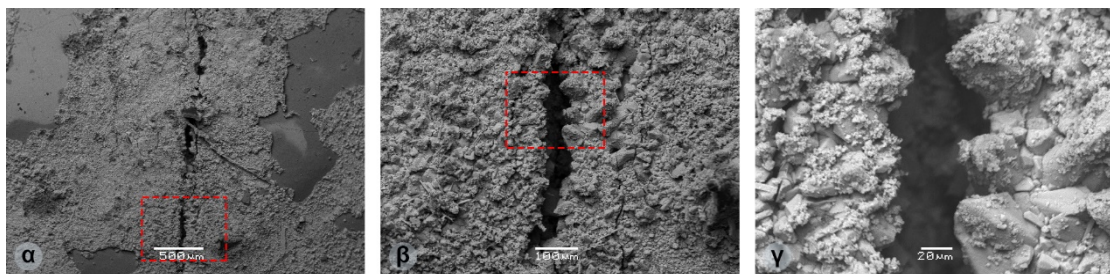
Η παραπάνω θεωρία σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου στο χώρο της ρωγμής διασταυρώθηκε μέσω της τεχνικής φασματοσκοπίας Raman. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5.29**, τα φάσματα των εξεταζόμενων κρυστάλλων (λευκοί κρύσταλλοι, **Σχήματα 5.8 – 5.13**) συμπίπτουν με το τυπικό φάσμα του ασβεστίτη [156]. Η αξιολόγηση έγινε με το λογισμικό CrystalSleuth (RRUFF Project) [157].



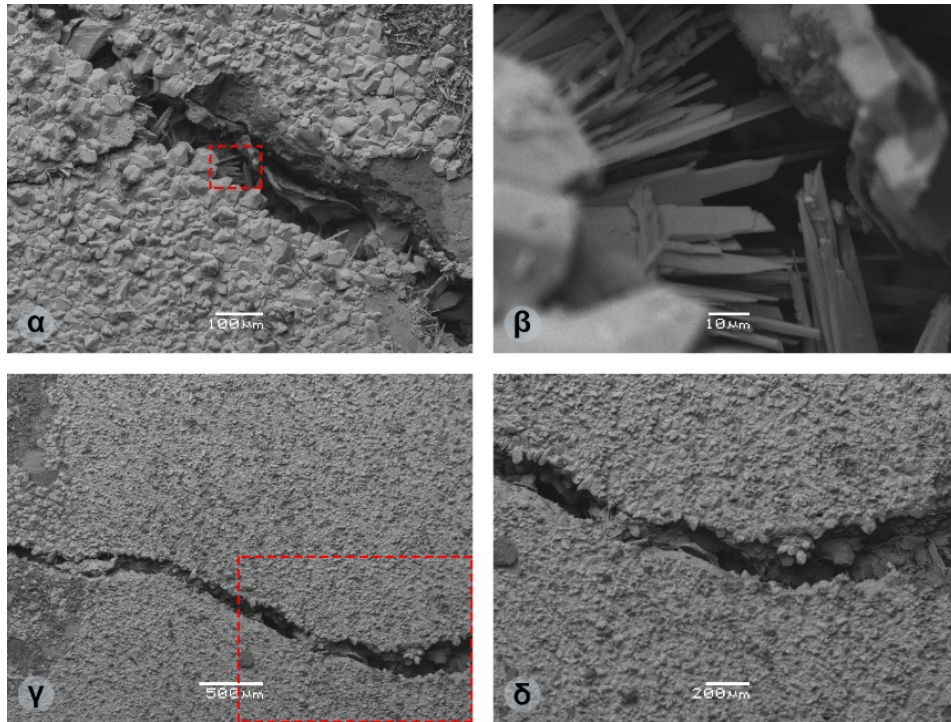
Σχήμα 5.29 Συγκριτική αξιολόγηση φασμάτων Raman του πληρωτικού υλικού των έξι διαφορετικών συνθέσεων πάστας (P1 – P6) μετά από διαδικασία ίασης 200 ημερών. Με μπλε χρώμα αποτυπώνεται το φάσμα Raman του ασβεσίτη (RRUFF Project) [157].

5.2.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (S.E.M.)

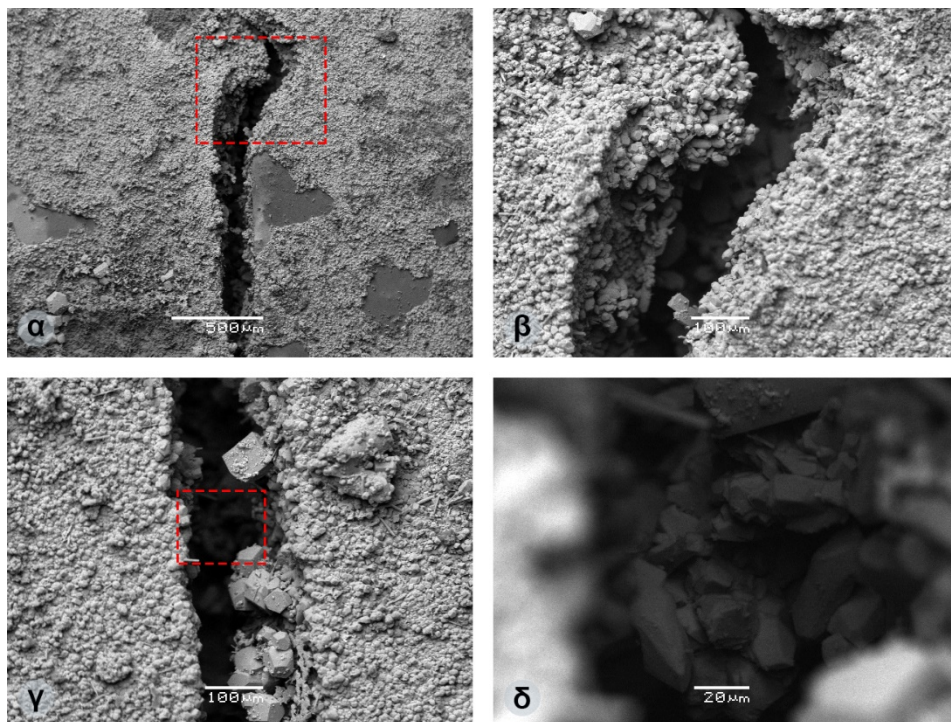
Μία πιο λεπτομερής οπτική επιθεώρηση των συνθέσεων πάστας έγινε με την τεχνική ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (S.E.M.) στις 200 ημέρες από την έναρξη της διαδικασίας αυτοϊασης. Όπως παρουσιάζεται από τα ηλεκτρονιογραφήματα των έξι συνθέσεων, τα δευτερογενή υλικά, τα οποία γεμίζουν την περιοχή της ρωγμής, σχηματίζουν μία ζώνη που συνδέει τα περιθώρια της ρωγμής. Αυτή η ζώνη αποτελείται από αραγωνίτη (βελονοειδείς δομές), ασβεσίτη και ταουμασίτη. Η ύπαρξη του τελευταίου επιβεβαιώνεται μέσω σύγκρισης ηλεκτρονιογραφημάτων από άλλες εργασίες [158, 159]. Οι μικρορωγμές που παρατηρούνται στα ηλεκτρονιογραφήματα δημιουργήθηκαν κατά τη διαδικασία κοπής.



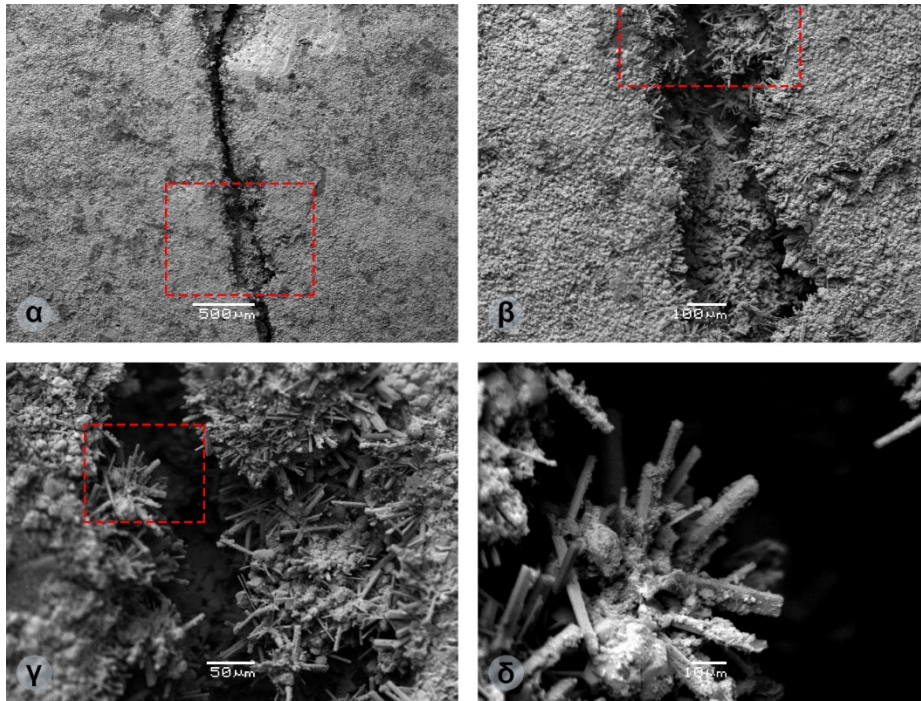
Σχήμα 5.30 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P1. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη στην ευρύτερη περιοχή γύρω από τη ρωγμή και στο εσωτερικό της. Παρατηρούνται θέσεις κρυσταλλικών φάσεων αραγωνίτη (βελονοειδείς κρύσταλλοι), **γ.** Κρύσταλλοι ασβεσίτη στα χείλη της ρωγμής.



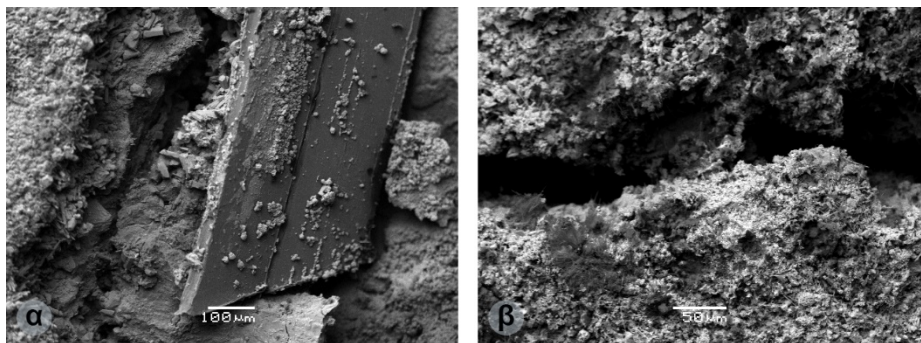
Σχήμα 5.31 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P1. **α.** Ρομβόεδρα, σκαληνόεδρα ή πρίσματα κρυστάλλων ασβεστίτη πέριξ της ρωγμής. Στο εσωτερικό της ρωγμής παρατηρούνται κρύσταλλοι αραγωνίτη, **β.** Κοντινότερη λήψη των κρυστάλλων αραγωνίτη στο εσωτερικό της ρωγμής, **γ.** Χαρτογράφηση κάτω επιφάνειας. Διακρίνονται διάσπαρτοι οι κρύσταλλοι ασβεστίτη, **δ.** Μεγέθυνση του εσωτερικού της ρωγμής. Εμφανίζονται κρύσταλλοι ασβεστίτη και αραγωνίτη.



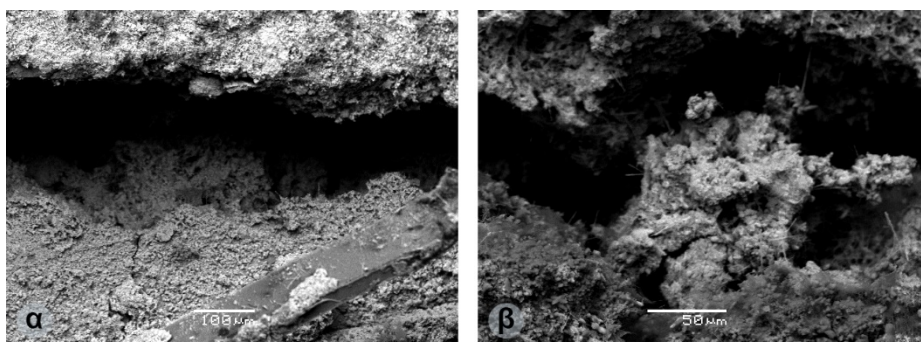
Σχήμα 5.32 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P2. **α.** Χαρτογράφηση τμήματος υπολειπόμενης ρωγμής άνω επιφάνειας. Διακρίνονται θέσεις ανάπτυξης κρυστάλλων ασβεστίτη γύρω και μέσα στο χώρο της ρωγμής. Ποικιλία μεγεθών, **β.** Μεγέθυνση τμήματος του ηλεκτρονιογραφήματος **α.** Παρουσίαση ανάπτυξης κρυστάλλων ασβεστίτη στο χώρο της ρωγμής, **γ.** Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη, αραγωνίτη στο χώρο της ρωγμής. Μείωση του εύρους αυτής λόγω των κρυστάλλων, **δ.** Μεγέθυνση εσωτερικού τμήματος ηλεκτρονιογραφήματος **γ.** Εσωτερική κάλυψη της ρωγμής από κρυστάλλους ασβεστίτη. Ένδειξη δημιουργίας 'ουλής'.



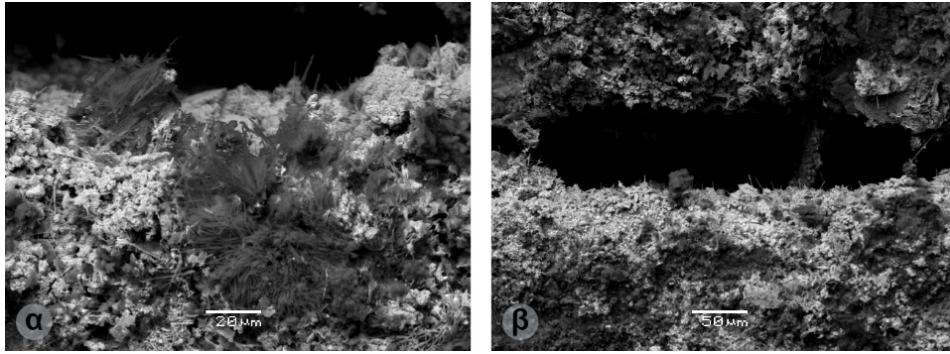
Σχήμα 5.33 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P2. **α.** Χαρτογράφηση τμήματος υπολειπόμενης ρωγμής κάτω επιφάνειας. Διακρίνεται επικάλυψη από κρυστάλλους ασβεστίτη, **β.** Μεγέθυνση τμήματος του ηλεκτρονιογραφήματος **α.** Παρουσίαση του εσωτερικού της ρωγμής το οποίο έχει καταληφθεί από κρυστάλλους ασβεστίτη και αραγωνίτη. Γεφύρωση της ρωγμής και ίαση αυτής, **γ.** Μεγέθυνση τμήματος του ηλεκτρονιογραφήματος **β.** Συστάδα κρυστάλλων αραγωνίτη στο χώρο της ρωγμής, **δ.** Μεγέθυνση τμήματος του ηλεκτρονιογραφήματος **γ.** Σύνολο κρυστάλλων αραγωνίτη στο χώρο της ρωγμής.



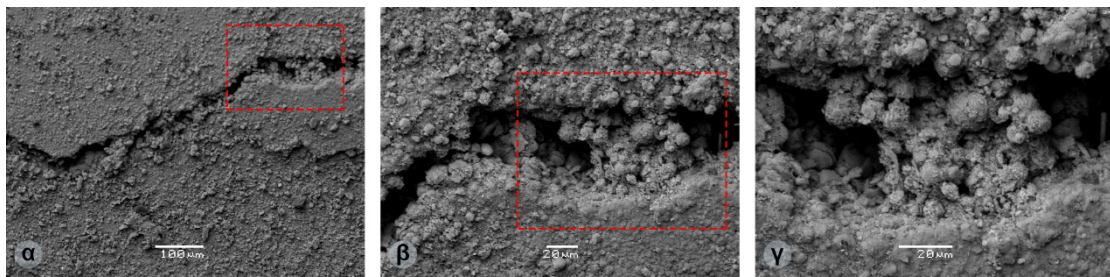
Σχήμα 5.34 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P2. **α.** Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη στην επιφάνεια πολυμερικής ίνας, **β.** Συστάδες κρυστάλλων ετρινγκίτη (σκουρόχρωμοι ινώδεις σχηματισμοί) κατά τόπους γύρω από το χώρο της ρωγμής σε συνύπαρξη με κρυστάλλους ασβεστίτη και αραγωνίτη.



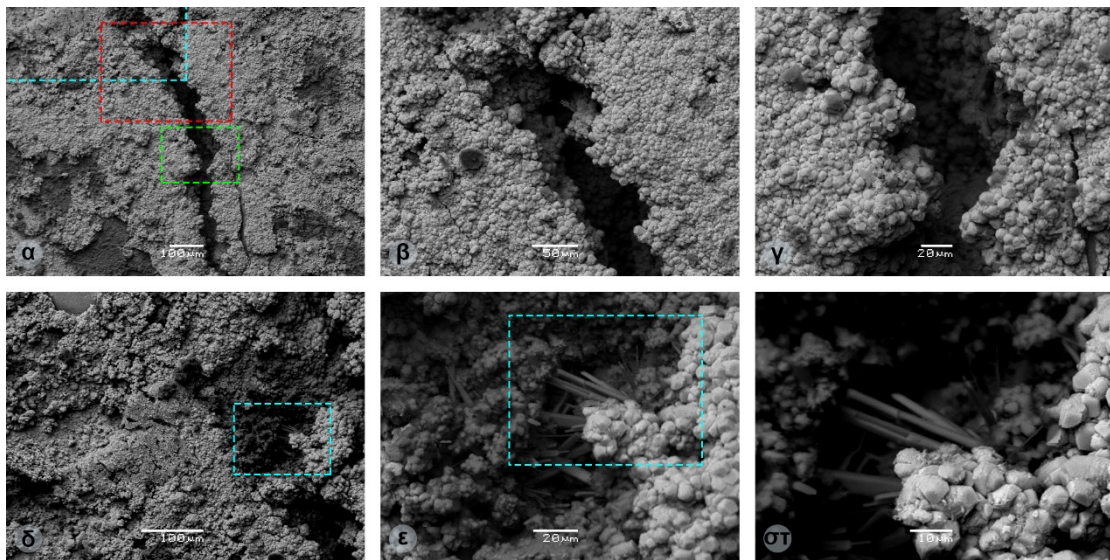
Σχήμα 5.35 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P3. **α.** Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη στο χώρο της ρωγμής και στην επιφάνεια πολυμερικής ίνας, **β.** Ανάπτυξη κρυστάλλων ετρινγκίτη (σκουρόχρωμοι ινώδεις σχηματισμοί) και ασβεστίτη στο χώρο εντός της υπολειπόμενης ρωγμής.



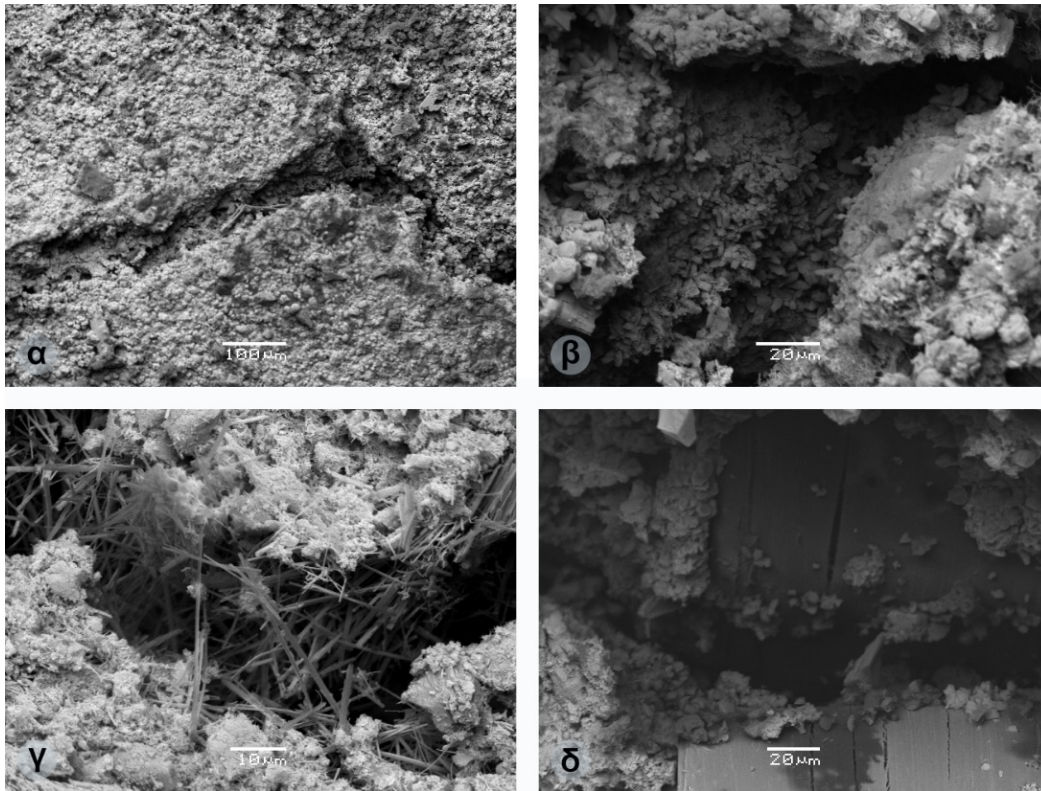
Σχήμα 5.36 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P3. **α.** Ανάπτυξη κρυστάλλων ετρινγκίτη (σκουρόχρωμοι ινώδεις σχηματισμοί), ασβεσίτη και αραγωνίτη στο χώρο εντός της υπολειπόμενης ρωγμής, **β.** Εσωτερικός χώρος υπολειπόμενης ρωγμής. Στο σκοτεινό πεδίο παρουσιάζονται καταλειμμένα τμήματα αυτής από συσσωματώματα κρυστάλλων, πιθανών ασβεσίτη.



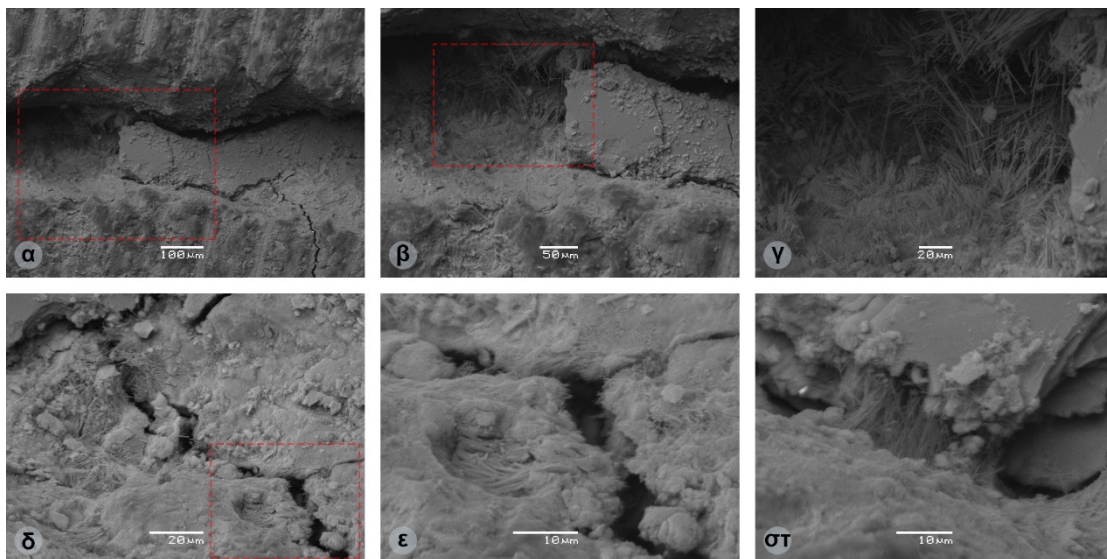
Σχήμα 5.37 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P4. **α.** Χαρτογράφηση περιοχής που περιέχει την υπό εξέταση υπολειπόμενη ρωγμή. Παρατηρείται η γεφύρωση αυτής, **β.** Ανάπτυξη τμήματος του ηλεκτρονιογραφήματος **α** το οποίο φαίνεται σε κοντινότερη άποψη στο ηλεκτρονιογράφημα **γ**. Συσσωματώματα C-(A)-S-H τα οποία γεφυρώνουν τη ρωγμή.



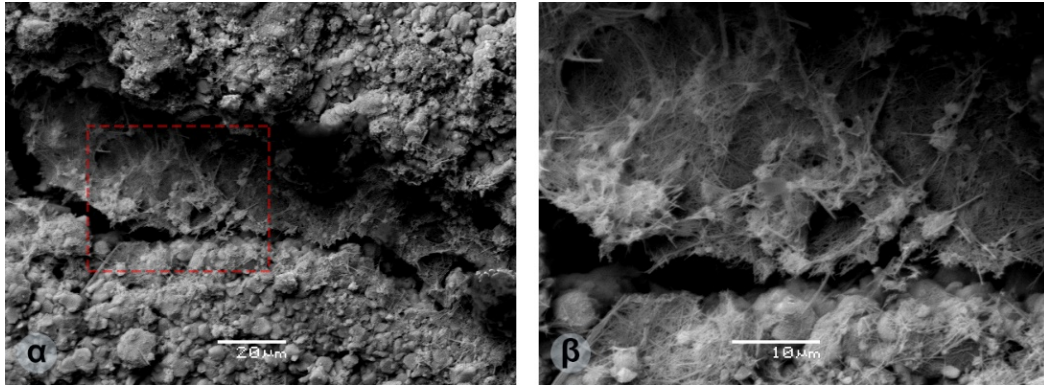
Σχήμα 5.38 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφάνειας δείγματος πάστας σύνθεσης P4. **α.** Χαρτογράφηση περιοχής μελέτης. Το κόκκινο διακεκομμένο πλαίσιο αντιστοιχεί στο ηλεκτρονιογράφημα **β**, το πράσινο διακεκομμένο πλαίσιο στο ηλεκτρονιογράφημα **γ**, ενώ το γαλάζιο διακεκομμένο πλαίσιο στο ηλεκτρονιογράφημα **δ**, **β.**, **γ.** Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεσίτη στην περιοχή γύρω και εντός της ρωγμής, **δ.** Χαρτογράφηση δεύτερης περιοχής μελέτης, **ε.**, **στ.** Συσσωματώματα κρυστάλλων ασβεσίτη και ανάπτυξη κρυστάλλων αραγωνίτη από τις δύο πλευρές της ρωγμής.



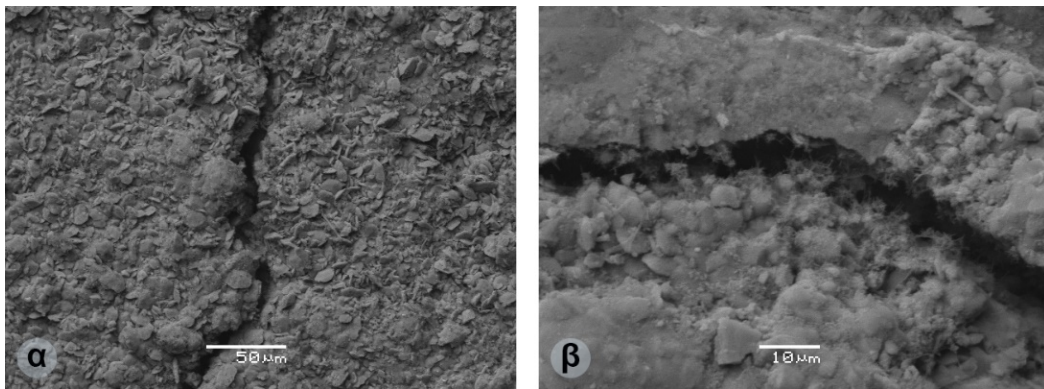
Σχήμα 5.39 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P5. **α.** Χαρτογράφιση ουλής υπολειπόμενης ρωγμής. Παρατηρείται η ίαση της ρωγμής, **β.** Ζώνη κρυστάλλων ασβεσίτη που γεφυρώνουν το άνοιγμα της ρωγμής, **γ.** Νανοβελονοειδείς σχηματισμοί (πιθανότατα ταουμασίτης [158, 159]) οι οποίοι καλύπτουν το κενό της ρωγμής. Παρατηρείται επίσης, ανάπτυξη συστάδων ετρινγκίτη και κρυστάλλων αραγωνίτη στις παρυφές της ρωγμής, **δ.** Κρύσταλλοι ασβεσίτη οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια πολυμερικής ίνας. Η ρωγμή είναι πληρωμένη από κρυστάλλους ασβεσίτη.



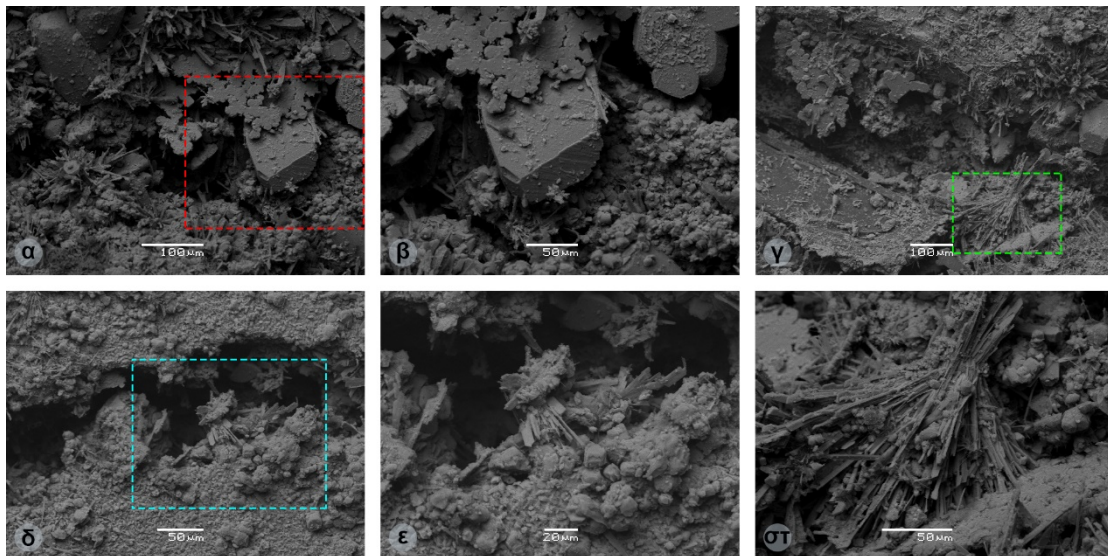
Σχήμα 5.40 Ηλεκτρονιογραφήματα μέσης επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P5 (μετά από τομή). **α., β.** Βελονοειδείς σχηματισμοί (πιθανότατα ταουμασίτης [158, 159]) οι οποίοι γεφυρώνουν το εσωτερικό της ρωγμής. Η συγκεκριμένη μορφή δομών συνεχίζεται πίσω από το τμήμα της πολυμερικής ίνας, **γ.** Νανοκρύσταλλοι ασβεσίτη ανεπτυγμένοι στο δίκτυο βελονοειδών σχηματισμών, **δ.** Κρύσταλλοι ασβεσίτη και βελονοειδείς σχηματισμοί καλύπτουν την επιφάνεια γύρω και μέσα στη ρωγμή, **ε.** Κρύσταλλοι ασβεσίτη μέσα στο χώρο της ρωγμής, **στ.** Οι βελονοειδείς σχηματισμοί συμπληρώνουν τη θραυσμένη ίνα και γεφυρώνουν το κενό της ρωγμής. Κρύσταλλοι ασβεσίτη παρατηρούνται στην επιφάνεια της πολυμερικής ίνας.



Σχήμα 5.41 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P5. **α.** Τμήμα ιασμένης περιοχής στο οποίο παρουσιάζονται ανεπτυγμένες βελονοειδείς δομές (πιθανότητα ταουμασίτης [158, 159]) πάνω στις οποίες επικάθονται κρύσταλλοι ασβεσίτη. Οι κρύσταλλοι ασβεσίτη που αναπτύσσονται στον εκατέρωθεν της ρωγμής χώρο φέρουν διαφορετικές διαστάσεις, **β.** Ευκρινέστερη άποψη του ηλεκτρονιογραφήματος **α** που αφορά τον βελονοειδή ιστό και την ανάπτυξη των κρυστάλλων ασβεσίτη.



Σχήμα 5.42 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P6. **α., β.** Κάλυψη της εξεταζόμενης περιοχής από κρυστάλλους ασβεσίτη και αραγωνίτη. Οι κρύσταλλοι αραγωνίτη παρατηρούνται στο εσωτερικό της ρωγμής. Στο ηλεκτρονιογράφημα **β** παρατηρούνται βελονοειδείς σχηματισμοί.



Σχήμα 5.43 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος πάστας σύνθεσης P6. **α., β.** Κρύσταλλοι ασβεσίτη και αραγωνίτη στο χώρο της ρωγμής, **γ.** Κρύσταλλοι ασβεσίτη και αραγωνίτη συμπληρώνουν τον χώρο της ρωγμής, **δ., ε.** Κρύσταλλοι ασβεσίτη και αραγωνίτη στο χώρο της υπολειπόμενης ρωγμής, **στ.** Μεγέθυνση ηλεκτρονιογραφήματος **γ** στο οποίο εμφανίζονται οι κρύσταλλοι αραγωνίτη [160].

Όπως παρουσιάζεται από τα παραπάνω σχήματα, οι συνθέσεις με τα καλύτερα αποτελέσματα ίασης ήταν εκείνες των P5 και P6, με καλύτερη εικόνα να δίνεται στο μείγμα P5. Κοινό γνώρισμα όλων των συνθέσεων, συμπεριλαμβανομένης και της σύνθεσης αναφοράς P1, ήταν η ύπαρξη της κρυσταλλικής φάσης του αραγωνίτη, η οποία σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται στο χώρο της ρωγμής και ποτέ στην επιφάνεια των δειγμάτων. Μέχρι και σήμερα, όπως αναφέρεται από την βιβλιογραφία [161, 162], ο λόγος που πυροδοτεί την παρουσία του αραγωνίτη είναι άγνωστος. Ωστόσο, έχει προταθεί η παρουσία του να είναι απόρροια είτε της ενανθράκωσης του ετρινγκίτη σε περίσσεια νερού, όπου ο ετρινγκίτης αποσυντίθεται σε γύψο, ανθρακικό ασβέστιο και γέλη αλουμίνας [163], είτε έχει υποτεθεί ότι είναι αποτέλεσμα της παρουσίας οργανικών προσθέτων [161]. Στην περίπτωση της συγκεκριμένης εργασίας και οι δύο παράγοντες είναι παρόντες, τόσο από το διογκωτικό πρόσθετο CSA, όσο και από τα καρβοξυλικά οξέα. Η παρουσία δε του αραγωνίτη στην περιοχή των ρωγμών ευνοείται από τη μεταφορά των ιόντων μέσω του υγρού των πόρων. Επιπλέον, επισημαίνεται ότι κυρίαρχη φάση στην ίαση των συνθέσεων πάστας, ήταν η σταθερή κρυσταλλική φάση του ασβεστίτη, η οποία έχει ταυτοποιηθεί και από προηγούμενες μετρήσεις (X.R.D., T.G.A., Raman). Τέλος, η υπόθεση ύπαρξης ταουμασίτη στις συνθέσεις P5 και P6 ενισχύονται από την ύπαρξη αρκετά υψηλών ποσοστών ιόντων Ca^{2+} όσο και περίσσειας υγρασίας (εμβάπτιση σε νερό) και θειικών ιόντων (CSA).

5.2.8. Συζήτηση

Από τα παραπάνω αποτελέσματα και περισσότερο από τις μεθόδους οπτικής επιθεώρησης (Στερεοσκόπιο, S.E.M.), γίνεται αντιληπτό πως η σύνθεση P5 έφερε το καλύτερο αποτέλεσμα ίασης έναντι των άλλων συνθέσεων. Η ύπαρξη του διογκωτικού εμπορικού πρόσθετου CSA θεωρείται ότι δημιούργησε ευνοϊκές συνθήκες, δίνοντας μία δυναμική παραγωγής της φάσεως του ετρινγκίτη σε χρονική διάρκεια μεγαλύτερη από εκείνη της διαδικασίας ενυδάτωσης (εικοσιοκτώ ημέρες) που φτάνει τις σαράντα ημέρες και είναι εμφανής τόσο από τα ακτινοδιαγράμματα όσο και από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση. Επιπλέον από την τελευταία τεχνική παρατηρήθηκε, σε αντίθεση με τη σύνθεση αναφοράς, η ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού C-S-H στις σαράντα ημέρες, κάτι που υποδεικνύει σε συνδυασμό με την εμφάνιση της φάσεως του ετρινγκίτη, μία διαβροχή των ασβεστοπυριτικών φάσεων μετά την περίοδο ενυδάτωσης. Η διαβροχή αυτή, εικάζεται ότι οφείλεται στην ανασταλτική δράση των καρβοξυλικών οξέων, η οποία άφησε, στην τσιμεντοειδή μήτρα, μη ενυδατωμένα τμήματα τα οποία ενεργοποιήθηκαν μετά τη ρηγμάτωση των δειγμάτων και την είσοδο του νερού στο χώρο της ρωγμής. Όπως παρουσιάζεται από τις μετρήσεις ατομικής απορρόφησης, η συγκέντρωση κατιόντων ασβεστίου στο νερό μειώνεται για όλες τις συνθέσεις μέχρι και τις τριάντα ημέρες και έπειτα αρχίζει μία αυξητική περίοδος. Η παρουσία της περιόδου αύξησης μετά τις τριάντα ημέρες δηλώνει την έκπλυση κατιόντων ασβεστίου από την τσιμεντοειδή μήτρα, κάτι το οποίο πιστεύεται ότι οφείλεται στην συνέχιση παραγωγής πορτλαντίτη. Η ύπαρξη όμως της προγενέστερης πτωτικής πορείας σηματοδοτεί είτε μία περίοδο αδράνειας έκπλυσης, είτε μία περίοδο δέσμευσης των κατιόντων ασβεστίου. Μία ένδειξη του τι μπορεί να έχει συμβεί παρέ-

χεται από τις μετρήσεις ενεργού οξύτητας - αγωγιμότητας (Σχήμα 5.28) και επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας Raman (Σχήμα 5.29). Ουσιαστικά τα κατιόντα ασβεστίου δεσμεύονται από τα προϊόντα υδρόλυσης του διοξειδίου του άνθρακα στο νερό και καταβυθίζονται στο χώρο της ρωγμής ως κρυσταλλικές μορφές ασβεστίτη και αραγωνίτη. Αυτές οι κρυσταλλικές φάσεις, μέσω τις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (S.E.M.) φανερώνεται ότι αναπτύσσονται τόσο στα περιθώρια της ρωγμής όσο και πάνω στις πολυμερικές ίνες οι οποίες λειτουργούν ως θέσης ανάπτυξης πυρήνων κρυστάλλωσης. Επιπλέον, από την στερεοσκοπική επιθεώρηση, παρατηρείται σε όλες τις συνθέσεις που έφεραν χημικά πρόσθετα μία αρχική διάγκωση της τσιμεντοειδούς μήτρας μέχρι περίπου τις είκοσι ημέρες και μετά την ανάπτυξη κρυσταλλικών φάσεων στο χώρο της ρωγμής.

5.3. Αποτελέσματα προκαταρκτικής μελέτης κονιαμάτων

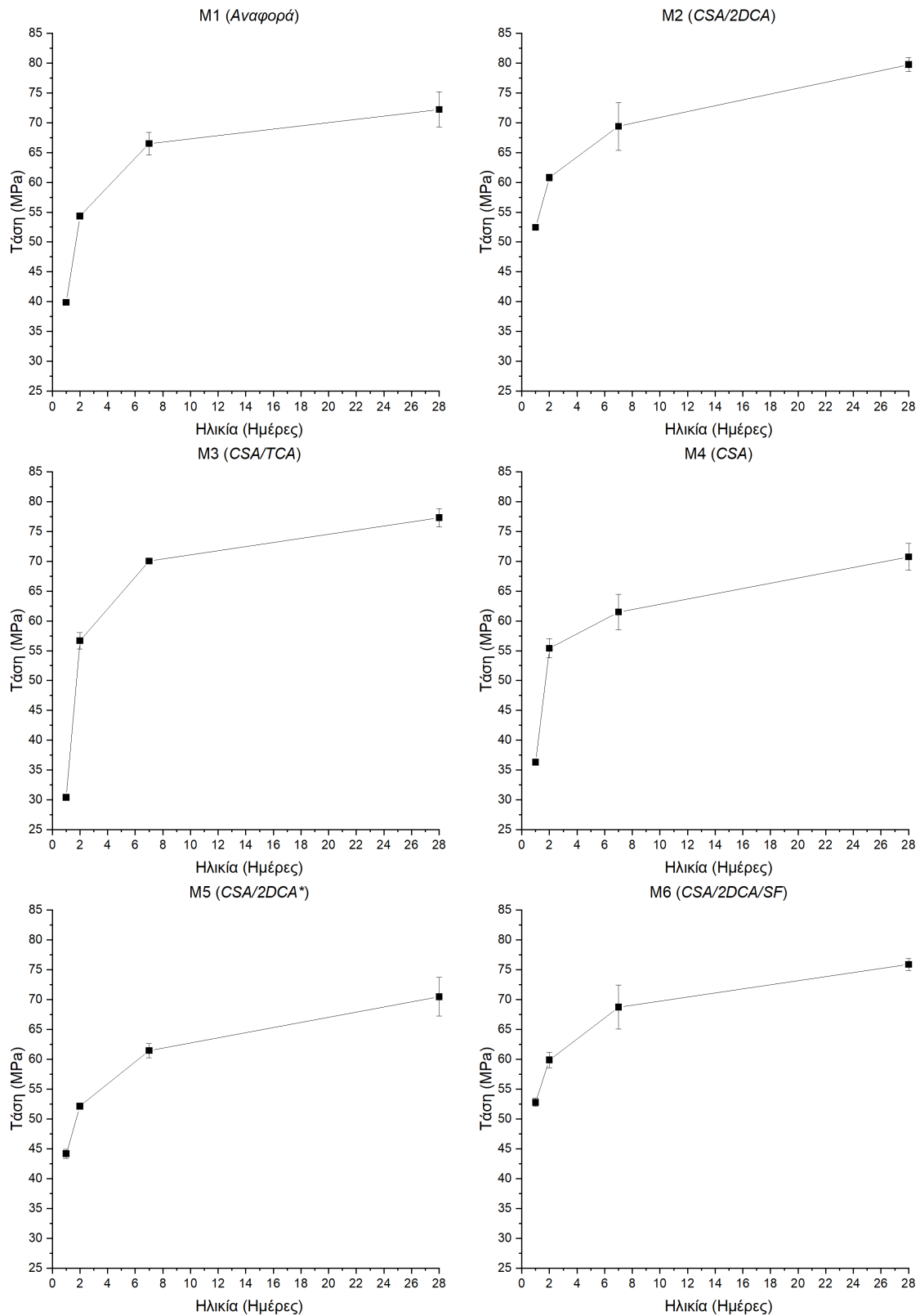
Η προκαταρκτική μελέτη κονιαμάτων αντικαθιστά το στάδιο μελέτης ενυδάτωσης παστών, το οποίο παρουσιάστηκε στην ενότητα 5.1.. Η συγκεκριμένη διαδικασία μελετά την ανάπτυξη των αντοχών έξι διαφορετικών συνθέσεων κονιαμάτων (Πίνακας 4.10), το συνδετικό υλικό των οποίων ομοιάζε με εκείνο των παστών. Η παρακολούθηση της ανάπτυξης των αντοχών, σε συνθέσεις κονιαμάτων, αντικατοπτρίζει πλήρως τη διαδικασία ενυδάτωσης, καθώς οι τελικές αντοχές είναι απόρροια των αντιδράσεων που εκτυλίσσονται σε όλο το διάστημα ενυδάτωσης της τσιμεντοειδούς μήτρας.

5.3.1. Μηχανικές ιδιότητες κονιαμάτων (Μονοαξονική Θλίψη)

Όπως παρουσιάζεται από το Σχήμα 5.44 και τον Πίνακα 5.3, η προσθήκη των χημικών προσθέτων έφερε διαφοροποιήσεις στις τιμές των θλιπτικών αντοχών της πρώτης ημέρας, καθώς και στις τιμές θλίψης των υπολοίπων ηλικιών σε σχέση με εκείνες της σύνθεσης αναφοράς (M1). Η εικόνα που παρουσιάζεται στις παρακάτω μετρήσεις ανταποκρίνεται στα αποτελέσματα των αναλυτικών τεχνικών, της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X.R.D.) και της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (T.G.A.), που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 5.1., κατά το στάδιο διερεύνησης της ενυδάτωσης των παστών. Τα Σχήματα 5.2 και 5.4 συνηγορούν και υποστηρίζουν τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών. Πιο συγκεκριμένα η δράση των προσθέτων γίνεται εμφανής από την πρώτη ηλικία. Βασική διαφορά είναι ότι οι συνθέσεις εκείνες στις οποίες έγινε προσθήκη δικαρβοξυλικών οξέων (M2, M5, M6) έφεραν υψηλότερες πρώιμες αντοχές σε σχέση με τη σύνθεση αναφοράς. Αντίθετη συμπεριφορά έδειξαν οι συνθέσεις M3 και M4.

Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα θλιπτικών αντοχών κονιαμάτων έξι (M1 – M6) διαφορετικών συνθέσεων (Πίνακας 4.10) συμπεριλαμβανομένων των τυπικών αποκλίσεων.

Ηλικία	Θλιπτική Αντοχή (MPa)					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
1	39.87 ±0.45	52.45 ±0.01	30.40 ±0.56	36.29 ±0.06	44.17 ±0.78	52.77 ±0.68
2	54.35 ±0.37	60.81 ±0.56	56.69 ±1.39	55.40 ±1.60	52.12 ±0.40	59.89 ±1.30
7	66.50 ±1.89	69.38 ±4.02	70.04 ±0.30	61.48 ±2.96	61.46 ±1.20	68.76 ±3.67
28	72.22 ±2.96	79.76 ±1.20	77.30 ±1.53	70.73 ±2.25	70.48 ±3.21	75.90 ±1.00



Σχήμα 5.44 Ανάπτυξη μηχανικών αντοχών σε δείγματα κονιαμάτων έξι (M1 – M6) διαφορετικών συνθέσεων (Πίνακας 4.10), σε ηλικίες 1, 2, 7 και 28 ημερών.

Η διαφοροποίηση έγκειται στην προσθήκη του επεκτατικού πρόσθετου CSA, το οποίο απορρόφησε τις συνέπειες της επιβραδυντικής δράσης των δικαρβοξυλικών οξέων, λόγω της χημικής προέντασης που προσφέρει εξαιτίας της ανάπτυξης ετρινγκίτη, από

της πρώτη κιόλας ημέρα [109]. Κατά το δεύτερο εικοσιτετράωρο αρχίζει να γίνεται εμφανής η επιβραδυντική δράση των δικαρβοξυλικών οξέων κυρίως στη σύνθεση M5, κάτι που στην περίπτωση του τρικαρβοξυλικού οξέως (M3) παρουσιάζεται από την πρώτη μέρα. Η επιβραδυντική τους δράση, δεν εξαρτάται μόνον από τον αριθμό των ομάδων καρβονυλίου ($>C=O$), υδροξυλίου ($-OH$) και το μήκος της αλυσίδας του μορίου, αλλά και από την ποσότητα της εκάστοτε δόσης [115]. Έτσι, αν και στις συνθέσεις M2, M5 και M6, έχουν χρησιμοποιηθεί τα ίδια δικαρβοξυλικά οξέα, η ποσότητα προσθήκης επηρεάζει το χρόνο ενυδάτωσης, άρα και την ανάπτυξη των αντοχών. Στην μεταξύ σύγκριση των M2 και M6, η διαφορά των αντοχών οφείλεται στο γεγονός της προσθήκης πυριτικής παιπάλης, η οποία με τη σειρά της και σε συνδυασμό με την επιβραδυντική δράση των οργανικών οξέων, επηρεάζει τον τρόπο και το ρυθμό ανάπτυξης των αρχικών και τελικών αντοχών. Αντίθετα, στις συνθέσεις M2 και M5 είναι εμφανής η επιβραδυντική δράση της περεταίρω δοσολογίας. Τέλος, ως προς τις οργανικές ενώσεις, το τρικαρβοξυλικό οξύ εμφανίζει την μεγαλύτερη ανασταλτική δράση η οποία αντικατοπτρίζεται στις πρώιμες αντοχές. Από τη δεύτερη ημέρα και έπειτα παρουσιάζεται ύφεση της δράσης του, καθώς υπάρχει ανάκαμψη των θλιπτικών αντοχών. Ως προς τη δράση του επεκτατικού πρόσθετου CSA στη σύνθεση M4, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του κατά 10% w/w σε αντικατάσταση του τσιμέντου δε δημιουργεί κάποια σημαντική αλλαγή ως προς τις θλιπτικές αντοχές σε σύγκριση με τη σύνθεση αναφοράς (M1).

5.3.2. Συζήτηση

Όπως παρατηρήθηκε από την συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων μονοαξονικής θλίψης (Πίνακας 5.3, Σχήμα 5.44) και των αποτελεσμάτων μελέτης ενυδάτωσης, μέσω των τεχνικών X.R.D. (Σχήματα 5.1, 5.2) και T.G.A. (Σχήματα 5.3, 5.4), η προσθήκη των χημικών προσθέτων επηρεάζουν την θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων. Συγκριτικά με τη σύνθεση αναφοράς (M1), η κυριότερη διαφορά είναι η αύξηση της αντοχής των συνθέσεων M2, M5 και M6 και η μείωση της αντοχής των μιγμάτων M3 και M4 κατά την πρώτη ημέρα ενυδάτωσης. Όπως προκύπτει από τις αναλυτικές τεχνικές που διενεργήθηκαν στις αντίστοιχες συνθέσεις πάστας, από το μείγμα αναφοράς (P1), στο πρώτο εικοσιτετράωρο, απουσιάζει η φάση του ετρινγκίτη, ενώ είναι παρούσα στα μείγματα που περιέχουν τα δικαρβοξυλικά οξέα και σε εκείνο με την ενσωμάτωση του προσθέτου CSA. Αντίθετα, στο δείγμα εκείνο που έχει χρησιμοποιηθεί τρικαρβοξυλικό οξύ, η εμφάνιση του ετρινγκίτη απουσιάζει. Όπως προαναφέρθηκε στην υποενότητα 5.3.1 η χημική προένταση [109] που προσφέρει το πρόσθετο CSA εξουδετερώνει τις συνέπειες της επιβραδυντικής ικανότητας των δικαρβοξυλικών οξέων. Στον αντίποδα, το τρικαρβοξυλικό οξύ, τόσο λόγω μήκους αλυσίδας, αλλά και λόγω συνόλου ομάδων καρβονυλίου και υδροξυλίων [115] αναστέλλει το ρυθμό της ενυδάτωσης για την πρώτη ημέρα κάτι που επηρεάζει άμεσα το σχηματισμό πυρήνων ετρινγκίτη. Όπως γίνεται αντιληπτό, τα οργανικά πρόσθετα επηρεάζουν τόσο τις φάσεις πυριτίου, όσο και εκείνες του αργιλίου [164-166]. Σχετικά με το μείγμα εκείνο, που έφερε μόνον το πρόσθετο CSA, λόγω ότι μεταβλήθηκαν οι αναλογίες ασβεστοπυριτικών προς ασβεστοαργιλικών φάσεων, επηρεάσθηκε η ανάπτυξη των αρχικών αντοχών, καθώς πολλά τμήματα του νερού ανάμιξης δεσμεύθηκαν από το

πρόσθετο για την ανάπτυξη του ετρινγκίτη με αποτέλεσμα περιορισμένη ενυδάτωση της φάσεως του C₃S.

Κατά την πρόοδο της ενυδάτωσης, συνεπώς και της εξέλιξης της ανάπτυξης των αντοχών, στις συνθέσεις κονιαμάτων, γίνεται εμφανές ότι μετά την δεύτερη ημέρα ενυδάτωσης η ανασταλτική δράση του τρικαρβοξυλικού οξέως χάνεται σχεδόν απότομα. Αντίθετα, συγκριτικά με τις συνθέσεις που είχαν προσθήκη δικαρβοξυλικών οξέων παρατηρήθηκε ότι εκείνο το μείγμα με την παραπάνω δοσολογία DCAs (M5) απώλεσε την επιβραδυντική δράση των οργανικών οξέων πιο ομαλά (περεταιίρω χρόνος δράσης) σε σχέση με εκείνες τις συνθέσεις που είχαν μικρότερη ποσότητα (M2, M6). Τέλος, η σύνθεση M4 ακολούθησε μία ομαλή πορεία ανάπτυξης αντοχών, η οποία ήταν παρεμφερής με την πορεία ανάπτυξης της σύνθεσης M5. Αυτό σημαίνει, ότι από μόνο του το πρόσθετο CSA έχει τη δυνατότητα να ρυθμίσει τον ρυθμό πήξης και να επηρεάσει την ενυδάτωση των φάσεων του κλίνκερ.

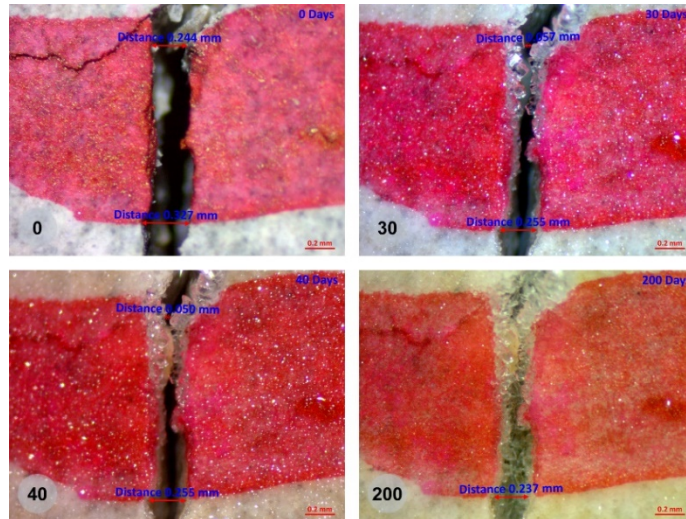
5.4. Αποτελέσματα αξιολόγησης ίασης κονιαμάτων

Με την ολοκλήρωση των 28 ημερών του σταδίου ενυδάτωσης των κονιαμάτων, όλες οι συνθέσεις υπέστησαν τεχνητή θραύση ούτως ώστε να δημιουργηθούν διαμπερείς ρωγμές. Η διαδικασία ελέγχου της αυτοϊασης πραγματοποιήθηκε όπως περιγράφεται στην ενότητα **4.4.** για τις ηλικίες των 0, 30, 40 και 200 ημερών. Για τις ηλικίες των 10 και 20 ημερών δεν πραγματοποιήθηκε μέτρηση, καθώς το φαινόμενο βρίσκεται υπό εξέλιξη, όπως αυτό παρουσιάστηκε στις δοκιμές των παστών.

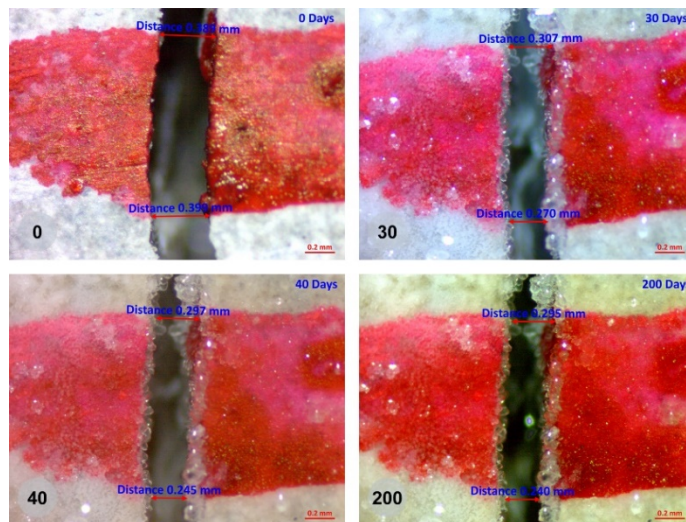
5.4.1. Στερεοσκοπική επιθεώρηση

Η αξιολόγηση των τσιμεντοειδών κονιαμάτων διενεργήθηκε με τη χρήση στερεοσκοπίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν πριν, κατά τη διάρκεια και αφότου ολοκληρώθηκε η διαδικασία της αυτοϊασης. Η μέγιστη οπτική ικανότητα του στερεοσκοπίου αντιστοιχούσε στα 25x. Για την εκάστοτε σύνθεση τσιμεντοκονιαμάτων αξιολογήθηκαν κατά μέσο όρο 94 σημεία ανά σύνθεση, με τυπική απόκλιση της τάξης των ± 19. Η τυπική απόκλιση οφείλεται στο ότι αξιολογήθηκαν εκείνες μόνο οι ρωγμές οι οποίες έφεραν μέγιστο άνοιγμα ρωγμής μέχρι τα 400 μm. Το όριο αυτό επιλέχθηκε βάση του ευρωκώδικα 2 [138]. Τυπικές στερεοσκοπικές εικόνες των εκάστοτε συνθέσεων (M1 – M6) παρουσιάζονται στα **Σχήματα 5.45, 5.46, 5.47, 5.48, 5.49** και **5.50**.

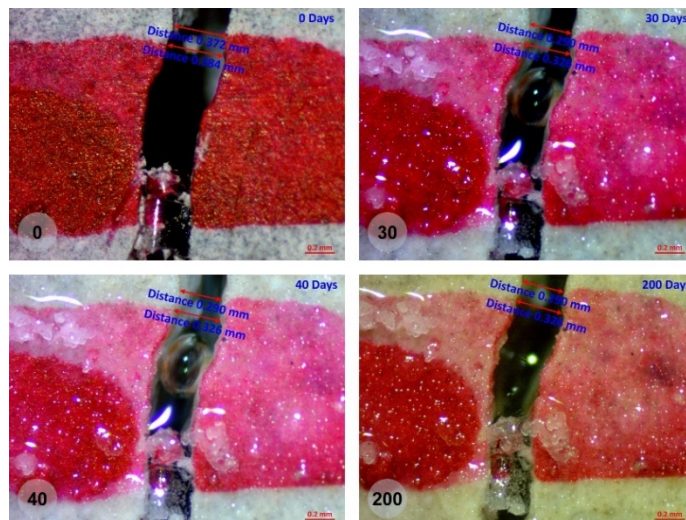
Συγκρίνοντας τα οπτικά αποτελέσματα των δειγμάτων τσιμεντοκονιαμάτων με εκείνα των παστών, γίνεται αντιληπτό ότι η προσθήκη αδρανών, επηρέασε την οπτική απόδοση του φαινομένου. Επίσης παρατηρήθηκε ότι οι συνθέσεις εκείνες, οι οποίες έφεραν την επιπλέον ποσότητα καρβοξυλικών οξέων (M5) συνέχισαν να φέρουν τη δυναμική ίασης, όπως παρουσιάστηκε στην ανάλυση των τσιμεντοειδών παστών. Ακόμα, χαρακτηρίστηκα δυναμικής ίασης, παρουσιάστηκαν και στη σύνθεση που περιείχε πυριτική παιπάλη (M6).



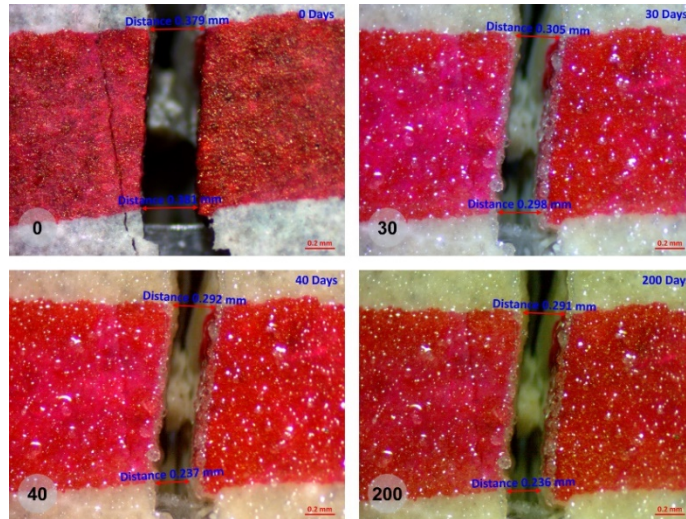
Σχήμα 5.45 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M1 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοίιασης.



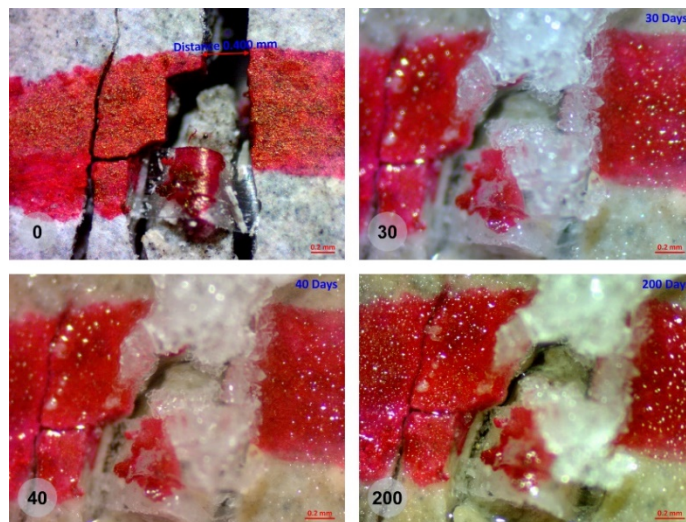
Σχήμα 5.46 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M2 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοίιασης.



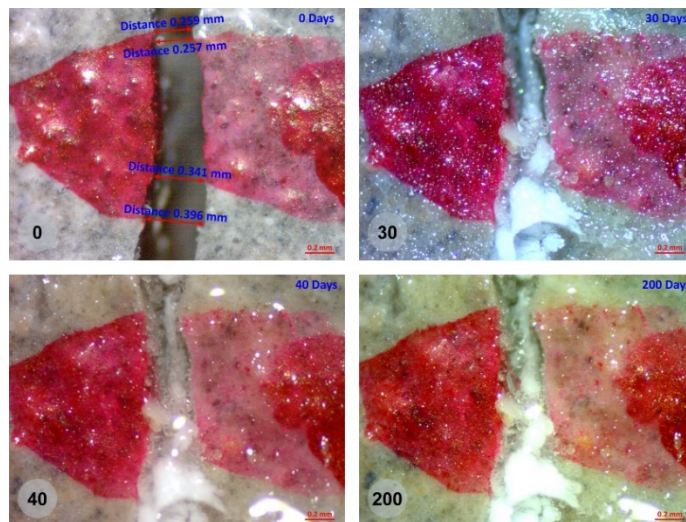
Σχήμα 5.47 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M3 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοίιασης.



Σχήμα 5.48 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M4 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοίιασης.

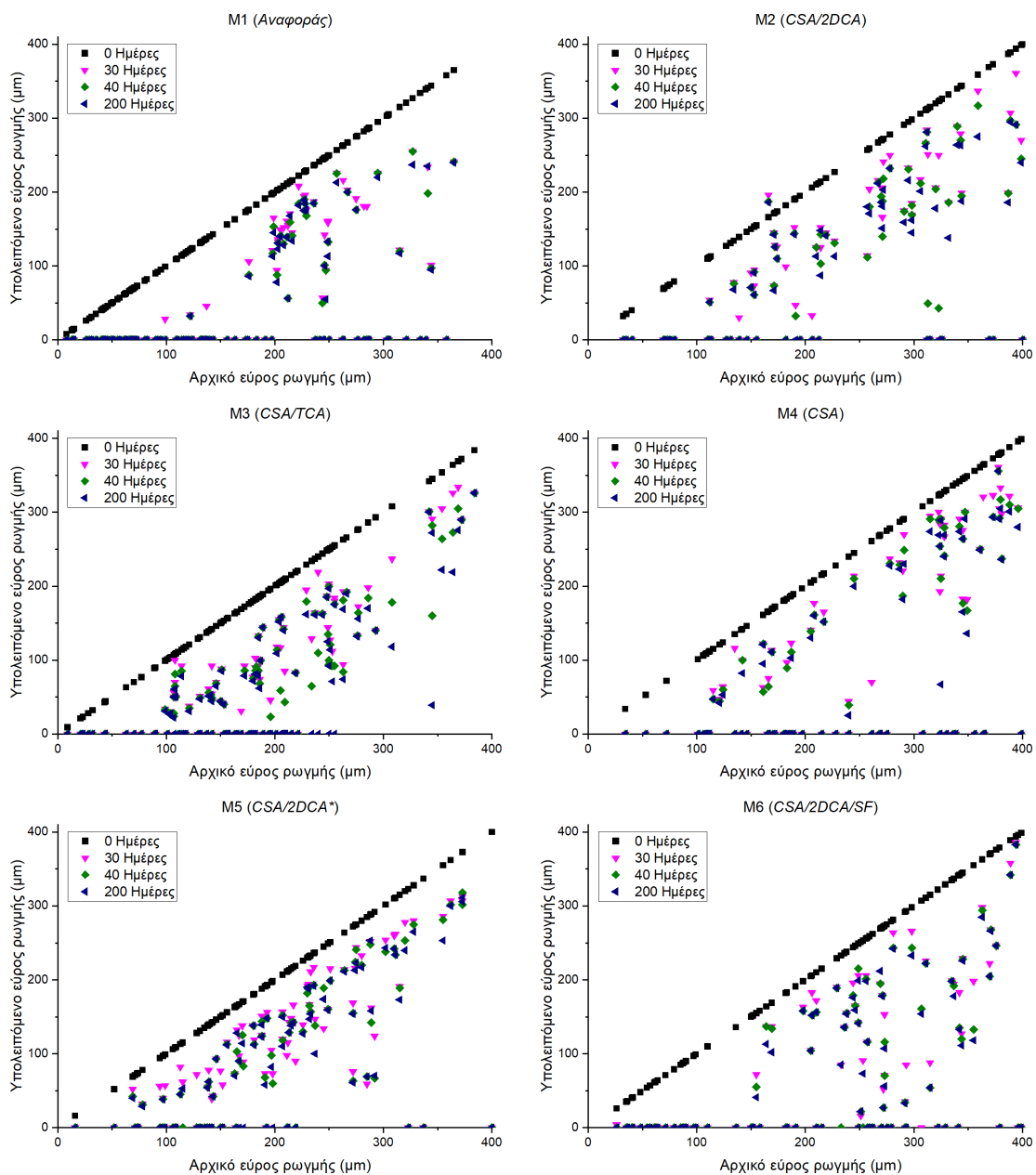


Σχήμα 5.49 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M5 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοίιασης.



Σχήμα 5.50 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δείγματος κονιάματος M6 μετά από 0, 30, 40 & 200 ημέρες αυτοίιασης.

Με την ολοκλήρωση της στερεοσκοπικής επιθεώρησης, το σύνολο των μετρήσεων αποτυπώθηκε σε διαγράμματα διασποράς για ηλικίες 30, 40 και 200 ημερών, ομοίως με την υποενότητα 5.2.1. (Σχήμα 5.51). Όπως παρατηρήθηκε από το Σχήμα 5.51, όλες οι συνθέσεις, ακόμα και εκείνη της αναφοράς (M1), έφεραν στοιχεία αυτοϊασης. Ως προς τον οριζόντιο άξονα, τα μείγματα εκείνα που σφράγισαν άνοιγμα ρωγμής έως και 400 μm ήταν τα M2, M4, M5 και M6. Αντίστοιχα με την περίπτωση των τσιμεντοειδών παστών ήταν εκείνα τα οποία περιείχαν δικαρβοξυλικά οξέα και το διογκωτικό πρόσθετο CSA. Σε αντίθεση ως προς την εικόνα των παστών (Σχήμα 5.14), στην περίπτωση των κονιαμάτων, η έκταση της διασποράς των σημείων μέτρησης ανά ηλικία παρουσίασε σημαντική μετατόπιση από την ευθεία αρχικής κατανομής (0 ημέρες). Σε αντιστοιχία των συνθέσεων αναφοράς κονιαμάτων/παστών (M1/P1), στην περίπτωση των κονιαμάτων παρατηρήθηκε νέφος διασποράς στις θέσεις μετά τα 200 μm .

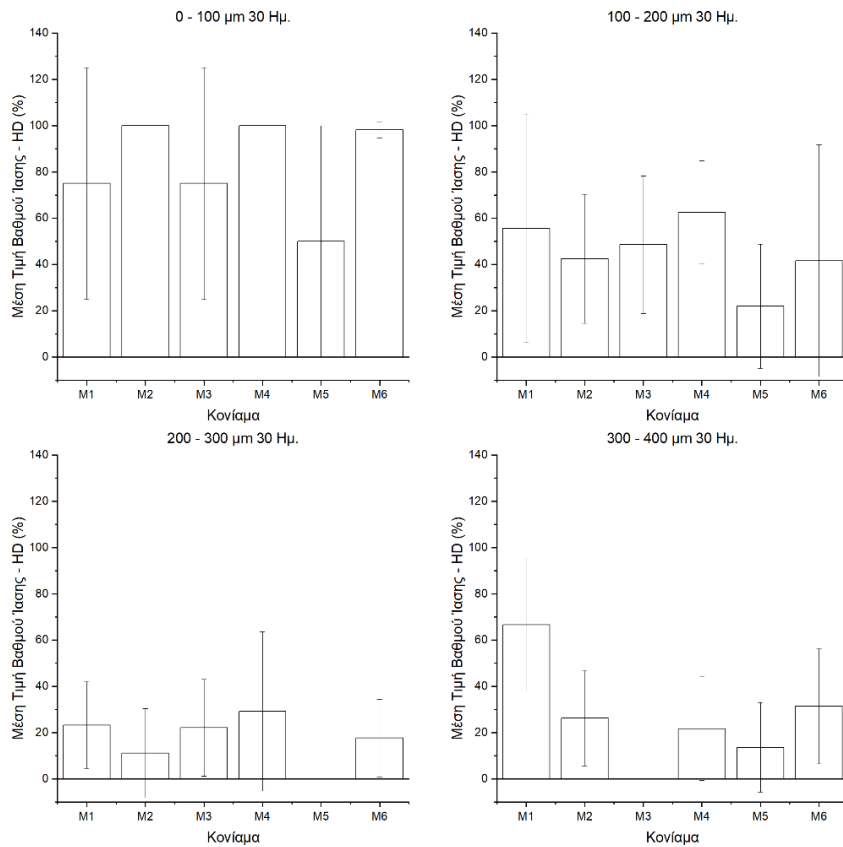


Σχήμα 5.51 Συσχέτιση αρχικού και εναπομείναντος πλάτους ρωγμής στα μελετηθέντα δείγματα κονιαμάτων για διάφορους χρόνους αυτοϊασης.

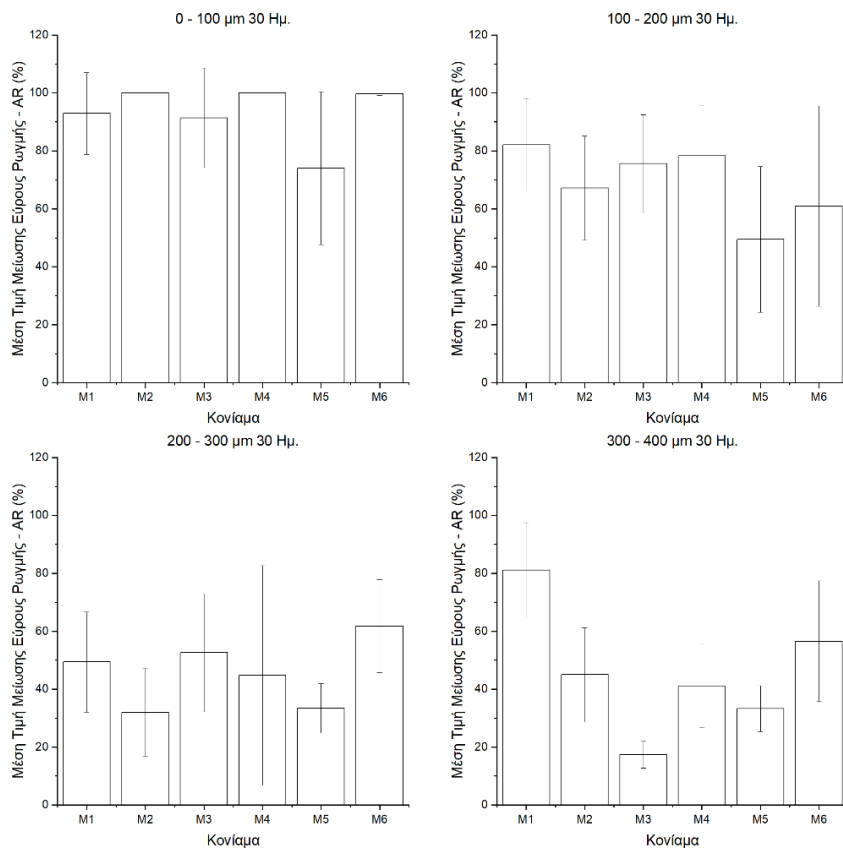
Ωστόσο, σε αντίθεση ως προς τη σύνθεση P1, στην περίπτωση του μείγματος M1 παρουσιάζονται περιοχές ίασης και πέραν των 300 μm, κάτι το οποίο έρχεται σε αντιπαράθεση με τη βιβλιογραφία [139]. Ακολούθως, ως προς τα υπόλοιπα μείγματα, η συμπεριφορά ως προς την ικανότητα της ίασης ήταν περίπου όμοιες. Επιπλέον ως προς τον οπτικό έλεγχο των δειγμάτων, όπως και στην περίπτωση των τσιμεντοειδών παστών, οι συνθέσεις οι οποίες περιείχαν χημικά πρόσθετα παρουσίασαν ίαση των χώρων της ρωγμής και στις δύο επιφάνειες του δοκιμίου. Αντίθετα, η σύνθεση αναφοράς παρουσίασε καλύτερη ίαση στις περιοχές των ρωγμών που βρίσκονταν στην κάτω επιφάνεια των δειγμάτων σε σχέση με την άνω περιοχή.

Για την καλύτερη διερεύνηση της συμπεριφοράς των διαφόρων μιγμάτων κονιάματος, ως προς την ικανότητα της αυτοΐασης, έγινε εφαρμογή των **Εξιώσεων 4.1 και 4.2** που παρουσιάστηκαν στην υποενότητα **4.5.5.** Με την ολοκλήρωση της εφαρμογής των παραπάνω εξισώσεων, παράχθηκαν τα **Σχήματα 5.52 – 5.57**. Το κάθε σχήμα αντιστοιχεί σε αντίστοιχη ηλικία οπτικής επιθεώρησης (30, 40 και 200 ημέρες), ενώ είναι χωρισμένο σε τέσσερα τμήματα. Τα τμήματα αυτά αναλύουν τα εύρη ρωγμών 0 – 100 μm, 100 – 200 μm, 200 – 300 μm και 300 – 400 μm. Σε αυτά τα διαγράμματα, γίνεται αποτύπωση του βαθμού ίασης (HD) και του εύρους μείωσης της ρωγμής (AR).

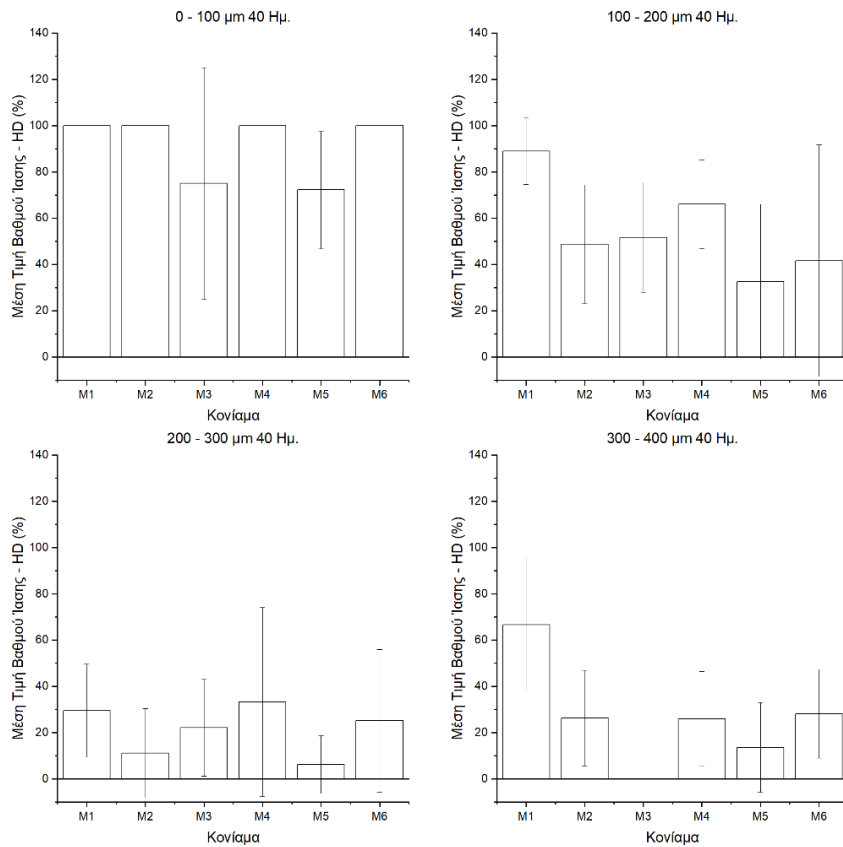
Σε σύγκριση με τα αντίστοιχα διαγράμματα των τσιμεντοειδών παστών, τα μείγματα των τσιμεντοκονιαμάτων δεν επέδειξαν την ίδια δυναμική ίασης. Επιπλέον, οι τιμές της τυπικής απόκλισης ήταν μεγαλύτερες από εκείνες οι οποίες παρατηρήθηκαν στην περίπτωση των παστών. Η μεγιστοποίηση της τυπικής απόκλισης αποδίδεται στην χρήση των αδρανών, που στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων είναι η προσθήκη άμμου. Ακόμα, οι ποσοστιαίες τιμές του βαθμού ίασης (HD) και του εύρους μείωσης της ρωγμής (AR) είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των τσιμεντοειδών παστών. Η οπτική επιθεώρηση των τσιμεντοκονιαμάτων για τις 30 ημέρες παρουσίασε την τάση ίασης ρωγμών εύρους έως και 200 μm, ενώ μέχρι και τα 400 μm όλες οι συνθέσεις παρουσίασαν χαμηλά ποσοστά πλήρους ίασης (**Σχήμα 5.52**). Αντίθετα, το εύρος μείωσης των ρωγμών ήταν ικανοποιητικό μέχρι και τα 400 μm (**Σχήμα 5.53**). Στην ηλικία των 40 ημερών ενισχύονται ελάχιστα οι τιμές πλήρους ίασης χωρίς όμως να μεταβάλλουν ουσιαστικά την εικόνα της ηλικίας των 30 ημερών (**Σχήμα 5.54**). Αντίθετα σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε στο εύρος μείωσης των ρωγμών (**Σχήμα 5.55**). Τέλος, στην ηλικία των διακοσίων ημερών, η εικόνα παραμένει πρακτικά αμετάβλητη (**Σχήματα 5.56, 5.57**). Αν και στα μείγματα M2, M4, M5 και M6 παρατηρήθηκε επούλωση ρωγμής μέχρι και 400 μm, στην στατιστική ανάλυση παρουσίασαν χαμηλή δυναμική. Αντίθετα, προβληματισμό παρουσιάζει η συμπεριφορά του μείγματος αναφοράς (M1) το οποίο έφερε αρκετά μεγάλα ποσοστά οπτικής επούλωσης. Από την συγκεκριμένη τεχνική δε μπορεί να εξαχθεί κάποιο βέβαιο συμπέρασμα βέλτιστης σύνθεσης, όπως είχε παρουσιασθεί στην περίπτωση των παστών. Αντίθετα, μπορεί να πιστοποιηθεί ότι το πρόσθετο CSA προσδίδει ένα έναυσμα για την εκδήλωση του φαινομένου, καθώς σε όλα τα διαγράμματα το μείγμα M4 βρισκόταν σε υψηλή θέση, όπως και ότι η πυριτική παιπάλη δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για την εκδήλωση της αυτοΐασης. Η περαιτέρω μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών πιστεύεται ότι θα αποκαλύψει τη συνεισφορά των προσθέτων.



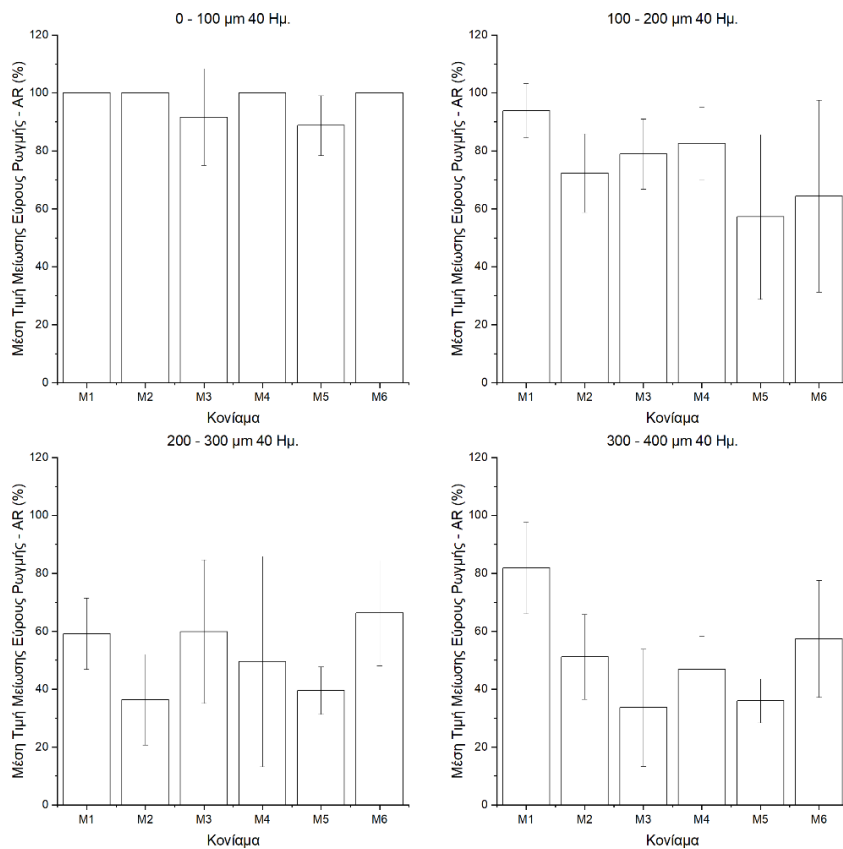
Σχήμα 5.52 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 30 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



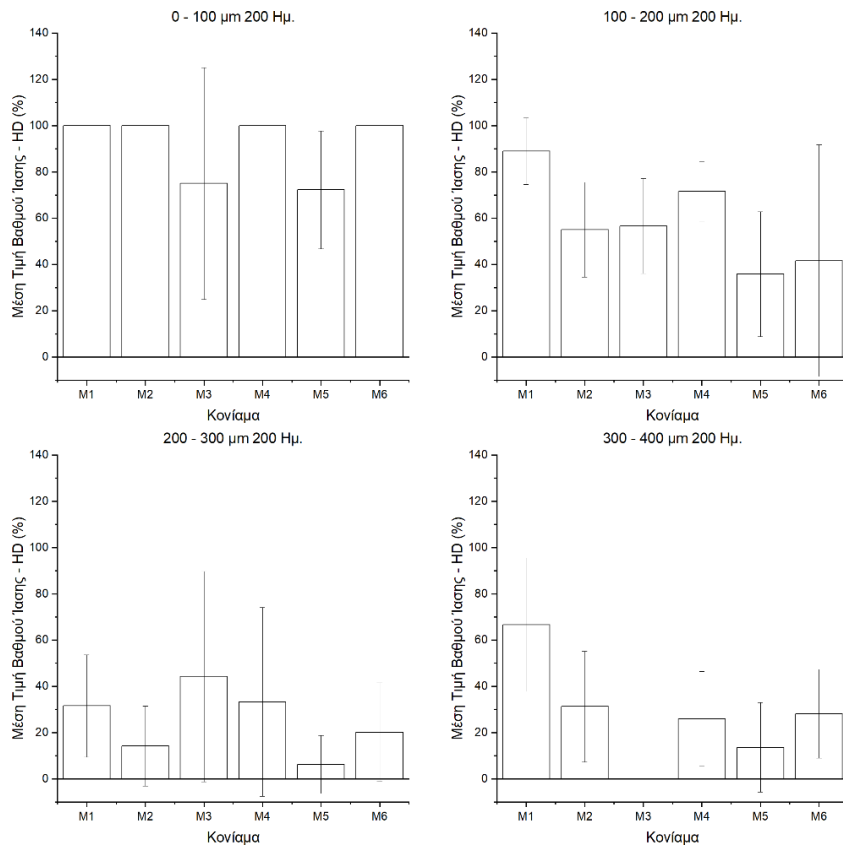
Σχήμα 5.53 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 30 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



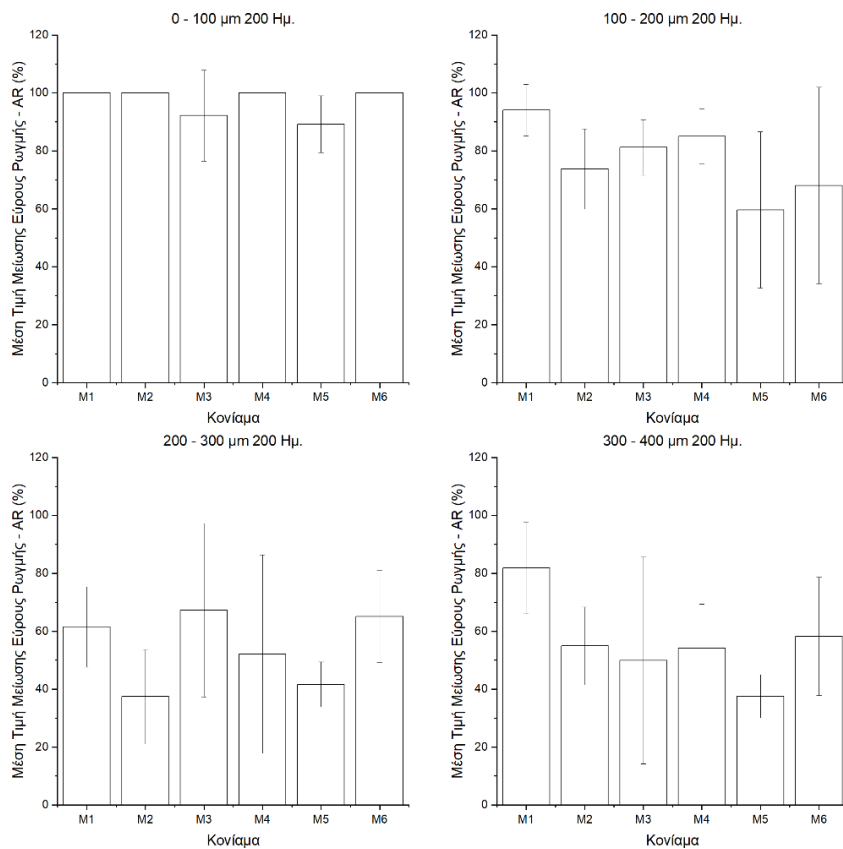
Σχήμα 5.54 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 40 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



Σχήμα 5.55 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 40 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



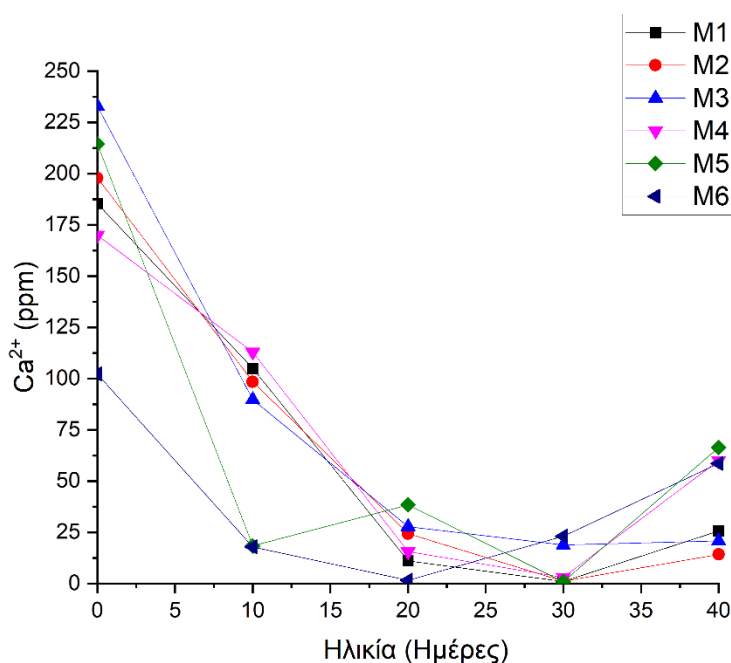
Σχήμα 5.56 Βαθμός ίασης (HD) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 200 ημέρες αυτοίιασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



Σχήμα 5.57 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) συνθέσεων κονιάματος (M1 - M6) μετά από 200 ημέρες αυτοίιασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).

5.4.2. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (A.A.S.)

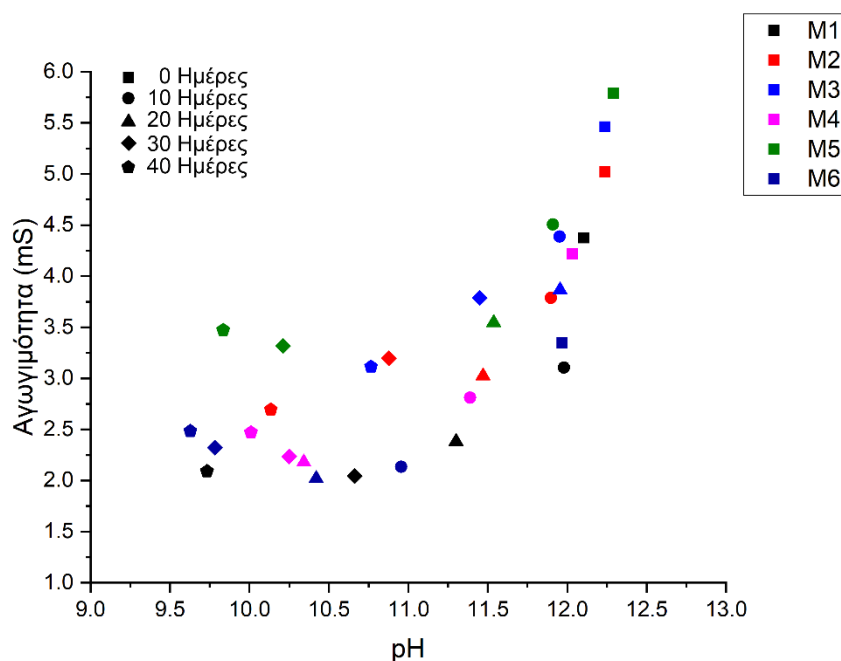
Η εικόνα η οποία παρατηρήθηκε κατά τη μελέτη φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (A.A.S.) στα δείγματα τσιμεντοκονιαμάτων (Σχήμα 5.58) ομοιάζει με εκείνη που δημιουργήθηκε στις αντίστοιχες συνθέσεις τσιμεντοειδών παστών (Σχήμα 5.27) στην υποενότητα 5.2.4.. Κατά τη διαδικασία της αυτοΐασης, όπως και στην περίπτωση των παστών, η συγκέντρωση των κατιόντων ασβεστίου Ca^{2+} παρουσίασε πτωτική τάση μέχρι και τις 30 ημέρες, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε αύξηση των τιμών συγκέντρωσης ασβεστίου, η οποία στην ηλικία των 40 ημερών δημιούργησε δύο ομάδες. Η άνω ομάδα, αντιστοιχεί σε συγκεντρώσεις από 58.6 – 66.4 ppm και σε αυτή βρίσκονται τα μείγματα M4, M5 και M6, ενώ στην κάτω ομάδα, οι οποία βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 14.2 – 25.7 ppm, εντοπίζονται τα μείγματα M1, M2 και M3. Όπως θεωρήθηκε και στην υποενότητα 5.2.4., κατά τη διαδικασία της ίασης υπάρχει δέσμευση του Ca^{2+} από τα προϊόντα υδρόλυσης του CO_2 για την παραγωγή $CaCO_3$ (Εξισώσεις 5.6 – 5.8). Εξαιτίας της συγκεκριμένης δέσμευσης παρατηρείται η πτωτική τάση των κατιόντων Ca. Όσο υπάρχει κατανάλωση Ca^{2+} σημαίνει ότι η διαδικασία της ίασης είναι ενεργοποιημένη, οπότε δεν υπάρχει έκπλυση Ca^{2+} στο νερό συντήρησης. Με τη σταδιακή λήξη της διαδικασίας ίασης, τα κατιόντα Ca αποδεσμεύονται από το εσωτερικό του δείγματος και συνεχίζουν να εκπλένονται στο νερό συντήρησης. Βασισμένοι σε αυτή την υπόθεση, τα δείγματα M4, M5 και M6 έχουν ολοκληρώσει μεγαλύτερο τμήμα της επούλωσης των ρωγμών, έναντι των υπολοίπων δειγμάτων. Επιπλέον, στην υποενότητα 5.4.1. παρατηρήθηκε πώς τα δείγματα M2, M4, M5 και M6 ήταν εκείνα τα οποία εμφάνισαν ίαση ρωγμής έως και 400 μm . Από αυτά, τα M4, M5 και M6 βρίσκονται στην άνω ομάδα έκπλυσης Ca^{2+} .



Σχήμα 5.58 Μέτρηση συγκέντρωσης κατιόντων Ca^{2+} (A.A.S.) για όλες τις συνθέσεις τσιμεντοκονιαμάτων (M1 - M6) κατά τη διαδικασία ίασης μέχρι και τις 40 ημέρες.

5.4.3. Μέτρηση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας

Κατά το **Σχήμα 5.59** και σε σύγκριση με το αντίστοιχο των δειγμάτων πάστας (**Σχήμα 5.28**), στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων απουσιάζει η ύπαρξη δύο διακριτών ομάδων. Στην προκείμενη περίπτωση, το νέφος διασποράς των μετρήσεων, εκτείνεται σε ένα ευρύ πεδίο τιμών pH το οποίο είναι όμοιο με εκείνο της πρώτης ομάδας στην περίπτωση των παστών (9.63 – 12.29). Αντίστοιχη συμπεριφορά έχουμε και στις τιμές της αγωγιμότητας. Επιπλέον παρατηρείται σε όλα τα μείγματα να σχηματίζεται, εάν ενωθούν τα σημεία μέτρησης ανά σειρά ηλικίας, μία σκαφοειδής δομή. Το βαθύτερο σημείο αντιστοιχεί περίπου στην ίδια χρονική στιγμή που μειώθηκε η έκπλυση των κατιόντων Ca^{2+} (**Σχήμα 5.58**). Η συγκεκριμένη εικόνα πιστοποιεί την κατανάλωση Ca^{2+} τη δεδομένη χρονική περίοδο, ενώ η αύξηση των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη συνέχεια, δηλώνει τη μείωση του ρυθμού δέσμευσης των διττανθρακικών (**Εξίσωση. 5.7**), όπως αυτό περιγράφεται στην υποενότητα **5.2.5**. Αντίθετα με την εικόνα των παστών, στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων, όλα τα μείγματα παρουσίασαν ομαλή πτώση των τιμών του pH, άρα και μειωμένης έκπλυσης υδροξυλίωντων. Η συμπεριφορά αυτή πιστεύεται ότι οφείλεται στην αναλογική μείωση του όγκου των δραστικών ουσιών, λόγω της προσθήκης της άμμου, σε σχέση με τα δείγματα των παστών.

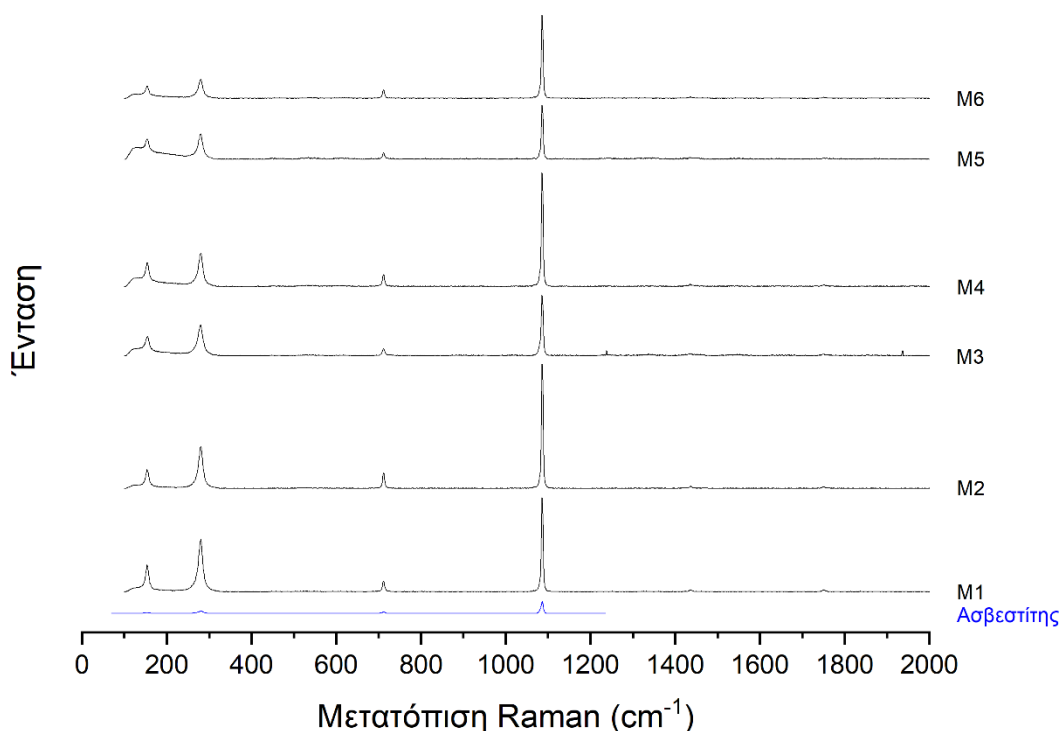


Σχήμα 5.59 Συσχέτιση ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας σε δείγματα κονιαμάτων (M1 – M6) βυθισμένων στο νερό κατά το στάδιο της διαδικασίας αυτοϊασης.

5.4.4. Φασματοσκοπία Raman

Όπως στην περίπτωση των τσιμεντοειδών παστών, ομοίως στα τσιμεντοκονιάματα έγινε εξέταση των κρυσταλλικών σχηματισμών που εμφανίσθηκαν στους χώρους των ρωγμών μέσω της τεχνικής φασματοσκοπίας Raman. Τα φάσματα των εξεταζόμενων κρυστάλλων (**Σχήμα 5.60**), όπως και στην περίπτωση των παστών, συνέπεσαν με το τυπικό φάσμα του ασβεστίτη [156]. Η αξιολόγηση έγινε με το λογισμικό CrystalSleuth

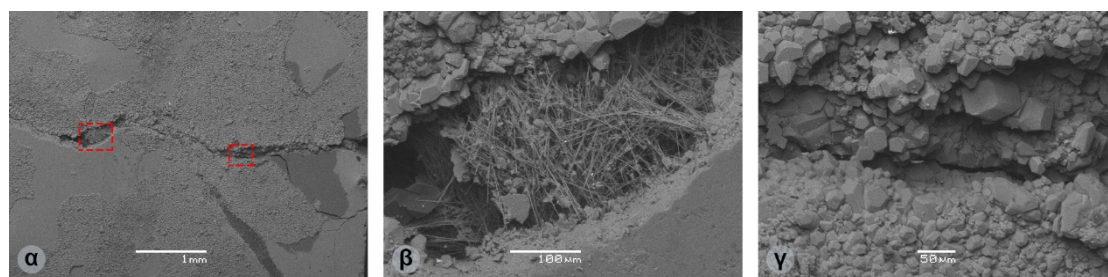
(RRUFF Project) [157]. Η παρουσία κρυστάλλων ασβεσίτη στο χώρο της ρωγμής πιστοποιούν τη δέσμευση των προϊόντων υδρόλυσης του CO₂ από τα κατιόντα Ca στο χώρο της ρωγμής, με αποτέλεσμα την πλήρωση της συγκεκριμένης περιοχής.



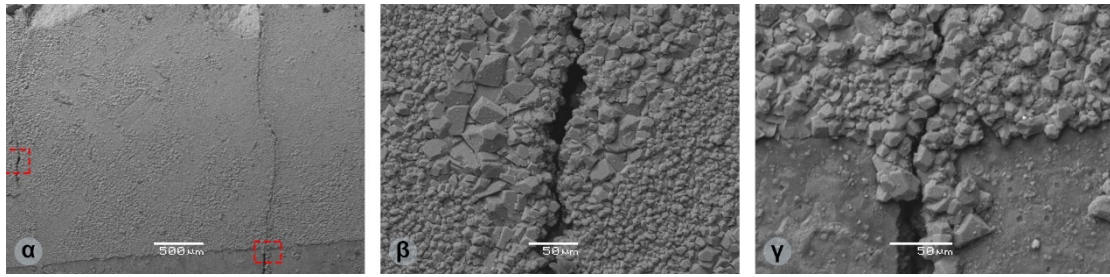
Σχήμα 5.60 Συγκριτική αξιολόγηση φασμάτων Raman του πληρωτικού υλικού των έξι διαφορετικών συνθέσεων τσιμεντοκονιαμάτων (M1 – M6) μετά από διαδικασία ίασης διακοσίων (200) ημερών. Με μπλε χρώμα αποτυπώνεται το φάσμα Raman του ασβεσίτη (RRUFF Project) [157].

5.4.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (S.E.M.)

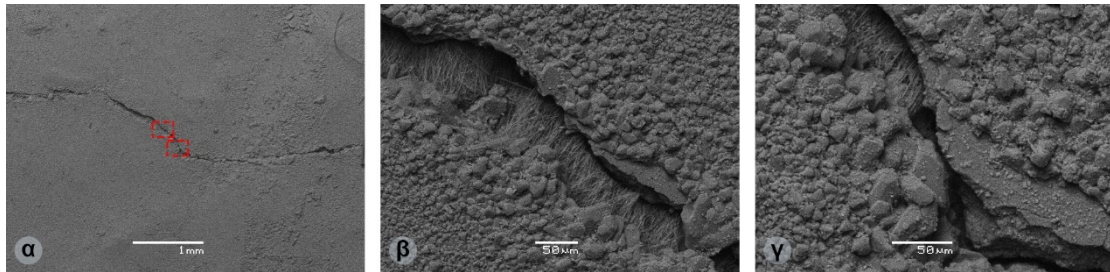
Με την ολοκλήρωση 200 ημερών από την έναρξη της διαδικασίας ίασης πραγματοποιήθηκε λεπτομερέστερος έλεγχος των δοκιμών M1 έως M6 με τη χρήση της τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (S.E.M.). Όπως παρουσιάστηκε και στην περίπτωση των συνθέσεων πάστας (5.2.7.), τα δευτερογενή κρυσταλλικά υλικά, τα οποία πληρώνουν το χώρο της ρωγμής, σχηματίζουν μία ζώνη ζεύξης μεταξύ των περιθωρίων αυτής. Οι κρυσταλλικές φάσεις οι οποίες αναγνωρίστηκαν κατά την οπτική επιθεώρηση, μέσω της τεχνικής S.E.M., ήταν αραγωνίτης, ασβεσίτης, και ετρινγκίτης.



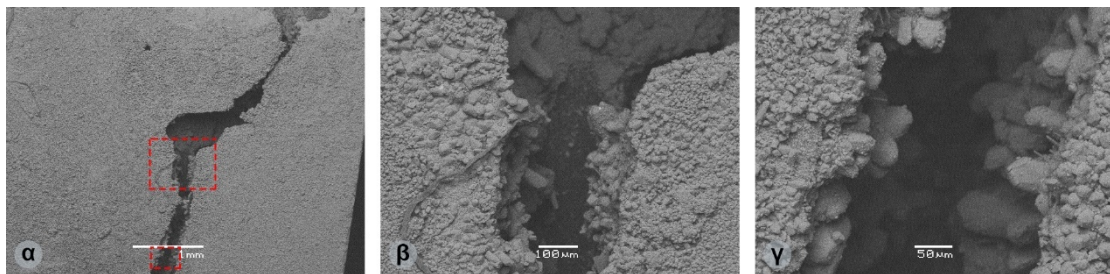
Σχήμα 5.61 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφάνειας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M1. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη στο άνω τμήμα του ηλεκτρονιογραφήματος. Στο κεντρικό τμήμα αυτού παρατηρείται ανάπτυξη βελονοειδών κρυστάλλων ετρινγκίτη, **γ.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη γύρω από το ίχνος ρωγμής.



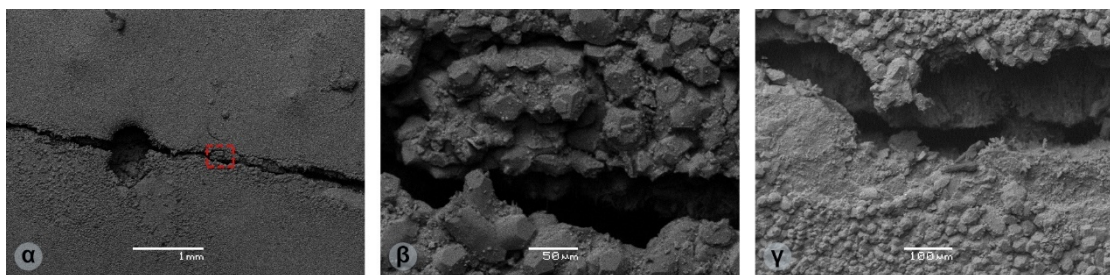
Σχήμα 5.62 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M1. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη στην ευρύτερη περιοχή γύρω από ρωγμή, **γ.** Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεσίτη γύρω από τη θέση ρωγμής.



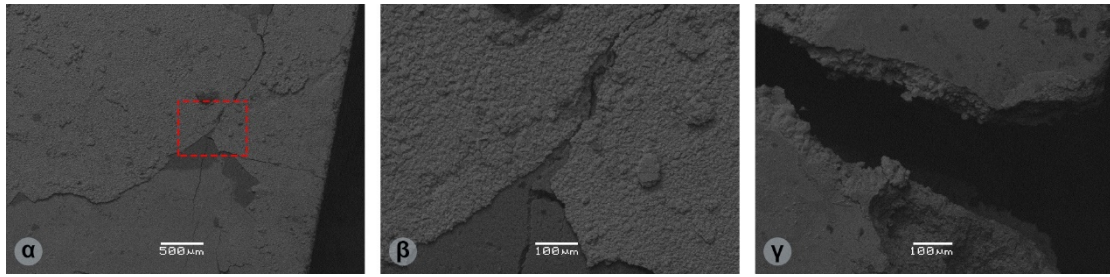
Σχήμα 5.63 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M2. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη στην ευρύτερη περιοχή γύρω από ρωγμή. Στο εσωτερικό αυτής παρατηρείται ζεύξη των ορίων της από την ανάπτυξη κρυστάλλων ετρινγκίτη, **γ.** Ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεσίτη γύρω από τμήμα υπολειπόμενης ρωγμής. Παρατηρείται τμήμα αυτή πληρωμένο από κρυστάλλους ετρινγκίτη.



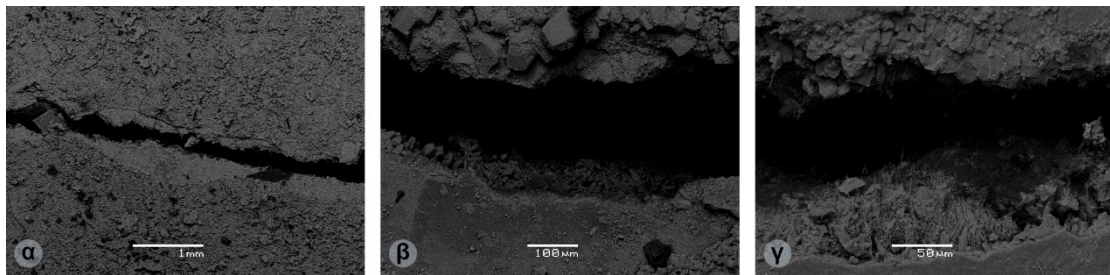
Σχήμα 5.64 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M2. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη στην ευρύτερη περιοχή γύρω από ρωγμή. Δεν παρατηρείται στο εσωτερικό αυτής καμία κρυσταλλική δομή που να υποδηλώνει ίαση, **γ.** Μη ιασμένη περιοχή ρωγμής η οποία είναι καλυμμένη από κρυστάλλους ασβεσίτη.



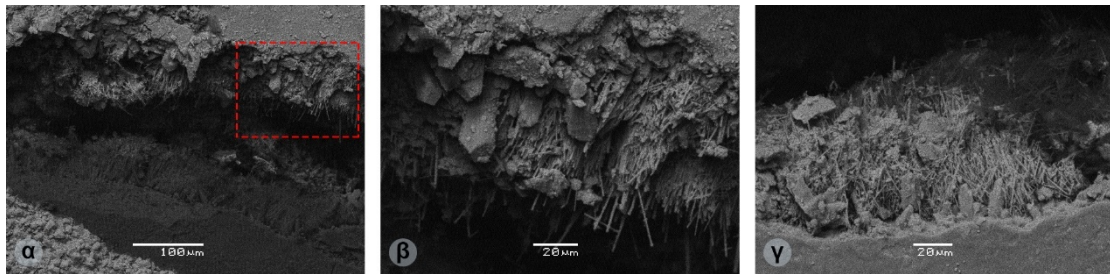
Σχήμα 5.65 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M3. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη στην ευρύτερη περιοχή γύρω από ρωγμή. Μη ιασμένη ρωγμή, **γ.** Υπολειπόμενη ρωγμή μετά την διαδικασία ίασης. Στο εσωτερικό παρουσιάζονται ινώδεις κρύσταλλοι ετρινγκίτη, οι οποίοι καλύπτονται από διάσπαρτους κρυστάλλους ασβεσίτη.



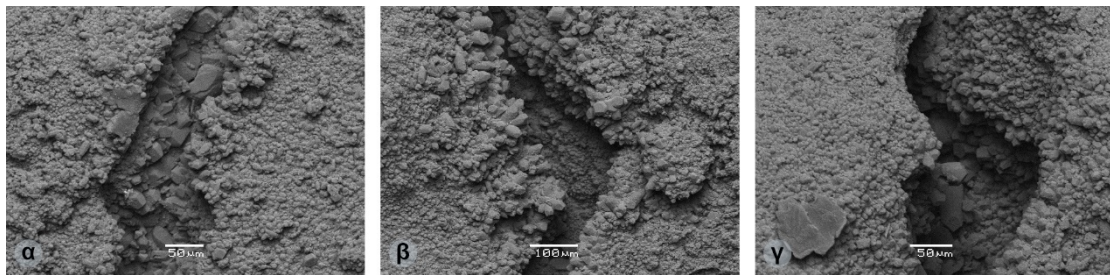
Σχήμα 5.66 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M3. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη καλύπτουν την κάτω επιφάνεια του δείγματος γύρω από τη θέση της ρωγμής. Η ρωγμή δε φέρει στοιχεία ίασης, **γ.** Υπολειπόμενη ρωγμή μετά την διαδικασία ίασης. Στο εσωτερικό εμφανίζονται διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη.



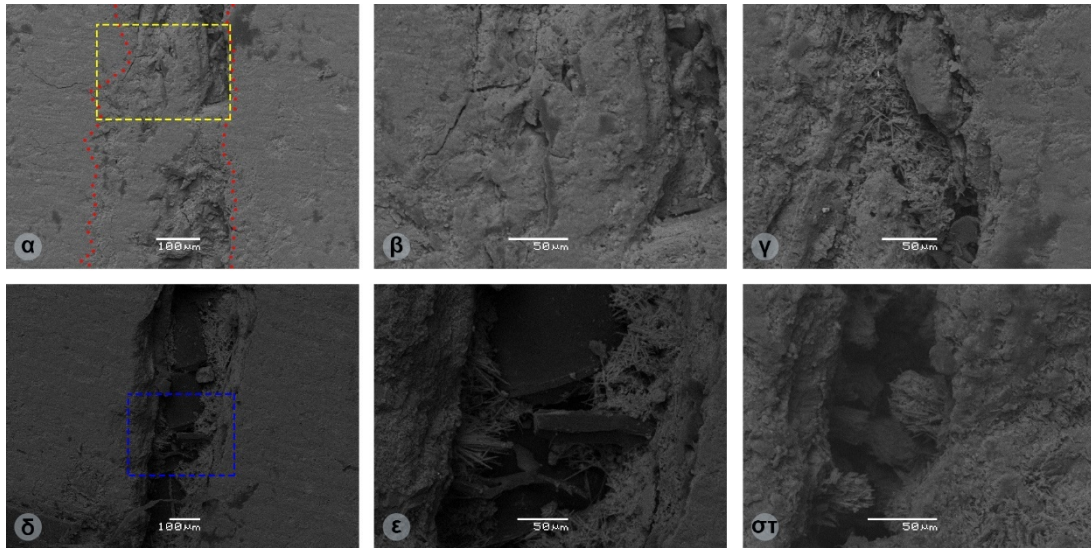
Σχήμα 5.67 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M4. **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Κρύσταλλοι ασβεσίτη στο άνω μέρος υπολειπόμενης ρωγμής. Μη ιασμένη ρωγμή, **γ.** Υπολειπόμενη ρωγμή μετά την διαδικασία ίασης. Στο κάτω μέρος παρουσιάζονται ινώδεις κρύσταλλοι ετρινγκίτη.



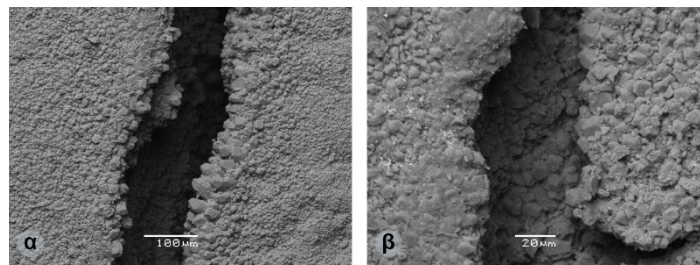
Σχήμα 5.68 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M4. **α.** Τμήμα ρωγμής στο εσωτερικό της οποίας παρουσιάζεται η ανάπτυξη ινωδών κρυστάλλων ετρινγκίτη. Επιπλέον παρατηρούνται κρύσταλλοι ασβεσίτη εκατέρωθεν της υπολειπόμενης ρωγμής, **β.** Λεπτομερέστερη άποψη τμήματος της εικόνας **α.** Οι κρύσταλλοι ασβεσίτη καλύπτουν εκείνους του ετρινγκίτη, **γ.** Ανάλογη εικόνα της **β** σε διαφορετική θέση επί της ρωγμής.



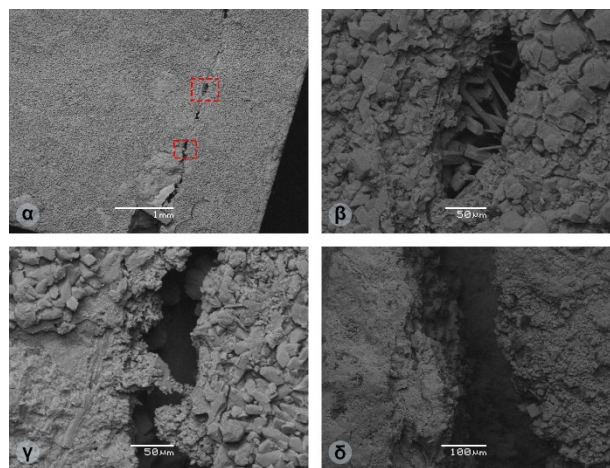
Σχήμα 5.69 Ηλεκτρονιογραφήματα άνω επιφανείας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M5. **α.** Εμφάνιση κρυστάλλων ασβεσίτη στο χώρο προϋπάρχουσας ρωγμής, **β.** Εμφάνιση κρυστάλλων ασβεσίτη στο χώρο προϋπάρχουσας ρωγμής. Η ρωγμή έχει επουλωθεί δημιουργώντας στην επιφάνεια του δείγματος ουλή, **γ.** Όμοια περίπτωση με το ηλεκτρονιογράφημα **β.**



Σχήμα 5.70 Ηλεκτρονιογραφήματα μέσης (εσωτερικής) επιφάνειας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M5 (μετά από τομή). **α.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης. Με κόκκινη στικτή γραμμή οριοθετείται η θέση της προϋπάρχουσας ρωγμής, **β.** Επουλωμένο σημείο ρωγμής, **γ.** Επουλωμένη περιοχή ρωγμής η οποία αποτελείται από κρυστάλλους αραγωνίτη, ετρινγκίτη και ασβεσίτη, **δ.** Χαρτογράφηση κύριας επιφάνειας εξέτασης. Στο εσωτερικό της ρωγμής διακρίνεται ένα πολυπροπυλενίου, **ε.** Λεπτομερέστερη άποψη ηλεκτρονιογραφήματος δ. Η πολυμερική ίνα έχει καλυφθεί από κρυστάλλους ετρινγκίτη, ενώ στο δεξιό περιθώριο εμφανίζονται κρύσταλλοι ασβεσίτη, **στ.** Στιβάδες ετρινγκίτη στο χώρο της ρωγμής.



Σχήμα 5.71 Ηλεκτρονιογραφήματα κάτω επιφάνειας δείγματος κονιάματος σύνθεσης M5. **α.** Τμήμα ρωγμής στο εσωτερικό της οποίας παρουσιάζεται η ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεσίτη, **β.** Επουλωμένο τμήμα ρωγμής πληρωμένο από κρυστάλλους ασβεσίτη.



Σχήμα 5.72 Ηλεκτρονιογραφήματα δείγματος κονιάματος σύνθεσης M6. **α.** Χαρτογράφηση άνω κύριας επιφάνειας εξέτασης, **β.** Επουλωμένο τμήμα ρωγμής πληρωμένο από κρυστάλλους ασβεσίτη. Στο εσωτερικό έγκοιλο παρατηρείται γεφύρωση μέσω κρυστάλλων αραγωνίτη, **γ.** Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη πέριξ του χώρου της υπολειπόμενης ρωγμής, **δ.** Υπολειπόμενο τμήμα ρωγμής στην κάτω επιφάνεια του υπό εξέταση δοκιμίου. Παρουσιάζονται διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη γύρω από αυτή, ενώ στο εσωτερικό της παρατηρείται ιασμένο τμήμα.

Κατά την ποιοτική αξιολόγηση παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα. Στο δοκίμιο αναφοράς (M1), τόσο στην άνω όσο και στην κάτω επιφάνεια εμφανίσθηκαν ιασμένες περιοχές αλλά και θέσεις οι οποίες δεν είχαν επουλωθεί πλήρως κατά τη διαδικασία της ίασης (**Σχήματα 5.61β,γ και 5.62β,γ**). Χαρακτηριστικό του μείγματος αναφοράς ήταν τόσο η επικάλυψη των επιφανειών του δοκιμίου από κρυστάλλους ανθρακικού ασβεστίου (**Σχήμα 5.61α και 5.62α**), όσο και η εμφάνιση κρυστάλλων ετρινγκίτη εντός του χώρου των ρωγμών (**Σχήμα 5.61β**). Επιπλέον κρύσταλλοι ασβεστίτη (**Σχήματα 5.61γ και 5.62β,γ**) εμφανίσθηκαν εντός των ρωγμών. Αντίστοιχη εικόνα παρουσιάζεται και από τα εξετασθέντα δοκίμια της σύνθεσης M2 (**Σχήμα 5.63**). Ωστόσο, στο κάτω μέρος του δοκιμίου (**Σχήμα 5.64**) παρουσιάστηκαν μεγαλύτερα υπολειπόμενα τμήματα ιασμένων περιοχών. Σύμφωνα με την τελευταία παρατήρηση, το μείγμα M2 παρουσιάζει χαμηλή συμπεριφορά ίασης. Όσον αφορά τα δείγματα του μείγματος M3, τόσο στην άνω (**Σχήμα 5.65**) όσο και κάτω επιφάνεια (**Σχήμα 5.66**), αν και έφεραν στην περιοχή γύρω από τη ρωγμή κρυστάλλους ασβεστίτη και εντός αυτής φάσεις ετρινγκίτη, δεν μπόρεσε να πιστοποιηθεί επαρκής ίασης. Σε αντίθεση με τα ηλεκτρονιογραφήματα της σύνθεσης M3, και εκείνα της M4 παρουσίασαν την ίδια εικόνα, με μόνη διαφορά ότι στο εσωτερικό της ρωγμής παρουσιάστηκαν θέσεις ίασης (**Σχήμα 5.68α**). Από αυτή τη συμπεριφορά θα μπορούσε να ειπωθεί ότι στα μείγματα M4 σε όσες περιοχές δεν παρατηρήθηκε, μέσω της στερεοσκοπικής επιθεώρησης, επιφανειακή ίαση, με τη χρήση της τεχνικής S.E.M. παρουσιάσθηκε μία δυναμική αυτοεπούλωσης. Επιπλέον στο εσωτερικό της ρωγμής παρατηρήθηκαν φάσεις ετρινγκίτη (**Σχήματα 5.68β,γ**). Ακολούθως, η εξέταση των μιγμάτων M5 πραγματοποιήθηκε σε δύο φάσεις. Κατά την πρώτη εξετάσθηκαν οι άνω και κάτω επιφάνειες των δοκιμίων (**Σχήματα 5.69 και 5.71**), ενώ κατά τη δεύτερη το εσωτερικό αυτών, μετά από διαδικασία κοπής (**Σχήμα 5.70**). Ο λόγος της συγκεκριμένης προσέγγισης ήταν ότι στην περίπτωση των παστών η αντίστοιχη σύνθεση (P5) παρουσίασε βέλτιστα αποτελέσματα τόσο κατά την στερεοσκοπική επιθεώρηση όσο και κατά τις άλλες μετρήσεις. Αντίθετα, στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων, τα αποτελέσματα της στερεοσκοπικής εξέτασης ήταν ποιοτικά ασθενέστερα. Έτσι, κατά την πρώτη φάση, οι επιφάνειες των ρωγμών παρουσίασαν πλήρη ίαση, καθώς οι αντίστοιχες θέσεις, οι οποίες στην στερεοσκοπική επιθεώρηση παρουσιάζονταν ως ανοιχτές περιοχές, κατά την εξέταση μέσω της τεχνική S.E.M. έδειξαν ιασμένες. Οι συγκεκριμένες θέσεις ήταν πλήρως καλυμμένες από κρυστάλλους ασβεστίτη δημιουργώντας την μορφή αυλάκων επί των επιφανειών του δοκιμίου (**Σχήματα 5.69 και 5.71**). Αντίστοιχα, στο εσωτερικό αυτού εμφανίστηκε πλήρης κάλυψη της περιοχής της ρωγμής, ενώ σε θέσεις όπου παρουσιάσθηκαν πολυμερικές ίνες αυτές καλύπτονταν εκατέρωθεν από κρυστάλλους ετρινγκίτη και ασβεστίτη (**Σχήμα 5.70**). Τέλος, τα δοκίμια της σύνθεσης M6 παρουσίασαν υπολειμματικές θέσεις ίασης κατά μήκος της ρωγμής (**Σχήμα 5.72**), οι οποίες σε πιο ενδελεχή έλεγχο παρουσίασαν περιοχές με τμήματα που είχαν ιασθεί σε βαθύτερο σημείο. Συμπερασματικά, το μείγμα που έφερε καλύτερη συμπεριφορά ίασης, η οποία ανιχνεύθηκε μέσω της τεχνικής S.E.M., ήταν το M5. Επιπλέον, γίνεται κατανοητό ότι ο χώρος της ρωγμής συμπληρώνεται από κρυστάλλους ετρινγκίτη και ασβεστίτη, ενώ η τελική επιφάνεια κάλυψης της ρωγμής αποτελείται από κρυστάλλους

ασβεστίτη. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση φασματοσκοπίας Raman η οποία πιστοποίησε ότι οι λευκοί κρύσταλλοι οι οποίοι σφραγίζουν την επιφάνεια των ρωγμών είναι κρύσταλλοι ασβεστίτη (CaCO_3).

5.4.6. Συζήτηση

Σύμφωνα με τις μετρήσεις οι οποίες διενεργήθηκαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ίασης, τα αποτελέσματα αυτών χωρίστηκαν σε δύο μέρη. Σε εκείνα τα οποία προέκυψαν μέσω της οπτικής επιθεώρησης και σε εκείνα τα οποία δόθηκαν μέσω αναλυτικών τεχνικών. Κατά την στερεοσκοπική επιθεώρηση παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων, η οπτική απόδοση της ίασης μειώθηκε σε σχέση με την αντίστοιχη δοκιμή των δοκιμών πάστας. Ωστόσο, εντύπωση προκάλεσε ο βαθμός επιδιόρθωσης του μείγματος M1, ο οποίος ήταν αρκετά υψηλότερος σε σχέση με εκείνους που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [139]. Συγκριτικά μεταξύ των μιγμάτων, εκείνα των M2, M4, M5 και M6 ήταν που επούλωσαν άνοιγμα ρωγμής που άγγιζε μέχρι και τα 400 μm . Επιπλέον, τα δείγματα εκείνα που έφεραν στις συνθέσεις τους χημικά πρόσθετα, παρουσίασαν περίπου τον ίδιο βαθμό αυτοΐασης και στις δύο επιφάνειες του κυλινδρικού δοκιμίου. Αντίθετα, το δείγμα αναφοράς έδωσε καλύτερα αποτελέσματα στην πλευρά που ακουμπούσε στον πυθμένα του δοχείου παρά από εκείνη που κοίταζε προς την επιφάνεια του νερού. Επιπλέον αναδείχθηκε η θετική επιρροή του προσθέτου CSA, καθώς το μείγμα M4, το οποίο περιέχει μόνο το διογκωτικό παράγοντα (CSA) παρουσίασε ικανοποιητικό βαθμό μείωσης εύρους ρωγμής. Ακολούθως, μέσω των τεχνικών A.A.S., εύρεσης ενεργού οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας, έγινε εμφανής η κατανάλωση Ca^{2+} κατά την περίοδο ίασης. Η μείωση των κατιόντων Ca στην ηλικία των 30 ημερών έφτασε μέχρι και τα 0.937 ppm, τιμή που ανήκει στο δοκίμιο M5, το οποίο έφερε την υψηλότερη συγκέντρωση ασβεστίου (214.5 ppm) στο διάλυμα κατά την έναρξη της διαδικασίας. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά, τόσο στη μείωση συγκέντρωσης ασβεστίου στο νερό συντήρησης όσο και των μεταβολών στις τιμές pH και αγωγιμότητας επαλήθευσαν την συμπεριφορά η οποία είχε περιγραφεί και στην περίπτωση των παστών. Επιβεβαίωση της κατανάλωσης των ιόντων ασβεστίου δόθηκε από τη φασματοσκοπία Raman η οποία τεκμηρίωσε το σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου στην επιφάνεια των ρωγμών. Μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής αιτιολογείται η μείωση του ρυθμού έκπλυσης κατιόντων ασβεστίου, καθώς αυτά αντιδρούν με τα προϊόντα υδρόλυσης του διοξειδίου του άνθρακα στο νερό για την παραγωγή ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3). Η τελική εικόνα για το βαθμό ίασης των εκάστοτε δειγμάτων, παρέχεται από την τεχνική S.E.M.. Όπως παρουσιάζεται από τα ηλεκτρονιογραφήματα, σε ορισμένες περιπτώσεις δημιουργήθηκε μία «οφθαλμαπάτη» κατά την στερεοσκοπική επιθεώρηση, καθώς δοκίμια που παρουσιάζονταν ως μη ιασμένα, σε βαθύτερα σημεία της ρωγμής είχαν επουλωθεί δημιουργώντας αύλακες (ουλές) επί των επιφανειών των δοκιμίων εξέτασης. Ως τελική αξιολόγηση δίνεται ότι στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων η προσθήκη άμμου περιπλέκει την διαδικασία εκτίμησης. Η σύνθεση M5, αντίστοιχη της P5 στην περίπτωση των παστών, παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά και δυναμική ίασης. Επιπλέον, η προσθήκη του επεκτατικού πρόσθετου CSA κρίνεται αναγκαία, καθώς προσέδωσε ευεργετικές ιδιότητες σε όλα τα μείγματα.

5.5. Αποτελέσματα δοκιμών ανθεκτικότητας κονιαμάτων

Με την ολοκλήρωση των 200 ημερών από την έναρξη της διαδικασίας ίασης και την αξιολόγηση των αναλυτικών τεχνικών, μία ομάδα δοκιμών υποβλήθηκε σε δοκιμές ανθεκτικότητας. Τα αποτελέσματα λειτούργησαν συμπληρωματικά για την αξιολόγηση του βαθμού ίασης και της βέλτιστης συμπεριφοράς.

5.5.1. Υδατοαπορροφητικότητα

Μετά τη συμπλήρωση 200 ημερών από την τεχνητή ρηγμάτωση των δοκιμών και την έναρξη της διαδικασίας αυτοΐασης, πραγματοποιήθηκε η δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας σε δύο δοκίμια ανά σύνθεση. Κατά τη συγκεκριμένη δοκιμή, γίνεται μέτρηση του ποσοστού απορρόφησης του νερού μέσω της τριχοειδούς ανύψωσης από ακόρεστο τσιμέντο το οποίο τοποθετείται σε επαφή με το νερό. Επί της ουσίας, η συγκεκριμένη δοκιμή καταγράφει το ρυθμό μεταβολής της μάζας του δοκιμίου συναρτήσει του χρόνου (**Πίνακας 5.4**). Ουσιαστικά, η δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας λειτουργεί ως εργαλείο εκτίμησης της ικανότητας του εκάστοτε δομικού υλικού να ανθίσταται της προσβολής του από διάφορα ιόντα επί του εσωτερικού του. Η συγκεκριμένη προσβολή πραγματοποιείται μέσω της μεταφοράς αυτών από το νερό, το οποίο κινείται μέσω των τριχοειδών ασυνεχειών του δοκιμίου.

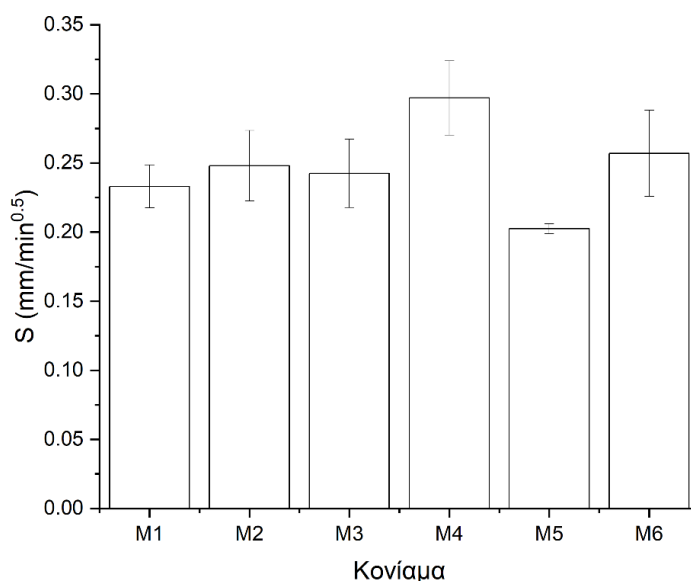
Πίνακας 5.4 Καταγραφή μαζών δοκιμών κονιαμάτων συναρτήσει του χρόνου και προσδιορισμός της υδατοαπορροφητικότητας (S).

Κονίαμα	Μάζα (g)								S (mm/min ^{0.5})
	0'	10'	20'	30'	45'	60'	90'	120'	
M1_α	727.60	735.10	737.10	738.90	741.00	742.90	745.30	747.20	0.233 ^{±0.016}
M1_β	727.20	733.70	735.80	737.30	739.30	740.80	743.50	745.30	
M2_α	754.80	761.60	763.90	765.50	767.50	769.00	771.50	773.20	0.248 ^{±0.025}
M2_β	774.90	782.90	785.50	787.20	789.60	791.50	794.20	796.30	
M3_α	752.80	760.50	763.10	764.90	767.10	769.00	771.60	773.60	0.243 ^{±0.025}
M3_β	741.50	748.40	750.60	752.10	754.00	755.50	757.70	759.40	
M4_α	754.50	765.10	767.70	769.70	772.60	774.10	777.00	778.90	0.297 ^{±0.027}
M4_β	731.00	741.10	743.00	744.60	746.50	748.30	750.60	752.40	
M5_α	711.20	717.60	719.60	720.90	722.50	724.0	725.90	727.40	0.203 ^{±0.004}
M5_β	749.70	755.80	757.60	759.10	760.70	762.10	764.20	765.70	
M6_α	737.70	744.70	746.90	748.60	750.60	752.20	754.80	756.60	0.257 ^{±0.031}
M6_β	762.90	771.90	774.30	776.20	778.30	780.10	783.00	785.10	

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η αύξηση της μάζας ενός δείγματος σηματοδοτεί την ευκολία στη διαπερατότητα του από το νερό, συνεπώς και στα επιβλαβή ιόντα τα οποία μεταφέρονται με αυτό. Όπως παρουσιάζεται στον **Πίνακα 5.4**, η μικρότερη μεταβολή μάζας καταγράφηκε στο μείγμα M5 και αντιστοιχούσε σε 2.21%, ενώ η μεγαλύτερη στο μείγμα M4 και ήταν 3.08%. Για τα υπόλοιπα μείγματα τσιμεντοκονιαμάτων (M1: 2.63%, M2: 2.60%, M3: 2.59%), η συγκεκριμένη μεταβολή ήταν περίπου ίση με 2.60%, ενώ για το M7 ήταν ίσο με 2.74%. Αντίστοιχη εικόνα παρατηρείται και στις τιμές υδατοαπορροφητικότητας S, όπως αυτές παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.4** και στο **Σχήμα**

5.73. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, στα δοκίμια του μείγματος M4 παρατηρήθηκε άμεση διείσδυση και αναρρίχηση του νερού μέσω της ρωγμής κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι αν και σε όλα τα μείγματα παρατηρήθηκε μεγάλη τυπική απόκλιση (**Σχήμα 5.73**), κατά τον υπολογισμό της μέσης τιμής της υδατοαπορροφητικότητας, τα δοκίμια της σύνθεσης M5 ουσιαστικά παρουσίασαν σταθερή συμπεριφορά, εμφανίζοντας πρακτικά μηδενική τυπική απόκλιση.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την καλύτερη αποκατάσταση, συγκριτικά με τα υπόλοιπα δοκίμια, των δειγμάτων της σύνθεσης M5. Ακόμα, γίνεται κατανοητό ότι κατά την πλήρωση του χώρου από τα δευτερογενή κρυσταλλικά υλικά (αραγωνίτης, ασβεστίτης, ετρινγκίτης), στα δοκίμια της σύνθεσης M5, η αποκατάσταση είναι πιο συνεκτική έναντι των υπολοίπων συνθέσεων, καθώς αφήνει μικρότερους χώρους τριχοειδών για την υδατική απορρόφηση. Ουσιαστικά, θα μπορούσε να ειπωθεί, ότι η δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας, θα μπορούσε να λειτουργήσει ως ένας σύντομος έλεγχος για τον βαθμό ίασης.

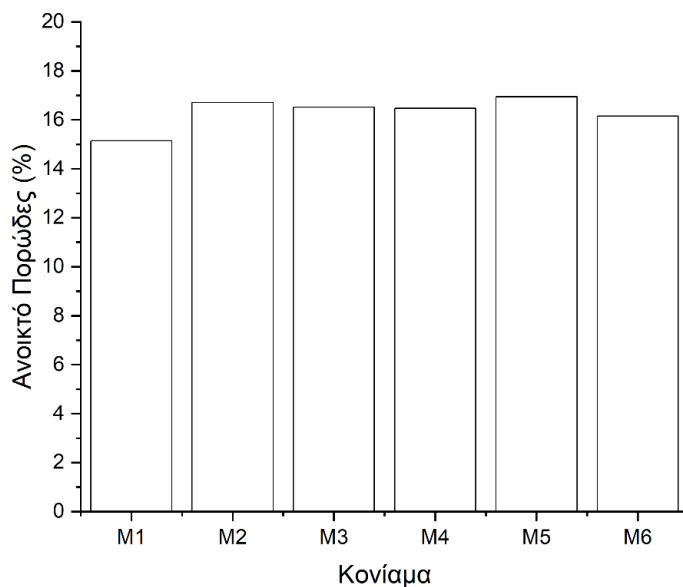


Σχήμα 5.73 Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων τσιμεντοκονιαμάτων μετά το πέρας 200 ημερών από την έναρξη της διαδικασίας αυτοΐασης.

5.5.2. Ανοικτό Πορώδες

Όπως παρουσιάζεται από το **Σχήμα 5.74**, η δοκιμή ανοικτού πορώδους στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων, εμφάνισε μικρές διαφορές στο πορώδες μεταξύ των δειγμάτων των εκάστοτε συνθέσεων. Αν και το μείγμα αναφοράς (M1) παρουσίασε μικρότερη ποσοστιαία τιμή ανοικτού πορώδους (15.15%), λόγω των μικρών μεταβολών ($\approx 1.79\%$) δε μπορεί να δοθεί οποιαδήποτε ασφαλείς εκτίμηση βέλτιστης συμπεριφοράς συνθέσεως. Εκτιμάται δε πως οι προκύπτουσες μικρομεταβολές στο πορώδες οφείλονται τόσο στα διάκενα που σχηματίστηκαν στον χώρο της ιασμένης περιοχής, όσο και στον τρόπο κατά τον οποίον αυτά έχουν δομηθεί στην περιοχή της ρωγμής. Συνεκτιμώντας τα αποτελέσματα της υδατοαπορροφητικότητας και του ανοι-

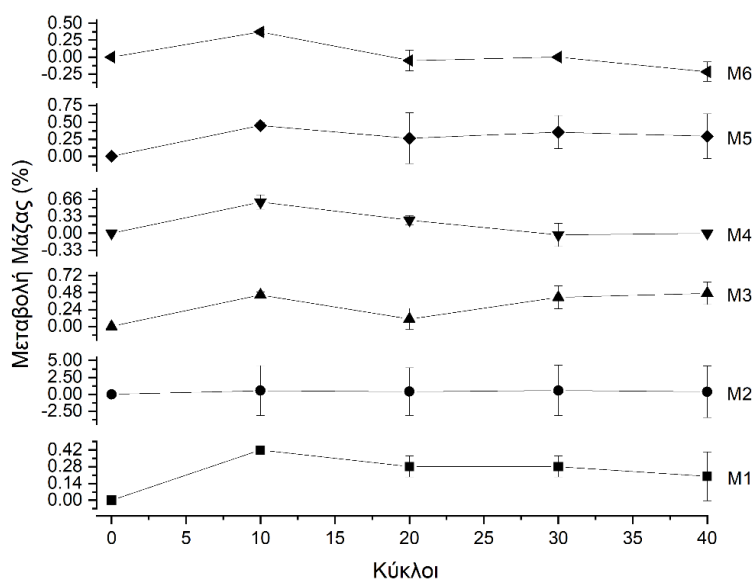
κτού πορώδους, θεωρήθηκε ότι για την περίπτωση των δοκιμών τσιμεντοκονιαμάτων, η δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας κρίνεται ασφαλέστερη, καθώς η εκτίμηση γίνεται συναρτήσει του χρόνου. Επίσης, το ανοικτό πορώδες σχετίζεται με τις τριχοειδείς ασυνέχειες των υπό εξέταση δοκιμών. Συνεπώς και από αυτή την οπτική, στην συγκεκριμένη περίπτωση, λόγω των μικρών ποσοστιαίων διαφορών, λαμβάνονται υπόψη τα αποτελέσματα της υδατοαπορροφητικότητας.



Σχήμα 5.74 Ανοικτό πορώδες δοκιμών τσιμεντοκονιαμάτων μετά το πέρας 200 ημερών από την έναρξη της διαδικασίας αυτοΐασης.

5.5.3. Κύκλοι Ψύξης – Απόψυξης

Με την ολοκλήρωση της δοκιμής ψύξης – απόψυξης, όπως περιεγράφηκε στην υποενότητα 4.7.3., δημιουργήθηκε το **Σχήμα 5.75**. Για τη συγκεκριμένη δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν δύο δοκίμια ανά μείγμα, ενώ στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μέσου όρου των δοκιμών του εκάστοτε δοκιμίου ανά κύκλο.



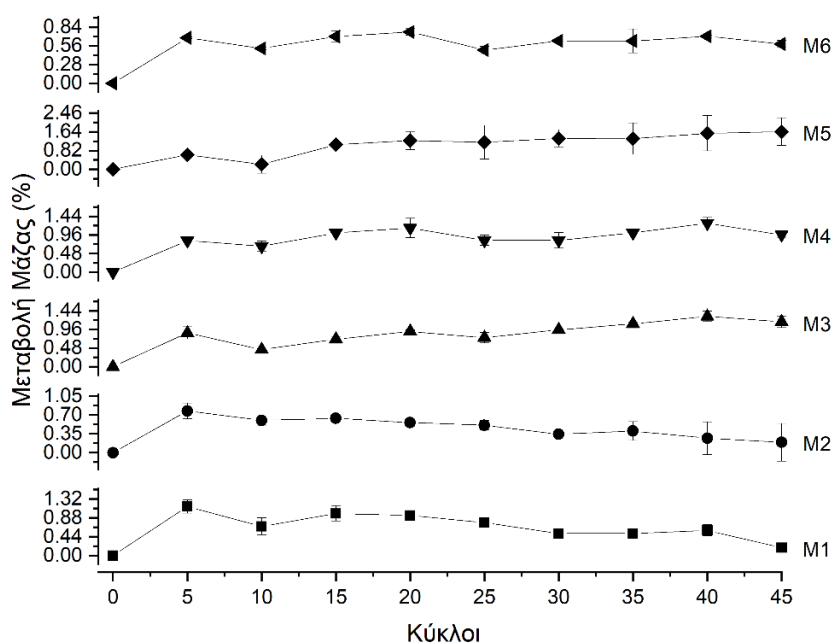
Σχήμα 5.75 Ποσοστιαία μεταβολή της μάζας των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος σε διάρκεια 40 κύκλων, κατά τη δοκιμή ψύξης - απόψυξης.

Με μία πρώτη οπτική, όλα τα δοκίμια παρέμειναν πρακτικά αμετάβλητα ως προς τις μάζες τους, κάτι το οποίο υποδεικνύει μία ικανοποιητική ανθεκτικότητα απέναντι σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης. Ωστόσο, τρία σημεία επί του διαγράμματος, είναι εκείνα τα οποία επικεντρώνουν την προσοχή. Αρχικά, κατά τους κατακόρυφους άξονες, στους οποίους καταγράφεται η ποσοστιαία μεταβολή των μαζών, για τα δείγματα M2, M4 και M6 παρατηρήθηκε η ύπαρξη αρνητικών τιμών. Η εμφάνιση τους είτε οφείλεται στην κλίση της καμπύλης, είτε στο εύρος της τυπικής απόκλισης. Στη δεύτερη περίπτωση εντάσσεται μόνο το δοκίμιο M2, το οποίο αν και παρουσιάζει την πιο σταθερή συμπεριφορά, σε σχέση με όλες τις υπόλοιπες συνθέσεις, ουσιαστικά φέρει σε όλους τους κύκλους μεγάλο εύρος τυπικής απόκλισης. Η εικόνα αυτή φανερώνει μία στατιστικά ασταθή συμπεριφορά στο σύνολο των μετρήσεων. Για τα δοκίμια M4 και M6, τα οποία και φέρουν το μικρότερο εύρος τυπικής απόκλισης, μετά το δέκατο κύκλο παρουσίασαν σταδιακά ποσοστιαία μείωση του βάρους τους, η οποία έφτασε σε αρνητικά επίπεδα. Αν και η μεταβολή αυτή θεωρείται πρακτικά αμελητέα, επί της ουσίας παρουσιάζεται μία τάση φυσικής αποσάθρωσης κατά τις θερμοκρασιακές μεταβολές. Το δεύτερο σημείο σχολιασμού, είναι η συνολική συμπεριφορά των δειγμάτων να έχουν μία τάση αύξησης της μάζας τους μέχρι και τους 10 κύκλους, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται πτώση αυτής μέχρι και τους 20 κύκλους. Ο εικοστός κύκλος παρουσιάζεται ως ένα κατώφλι κατά το οποίο το εκάστοτε δοκίμιο είτε θα ακολουθήσει μία πτωτική τάση (M1, M4, M6), είτε θα σταθεροποιηθεί (M2, M5), είτε θα ξεκινήσει να αυξάνει τη μάζα του (M3). Για τις περιπτώσεις σταθεροποίησης και αύξησης μάζας, πιστεύεται ότι λόγω των διαδοχικών εμβαπτίσεων στο νερό, συνεχίζεται η διαδικασία ίασης, σε τέτοιο βαθμό, η οποία προλαμβάνει την ταχύτητα διάβρωσης του υλικού. Τελευταίο σημείο προσοχής είναι εκείνο του εύρους τυπικής απόκλισης. Μεγαλύτερη στατιστική σταθερότητα παρουσίασαν τα δείγματα M1, M3, M4 και M6, ενώ εκείνα των M2 και M5 παρουσίασαν στατιστική αστάθεια. Μεταξύ των δύο τελευταίων, τα δοκίμια του μείγματος M5 δεν παρουσίασαν αρνητικές τιμές διακύμανσης της στατιστικής μεταβολής του βάρους τους.

5.5.4. Κύκλοι Υγρού – Ξηρού

Σε συνέχεια της προηγούμενης υποενότητας (5.5.3.) και συμπληρωματικά ως προς αυτήν, μία σειρά δώδεκα δοκιμίων, δύο από κάθε σύνθεση, εξετάστηκαν σε κύκλους υγρού – ξηρού. Όπως προκύπτει από το **Σχήμα 5.76**, τα εξεταζόμενα δοκίμια, στο σύνολο τους, υπέδειξαν ικανοποιητική ανθεκτικότητα. Σε λεπτομερέστερο έλεγχο, παρατηρήθηκαν τρεις διαφορετικές τάσεις συμπεριφοράς, αυτές της απώλειας, σταθεροποίησης και αύξησης της μάζας. Η απώλεια μάζας θεωρείται απόρροια των θερμικών κύκλων κόπωσης, ενώ η σταθερότητα και αύξηση αυτής, θεωρητικά, δικαιολογούνται από το ρυθμό ίασης. Δεδομένου ότι τα δοκίμια εμβαπτίζονται στο νερό και εκτίθενται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες έχουν όλα τα απαραίτητα μέσα να συνεχίσουν τη διαδικασία ίασης [167-169]. Απώλεια μάζας παρατηρήθηκε στα δοκίμια M1 και M2, σταθερότητα επέδειξαν τα M4 και M6, ενώ στα M3 και M5 εμφανίσθηκε ελαφριά αύξηση της ποσοστιαίας τους μάζας. Τέλος, σημειώνεται, ότι σε αντίθεση με

τους κύκλους ψύξης – απόψυξης (5.5.3.), στη συγκεκριμένη δοκιμή υπάρχει στατιστική σταθερότητα, λόγω του μικρού εύρους εμφάνισης της τυπικής απόκλισης ανά κύκλο έκθεσης.



Σχήμα 5.76 Ποσοστιαία μεταβολή της μάζας των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος σε διάρκεια 45 κύκλων, κατά τη δοκιμή υγρού - ξηρού.

5.5.5. Διείσδυση χλωριόντων

Κατά τη δοκιμή διείσδυσης χλωριόντων, σύμφωνα με το πρότυπο NT Build 492 [133], δόθηκε μία πρώτη εκτίμηση του συντελεστή διείσδυσης των ιόντων χλωρίου. Λόγω της διάταξης της δοκιμής και όπως αυτή περιγράφηκε στην υποενότητα 4.7.5., κατά τη διάρκεια του πειράματος τα ιόντα χλωρίου εξαναγκάζονται σε κίνηση μέσα στη μάζα του δοκιμίου, λόγω της επιβολής διαφοράς δυναμικού. Ως αποτέλεσμα, θεωρείται πως η συγκεκριμένη τεχνική παρουσιάζει μία εκτίμηση - πρόβλεψη της συμπεριφοράς του δοκιμίου σε περιβάλλον προσβολής από ιόντα χλωρίου.

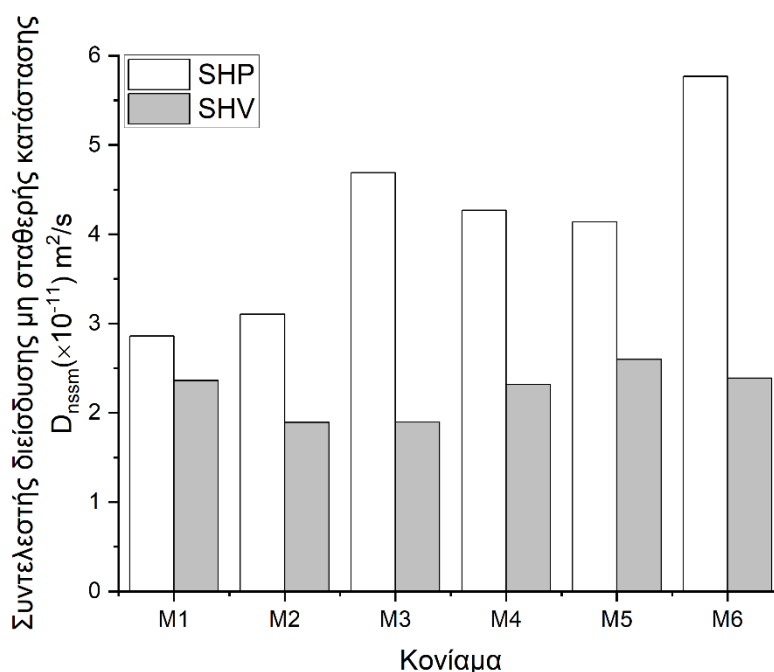
Όπως παρουσιάζεται από τον Πίνακα 5.5 και τη σχηματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων του Σχήματος 5.77, οι τιμές των συντελεστών διείσδυσης της κάθετης ως προς τη διεύθυνση της ρωγμής (SHV) μέτρησης ήταν μικρότερες από εκείνες που υπολογίστηκαν στην κατά μήκος (SHP) δοκιμή. Θεωρείται πως οι τιμές που δόθηκαν στην περίπτωση του SHV αντικατοπτρίζουν, εν μέρει, την εικόνα των άθικτων δοκιμίων, καθώς η επίδραση της ρωγμής στο επίπεδο ελέγχου είναι μικρή. Αντίθετα, η επίδραση της ρωγμής είναι εμφανής κατά τις μετρήσεις του SHP, όπου ο συντελεστής διείσδυσης χλωριόντων είναι συγκριτικά μεγαλύτερος. Και στις δύο περιπτώσεις (SHP, SHV) οι συντελεστές διείσδυσης των δοκιμίων, τόσο στην κατάταξη κατά Tang [144] όσο και σε εκείνη κατά Nilsson [145], θεωρούνται αρκετά χαμηλοί (ακατάλληλοι για επιθετικό περιβάλλον). Επιπλέον, άλλο ένα τμήμα παρατήρησης είναι το εύρος μεταξύ των τιμών των μετρήσεων SHP και SHV. Σε αυτή την κατάταξη παρατηρήθηκαν

δοκίμια τα οποία έδωσαν μεγάλη (M6, M3), μεσαία (M4, M5, M2) και μικρή μεταβολή (M1). Βέλτιστη συμπεριφορά θεωρείται η όσο το δυνατόν μικρότερη διακύμανση αυτών των τιμών.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί, ότι στις περιπτώσεις κονιαμάτων, οι συγκεκριμένες τιμές αναμένεται να είναι υψηλές και με διάφορες διακυμάνσεις, καθώς όσο μειώνεται το μέγεθος των αδρανών, αυξάνεται η έκταση της διεπιφάνειας μεταξύ πάστας και αδρανούς (ζώνη μετάβασης / interfacial transition zone – ITZ). Η δημιουργία μεγαλύτερης διασποράς ITZ, σημαίνει περισσότερα τριχοειδή και διάκενα τα οποία λειτουργούν ως αγωγοί μεταφοράς ιόντων [170].

Πίνακας 5.5 Αποτελέσματα δοκιμής διείσδυσης χλωριόντων τσιμεντοκονιαμάτων κατά NT Build 492. SHP: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση παράλληλα (κατά μήκος) της ρωγμής, SHV: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση κάθετα της διεύθυνσης της ρωγμής.

	Συντελεστής διείσδυσης μη σταθερής κατάστασης ·					
	$D_{nssm}(\times 10^{-11}) \text{ m}^2/\text{s}$					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
SHP	2.86	3.10	4.69	4.27	4.14	5.77
SHV	2.36	1.89	1.90	2.32	2.60	2.39
Διαφορά	0.50	1.21	2.79	1.95	1.54	3.38



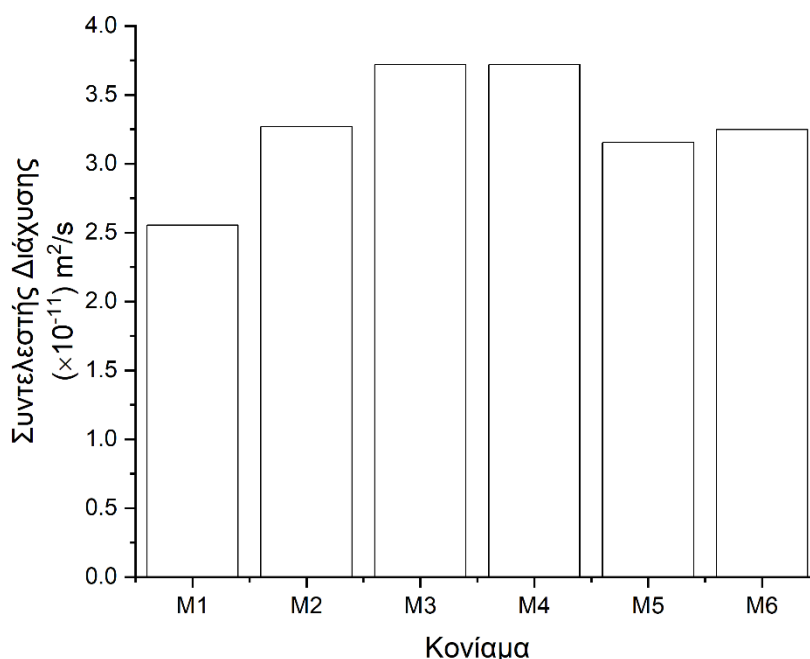
Σχήμα 5.77 Συντελεστής διείσδυσης χλωριόντων τσιμεντοκονιαμάτων (M1-M6) κατά NT Build 492. SHP: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση παράλληλα (κατά μήκος) της ρωγμής, SHV: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση κάθετα της διεύθυνσης της ρωγμής.

5.5.6. Διάχυση χλωριόντων

Το πρότυπο διάχυσης χλωριόντων (NT Build 443 [132]) σε αντίθεση με εκείνο της διείσδυσης (NT Build 492 [133]), παρουσιάζει μία πιο φυσική εικόνα των δοκιμών σε συνθήκες έκθεσης σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Όπως προκύπτει από τα αποτελέ-

σματα των μετρήσεων (Σχήμα 5.78), όλα τα μείγματα έφεραν περίπου όμοιους συντελεστές διάχυσης οι οποίοι κυμάνθηκαν στο $3.27 \times 10^{-11} \pm 0.43 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα του προτύπου NT Build 492 [133], παρατηρήθηκαν ποιοτικές διαφορές, η κυριότερη εκ των οποίων αφορά τη σύνθεση M6.

Όπως και στην περίπτωση της διεισδύσεως, έτσι και σε εκείνη της διάχυσης, το μέγεθος των αδρανών επηρεάζει την ταχύτητα διείσδυσης των χλωριόντων στη μάζα των δοκιμίων [170].



Σχήμα 5.78 Συντελεστής διάχυσης χλωριόντων τσιμεντοκονιαμάτων (M1-M6) κατά NT Build 443.

5.5.7. Συζήτηση

Συνοψίζοντας από τα αποτελέσματα των δοκιμών ανθεκτικότητας, θεωρείται ότι τα ιασμένα δοκίμια παρουσίασαν ικανοποιητική συμπεριφορά απέναντι στις δοκιμές στις οποίες υποβλήθηκαν. Ως προς τη διαδικασία υδατοαπορροφητικότητας, θα μπορούσε να λεχθεί πως αποτελεί μία μέθοδο γρήγορης διάγνωσης της αποτελεσματικότητας ή όχι της ίασης των δομικών υλικών, ενώ σε συνδυασμό με το ανοιχτό πορώδες μπορεί να δώσει περισσότερες λεπτομέρειες σε σχέση με τη ζώνη ίασης. Ακόμα, ως προς τους κύκλους θερμικής κόπωσης (κύκλοι ψύξης – απόψυξης, υγρού – ξηρού) όλες οι συνθέσεις παρουσίασαν μία γενική σταθερότητα με μικρές αποκλείσεις από τη θέση της αρχική μάζας. Τέλος, σημειώνεται πως στον έλεγχο διείσδυσης και διάχυσης χλωριόντων οι υπολογισθέντες συντελεστές ήταν μεταξύ τους ποιοτικά συγκρίσιμοι, με ορισμένες μεταβολές, η κυριότερη εκ των οποίων συναντήθηκε στη σύνθεση M6. Τέλος πιστεύεται ότι η χρήση μικρού μεγέθους αδρανών (άμμος) διευκολύνει την ύπαρξη περισσότερων διακένων στη μάζα των δειγμάτων.

5.6. Αποτελέσματα προκαταρκτικής μελέτης σκυροδέματος

Η προκαταρκτική μελέτη δοκιμών σκυροδέματος αντικαθιστά το στάδιο μελέτης ενυδάτωσης παστών, το οποίο παρουσιάστηκε στην ενότητα 5.1. και ομοιάζει με εκείνο το οποίο πραγματοποιήθηκε στην ενότητα 5.3. στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων. Η συγκεκριμένη διαδικασία μελετά την ανάπτυξη των αντοχών τεσσάρων διαφορετικών συνθέσεων σκυροδέματος (**Πίνακας 4.11**), το συνδετικό υλικό των οποίων ήταν ίδιο με εκείνο των αντίστοιχων συνθέσεων παστών και κονιαμάτων. Η παρακολούθηση της ανάπτυξης των αντοχών, σε συνθέσεις σκυροδέματος, αντικατοπτρίζει πλήρως τη διαδικασία ενυδάτωσης, καθώς οι τελικές αντοχές είναι απόρροια των αντιδράσεων που εκτυλίσσονται καθ' όλο το διάστημα ενυδάτωσης της τσιμεντοειδούς μήτρας. Η επιλογή των τελικών τεσσάρων συνθέσεων έγινε κατόπιν συνεκτιμήσεως των αποτελεσμάτων των μετρήσεων πάστας και κονιάματος. Οι συνθέσεις εκείνες οι οποίες δε συνεχίστηκαν ήταν εκείνες που έφεραν χαμηλή προσθήκη δικαρβοξυλικών οξέων (P2, M2) και εκείνη στην οποία είχε γίνει χρήση τρικαρβοξυλικού οξέως (P3, M3).

5.6.1. Μηχανικές ιδιότητες σκυροδέματος (Μονοαξονική Θλίψη)

Όπως παρουσιάστηκε στον **Πίνακα 4.12**, για την επιθυμητή εργασιμότητα των μειγμάτων σκυροδέματος, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες υπερρρευστοποιητή. Ο λόγος χρήσης των διαφορετικών ποσοτήτων οφείλεται στις διαφορετικές τιμές προσθήκης χημικών προσθέτων (**Πίνακας 4.11**) οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά το χρόνο πήξης. Μία σύγκριση μεταξύ των μειγμάτων σκυροδέματος έδειξε ότι η εργασιμότητα μειώνεται με την προσθήκη των ειδικών προσθέτων. Η συσχέτιση των ποσοτήτων υπερρρευστοποιητή στον **Πίνακα 4.12**, με τους βαθμούς κάθισης στον **Πίνακα 4.13**, φανερώνει τη μείωση της εργασιμότητας, καθώς αν και αυξάνεται το ποσοστό χρήσης υπερρρευστοποιητή ο βαθμός κάθισης παραμένει σταθερός, πέραν της συνθέσεως C5 που βρίσκεται στο ανώτερο όριο της τάξης S2.

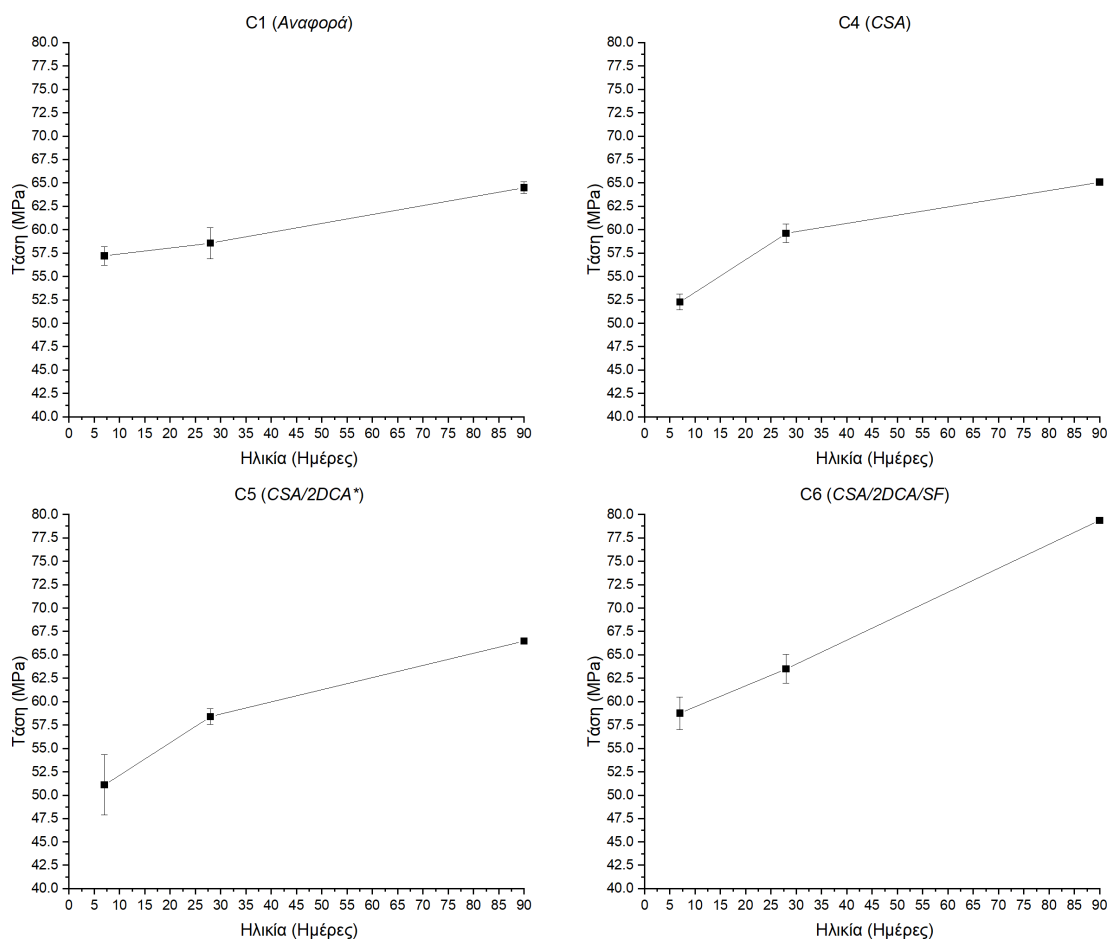
Όπως παρουσιάζεται από τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών (**Πίνακας 5.6**, **Σχήμα 5.79**), η αρχική αντοχή των μειγμάτων C4 και C5 ήταν χαμηλότερη από εκείνη του δείγματος αναφοράς (C1), η τιμή του οποίου ήταν ελαφρώς χαμηλότερη από εκείνη του δείγματος C6. Σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε στις 28 ημέρες για τις συνθέσεις που περιλαμβάνουν πρόσθετα (C4: 14.0%, C5: 14.3% και C6: 8.0%), σε αντίθεση με εκείνη του δείγματος αναφοράς (C1) η οποία ήταν 2.4% σε σχέση με την έβδομη ημέρα. Η αντοχή σε θλίψη συνέχισε να αυξάνεται μεταξύ 28 και 90 ημερών για όλα τα δείγματα (C1: 10.1%, C3: 9.2%, C5: 13.9%, C6: 25.0%). Τέλος, ως προς τις μετρήσεις εφελκυστικής αντοχής προσδιορίστηκαν στο εύρος 6.6 – 7.3% της θλιπτικής αντοχής στην ηλικία των 28 ημερών (C1: 7.3%, C3: 7.0%, C5: 6.6%, C6: 7.3%). Τα αποτελέσματα σύγκρισης συνάδουν με εκείνα της βιβλιογραφίας [[171](#)].

Η συμπεριφορά των συνθέσεων, οι οποίες περιέχουν τα δικαρβοξυλικά οξέα, συμφωνεί με εκείνες που παρουσιάστηκαν στην υποενότητα 5.3.1. Η περιγραφή που γίνεται από τους M. Collepardi [[115](#)] και Chaudhari et al. [[164](#)] αναφέρουν τη συμπεριφορά των οργανικών προσθέτων ως μειωτήρες νερού ή επιβραδυντές. Ουσιαστικά

προσδίδουν μία περίοδο επαγωγής, στις αντιδράσεις ενυδάτωσης κατά την πρώτη ημέρα, με το πέρας της οποίας οι αντιδράσεις επιταχύνονται, όπως παρουσιάζεται και από την πορεία των αντοχών κατά την εικοστή όγδοη ημέρα. Ο αντίκτυπος των DCAs είναι εμφανής στη μελέτη αντοχών των τσιμεντοκονιαμάτων (5.3.1.). Επιπλέον, οι τελικές αντοχές που παρατηρούνται είναι υψηλότερες των αναμενόμενων [115]. Η παραπάνω συμπεριφορά ενεργοποιείται μέσω του συμπλόκου χηλικού οξέως των DCAs το οποίο επιβραδύνει την ενυδάτωση κατά την προσρόφηση τους στις κρυσταλλικές φάσεις του τσιμέντου και συγκεκριμένα στο υδροξυλιωμένο C₃S [164].

Πίνακας 5.6 Αποτελέσματα θλιπτικών και εφελκυστικών αντοχών σκυροδέματος τεσσάρων (C1, C4, C5, C6) διαφορετικών συνθέσεων (Πίνακας 4.11) συμπεριλαμβανομένων των τυπικών αποκλίσεων.

Ηλικία	Θλιπτική Αντοχή (MPa)			
	C1	C4	C5	C6
7	57.19 ±0.98	52.27 ±0.85	51.11 ±3.24	58.77 ±1.73
28	58.56 ±1.66	59.60 ±0.99	58.39 ±0.84	63.49 ±1.53
90	64.48 ±0.63	65.07 ±0.06	66.48 ±0.25	79.36 ±0.11
	Εφελκυστική Αντοχή (MPa)			
28	4.26 ±0.31	4.19 ±0.57	3.83 ±0.28	4.62 ±0.13



Σχήμα 5.79 Ανάπτυξη αντοχής σε θλίψη σε δείγματα σκυροδέματος τεσσάρων (C1, C4, C5, C6) διαφορετικών συνθέσεων (Πίνακας 4.11), σε ηλικίες 7, 28 και 90 ημερών.

Τέλος, η προσθήκη του επεκτατικού πρόσθετου CSA, το οποίο είναι κοινό για τις συνθέσεις C4, C5 και C6, βοηθάει στην ανάπτυξη της θλιπτικής αντοχής. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή και τους Nagataki και Gomi, το πρόσθετο δημιουργεί μία τελική συμπαγή δομή, λόγω του σχηματισμού ετρινγκίτη, μειώνοντας το βαθμό συρρίκνωσης και εισάγοντας μία χημική προένταση στη δομή του σκυροδέματος. Ως εκ τούτου, το μείγμα βοηθάει το σκυρόδεμα να αναπτύξει τελικές αντοχές [108, 109]. Κατ' αυτά, οι συνθέσεις βάσει των τελικών τους αντοχών ταξινομούνται με φθίνουσα σειρά τελικών αντοχών ως εξής: C6 > C5 > C4 > C1.

5.6.2. Συζήτηση

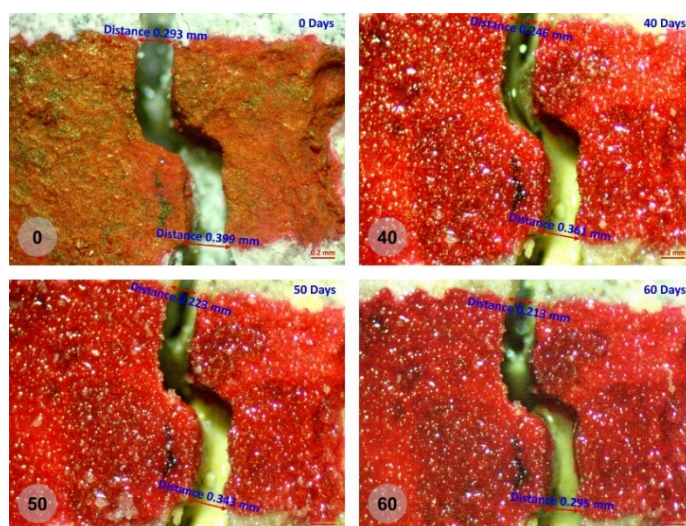
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της υποενότητας 5.6.1. η συμπεριφορά των δοκιμών σκυροδέματος, ως προς την ανάπτυξη αντοχών, ομοιάζει με εκείνη που περιγράφηκε στην υποενότητα 5.3.1., καθώς συμφωνεί και με τα αποτελέσματα της μελέτης ενυδάτωσης, μέσω των αναλυτικών τεχνικών X.R.D. (Σχήματα 5.1, 5.2) και T.G.A. (Σχήματα 5.3, 5.4), στα δοκίμια παστών. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα θλιπτικών αντοχών μεταξύ τους, παρατηρήθηκε ομοιότητα των προφίλ των μιγμάτων C1 με C6 και C4 με C5. Αν και θα έπρεπε τα τρία διαγράμματα των μιγμάτων με πρόσθετα να φέρουν όμοια συμπεριφορά, η σύνθεση εκείνη η οποία φέρει προσθήκης πυριτικής αιθάλης συμπεριφέρεται όπως και το συμβατικό σκυρόδεμα, με μόνη διαφορά μεγαλύτερες τελικές αντοχές. Ο λόγος διαφοροποίησης πιστεύεται ότι είναι η μείωση της διεπιφανείας της ζώνης μετάβασης πάστας αδρανών, λόγω της καταβύθισης μικρότερης και ισχυρότερης γέλης C-S-H και ενός επιταχυνόμενου ρυθμού ενυδάτωσης της πάστας [171] σε σχέση με τις άλλες συνθέσεις. Από την άλλη μεριά, η προσθήκη του επεκτατικού προσθέτου στη μάζα των συνθέσεων C4 και C5, είναι εκείνη που βοηθάει στην ανάπτυξη τελικών αντοχών για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην υποενότητα 5.6.1. (χημική προένταση) [108, 109], αλλά περιγράφονται και στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων.

5.7. Αποτελέσματα στερεοσκοπικού ελέγχου και δοκιμών ανθεκτικότητας σκυροδέματος

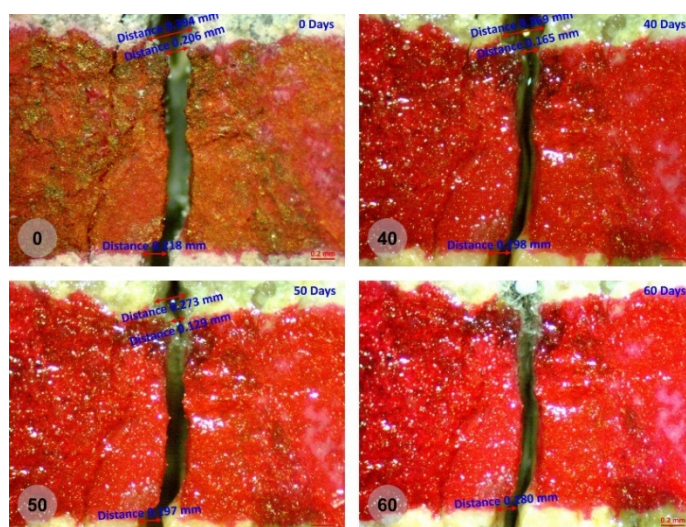
Με την ολοκλήρωση 28 ημερών από τη δημιουργία των δοκιμών σκυροδέματος και για τη διευκρίνηση της ικανότητας ίασης αυτών, όλες οι συνθέσεις υπέστησαν τεχνητή θραύση, ώστε να δημιουργηθούν διαμπερείς ρωγμές. Η διαδικασία ελέγχου της αυτοΐασης διέφερε από εκείνη που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση των παστών και των κονιαμάτων. Στην τρέχουσα περίπτωση έγινε χρήση των δοκιμών ανθεκτικότητας αλλά και του στερεοσκοπικού ελέγχου. Η στερεοσκοπική επιθεώρηση πραγματοποιήθηκε για τις ηλικίες των 40, 50 και 60 ημερών, καθώς όπως προέκυψε από τις προηγούμενες περιπτώσεις, η μέγιστη ικανότητα ίασης εμφανίζεται στο διάστημα γύρω από τις 40 ημέρες και σπάνια νωρίτερα. Επιπλέον, όπως έγινε εμφανές από την περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων, οι δοκιμές ανθεκτικότητας μπορούν να είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τη διασαφήνιση της αυτοΐασης.

5.7.1. Στερεοσκοπική επιθεώρηση

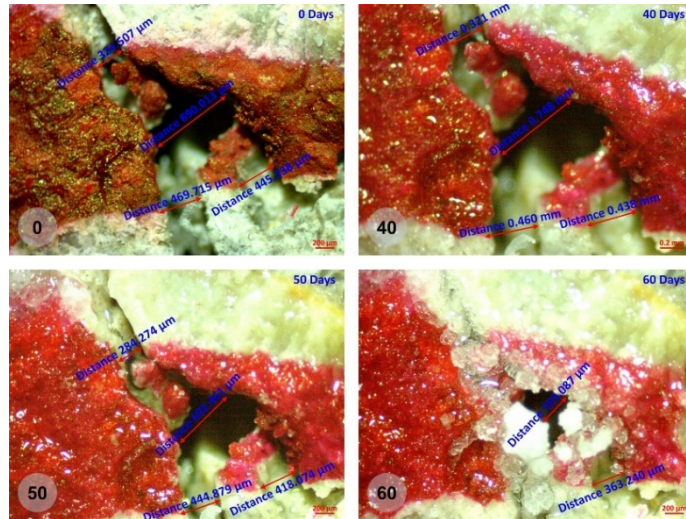
Η αξιολόγηση των μειγμάτων σκυροδέματος πραγματοποιήθηκε με τη χρήση στερεοσκοπίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν πριν, κατά τη διάρκεια και αφότου ολοκληρώθηκε η διαδικασία της αυτοΐασης. Η μέγιστη οπτική ικανότητα του στερεοσκοπίου αντιστοιχούσε στα 25x. Για το κάθε μείγμα σκυροδέματος αξιολογήθηκαν κατά μέσο όρο 62 σημεία ανά μείγμα με τυπική απόκλιση της τάξεως των ± 4 σημείων. Η τυπική απόκλιση οφείλεται στο ότι αξιολογήθηκαν μόνο εκείνες οι ρωγμές που έφεραν μέγιστο εύρος ρωγμής μέχρι τα 400 μm . Το όριο αυτό επιλέχθηκε βάση του ευρωκώδικα 2 [138]. Τυπικές στερεοσκοπικές εικόνες των εκάστοτε μειγμάτων (C1, C4, C5, C6) παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.80, 5.81, 5.82 και 5.83.



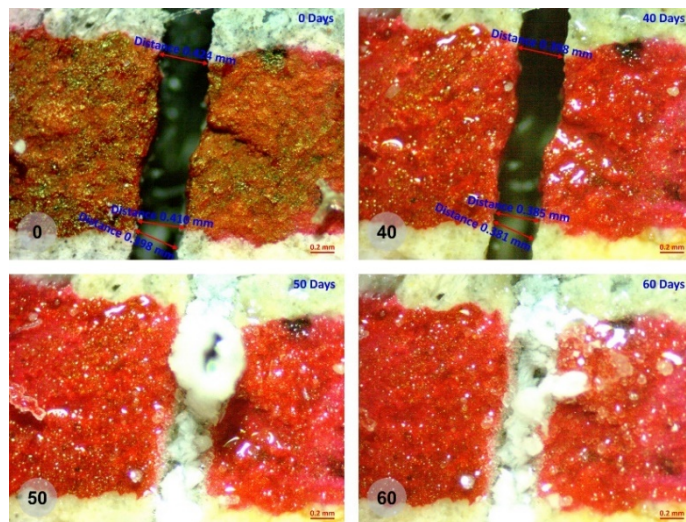
Σχήμα 5.80 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δοκιμίου σκυροδέματος C1 μετά από 0, 40, 50 & 60 ημέρες αυτοΐασης.



Σχήμα 5.81 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δοκιμίου σκυροδέματος C4 μετά από 0, 40, 50 & 60 ημέρες αυτοΐασης.



Σχήμα 5.82 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δοκιμίου σκυροδέματος C5 μετά από 0, 40, 50 & 60 ημέρες αυτοίιασης.

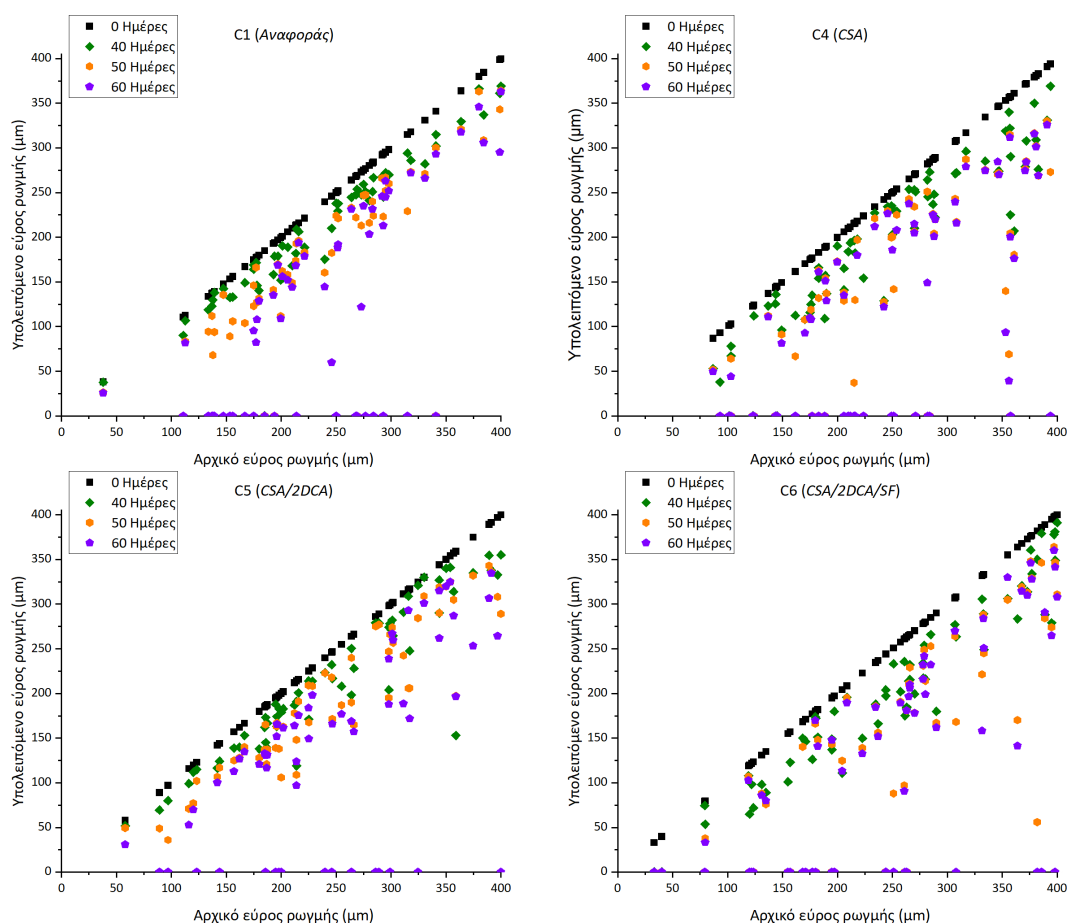


Σχήμα 5.83 Εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης δοκιμίου σκυροδέματος C6 μετά από 0, 40, 50 & 60 ημέρες αυτοίιασης.

Όπως προκύπτει από τις στερεοσκοπικές εικόνες των δοκιμίων σκυροδέματος και συγκρίνοντας αυτές με των αντίστοιχων δειγμάτων παστών και κονιαμάτων προκύπτει ότι η προσθήκη αδρανών πιθανώς επηρεάζει την οπτική απόδοση του φαινομένου. Επιπλέον, η δυναμική ίασης των μειγμάτων C5 και C6 είναι εμφανής και αντίστοιχη όπως στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων. Με περαιτέρω παρατήρηση των εικόνων στερεοσκοπίου, στη περίπτωση του δοκιμίου C4 παρατηρήθηκε στένωση των ορίων της ρωγμής στο εσωτερικό του δείγματος (**Σχήμα 5.81 - 40, 50, 60 ημέρες**). Ωστόσο, στην περίπτωση των δοκιμίων C5 και C6 παρατηρήθηκε επιφανειακή επούλωση του ίχνους της ρωγμής, με αρχικά επιφανειακά ανοίγματα μεγαλύτερα των 400 µm. Στην περίπτωση της σύνθεσης C5, παρατηρήθηκε μείωση ρωγμής, που έφερε αρχικό πλάτος 880 µm, κατά 59.65% σε 60 ημέρες.

Με την ολοκλήρωση της στερεοσκοπικής επιθεώρησης, όπως πραγματοποιήθηκε και στις προηγούμενες περιπτώσεις των δειγμάτων πάστας (**Σχήμα 5.14**) και κονιαμάτων (**Σχήμα 5.51**), όλες οι μετρήσεις οι οποίες καταγράφηκαν στις ηλικίες των 40, 50 και

60 ημερών, από την έναρξη της διαδικασίας αυτοϊασης, αποτυπώθηκαν σε διαγράμματα διασποράς (Σχήμα 5.84). Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την αποτύπωση των μετρήσεων ήταν ότι μέχρι τις 60 ημέρες ίασης ένας σημαντικός αριθμός ρωγμών επουλώθηκε πλήρως σε όλα τα δείγματα, ενώ το πλάτος των μερικά κλειστών ρωγμών μειώθηκε αισθητά. Η μείωση του πλάτους των ρωγμών προσδιορίστηκε σε 61, 78, 65 και 70 μm για τα δείγματα C1, C4, C5 και C6 αντίστοιχα. Αν και οι συγκεκριμένες τιμές είναι σχετικά κοντά η μία ως προς την άλλη, μπορεί να προταθεί ότι η χρήση των χημικών προσθέτων στην περίπτωση των μειγμάτων σκυροδέματος C4 – C6, διευκόλυναν τη διαδικασία αυτοϊασης (αυτόνομη αυτοϊαση / *autonomous self-healing* [57, 58]), καθώς οι τιμές διασποράς των υπολειπόμενων τιμών πλάτους ρωγμής είναι υψηλότερες από εκείνες του συμβατικού σκυροδέματος (C1). Επιπλέον σημειώνεται, ότι η μείωση και ίαση των τμημάτων των ρωγμών του δοκιμίου αναφοράς είναι απόρροια της αυτογενούς ίασης [57, 58]. Τέλος, οι οριζόντιοι άξονες αναφοράς φέρουν όμοια εικόνα με τους αντίστοιχους των δοκιμών κονιαμάτων (Σχήμα 5.51). Περαιτέρω, ως προς τον οπτικό έλεγχο των δειγμάτων, όπως και στην περίπτωση των τσιμεντοειδών παστών και τσιμεντοκονιαμάτων, οι συνθέσεις οι οποίες περιείχαν χημικά πρόσθετα παρουσίασαν όμοια ποσοστιαία ίαση των χώρων της ρωγμής και στις δύο επιφάνειες του δοκιμίου. Αντίθετα, το μείγμα αναφοράς παρουσίασε διαφορετικά ποσοστά ίασης ανά επιφάνεια μελέτης, με καλύτερο βαθμό ίασης στις περιοχές των ρωγμών που εντοπίζονται στην κάτω επιφάνεια των δοκιμίων.



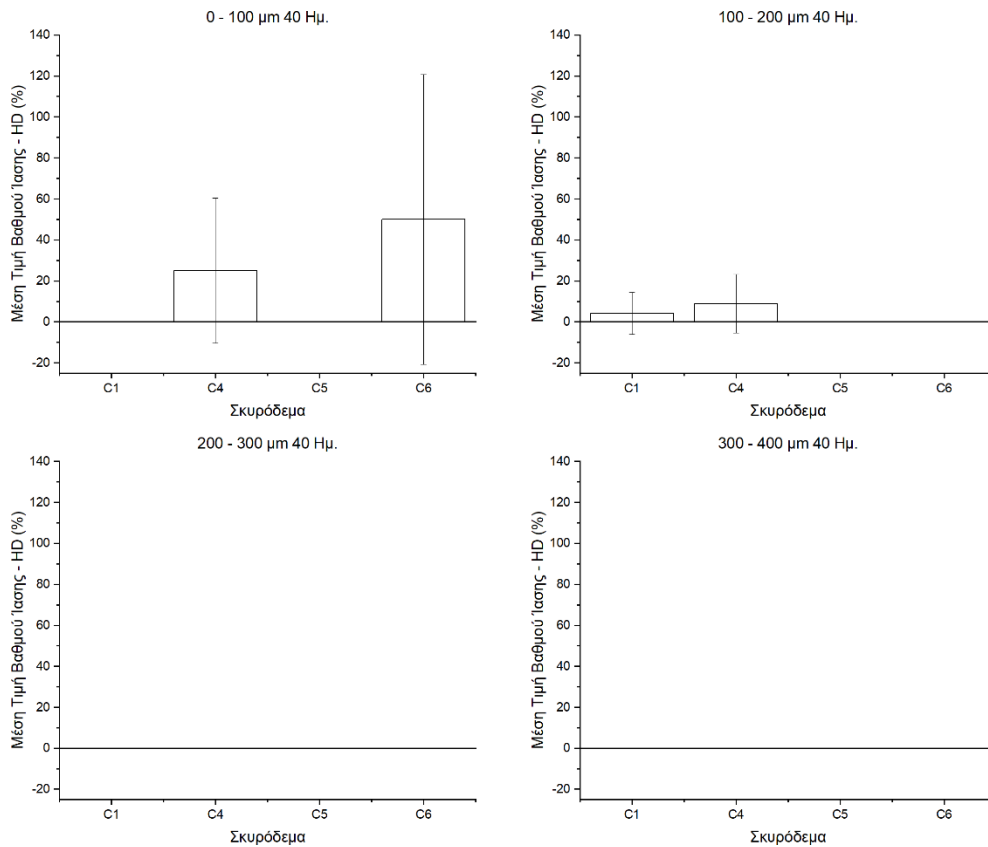
Σχήμα 5.84 Συσχέτιση αρχικού και εναπομείναντος πλάτους ρωγμής στα μελετηθέντα δείγματα σκυροδέματος για διάφορους χρόνους αυτοϊασης.

Για την καλύτερη διερεύνηση της συμπεριφοράς των διαφόρων μιγμάτων κονιάματος, ως προς την ικανότητα της αυτοΐασης, έγινε εφαρμογή των **Εξισώσεων 4.1 και 4.2** που παρουσιάστηκαν στην υποενότητα **4.5.5**. Με την ολοκλήρωση της εφαρμογής των παραπάνω εξισώσεων, παράχθηκαν τα **Σχήματα 5.85 – 5.90**. Το κάθε σχήμα αντιστοιχεί σε αντίστοιχη ηλικία οπτικής επιθεώρησης (40, 50 και 60 ημέρες), ενώ είναι χωρισμένο σε τέσσερα τμήματα. Τα τμήματα αυτά αναλύουν τα εύρη ρωγμών 0 – 100 μm, 100 – 200 μm, 200 – 300 μm και 300 – 400 μm. Σε αυτά τα διαγράμματα, γίνεται αποτύπωση του βαθμού ίασης (HD) και του εύρους μείωσης της ρωγμής (AR).

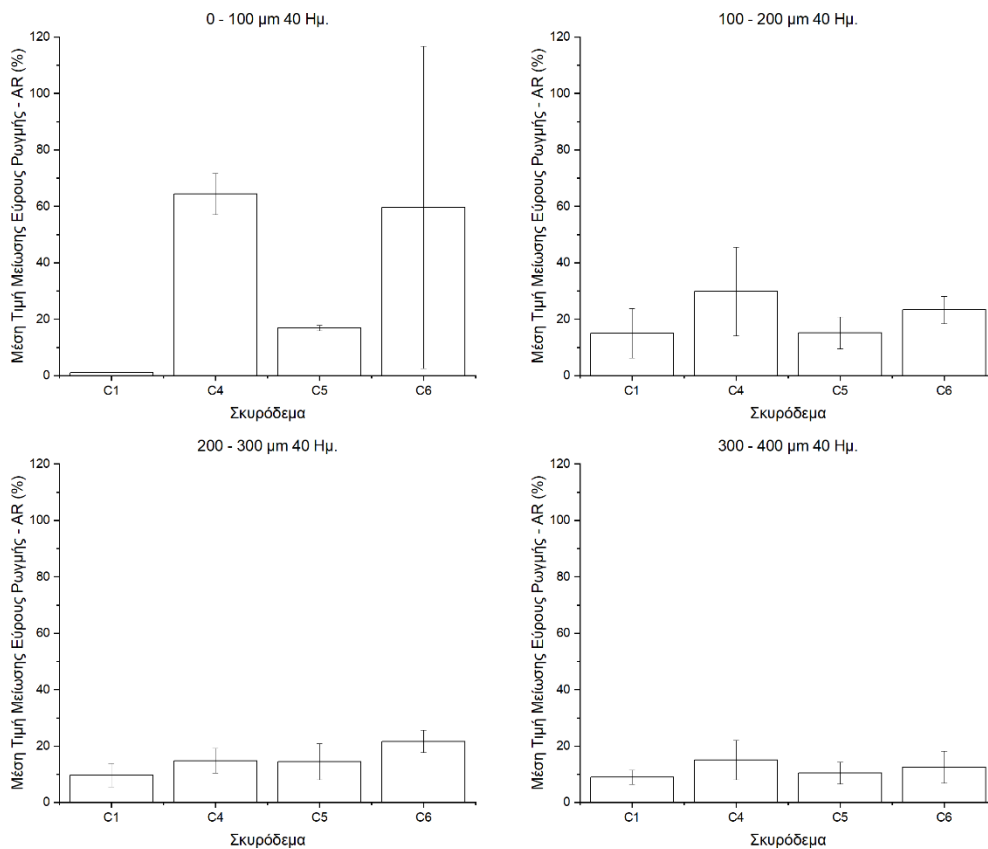
Σε αντιστοιχία με τα διαγράμματα των τσιμεντοειδών παστών και εκείνα των τσιμεντοκονιαμάτων, στην περίπτωση των δοκιμών σκυροδέματος η οπτική αποτελεσματικότητα της ίασης είναι περισσότερο μειωμένη. Κοινό σημείο σύγκρισης και για τις τρεις περιπτώσεις είναι τα διαγράμματα τα οποία απεικονίζουν την κατάσταση του φαινομένου στις 40 ημέρες. Αυτό το οποίο διαπιστώνεται είναι ότι όσο προχωρούμε σε δομές με αυξανόμενα τα μεγέθη των αδρανών τόσο οι βαθμοί ίασης (HD) και μείωσης εύρους ρωγμής (AR) επηρεάζονται. Αν και στην περίπτωση των παστών και των κονιαμάτων η μεταξύ τους σύγκριση ήταν εντός των ορίων της τυπικής απόκλισης, στην περίπτωση του σκυροδέματος τα αποτελέσματα της οπτικής επιθεώρησης μεταβάλλονται σημαντικά. Χαρακτηριστικές είναι οι κενές θέσεις τιμών στις περιοχές ρωγμών 200 – 300 μm και 300 – 400 μm στην περίπτωση του βαθμού ίασης (HD) αλλά και των μειωμένων τιμών μείωσης εύρους ρωγμής (AR).

Ως προς μία συνολική εκτίμηση των αποτελεσμάτων των συγκεκριμένων διαγραμμάτων προκύπτει ότι οι συνθέσεις οι οποίες έφεραν πρόσθετα (C4 – C6) έδειξαν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τη σύνθεση αναφοράς (C1) τουλάχιστον ως προς το πεδίο μελέτης από 0 – 100 μm. Στα υπόλοιπα τρία διαστήματα, όλα τα μείγματα παρουσίασαν σχετικά παρόμοια απόδοση. Οι υψηλές τιμές των τυπικών αποκλίσεων που παρουσιάζονται σε όλες τις μετρήσεις δεν επιτρέπουν την αναγνώριση μία σαφούς τάσης. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα όλων των συνθέσεων μειώνεται με την αύξηση του αρχικού πλάτους ρωγμών.

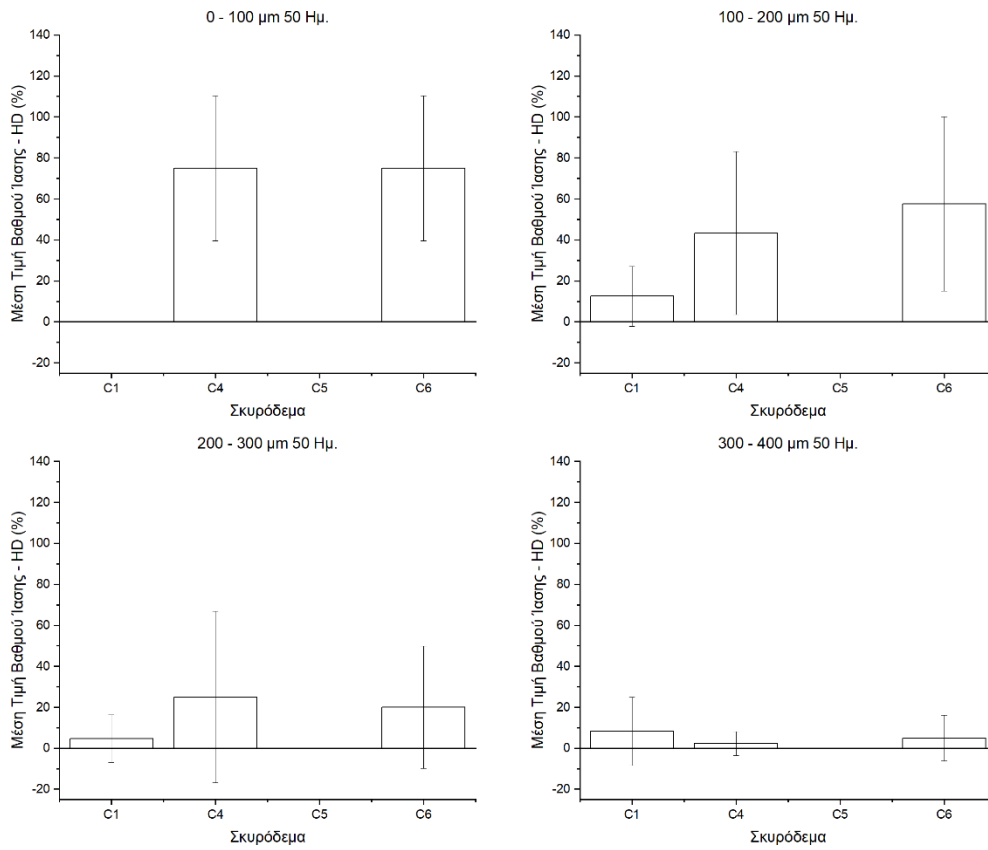
Πρέπει να σημειωθεί ότι στις περιπτώσεις των δοκιμών κονιαμάτων και σκυροδέματος η στερεοσκοπική παρατήρηση παρείχε μία ενδεικτική εκτίμηση της έκτασης της αυτοΐασης στα δείγματα των διαφόρων συνθέσεων. Η παρουσία αδρανών (γαρμπίλι, ριζάκι, άμμος) εμποδίζει την ομοιόμορφη κατανομή της πάστας (που ενσωματώνει τα δραστικά συστατικά) στον όγκο του δείγματος. Έτσι, στην επιφάνεια των δειγμάτων παρατηρούνται περιοχές που είτε έχουν επουλωθεί, είτε παραμένουν ανοιχτές. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα οφείλεται στο γεγονός ότι οι αυτοθεραπευτικοί παράγοντες είναι πιο αποτελεσματικοί σε θέσεις που καταλαμβάνονται αποκλειστικά από τσιμέντο, παρά σε περιοχές που η τσιμεντοειδής πάστα περιβάλλεται από αδρανή. Σε τέτοιες σύνθετες περιοχές, απαιτείται περισσότερος χρόνος για την παρατήρηση της αυτοθεραπείας. Τα ακόλουθα αποτελέσματα των δοκιμών ανθεκτικότητας (υδατοαπορροφητικότητα, ανοιχτό πορώδες, δοκιμές κόπωσης, προσβολή χλωριόντων), παρείχαν περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν.



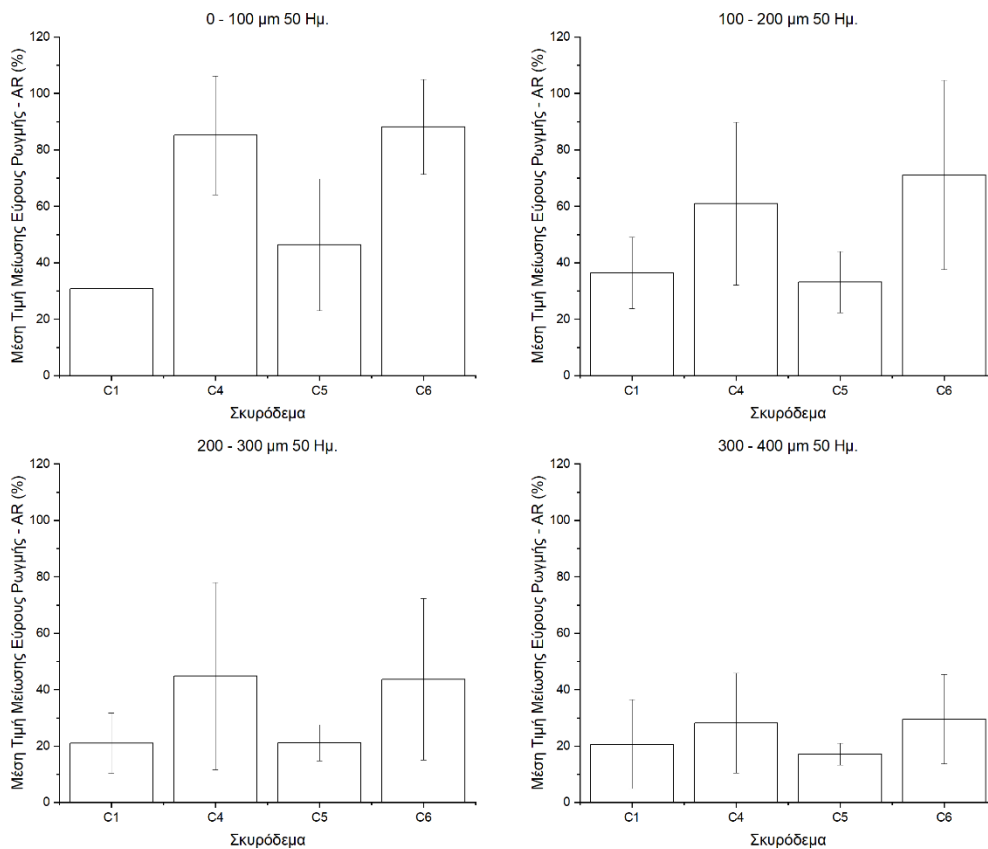
Σχήμα 5.85 Βαθμός ίασης (HD) μγγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 40 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



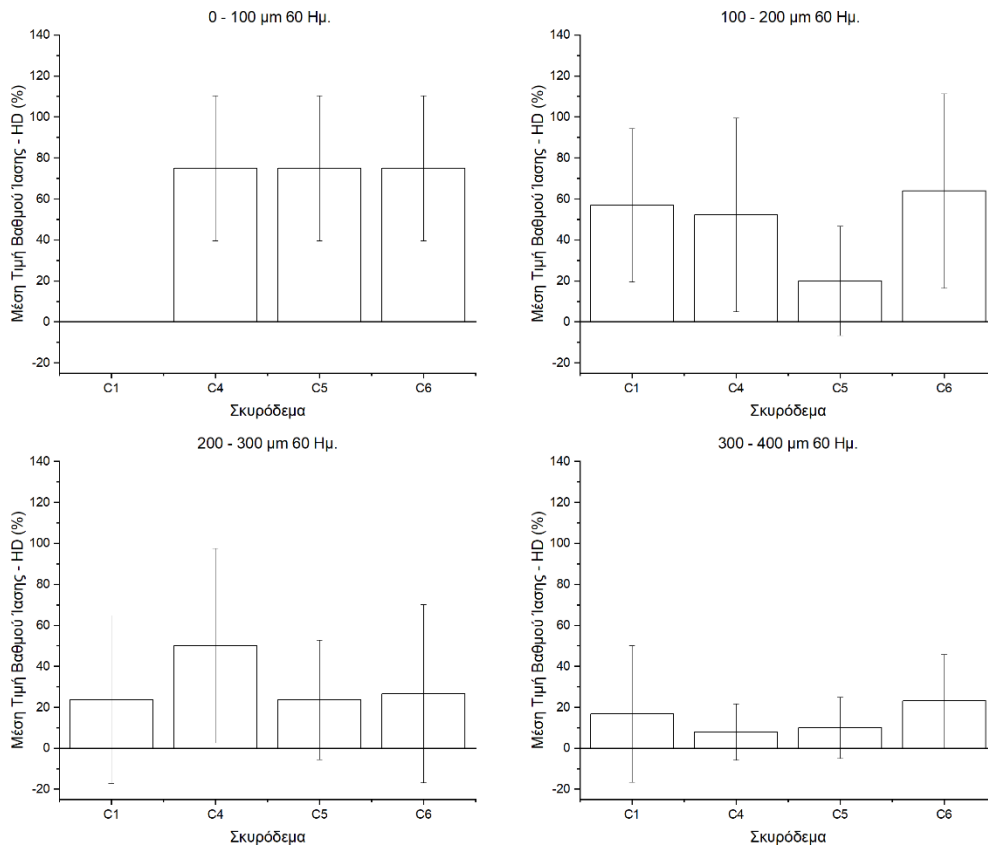
Σχήμα 5.86 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) μγγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 40 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



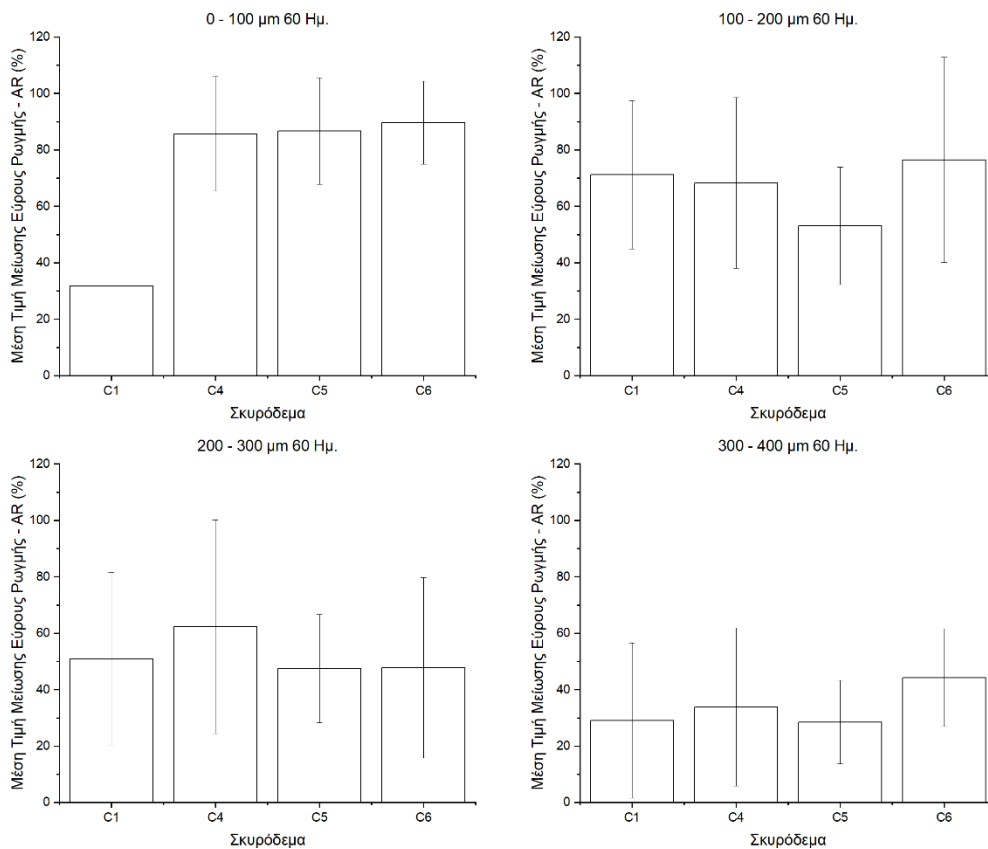
Σχήμα 5.87 Βαθμός ίασης (HD) μιγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 50 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



Σχήμα 5.88 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) μιγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 50 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



Σχήμα 5.89 Βαθμός ίασης (HD) μιγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 60 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).



Σχήμα 5.90 Μείωση εύρους ρωγμών (AR) μιγμάτων σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) μετά από 60 ημέρες αυτοΐασης (εύρη ρωγμών: 0-100 μm, 100-200 μm, 200-300 μm, 300-400 μm).

5.7.2. Υδατοαπορροφητικότητα

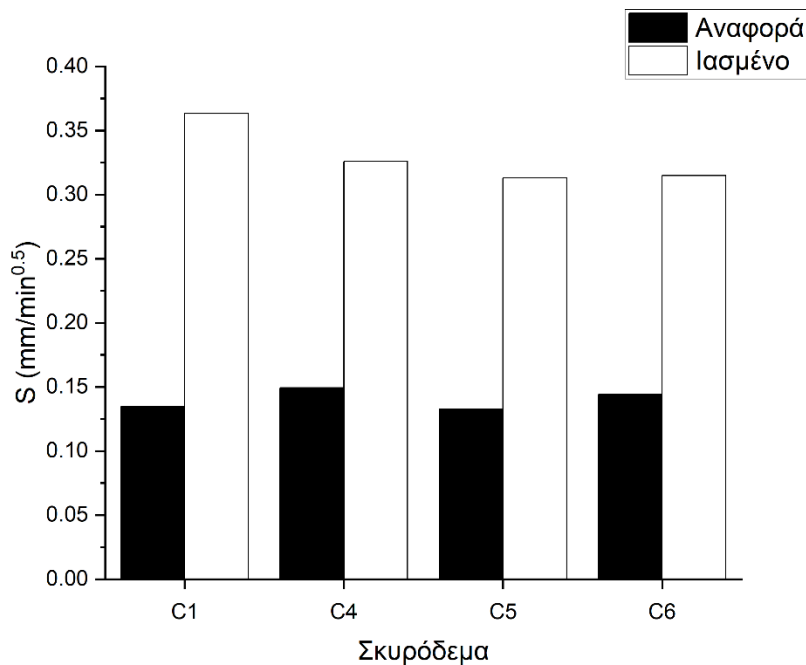
Όπως παρουσιάστηκε στην περίπτωση των κονιαμάτων, η μέθοδος της υδατοαπορροφητικότητας αποτελεί ένα σύντομο τρόπο αξιολόγησης του βαθμού ίασης. Για το λόγο αυτό, στην περίπτωση των δοκιμών σκυροδέματος επιλέχθηκε μία σειρά ανέπαφων δοκιμών (αναφοράς) και ενός συνόλου ιαθέντων δειγμάτων (Ιασμένα). Τα αποτελέσματα ως προς τις μεταβολές της μάζας των δοκιμών παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.7**. Όπως προκύπτει από το συγκεκριμένο Πίνακα, η μικρότερη μεταβολή μάζας καταγράφηκε για την περίπτωση των δειγμάτων αναφοράς στο δοκίμιο C5_{Αναφ.} (1.25%), ενώ για τα ιαθέντα δείγματα στο δοκίμιο C6_{Ιασ.} (2.93%). Στον αντίποδα, η μεγαλύτερη μεταβολή μάζας σημειώθηκε στην περίπτωση των δειγμάτων αναφοράς από το δοκίμιο C4_{Αναφ.} (1.48%), καθώς για τα ιαθέντα δείγματα στο δοκίμιο C1_{Ιασ.} (3.46%). Αντίστοιχα, ο ρυθμός απορρόφησης νερού ήταν ουσιαστικά ίδιος για τα δείγματα αναφοράς, κυμαινόμενος μεταξύ 0.133 και 0.149 mm/min^{0.5} και πάντα χαμηλότερος από τα αντίστοιχα ποσοστά για την περίπτωση των ιασμένων δοκιμών (0.313 – 0.363 mm/min^{0.5}) (**Πίνακας 5.7** και **Σχήμα 5.91**).

Οι υψηλότερες τιμές που παρατηρούνται στα ιαθέντα δείγματα αποδίδονται στην παρουσία υπολειμματικών, μερικών επουλωμένων ρωγμών. Πρέπει να σημειωθεί, ότι το νερό διεισδύει στα δείγματα τόσο μέσω της σκληρυμένης τσιμεντόπαστας όσο και των θραυσμένων αδρανών. Έτσι, αν και οι ρωγμές στην τσιμεντοειδή μήτρα μπορούν να επουλωθούν επαρκώς, εκείνες οι οποίες έχουν δημιουργηθεί στα αδρανή πληρώνονται πιο αργά με τα προϊόντα ίασης, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης των δραστικών συστατικών στη διεπιφάνεια αδρανούς-μήτρας. Η προσθήκη χημικών προσθέτων στο μείγμα σκυροδέματος (δείγματα C4-C6) οδήγησε σε μειωμένη απορρόφηση νερού, για τα αντίστοιχα αυτοϊαθέντα δείγματα, σε σύγκριση με το επουλωμένο δοκίμιο αναφοράς (C1). Μεταξύ αυτών, τα C5 και C6 παρουσίασαν τις χαμηλότερες τιμές απορρόφησης.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί, ότι σε σύγκριση των αποτελεσμάτων σκυροδέματος με τα αντίστοιχα της περίπτωσης των τσιμεντοκονιαμάτων, οι τιμές υδατοαπορροφητικότητας κυμαίνονται σε κοντινά επίπεδα.

Πίνακας 5.7 Καταγραφή μαζών δοκιμών σκυροδέματος (Αναφ.: αναφοράς / Ιασ.: ιασμένων) συναρτήσεως του χρόνου και προσδιορισμός της υδατοαπορροφητικότητας (S).

Σκυρόδεμα	Μάζας (g)								S (mm/min ^{0.5})
	0'	10'	20'	30'	45'	60'	90'	120'	
C1 _{Αναφ.}	817.42	821.34	822.57	823.55	824.67	825.58	827.19	828.65	0.135
C1 _{Ιασ.}	856.26	867.06	870.37	872.88	875.97	878.75	882.61	885.88	0.363
C4 _{Αναφ.}	822.86	827.61	828.87	829.86	830.99	831.93	833.54	835.03	0.149
C4 _{Ιασ.}	868.79	878.22	881.55	883.76	886.56	888.93	892.44	895.37	0.326
C5 _{Αναφ.}	860.96	865.29	866.38	867.22	868.19	868.98	870.43	871.74	0.133
C5 _{Ιασ.}	871.76	880.60	883.54	886.02	888.74	891.02	894.73	897.51	0.313
C6 _{Αναφ.}	848.56	853.08	854.25	855.15	856.33	857.26	859.01	860.40	0.144
C6 _{Ιασ.}	873.79	883.37	886.14	888.37	891.08	892.98	896.59	899.40	0.315



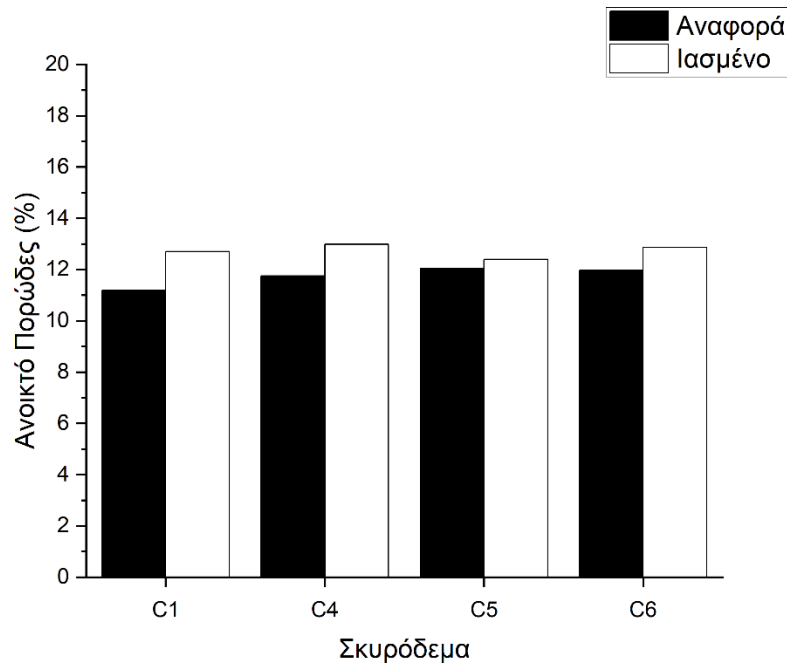
Σχήμα 5.91 Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμών σκυροδέματος μετά το πέρας 60 ημερών από την έναρξη της διαδικασίας αυτοϊασης.

5.7.3. Ανοικτό Πορώδες

Όπως και στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων, έτσι και στην μελέτη ανοικτού πορώδους των μειγμάτων σκυροδέματος, παρουσιάστηκαν μικρές διαφορές μεταξύ των τιμών των εκάστοτε δοκιμών, τόσο στην περίπτωση των δειγμάτων αναφοράς όσο και σε εκείνη των ιαθέντων. Το εύρος τιμών κυμάνθηκε μεταξύ του 11.2 – 12.1% και 12.4 – 13.0% αντίστοιχα (**Σχήμα 5.92**). Οι υψηλότερες τιμές που παρατηρήθηκαν στην περίπτωση των ιαθέντων δοκιμών πιστεύεται ότι αποδίδεται στην ύπαρξη υπολειμματικών ή μερικής ιαθέντων ρωγμών, όπως και στην περίπτωση της υδατοαπορροφητικότητας. Στη σύγκριση μεταξύ των δοκιμών αναφοράς με τα ιαθέντα, εμφανίστηκε μικρή διαφορά για το μείγμα C5 (2.9%) σε αντίθεση με εκείνα των C6 (7.4%), C4(10.5%) και C1 (13.5%).

Ουσιαστικά, όπως προέκυψε τόσο από τη δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας, όσο και από εκείνη του ανοικτού πορώδους, οι συνθέσεις σκυροδέματος C5 και C6 υπέδειξαν ότι η συνδυαστική χρήση των δύο διογκωτικών οξέων μαζί με το διογκωτικό πρόσθετο (CSA) ήταν πιο αποτελεσματική στη μείωση της ενεργού επιφάνειας των ρωγμών και στο κλείσιμο των πόρων που δημιουργήθηκαν από τη ρωγμή. Τα αποτελέσματα και των δύο δοκιμών παρουσίασαν ότι η σύνθεση C4 είναι περισσότερο αποτελεσματική στην προώθηση της αυτοθεραπείας.

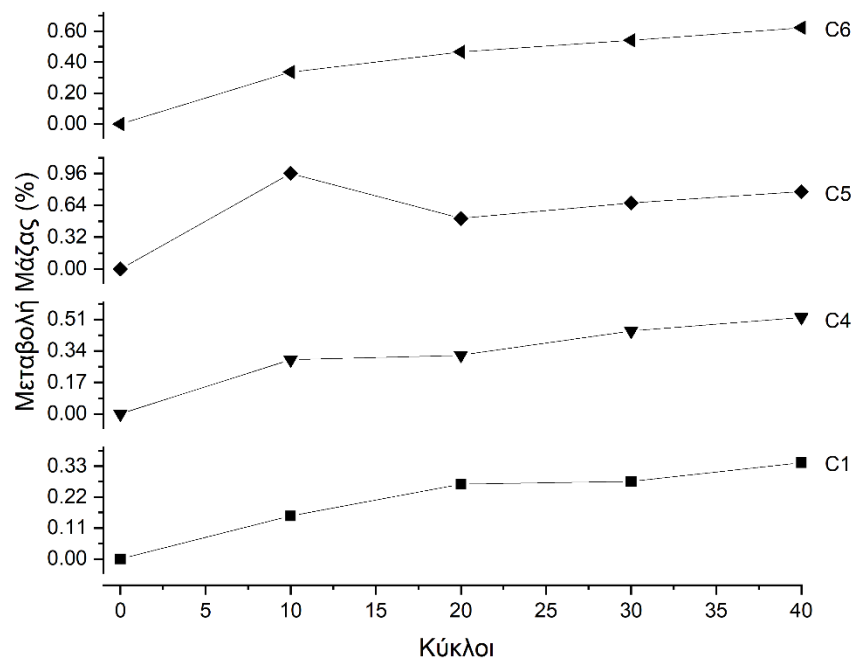
Τέλος, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δοκιμών σκυροδέματος με τα αντίστοιχα της περίπτωσης των τσιμεντοκονιαμάτων, οι ποσοστιαίες τιμές ανοικτού πορώδους των πρώτων είναι χαμηλότερες από εκείνες των τελευταίων. Ο λόγος της μεταβολής των τιμών, πέραν από το διαφορετικό τρόπο χυτεύσεως, πιστεύεται ότι ευθύνεται και στο μέγεθος των αδρανών [170].



Σχήμα 5.92 Ανοικτό πορώδες δοκιμών σκυροδέματος μετά το πέρας 60 ημερών από την έναρξη της διαδικασίας αυτοϊασης.

5.7.4. Κύκλοι Ψύξης - Απόψυξης

Για τη συγκεκριμένη δοκιμή θερμικής κόπωσης χρησιμοποιήθηκαν από ένα ιασμένο δοκίμιο σκυροδέματος της κάθε σύνθεσης. Όπως παρουσιάζεται από το **Σχήμα 5.93**, η μάζα των δοκιμών κάθε σύνθεσης εμφάνισε μικρή τάση αύξησης. Μεγαλύτερη αύξηση μάζας παρατηρήθηκε στο δοκίμιο της σύνθεσης C5.



Σχήμα 5.93 Ποσοστιαία μεταβολή της μάζας των δοκιμών σκυροδέματος σε διάρκεια 40 κύκλων, κατά τη δοκιμή ψύξης απόψυξης.

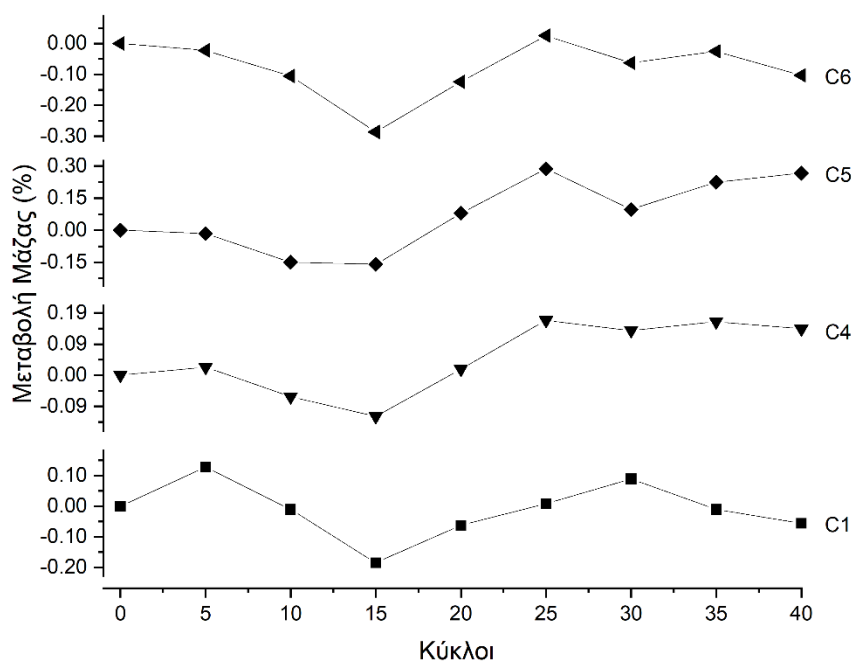
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [172], ο μηχανισμός επούλωσης μπορεί να ενεργοποιηθεί κατά τη διάρκεια των κύκλων ψύξης-απόψυξης, γεγονός που μπορεί να εξηγήσει

την τάση αύξησης των μαζών. Η παρουσία των δειγμάτων σε υγρές συνθήκες διευκολύνει το σχηματισμό επιπρόσθετων ενυδατωμένων φάσεων τσιμεντοκονιαμάτων αυτοθεραπείας. Όπως παρατηρήθηκε από τους κατακόρυφους άξονες του **Σχήματος 5.93**, η αύξηση μάζας κυμάνθηκε από 0.33%, στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς (C1), έως και 0.96% στην περίπτωση του μίγματος C5. Από αυτήν την άποψη, η υψηλότερη αύξηση μάζας που παρατηρήθηκε για το δείγμα C5 παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση αυτοθεραπείας της συγκεκριμένης σύνθεσης.

Τέλος, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων, παρατηρήθηκε διαφοροποίηση ως προς τη συμπεριφορά και το ρυθμό μεταβολής των μαζών. Πιστεύεται ότι η χρήση λεπτότερων αδρανών, καθιστούν τη δομή πιο ευάλωτη στην αποσάθρωση παρά στην περίπτωση προσθήκης σκύρων. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις, η σύνθεση C5 έφερε τα βέλτιστα αποτελέσματα.

5.7.5. Κύκλοι Υγρού – Ξηρού

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής κύκλων υγρού – ξηρού χρησιμοποιήθηκε από την κάθε σύνθεση ένα δοκίμιο σκυροδέματος. Τα αποτελέσματα της δοκιμής παρουσιάζονται στο **Σχήμα 5.94**. Όπως παρουσιάζεται από το παρακάτω σχήμα, η μάζα των δειγμάτων της κάθε σύνθεσης έφερε αυξομειώσεις ως προς την αρχική μάζα τους καθ' όλη τη διάρκεια των κύκλων υγρού – ξηρού. Ωστόσο, οι μάζες αυτών θεωρούνται πρακτικά σταθερές. Πιθανότατα, η συχνότητα των κύκλων υγρού – ξηρού δεν παρείχε τον απαραίτητο χρόνο για να παραμείνει η υγρασία εντός των τριχοειδών της μήτρας του σκυροδέματος, με αποτέλεσμα η εμφάνιση των διακυμάνσεων της μετρούμενη μάζας.



Σχήμα 5.94 Ποσοστιαία μεταβολή της μάζας των δοκιμίων σκυροδέματος σε διάρκεια 40 κύκλων, κατά τη δοκιμή υγρού - ξηρού.

Σε λεπτομερέστερο οπτικό έλεγχο του διαγράμματος, παρουσιάζεται σε όλα τα δοκίμια που φέρουν χημικά πρόσθετα μία γενική αυξητική τάση της μάζας. Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση των κονιαμάτων, οι εναλλαγές εμφάνισης στο νερό με έκθεση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες δημιουργούν προϋποθέσεις για την εμφάνιση του φαινομένου της ίασης [167-169]. Ωστόσο, λόγω του ρυθμού επανάληψης των κύκλων η απόδοση της ίασης μειώνεται. Κατά τη βιβλιογραφία, ένας βέλτιστος κύκλος απόδοσης δίνεται από 24 [169] έως και 48 [167, 168] ώρες. Όπου ως ένας κύκλος ορίζονται τα στάδια εμφάνισης και ξήρανσης.

Σε παραλληλισμό με τα αποτελέσματα της περίπτωσης μελέτης των τσιμεντοκονιαμάτων, στις αντίστοιχες συνθέσεις, τα δοκίμια σκυροδέματος παρουσίασαν μεγαλύτερες απώλειες μάζας, οι οποίες μετά το δέκατο πέμπτο κύκλο ανακτήθηκαν. Αντίστοιχη εικόνα, αλλά με μικρότερες απώλειες, στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων παρουσιάστηκε κατά το δέκατο κύκλο. Πέραν των τιμών των μαζών, το προφίλ των τάσεων αύξησης ή απώλειας μάζας και στις δύο περιπτώσεις ήταν παρόμοιο, με καλύτερη συμπεριφορά να παρουσιάζει η σύνθεση C5 για το σκυρόδεμα και η M5 για τα τσιμεντοκονιάματα.

5.7.6. Διείσδυση χλωριόντων

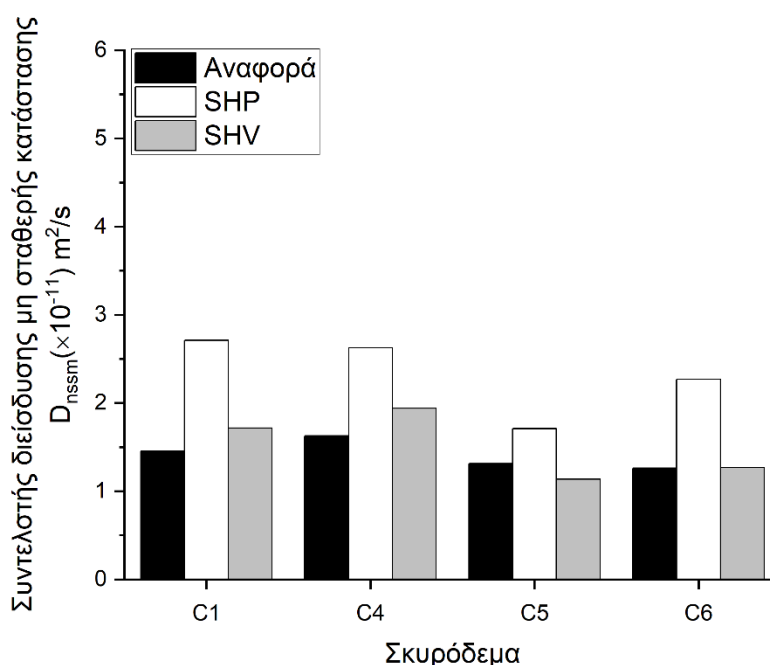
Οι τιμές του συντελεστή διείσδυσης χλωριόντων (D_{nssm}), οι οποίες προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο NT Build 492 [133], παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.8, καθώς και στο Σχήμα 5.95. Οι συγκεκριμένες τιμές συμπεριλαμβάνουν τα αποτελέσματα που αφορούν τα μη ραγισμένα δείγματα (αναφοράς) όπως και τα ιαθέντα. Στην περίπτωση των ιαθέντων δοκιμίων δόθηκαν δύο συντελεστές διείσδυσης. Ο πρώτος αφορά τη μέτρηση που πραγματοποιήθηκε παράλληλα με το ίχνος της ρωγμής (SHP), ενώ ο δεύτερος τον υπολογισμό του, D_{nssm} , κάθετα στη ρωγμή (SHV). Αυτό το οποίο διαπιστώθηκε ήταν ότι η μετανάστευση χλωριόντων ήταν ταχύτερη σε ιαθέντα δείγματα, με μόνη εξαίρεση το δοκίμιο της συνθέσεως C5, το οποίο παρουσίασε χαμηλότερο συντελεστή διείσδυσης στην περίπτωση της κάθετης (SHV) προς την κατεύθυνση της ρωγμής μέτρησης, σε σύγκριση με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς. Επιπλέον, οι τιμές του συντελεστή διείσδυσης στις παράλληλες (SHP) ως προς το ίχνος της ρωγμής μετρήσεις, ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στην κάθετη (SHV) διεύθυνση. Επίσης, σημειώνεται, πως η θεώρηση που είχε γίνει στην υποενότητα 5.5.5 για το βαθμό επίδρασης της κάθετης ρωγμής (SHV) στο δείγμα σε σχέση με το δείγμα αναφοράς επιβεβαιώνεται εν μέρει, καθώς στην περίπτωση της σύνθεσης C5 η τιμή είναι χαμηλότερη από εκείνη στο δοκίμιο αναφοράς. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη σύνθεση (C5), η τιμή του συντελεστή διείσδυσης, στην παράλληλη ως προς το ίχνος της ρωγμής μέτρησης (SHP) είναι εξίσου χαμηλή (κοντά στην τιμή του δοκιμίου αναφοράς) συγκριτικά με τις υπόλοιπες συνθέσεις. Ως προς τις κατανομές κατά Tang [144] και Nilsson [145], τα δοκίμια αναφοράς παρουσίασαν μέτρια συμπεριφορά, πέραν εκείνου της συνθέσεως C4, που αξιολογήθηκε ως ακατάλληλο για διαβρωτικά περιβάλλοντα με χαμηλή αντίσταση στη διείσδυση χλωριόντων. Στην περίπτωση των μετρήσεων SHP κρίθηκαν όλα τα μίγματα σκυροδέματος ακατάλληλα για διαβρωτικά περιβάλλοντα με χαμηλή αντίσταση σε διείσδυση χλωριόντων, ενώ στην περίπτωση της μέτρησης SHV, τη συγκεκριμένη συμπεριφορά παρουσίασαν τα μίγματα C1 και

C4. Τέλος, η μικρότερη διαφορά μεταξύ των SHP και SHV παρατηρήθηκε στο δοκίμιο της σύνθεσης C5.

Κλείνοντας, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δοκιμών σκυροδέματος με τα αντίστοιχα των τσιμεντοκονιαμάτων προκύπτει ότι τα δοκίμια σκυροδέματος έφεραν χαμηλότερες συγκριτικά τιμές συντελεστή διείσδυσης χλωριόντων. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα επιβεβαιώνει τη θεώρηση για την επήρεια της ζώνης μετάβασης (ITZ) μεταξύ πάστας και αδρανούς [170].

Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα δοκιμής διείσδυσης χλωριόντων σε δοκίμια σκυροδέματος κατά NT Build 492. Reference: Δοκίμια αναφοράς, SHP: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση παράλληλα (κατά μήκος) της ρωγμής, SHV: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση κάθετα της διεύθυνσης της ρωγμής.

	Συντελεστής διείσδυσης μη σταθερής κατάστασης $D_{nssm}(\times 10^{-11}) \text{ m}^2/\text{s}$			
	C1	C4	C5	C6
Αναφορά	1.47	1.63	1.31	1.26
SHP	2.71	2.63	1.71	2.27
SHV	1.72	1.94	1.14	1.27
Διαφορά	0.99	0.69	0.57	1.00

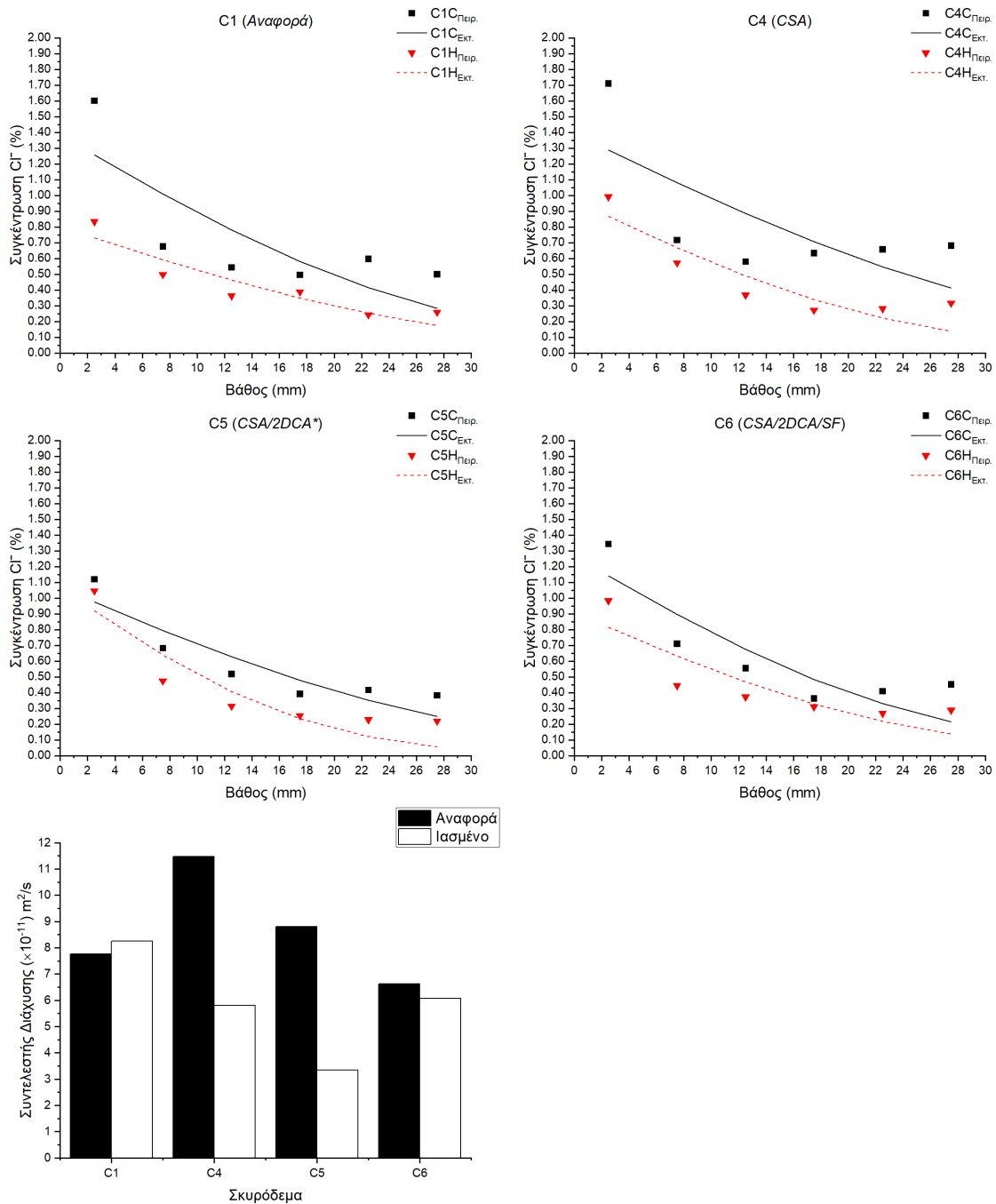


Σχήμα 5.95 Συντελεστής διείσδυσης χλωριόντων σε δοκίμια σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) κατά NT Build 492. Αναφορά: Δοκίμια αναφοράς, SHP: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση παράλληλα (κατά μήκος) της ρωγμής, SHV: Εκτίμηση συντελεστή σε μέτρηση κάθετα της διεύθυνσης της ρωγμής.

5.7.7. Διάχυση χλωριόντων

Η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου (%) πριν και μετά τη διαδικασία επούλωσης, καθώς και ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης χλωριόντων (D_e), τιμές που λήφθηκαν από την δοκιμή επιταχυνόμενης διείσδυσης χλωριόντων (NT Build 443 [132]), απεικονίζονται στο **Σχήμα 5.96**, υποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός διείσδυσης των χλωριόντων ήταν χαμηλότερος στα ιαθέντα δείγματα (συνθέσεις C4 και C5), σε σύγκριση με τα μη

ραγισμένα (αναφορά). Στην περίπτωση του D_e των C1 και C6, η διαφορά χαρακτηρίστηκε πρακτικά αμελητέα.



Σχήμα 5.96 Προφίλ συγκέντρωσης χλωριόντων συναρτήσει του βάθους. Με μαύρο χρώμα, αποδίδονται τα αποτελέσματα των δοκιμών αναφοράς, ενώ με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα αποτελέσματα των ιαθέντων δοκιμών. Οι γραμμές υποδηλώνουν τις θεωρητικές τιμές, ενώ τα σημεία απεικονίζουν τις πειραματικές μετρήσεις. Συντελεστή διάχυσης χλωριόντων σε δοκίμια σκυροδέματος (C1, C4, C5, C6) κατά NT Build 443.

Όπως απεικονίζεται στο ίδιο σχήμα (**Σχήμα 5.96**), τα προφίλ των συγκεντρώσεων των ιόντων χλωρίου των θεραπευμένων δειγμάτων (κόκκινο) είναι χαμηλότερα από εκείνα της αναφοράς (μαύρο). Μπορεί να υποθεθεί ότι, κατά τη διάρκεια της έκθεσης των δοκιμών σε χλωριούχο διάλυμα, η παρουσία των υπολειπόμενων ρωγμών επέ-

τρεψε την ενυδάτωση των φάσεων του κλίνκερ που δεν είχαν αντιδράσει και την ενεργοποίηση των χρησιμοποιούμενων προσθέτων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία τσιμεντοειδών μητρών υψηλότερης πυκνότητας, οι οποίες εμπόδισαν τη διείσδυση του ιόντων χλωρίου στο βάθος του δοκιμίου. Όσον αφορά τα δείγματα αναφοράς, η τιμή D_e που προσδιορίστηκε για το συμβατικό σκυρόδεμα (C1) ήταν χαμηλότερη από εκείνη των συνθέσεων με πρόσθετα. Ωστόσο, στην περίπτωση των ιαθέντων δειγμάτων, η χρήση προσθέτων είχε ως αποτέλεσμα αισθητά χαμηλότερες τιμές D_e . Έτσι, η σύνθεση C5 κρίθηκε ότι ήταν η πιο αποτελεσματική στην πρόληψη της εισόδου των ιόντων χλωρίου μετά από 60 ημέρες ίασης.

Συνεκτιμώντας τα αποτελέσματα των δοκιμών σκυροδέματος με εκείνα των τσιμεντοκονιαμάτων προκύπτει, ότι οι τιμές του D_e για τα σκυροδέματα ήταν συγκριτικά μεγαλύτερες, με εξαίρεση το δοκίμιο C5 που έφερε τιμή περίπου ίση με την αντίστοιχη του κονιάματος (M5).

5.7.8. Συζήτηση

Συνοψίζοντας, σημειώνεται ότι η καλύτερη απόδοση των ιαθέντων δοκιμών σκυροδέματος, σε σύγκριση με τα δοκίμια αναφοράς, στις δοκιμές διάχυσης χλωριόντων, έρχονται σε αντίθεση με τη συμπεριφορά των αντίστοιχων δοκιμών, όσον αφορά τις δοκιμές υδατοαπορροφητικότητας και ανοιχτού πορώδους. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η είσοδος των χλωριόντων εξαρτάται από την έκταση του δικτύου των πόρων, αυτή η διαφορά σχετίζεται πιθανότατα με το σχηματισμό του άλατος Friedel, το οποίο έχει παρόμοια διόγκωση με εκείνη του ετρινγκίτη, και την καταβύθισή του στον χώρο των ρωγμών [173]. Αυτή η φάση λαμβάνεται από την αντίδραση ιόντων χλωρίου, που διεισδύουν στο δοκίμιο, με το ένυδρο μονοσουλφοαργλικό άλας (SO_4 -AFm) που παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου [174-176]. Στην περίπτωση των συνθέσεων σκυροδέματος που περιέχουν CSA (C4-C6), ο επιπρόσθετος ετρινγκίτης που σχηματίζεται στο σύστημα ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του προσθέτου, μπορεί να προκαλέσει περαιτέρω παραγωγή SO_4 -AFm, το οποίο με τη σειρά του θα συνέβαλε στον πρόσθετο σχηματισμό του άλατος Friedel.

Στο σύνολο τους οι δοκιμές ανθεκτικότητας ανέδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά των συνθέσεων C5 και C6, τα οποία ενσωματώνουν στη μάζα τους DCAs, σε σύγκριση με εκείνα των C1 και C4. Ακολούθως, τα δοκίμια της σύνθεσης C5, αναλύθηκαν εκτενέστερα για τη διερεύνηση των φάσεων πλήρωσης του χώρου των ρωγμών, όπως αυτό παρουσιάζεται στην ενότητα 5.8.

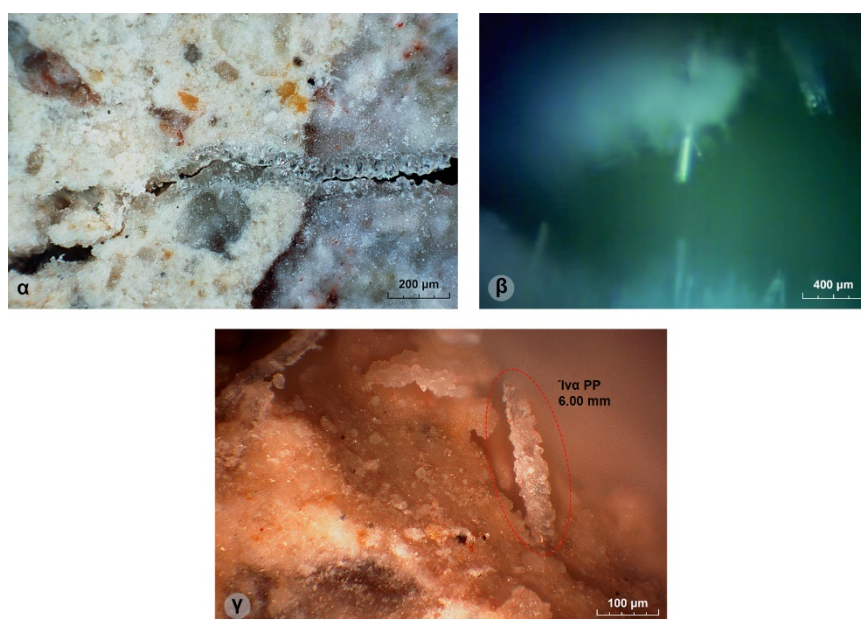
5.8. Αποτελέσματα αξιολόγησης ίασης βέλτιστης σύνθεσης σκυροδέματος (C5)

Με την ολοκλήρωση των διαδικασιών των δοκιμών ανθεκτικότητας σκυροδέματος, αλλά και της οπτικής επιθεώρησης των δοκιμών C1, C4, C5 και C6, κρίθηκε ότι η σύνθεση εκείνη η οποία περιείχε τα δύο διαφορετικά δικαρβοξυλικά οξέα (DCAs), το διογκωτικό πρόσθετο (CSA) και την προσθήκη ανθρακικού νατρίου (SC), παρουσίασε την

πιο ικανοποιητική συμπεριφορά. Επίσης η αντίστοιχη σύνθεση, τόσο στην περίπτωση των τσιμεντοειδών παστών, όσο και κατά την εξέταση των τσιμεντοκονιαμάτων παρουσίασε στο σύνολο των δοκιμών την καλύτερη εικόνα. Για την εκτενέστερη διερεύνηση του χώρου των ρωγμών της συνθέσεως C5, τα δοκίμια αυτής υποβλήθηκαν σε μικροσκοπική επιθεώρηση, φασματοσκοπία Raman, καθώς και σε τρισδιάστατη τομογραφία ακτίνων X (3D X-Ray microCT).

5.8.1. Μικροσκοπική επιθεώρηση

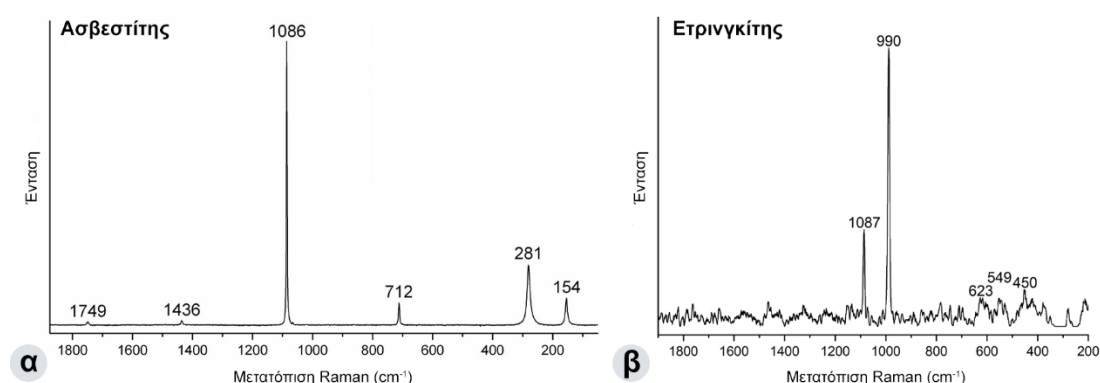
Οι τρισδιάστατες ανακατασκευασμένες εικόνες της επιφάνειας της ρωγμής στα αυτοθεραπευόμενα δείγματα της σύνθεσης σκυροδέματος C5 απεικονίζονται στο **Σχήμα 5.97**, επιβεβαιώνοντας την ολοκλήρωση της διαδικασίας αυτοϊασης. Η περιοχή μεταξύ των δύο πλευρών της ρωγμής αποτελείται από άχρωμους έως λευκούς κρυστάλλους, που σχηματίστηκαν κατά το μήκος των δύο πλευρών της ρωγμής και αναπτύχθηκαν σε μέγεθος μέχρις ότου να πληρωθεί το διάστημα μεταξύ τους. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5.97α**, η ανάπτυξη των κρυστάλλων γίνεται κατά τέτοιο τρόπο, που κατά την ολοκλήρωση της, η μία σειρά κρυστάλλων συμπληρώνει την απέναντι της, παρουσιάζοντας συμπεριφορά που θυμίζει “φερμουάρ”. Ακολούθως, εντός του ίδιου χώρου της ρωγμής, παρατηρήθηκε η συσσώρευση, ανά θέσεις, βελονοειδών κρυστάλλων πιθανών ετρινγκίτη, όπως αυτοί παρουσιάζονται στο **Σχήμα 5.97β**. Τέλος, στο **Σχήμα 5.97γ**, παρατηρείται μία ίνα πολυπροπυλενίου, καλυμμένη με κρυστάλλους, παρόμοιους με εκείνους που απεικονίζονται στο **Σχήμα 5.97α**. Υποθέτουμε ότι τόσο τα περιθώρια των ρωγμών, όσο και οι ίνες χρησιμεύουν ως θέσεις πυρήνωσης για την ανάπτυξη κρυστάλλων. Κατ’ αυτά, οι κρύσταλλοι αρχίζουν να δημιουργούνται σε μικρότερα μεγέθη από τις παρυφές των ρωγμών και ακολούθως οι ίδιοι μικρότεροι κρύσταλλοι λειτουργούν ως θέσεις ανάπτυξης. Το ίδιο πιστεύεται ότι συμβαίνει και στην περίπτωση των συστάδων των ινών.



Σχήμα 5.97 3-D ανασυγκροτημένες εικόνες μικροσκοπίου αντιπροσωπευτικού αυτοθεραπευόμενου δοκιμίου (σύνθεση C5). α) Άχρωμοι έως λευκοί κρύσταλλοι ασβεστίτη που αναπτύσσονται στα άκρα της ρωγμής, β) Βελονοειδείς κρύσταλλοι ετρινγκίτη σχηματισμένοι στο χώρο της ρωγμής, γ) Απομονωμένη ίνα πολυπροπυλενίου που λειτουργεί ως θέση πυρήνωσης για την ανάπτυξη κρυστάλλων.

5.8.2. Φασματοσκοπία Raman

Για την εκτίμηση της σύστασης των κρυστάλλων που αναφέρθηκαν στην υποενότητα **5.8.1.** και στο **Σχήμα 5.97** διενεργήθηκε ο μη καταστροφικός τους έλεγχος μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Η ανάλυση των κρυστάλλων με φασματοσκοπία Raman υποδηλώνει το σχηματισμό ασβεσίτη και ετρινγκίτη, ως αποτέλεσμα της αυτοθεραπείας της ρωγμής. Διακριτές κορυφές ασβεσίτη εμφανίζονται στις χαρακτηριστικές ζώνες δόνησης των μονάδων CO_3^{2-} (**Σχήμα 5.98α**), δηλαδή το συνδυασμό συμμετρικής έκτασης ν_1 και παραμόρφωσης ν_4 στα 1749 cm^{-1} , τη συμμετρική έκταση ν_3 στα 1436 cm^{-1} , τη συμμετρική έκταση ν_1 στα 1086 cm^{-1} , τη συμμετρική παραμόρφωση ν_4 στα 712 cm^{-1} και τη δόνηση μεταφοράς εντός πλέγματος (Translational lattice mode - Ca, CO_3) στα 281 cm^{-1} και στα 154 cm^{-1} [177-179]. Αντίστοιχα, οι χαρακτηριστικές ζώνες δόνησης του ετρινγκίτη παρουσιάζονται στο **Σχήμα 5.98β**. Οι ζώνες στα 450 cm^{-1} (ν_2 κάμψη εντός επιπέδου), 623 cm^{-1} (ν_4 κάμψη εκτός επιπέδου), 990 cm^{-1} (ν_1 συμμετρική έκταση) και 1087 cm^{-1} (ν_3 ασύμμετρη έκταση) αντιπροσωπεύουν τον τρόπο δόνησης των θειικών ανιόντων (SO_4^{2-}), ενώ η ζώνη στα 549 cm^{-1} υποδηλώνει τη δόνηση των οκτάεδρων $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ [180-184].



Σχήμα 5.98 Φάσματα Raman ασβεσίτη (α) και ετρινγκίτη (β) τα οποία προήλθαν από την εξέταση των κρυστάλλων των **Σχήμα 5.97α** και **Σχήμα 5.97β** αντίστοιχα.

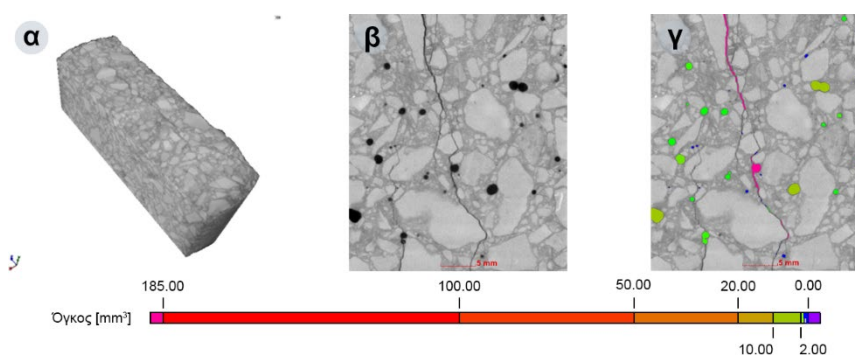
5.8.3. Τρισδιάστατη Τομογραφία Ακτίνων Χ (3D X-Ray microCT)

Η τρισδιάστατη τομογραφία ακτίνων Χ (3D X-Ray microCT) είναι μία μη καταστροφική τεχνική για το χαρακτηρισμό, την εξέταση και την αξιολόγηση ενός αυτοϊαθέντος δείγματος σε τρεις διαστάσεις [185]. Η τρισδιάστατη απόδοση της αυτοϊαθής του σαρωμένου δείγματος και οι εικόνες των δισδιάστατων διατομών, που λήφθηκαν μέσω επεξεργασίας, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 5.99**. Συγκεκριμένα, στο **Σχήμα 5.99β**, μέσω της διαφορετικής απορρόφησης ακτίνων Χ από κάθε υλικό, παρουσιάζεται ένα μέρος της εσωτερικής δομής, ενός τμήματος, του σαρωμένου ιαθέντος δοκιμίου (**Σχήμα 5.99α**). Λόγω της μηδενικής απορρόφησης ακτινοβολίας από τον αέρα, τυχόν διάκενα, πόροι και μη ιασμένα τμήματα αποτυπώνονται με μαύρο χρώμα. Έτσι, τα γραμμικά αντικείμενα αναφέρονται στο σώμα της ρωγμής, ενώ οι κυκλικές δομές στο πορώδες του δοκιμίου. Στην υπόλοιπη επιφάνεια που παρουσιάζεται, τα ανοιχτά γκρι γωνιώδη υλικά, αντιστοιχούν στα αδρανή, ενώ με σκούρο γκρι χρώμα απεικονίζεται η τσιμεντοειδής μήτρα. Επιπλέον, στην ίδια εικόνα παρατηρείται ότι το μέγεθος

των αδρανών δεν κατανέμεται ομοιόμορφα. Ως αποτέλεσμα, η ποσότητα της τσιμεντοειδούς πάστας, η οποία περιλαμβάνει τις δραστικές ουσίες, μεταξύ των χονδρών και λεπτών αδρανών δεν είναι η ίδια. Σχετικά με το στοιχείο της ρωγμής, εκείνη διασχίζει το δοκίμιο σκυροδέματος τόσο μεταξύ των περιοχών που φέρουν χονδρά αδρανή, όσο και μεταξύ θέσεων που απαρτίζονται από λεπτά αδρανή και περισσότερη τσιμεντοειδή πάστα. Επίσης, υπάρχουν περιπτώσεις που η ρωγμή διαπερνά μέσω των χονδρών αδρανών. Αυτό σημαίνει, ότι κατά την πρώτη περίπτωση, υπάρχει λιγότερη ποσότητα δραστικών ουσιών γύρω από την περιοχή της ρωγμής, σε σχέση με το δεύτερο ενδεχόμενο. Το ίδιο σενάριο ισχύει και για τη συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου γύρω από την περιοχή της ρωγμής. Τέλος, σημειώνεται ότι οι περιοχές των πόρων παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με τα αδρανή.

Ακολουθως, μετά την επεξεργασία της προηγούμενης εικόνας με το λογισμικό myVGL 3.2.4. (Σχήμα 5.99γ), γίνεται σαφές ότι το υπολειπόμενο τμήμα της ρωγμής (κύριος κλάδος) που γειτνιάζει με αδρανή έχει μέγιστο πλάτος περίπου 190 μm (ροζ χρώμα), καθώς και σε εκείνα τα μέρη που εμπεριέχονται πόροι. Σημειώνεται, ότι στη συγκεκριμένη σύνθεση, υπήρξαν περιοχές οι οποίες είχαν αρχικό άνοιγμα ρωγμής μέχρι και τα 900 μm. Αντίθετα, όταν η ρωγμή είναι δίπλα σε σκληρυμένη τσιμεντόπαστα, η επούλωση είναι πλήρης. Στην περίπτωση των τριχοειδών ρωγμών, οι οποίες είναι δορυφορικές της κύριας, η αποκατάσταση ήταν και εκεί ολοκληρωτική.

Ως αποτέλεσμα, η τεχνική 3D X-Ray microCT επιβεβαίωσε την αρχική υπόθεση σχετικά με την επίδραση της κατανομής των αδρανών στο οπτικό φαινόμενο της αυτοϊάσης, αλλά εισάγει και τον παράγοντα του πορώδους σχετικά με την αποτελεσματικότητα της ίασης.



Σχήμα 5.99 α) Τμήμα τρισδιάστατης απόδοσης αυτοϊαθέντος δοκίμιου σκυροδέματος, β) δισδιάστατη διατομή της άνω επιφάνειας του δείγματος (α) σε βάθος 2mm, γ) δισδιάστατη εικόνα διατομής με επισημασμένα χαρακτηριστικά, έπειτα από επεξεργασία με το πρόγραμμα myVGL 3.2.4.

5.8.4. Συζήτηση

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στη συγκεκριμένη ενότητα, θεωρείται ότι, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτοθεραπείας, το νερό εισέρχεται στο χώρο της ρωγμής και ενεργοποιεί μια σειρά αντιδράσεων, ενυδατώνοντας μεμονωμένους κόκκους κλίνκερ, που αρχικά είχαν παραμείνει χωρίς ενυδάτωση λόγω της επίδρασης των DCAs. Εξαιτίας αυτής της ενεργοποίησης – ενυδάτωσης, κρύσταλλοι πορτλαντίτη αρχίζουν να δημιουργούνται και να εκπλένονται ιόντα Ca^{2+} μέσω του

δικτύου των τριχοειδών και της ρωγμής. Μαζί με τις άνυδρες φάσεις του κλίνκερ, θεωρείται ότι παρευρίσκονται και άνυδρα σωματίδια του προσθέτου CSA, τα οποία κατά την ενυδάτωση τους οδήγησαν στο σχηματισμό επιπλέον ετρινγκίτη, με αποτέλεσμα τη περεταίρω μείωση του πλάτους των ρωγμών. Επιπλέον, τα ιόντα Ca^{2+} , πιστεύεται ότι αντιδρούν με τα προϊόντα υδρόλυσης του CO_2 στο νερό, προς παραγωγή και καταβύθιση κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται τόσο από τις εικόνες του μικροσκοπίου, που παρουσιάζουν τις αντίστοιχες κρυσταλλικές δομές, όσο και από την επαλήθευση της παρουσίας ασβεστίτη και ετρινγκίτη μέσω της τεχνικής Raman. Τέλος, η τεχνική 3D X-Ray microCT, επικύρωσε την επίδραση των αδρανών στην ίαση, αλλά και παρουσίασε την εσωτερική δομή της ρωγμής μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας αυτοΐασης. Ως εκ τούτου, πιστεύεται ότι ο χώρος της ρωγμής μετά την ίαση δομείται πλευρικά από ένα συνονθύλευμα προϊόντων ενυδάτωσης του κλίνκερ και του επεκτατικού προσθέτου CSA, ενώ το κύριως σώμα έχει κρυσταλλική δομή, με κύρια κρυσταλλική φάση εκείνη του ασβεστίτη. Τέλος, πιστεύεται ότι η κύρια κρυσταλλική δομή δεν είναι ενιαία αλλά φέρει κενά και πόρους τα οποία συνδέονται με τα τριχοειδή και το πορώδες του κύριου δοκιμίου και θα μπορούσε να ειπωθεί ότι θυμίζει τη δομή μίας πιο συμπαγούς ψίχας ψωμιού.

5.9. Συνοπτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων και πρόταση μηχανισμού ίασης

Στο πρώτο στάδιο διερεύνησης της αυτοΐασης, η διδακτορική διατριβή προσανατολίστηκε στη διαδικασία ενυδάτωσης των τσιμεντοειδών παστών. Στη συγκεκριμένη φάση παρατηρήθηκε, ότι το διογκωτικό πρόσθετο CSA λειτουργεί ως πηγή δημιουργίας πρώιμου ετρινγκίτη, ταχύτερα αναπτυσσόμενου από εκείνον της κλασσικής ενυδάτωσης του τσιμέντου. Κατά την περίοδο της ενυδάτωσης, τα δικαρβοξυλικά οργανικά πρόσθετα επηρεάζουν το χρόνο πήξης και ενυδάτωσης των φάσεων του κλίνκερ, αναλόγως της ποσότητας προσθήκης αυτών. Χαρακτηριστικό της επίδρασης τους είναι η ποσότητα του παραγόμενου πορτλαντίτη, ανά κατηγορία σύνθεσης. Επιπλέον, στο σύνολο τους, τα χημικά πρόσθετα κάνουν εντονότερη την παρουσία των C-S-H, ετρινγκίτη και φάσεων AFm, όπως αυτά παρουσιάστηκαν κατά την θερμοβαρυμετρική ανάλυση, η ένταση των οποίων είναι μικρότερη στην περίπτωση της σύνθεσης αναφοράς. Τα οργανικά χημικά πρόσθετα λειτουργούν κατά τη βιβλιογραφία κατασταλτικά, ενώ οι συνθέσεις που τα έφεραν παρουσίασαν σχετικά υψηλότερες τιμές Ca^{2+} . Ως επί το πλείστον, τα οργανικά πρόσθετα επηρεάζουν περισσότερο τις φάσεις C_3A (σελίτης) του τσιμέντου, όπως και τις αντίστοιχες φάσεις του CSA. Κατά το δεύτερο στάδιο και αφού πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της ίασης στα δοκίμια πάστας, διαπιστώθηκε από τις αναλυτικές τεχνικές ότι η ύπαρξη CSA δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες, δίνοντας τη δυναμική παραγωγής ετρινγκίτη σε χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των εικοσιοκτώ ημερών. Η εμφάνιση της συγκεκριμένης φάσεως παρατηρήθηκε σε σύνολο εξήντα οχτώ ημερών από την ημέρα χύτευσης ή σαράντα ημερών

από την ημέρα θραύσης των δοκιμιών. Επιπλέον, σε αυτό το χρονικό διάστημα συνέχισε η ύπαρξη, συγκριτικά με τη σύνθεση αναφοράς, μεγάλων ποσοτήτων C-S-H, που σε συνδυασμό με τον ετρινγκίτη αποκαλύπτουν μια διαδικασία ενυδάτωσης η οποία πιστεύεται ότι προέρχεται από την ύπαρξη άνυδρων φάσεων εντός της μήτρας των διερρηγμένων δοκιμιών. Η ύπαρξη των υπολειπόμενων άνυδρων φάσεων παρουσιάζεται ως απόρροια των DCAs. Επιπρόσθετα, κατά τη χρονική διάρκεια της ίασης, εμφανίσθηκε μείωση της συγκέντρωσης κατιόντων Ca. Η μείωση αυτή, ήταν αποτέλεσμα της δέσμευσης των κατιόντων Ca από τα προϊόντα υδρόλυσης του CO₂ προς παραγωγή και καταβύθιση ανθρακικού ασβεστίου. Τέλος, παρατηρήθηκε διόγκωση της τσιμεντοειδούς μήτρας μέχρι τις πρώτες είκοσι ημέρες, ενώ στη συνέχεια έγινε εμφανής η παραγωγή κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου, οι οποίοι και σφράγισαν τις υπολειπόμενες ρωγμές. Η αποτελεσματικότητα της τελικής ίασης ήταν ανάλογη της σύνθεσης.

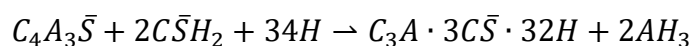
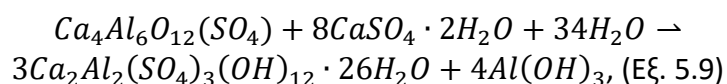
Ακολούθως, σε συνέχεια της μελέτης, έγινε προσθήκη άμμου σε όλες τις συνθέσεις προκειμένου να διεξαχθούν πειράματα σε δοκίμια κονιαμάτων. Πρώτη προσέγγιση έγινε με τη διερεύνηση των μηχανικών ιδιοτήτων κυβικών δοκιμιών κονιάματος σε μονοαξονική θλίψη. Σύμφωνα με αυτή τη δοκιμή, η προσθήκη χημικών πρόσθετων επηρεάζει τη θλιπτική αντοχή των τσιμεντοκονιαμάτων ευεργετικά. Επίσης, στη συγκεκριμένη δοκιμή, αντικατοπτρίζεται πλήρως η μελέτη ενυδάτωσης. Η ανασταλτική δράση των DCAs μειώνεται μετά τη δεύτερη ημέρα, ενώ η προσθήκη του CSA ρυθμίζει το ρυθμό πήξης. Σε δεύτερο χρόνο, και ενώ η παραπάνω δοκιμή αντικαθιστά τη μελέτη ενυδάτωσης, πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος απόδοσης της ίασης στα δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων. Όπως παρουσιάστηκε από τις εικόνες στερεοσκοπικής επιθεώρησης, η προσθήκη αδρανών επηρέασε την οπτική αποτελεσματικότητα της ίασης. Από την άλλη μεριά, τα αποτελέσματα των αναλυτικών τεχνικών συμφώνησαν με τα αντίστοιχα στην περίπτωση των παστών. Ουσιαστικά, στα δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων η ίαση παρουσιάστηκε σε βαθύτερα σημεία από εκείνα της επιφανείας. Στη συνέχεια, για την εκτίμηση της ανθεκτικότητας των δοκιμιών τσιμεντοκονιαμάτων, μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας αυτοΐασης, έγινε χρήση έξι διαφορετικών δοκιμών ανθεκτικότητας. Αυτές ήταν, υδατοαπορροφητικότητα, ανοιχτό πορώδες, κύκλοι ψύξης-απόψυξης και υγρού-ξηρού, διείδυση και διάχυση χλωριόντων. Κατ' αυτές τις δοκιμές, τα ιασμένα δοκίμια παρουσίασαν ικανοποιητική συμπεριφορά. Οι μέθοδοι της υδατοαπορροφητικότητας και του ανοιχτού πορώδους θεωρήθηκαν ως τεχνικές γρήγορης αξιολόγησης, ενώ φάνηκε ότι η ζώνη μετάβασης μεταξύ άμμου και τσιμεντόπαστας υπονομεύει κατά ένα βαθμό την ανθεκτικότητα των τσιμεντοκονιαμάτων. Με την ολοκλήρωση της μελέτης, στο στάδιο των τσιμεντοκονιαμάτων, πραγματοποιήθηκε η επιλογή εκείνων των συνθέσεων που παρουσίασαν στην πλειονότητα τους τα καλύτερα χαρακτηριστικά ίασης και ανθεκτικότητας, τόσο στο επίπεδο πάστας, όσο και σε εκείνο του κονιάματος. Αυτές οι συνθέσεις εξετάστηκαν υπό μορφή σκυροδέματος.

Στην μετέπειτα πορεία των δοκιμών και συγκεκριμένα στο κομμάτι της μελέτης σκυροδέματος, η συμπεριφορά των δειγμάτων στις δοκιμές μηχανικής καταπόνησης ομοιάζε με εκείνες των αντίστοιχων συνθέσεων τσιμεντοκονιαμάτων, όπως και με το

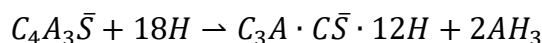
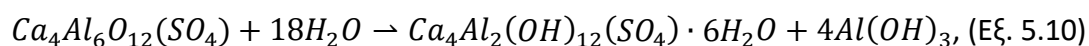
προφίλ ενυδάτωσης που δόθηκε από τις αναλύσεις των συνθέσεων πάστας. Για την τεκμηρίωση της αποτελεσματικότητας της ίασης στην περίπτωση των δοκιμών σκυροδέματος, έγινε, πέραν του οπτικού ελέγχου με στερεοσκόπιο, εξέταση των εκαστοτε δειγμάτων με τεχνικές ανθεκτικότητας, όμοιες με εκείνες στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων. Κατά τη συγκεκριμένη μελέτη αναδείχθηκε η ευεργετική συμπεριφορά των καρβοξυλικών προσθέτων, ενώ θεωρήθηκε ότι η παρουσία ιόντων χλωρίου, έως ένα βαθμό, λόγω του σχηματισμού άλατος Friedel βοηθάει στο φαινόμενο της ίασης. Τέλος, στη βέλτιστη από τις παραπάνω δοκιμές σύνθεση, πραγματοποιήθηκε σειρά ενόργανων ελέγχων, οι οποίοι πιστοποίησαν των σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου στο χώρο των ρωγμών, αλλά και τη δράση του επεκτατικού προσθέτου CSA στην τσιμεντοειδή μήτρα.

Συνοψίζοντας από όλο το φάσμα των δοκιμών και ελέγχων, η διαφορετική απόδοση όλων των δειγμάτων παρουσίασαν τη σημαντικότητα του ρόλου των χημικών προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν. Στην περίπτωση της σύνθεσης αναφοράς (P1, M1, C1), η οποία δεν περιείχε κανένα πρόσθετο, η ρωγμή επιδιορθώθηκε μέσω της αυτογενούς αυτοΐασης (autogenous healing), η οποία είναι συνεργική επίδραση τόσο της ενυδάτωσης των άνυδρων κόκκων του κλίνκερ, όσο και του σχηματισμού ασβεστίτη, μέσω της ενανθράκωσης του πορτλαντίτη. Στα υπόλοιπα δείγματα, σε όλες τις φάσεις της διδακτορικής διατριβής, συνέβη επιπρόσθετα η αυτόνομη αυτοΐαση (autonomous healing), μέσω της ενεργοποίησης των προσθέτων λόγω της ύπαρξης νερού και διοξειδίου του άνθρακα [58, 169, 186, 187]. Το νερό παγιδεύεται στους πόρους και σε σφραγισμένες περιοχές ρωγμών (θύλακες) λειτουργώντας ως δεξαμενή διαλυμένου CO₂, προωθώντας έτσι την ενεργοποίηση των προσθέτων. Η μικρή αύξηση μάζας των δειγμάτων που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των δοκιμών κόπωσης, είναι σημάδι των νέων προϊόντων που σχηματίστηκαν. Η περαιτέρω έκθεση στο νερό, θεωρείται ότι οδηγεί σε πλήρη αυτοΐαση των ρωγμών.

Στην περίπτωση του διογκωτικού πρόσθετου CSA, που χρησιμοποιήθηκε αυτόνομα στις συνθέσεις, P4, M4 και C4, το οποίο περιέχει γελιμίτη (C₄A₃S̄), η αντίδραση του με το νερό παράγει ετρινγκίτη (Aft) (**Εξίσωση 5.9**).



Στο επόμενο στάδιο (**Εξίσωση 5.10**), γίνεται καθίζηση ένυδρου μονοσουλφοαργιλίου ασβεστίου (AFm), όταν εξαφανιστούν τα θειικά άλατα.

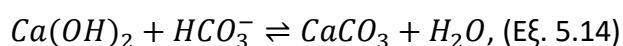
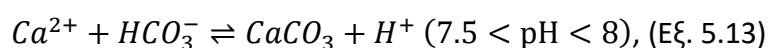
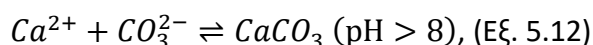
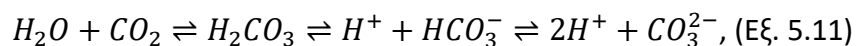


Και στις δύο αντιδράσεις, το άμορφο υδροξείδιο του αργιλίου (2AH₃) σχηματίζεται μαζί με τις φάσεις AFt και AFm. Άλλες ενυδατωμένες φάσεις του CSA, που μπορεί να σχηματιστούν, περιλαμβάνουν C-S-H, στρατλινγκίτη (strätlingite), μονοανθρακικό αρ-

γίλιο, γιμποσίτη ή υδρογρανάτες. Γενικά τα τσιμεντά τύπου CSA διευκολύνουν την ταχεία ανάπτυξη αντοχής, το χαμηλό πορώδες του σκληρυσμένου υλικού, καθώς και την αυξημένη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα [188, 189].

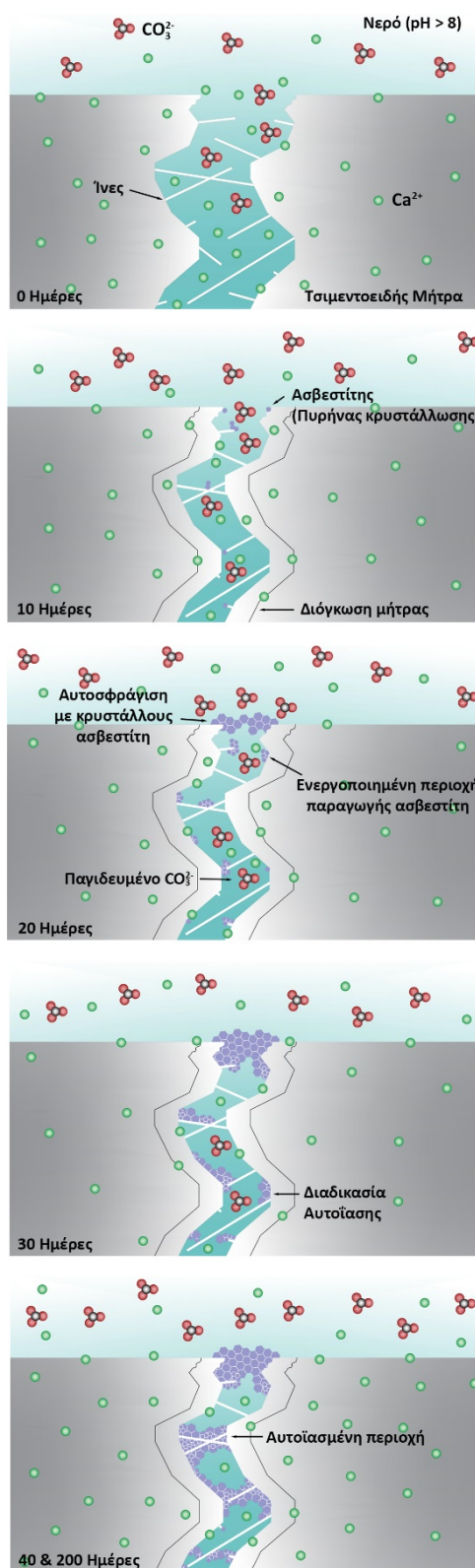
Στην περίπτωση κατά την οποία έγινε χρήση καρβοξυλικών οξέων (τρικαρβοξυλικό οξύ / HO₂C-R-(CO₂H)₂ [P3, M3] ή δικαρβοξυλικό οξύ / HO₂C-R-CO₂H [P2, M2, P5, M5, C5, P6, M6, C6], όπου R αλειφατικό ή αρωματικό και περιέχουν δύο ή τρεις καρβοξυλομάδες) στις συνθέσεις μελέτης, παρατηρήθηκε ότι παρουσίασαν διπλή λειτουργία, είτε ως μειωτές νερού, είτε ως επιβραδυντές, επιτρέποντας έτσι τη χρήση χαμηλότερης αναλογίας νερού προς τσιμεντό στο σχεδιασμό του μίγματος και ως εκ τούτου παρατηρείται βελτίωση των μηχανικών αντοχών του τελικού προϊόντος [115]. Στην περίπτωση των συνθέσεων εκείνων, όπου η μελέτη τους έφθασε μέχρι και το στάδιο του σκυροδέματος (P5, M5, C5, P6, M6, C6), τα δικαρβοξυλικά οξέα απέτρεψαν την πλήρη ενυδάτωση των εκάστοτε μιγμάτων, με αποτέλεσμα την παρουσία άνυδρων σωματιδίων κλίνκερ στη σκληρυμένη τσιμεντοειδή μήτρα, ενώ επίσης περιόρισαν την πλήρη ενυδάτωση του διογκωτικού πρόσθετου (CSA) [46, 108]. Το συγκεκριμένο γεγονός, συνέβη μέσω μίας διαδικασίας χηλικοποίησης κατά τη διάρκεια της οποίας τα μόρια των δικαρβοξυλικών οξέων χάνουν ένα πρωτόνιο και συνδέονται με ένα ιόν Ca²⁺ ούτως ώστε να σχηματιστεί ένα οργανομεταλλικό σύμπλεγμα ασβεστίου με δεσμούς υδρογόνου στην επιφάνεια των προϊόντων ενυδάτωσης (πορτλαντίτης, υδροξυλιωμένα C₃S και C₃A), αλλά όχι επί των ξηρών φάσεων [164-166]. Ως αποτέλεσμα, η καταβύθιση των φάσεων C-S-H και πορτλαντίτη, ο σχηματισμός κρυστάλλων ετρινγκίτη και η μετατροπή των μετασταθών εξαγωνικών (C₄AH₁₃) ένυδρων φάσεων σε κυβικές (C₃AH₆) καθυστέρησαν [115]. Τέλος, η προσθήκη ανθρακικού νατρίου (N \bar{C}) έγινε σκόπιμα στα παραπάνω μείγματα, ώστε να γίνει ρύθμιση της επιβραδυντικής δράσης των DCAs [115, 152, 190].

Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες συνθέσεις, τα μίγματα των συνθέσεων P5, M5, C5, P6, M6 και C6, διασφαλίζουν την παρουσία άνυδρων φάσεων C₃S, C₃A και C₄A₃ \bar{S} στην σκληρυμένη τσιμεντοειδή μήτρα. Ως εκ τούτου, μετά την εμφάνιση των ρωγμών, το νερό κατά τη διείδυση του ξεκινάει εκ νέου την ενυδάτωση τόσο των υπολειπόμενων κόκκων του κλίνκερ, όσο και εκείνων του CSA, οδηγώντας στο σχηματισμό νέων προϊόντων (ένυδρες φάσεις τσιμεντού και διογκωτικού πρόσθετου) τα οποία συμβάλλουν στην πλήρωση των κενών χώρων. Σε δεύτερο χρόνο, τα ιόντα Ca²⁺, εκπλένονται από τη μήτρα του σκυροδέματος, αντιδρώντας με το νερό προς την καταβύθιση πορτλαντίτη. Η υδρόλυση του ατμοσφαιρικού CO₂ στο νερό συντήρησης και ο επακόλουθος σχηματισμός ιόντων CO₃²⁻ (Εξίσωση 5.11) προώθησαν την ενανθράκωση των εκπλυμένων ιόντων Ca²⁺ (Εξίσωση 5.12 και 5.13) και Ca(OH)₂ (Εξίσωση 5.14), με αποτέλεσμα την καταβύθιση κρυστάλλων ασβεστίτη στο χώρο των ρωγμών.



Μέσω των πειραματικών αποτελεσμάτων, συμπεραίνεται ότι τα δείγματα των συνθέσεων P5, M5, C5, P6, M6 και C6 απέδωσαν καλύτερα από τις υπόλοιπες συνθέσεις, στο σύνολο των μετρήσεων, υποδεικνύοντας ότι η χρήση παραγόντων που αποτρέπουν την πλήρη ενυδάτωση του τσιμέντου, κατά το στάδιο ενυδάτωσης και επιτρέποντας την μετέπειτα ενυδάτωση, είναι περισσότερο αποτελεσματικά σχετικά με την αυτοϊαση, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα πρόσθετα. Επιπλέον, η σύνθεση εκείνη που ενσωματώνει τη μεγαλύτερη ποσότητα δικαρβοξυλικών οξέων (P5, M5, C5) ήταν πιο αποτελεσματική από εκείνη που φέρει την πυριτική παιπάλη στο μείγμα της (P6, M6, C6) η οποία ενισχύει το σχηματισμό του C-S-H, μέσω της ποζολανικής αντίδρασης.

Ανακεφαλαιώνοντας και με κεντρικό άξονα τη συμπεριφορά των μιγμάτων των συνθέσεων (P5, M5, C5) και όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.100**, από τη στιγμή της εμφάνισης των δειγμάτων στο νερό, ιόντα ασβεστίου απελευθερώνονται από την τσιμεντοειδή μήτρα. Ταυτόχρονα, το νερό εισέρχεται στο χώρο της ρωγμής μεταφέροντας μαζί του τα προϊόντα υδρόλυσης του διοξειδίου του άνθρακα, ενώ ο μηχανισμός ενυδάτωσης των μη ένυδρων σωματιδίων του κλίνκερ ενεργοποιείται, με αποτέλεσμα την παραγωγή των αντίστοιχων προϊόντων (διόγκωση της μήτρας). Από τα προϊόντα υδρόλυσης του διοξειδίου του άνθρακα, τα διττανθρακικά ιόντα CO_3^{2-} (τιμή pH στο διάλυμα μεγαλύτερη του 8, **Εξίσωση 5.12**) θα αντιδράσουν με τα ιόντα ασβεστίου προς σχηματισμό κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου. Με την πάροδο του χρόνου, σχηματίζονται πυρήνες κρυστάλλωσης ανθρακικού ασβεστίου, τόσο στα περιθώρια της ρωγμής όσο και στην επιφάνεια των ιών πολυπροπυλενίου, που συγκρατούν το ραγισμένο δοκίμιο. Στις θέσεις των πυρήνων κρυστάλλωσης, λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου. Στην είσοδο της ρωγμής, στα σημεία όπου τα ιόντα ασβεστίου έρχονται σε επαφή με την υψηλότερη



Σχήμα 5.100 Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού λειτουργίας της αυτοϊασης (Self-Healing).

συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων, διαμορφώνεται ένα τοίχωμα ανθρακικού ασβεστίου (Self-Sealing), με αποτέλεσμα την κράτηση ανθρακικών ιόντων στον εσωτερικό χώρο της ρωγμής. Τα εναπομείναντα ανθρακικά ιόντα αντιδρούν με τα ιόντα ασβεστίου συνεχίζοντας τη διαδικασία της αυτοϊασης. Ως εκ τούτου, σχηματίζεται μία διευρυμένη στιβάδα ανθρακικού ασβεστίου στην είσοδο της ρωγμής, την οποία την ακολουθούν διαδοχικά τοιχώματα ανθρακικού ασβεστίου κατά μήκος του εσωτερικού της. Έτσι, γύρω από το διάστημα των σαράντα ημερών, όταν έχει επιτευχθεί η αυτοϊαση και έπειτα (μελέτη 60 έως και 200 ημερών), δεν υπάρχουν υπολειμματικές πιέσεις που θα μπορούσαν ενδεχομένως να προκαλέσουν οποιαδήποτε αστοχία στην τσιμεντοειδή μήτρα. Τέλος, το τσιμεντοειδές υλικό, διατηρεί τη δυνατότητα αυτοϊασης σε βάθος χρόνου.

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάστηκε η διερεύνηση των παραμέτρων εκείνων που διαμορφώνουν την ενσωμάτωση των χαρακτηριστικών αυτοΐασης στα τσιμεντοειδή υλικά. Η συγκεκριμένη μελέτη αναπτύσσει μια εναλλακτική προσέγγιση της οικογένειας των σημερινών συμβατικών δομικών στοιχείων, η οποία έρχεται να καλύψει τόσο κοινωνικά όσο και περιβαλλοντολογικά προβλήματα. Οι σύγχρονες απαιτήσεις για την εκπλήρωση του σχεδιασμένου χρόνου ζωής των κατασκευών, έχουν ως αποτέλεσμα τη διάθεση σημαντικών πόρων για τη συντήρηση και την επισκευή αυτών. Δομικά υλικά με δυνατότητες αυτοΐασης έχουν θετική επίδραση στο κόστος, στην ποιότητα και διάρκεια ζωής των δομικών έργων, ενώ θα πρέπει οπωσδήποτε να συνεκτιμώνται και τα αναμενόμενα περιβαλλοντικά οφέλη.

Για την εκπλήρωση του στόχου της συγκεκριμένης εργασίας σχεδιάστηκαν έξι διαφορετικές συνθέσεις οι οποίες αναπτύχθηκαν σε δοκίμια τσιμεντοειδών παστών, κονιαμάτων και σκυροδέματος. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των τελικών τσιμεντοειδών συνδετικών υλικών ήταν τσιμέντο Portland τύπου Ι, ένα εμπορικό διογκωτικό πρόσθετο, δύο διαφορετικά δικαρβοξυλικά οξέα, ένα τρικαρβοξυλικό οξύ, ανθρακικό νάτριο και πυριτική παιπάλη. Για την επίτευξη της εργασιμότητας χρησιμοποιήθηκε υπερρρευστοποιητής, ενώ για την ικανοποίηση της επιπλέον συνοχής έγινε χρήση πολυμερικών ινών. Στα δείγματα κονιαμάτων και σκυροδέματος πραγματοποιήθηκε επιπλέον προσθήκη ανθρακικών αδρανών, ενώ όλες οι συνθέσεις ωρίμασαν στο νερό για 28 ημέρες. Ακολούθως, το σύνολο των παρασκευασμένων δειγμάτων χωρίσθηκε σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα αστόχησε τεχνητά, δημιουργώντας διαμπερή ρωγμή μέγιστου πλάτους 400 μm, ενώ η δεύτερη ομάδα από όλες τις συνθέσεις έμεινε ανέπαφη για συγκριτικούς σκοπούς. Όλα τα θραυσμένα δοκίμια (πάστας, κονιαμάτων και σκυροδέματος) επιθεωρήθηκαν στερεοσκοπικά, ενώ ανάλογα των περιπτώσεων, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις μέσω ενόργανων τεχνικών (X.R.D., TG, A.A.S., S.E.M., Raman Spectroscopy, 3D X-ray microCT), καθώς και φυσικοχημικών ιδιοτήτων (pH, Ηλεκτρική Αγωγιμότητα). Τέλος, αξιολογήθηκε η συμπεριφορά των ιαθέντων δοκιμίων μέσω δοκιμών ανθεκτικότητας (Υδατοαπορροφητικότητα, Ανοιχτό Πορώδες, Ψύξη - Απόψυξη, Ξηρό - Υγρό, Διείσδυση και Διάχυση Χλωριόντων). Το χρονικό εύρος της διαδικασίας ίασης, για όλες τις συνθέσεις άγγιξε τις 200 ημέρες, ενώ υπήρξε σταδιακή μετάβαση στις εκάστοτε τρεις καταστάσεις.

Τα κύρια συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής, τα οποία προέκυψαν από τη μελέτη των δειγμάτων πάστας, κονιάματος και σκυροδέματος, συνοψίζονται παρακάτω.

Από τη σύγκριση των έξι διαφορετικών συνθέσεων πάστας (P1-P6) προέκυψε ότι η ενυδάτωση της ασβεσταργλικής φάσεως προσελκύει περισσότερο τα καρβοξυλικά οξέα σε σχέση με τις ασβεστοπυριτικές φάσεις, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της μετατροπής της μετασταθούς εξαγωνικής φάσεως C_3AH_6 σε κυβική. Ουσιαστικά, τα προκύπτοντα αδιάλυτα οργανικά άλατα, από την αντίδραση των οργανικών επιβραδυντών με τα κατιόντα Ca^{2+} , δημιουργούν ένα φραγμό στην πρόσβαση του νερού για την πλήρη διαβροχή των κόκκων των τσιμεντοειδών υλικών. Επιπλέον, η προσθήκη ανθρακικού νατρίου ρυθμίζει τον επιβραδυντικό ρόλο των καρβοξυλικών οξέων, ενώ λειτουργεί και ως διασπαρτικό υλικό. Επιπροσθέτως, τα καρβοξυλικά οξέα ρυθμίζουν την παραγωγή C-S-H, με ρυθμιστικό παράγοντα να θεωρείται ο αριθμός των υδροξυλομάδων στο μόριο του καρβοξυλικού οξέος, ενώ αναγνωρίστηκε η συμβολή τους στην μετέπειτα ανάπτυξη της ικανότητας αυτοϊασης. Επίσης, το διογκωτικό πρόσθετο Denka CSA#20, παρατηρήθηκε ότι λειτούργησε επικουρικά τόσο στο στάδιο της ενυδάτωσης, προσδίδοντας στο κομμάτι των πρώιμων αντοχών, όσο και στο κομμάτι της αυτοϊασης. Περαιτέρω των παραπάνω, παρατηρήθηκε ότι οι μετρήσεις ενεργούς οξύτητας (pH) και αγωγιμότητας, για τις πρώτες 28 ημέρες, θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως προγνωστικός δείκτης για την μελλοντική αυτοθεραπευτική ικανότητα των τσιμεντοειδών υλικών. Κατά το στάδιο της αξιολόγησης της ικανότητας αυτοϊασης, η σύνθεση εκείνη που έφερε τη διπλάσια ποσότητα δικαρβοξυλικών οξέων (P5) παρουσίασε την ικανότητα να θεραπεύσει ρωγμές περίπου 350 έως 400 μm , ενώ πέραν αυτών, παρατηρήθηκε πως κατά τη διαδικασία αυτοθεραπείας, ενεργοποιήθηκαν οι μηχανισμοί ενυδάτωσης στις υπολειπόμενες μη ενυδατωμένες φάσεις κλίνκερ που εμπεριέχονταν στην τσιμεντόπαστα. Το αποτέλεσμα των καρβοξυλικών οξέων παρουσιάζεται και μεταγενέστερα με την παρουσία έντονης ανάπτυξης C-S-H στα ιαθέντα δοκίμια. Ωστόσο, οι συνθέσεις εκείνες που έφεραν χημικά πρόσθετα παρουσίασαν διόγκωση της τσιμεντοειδούς μήτρας μέχρι και τις 20 ημέρες και στη συνέχεια ανάπτυξη κρυστάλλων $CaCO_3$ στις παρυφές της υπολειπόμενης ρωγμής. Η ανάπτυξη του $CaCO_3$ οφείλεται στη δέσμευση των προϊόντων υδρόλυσης του CO_2 και της αντίδρασης αυτών με τον πορτλαντίτη. Επίσης, οι πολυμερικές ίνες λειτούργησαν ως θέσεις ανάπτυξης πυρήνων κρυστάλλωσης. Τέλος, η οπτική επιθεώρηση μέσω της στερεοσκοπικής μεθόδου και της τεχνικής S.E.M. κρίνονται απαραίτητες και συμπληρωματικές η μία ως προς την άλλη για τη διασαφήνιση του φαινομένου της αυτοϊασης.

Στο επόμενο συγκριτικό στάδιο, εκείνο των δειγμάτων τσιμεντοκονιάς, η οπτική απόδοση των τσιμεντοκονιαμάτων μειώθηκε σε σχέση με τις αντίστοιχες συνθέσεις παστών. Τα δείγματα με χημικά πρόσθετα έφεραν το επιθυμητό αποτέλεσμα εξίσου και στις δύο επιφάνειες του κυλινδρικού δοκιμίου, ενώ αντίθετα, το δείγμα αναφοράς παρουσίασε αποδεκτά αποτελέσματα στην επιφάνεια εκείνη που ακουμπούσε στον πυθμένα του δοχείου που εξελισσόταν η πειραματική διαδικασία. Επίσης, αναδείχθηκε ξανά η θετική επίδραση του διογκωτικού πρόσθετου (CSA), το οποίο εν τέλει κρίθηκε ως αναγκαίο. Στο στάδιο ανάπτυξης των πρώιμων αντοχών τα δικαρβοξυλικά οξέα λειτούργησαν ευεργετικά σε σχέση με το τρικαρβοξυλικό οξύ. Ως προς τις δοκίμες αναλυτικών τεχνικών, επιβεβαίωσαν το σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) (φασματοσκοπία Raman), υποδεικνύοντας έμμεσα το μηχανισμό ίασης. Η

δοκιμή A.A.S. επαληθεύει τη συμπεριφορά των δειγμάτων κονιάματος σε σχέση με εκείνα των παστών, με τη μείωση του ρυθμού έκπλυσης Ca^{2+} να οφείλεται στη δέσμευση αυτών από τα προϊόντα υδρόλυσης του CO_2 κατά την διαδικασία ίασης. Η τεχνική SEM λειτούργησε καθοριστικά, καθώς ήταν εκείνη η οποία επιβεβαίωσε σε μεγάλο βαθμό οπτικά την στερεοσκοπική επιθεώρηση, κατά την οποία η επούλωση των ρωγμών παρουσιάζεται ως βαθιά ουλή στην επιφάνεια των δειγμάτων. Όπως παρουσιάστηκε, η χρήση αδρανών, δημιουργεί μη ενεργές περιοχές ίασης, με αποτέλεσμα στο επίπεδο της ρωγμής να συνεισφέρει το τμήμα της τσιμεντοειδούς μήτρας σε σχέση με το κατοπτρικό του, το οποίο αντιστοιχεί στην επιφάνεια του αδρανούς, στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων του κόκκου άμμου. Στο δεύτερο σκέλος, οι δοκιμές ανθεκτικότητας πιστοποίησαν την λειτουργικότητα της αυτοΐασης. Τα ιασμένα δοκίμια κονιάματος παρουσίασαν γενικά καλή συμπεριφορά στη δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας, η οποία θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για την ταχύτατη διάγνωση της αποτελεσματικής ή μη αυτοΐασης των δομικών υλικών μαζί με εκείνη του ανοικτού πορώδους. Όλες οι συνθέσεις παρουσίασαν πολύ καλή συμπεριφορά στις δοκιμές ξηρού-υγρού και ψύξης-απόψυξης, ενώ κατά την στερεοσκοπική επιθεώρηση δεν παρατηρήθηκε υποβάθμιση των δοκιμών. Ολοκληρώνοντας τις δοκιμές, κατά την εξέταση αντίστασης έναντι διείσδυσης χλωριόντων, τα ιασμένα δοκίμια κονιάματος, επέδειξαν καλή συμπεριφορά, ενώ οι υπολογισθέντες συντελεστές διείσδυσης ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους με τους αναφερόμενους στη βιβλιογραφία.

Στο τελευταίο συγκριτικό στάδιο, εκείνο των δειγμάτων σκυροδέματος, επιλέχθηκαν εκείνες οι συνθέσεις, οι οποίες από το στάδιο των παστών και των τσιμεντοκονιαμάτων επέδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά. Έτσι παρουσιάστηκε ότι η πυριτική παύα προσφέρει μεγαλύτερες τελικές αντοχές σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθέσεις, ενώ το διογκωτικό πρόσθετο CSA βοηθάει γενικά στην ανάπτυξη των αντοχών. Κατά τις δοκιμές ανθεκτικότητας, πιστοποιήθηκε η αποτελεσματικότητα των δικαρβοξυλικών οξέων ως αυτοθεραπευτικών παραγόντων του σκυροδέματος, ενώ και στην περίπτωση εξέτασης των δειγμάτων σκυροδέματος, εξήχθη το συμπέρασμα πως οι δοκιμές υδατοαπορροφητικότητας και ανοικτού πορώδους μπορούν να χρησιμεύσουν ως ένα γρήγορο εναλλακτικό μέσο για την αποτελεσματικότητα της αυτοΐασης. Από τις δοκιμές χλωριόντων εξήχθη το συμπέρασμα ότι η δημιουργία άλατος Friedel ενισχύει την ανθεκτικότητα των ιαθέντων δοκιμών. Συμπεραίνοντας από την συνολική εικόνα όλων των παραπάνω, αλλά και από την επιλεκτική εξέταση του δείγματος σκυροδέματος C5, τα δικαρβοξυλικά οξέα ήταν τα πιο αποτελεσματικά πρόσθετα στην πρόωση της αυτοΐασης, τα οποία σε συνδυασμό με το διογκωτικό πρόσθετο CSA δημιουργούν στην τσιμεντοειδή μήτρα ένα ευεργετικό περιβάλλον, για την ανάπτυξη των κατάλληλων χημικών συνθηκών ώστε να ενεργοποιηθεί ο μηχανισμός αυτοΐασης (άνυδρα υπολείμματα κόκκων κλίνκερ και CSA). Όπως προέκυψε, η αυτοΐαση πραγματοποιήθηκε κυρίως μέσω της καταβύθισης στο χώρο της ρωγμής CaCO_3 , το οποίο δημιουργήθηκε μέσω της ενανθράκωσης του διαλυμένου Ca^{2+} , καθώς και από τη δευτερογενή ανάπτυξη ετρινγκίτη, ο οποίος παρήχθη από την ενυδάτωση των υπολειπόμενων κόκκων CSA. Επιπλέον των παραπάνω, οι ίνες οι οποίες ενσωματώθηκαν

στην τσιμεντοειδή μήτρα, λειτούργησαν ως θέσεις πυρήνωσης για το σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλωσης. Κατά την ολοκλήρωση της ίασης, το εσωτερικό του χώρου της ρωγμής αποτελείται κατά το μήκος αυτής από συμπαγείς θέσεις ανθρακικού ασβεστίου, οι οποίες γεφυρώνουν τις παρυφές της, όπως και από διάσπαρτους θαλάμους αέρα, που λειτουργούν ως ένα δευτερογενές πορώδες της συνολικής δομής του σκυροδέματος.

Από όλες τις δοκιμές σε πάστες, κονιάματα και σκυροδέματα προέκυψε ότι ο συνδυασμός δικαρβοξυλικών οξέων/διογκωτικού έχει τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην αυτοΐαση. Τα παραπάνω πρόσθετα μπορούν να συμβάλουν στην παραγωγή τσιμεντοειδούς πρόσμικτου ή έτοιμου τελικού προϊόντος για την παραγωγή τσιμεντοκονιαμάτων και σκυροδέματος με ικανότητες αυτοΐασης.

Σε περαιτέρω μελέτη του θέματος, προτείνεται η παράλληλη ενθυλάκωση των δραστικών ουσιών σε πορώδη μέσα (φορείς) για τη δημιουργία θέσεων υψηλής συγκέντρωσης δραστικών ουσιών εντός της τσιμεντοειδούς μήτρας. Τα συγκεκριμένα μέσα θα μπορούσαν να ήταν αδρανή υψηλού πορώδους τα οποία εν δυνάμει θα αντικαθιστούσαν μέρος των συμβατικών αδρανών. Επιπλέον, η διαδικασία ίασης θα μπορούσε να παρακολουθηθεί μέσω της τεχνικής της τρισδιάστατης τομογραφίας ακτίνων Χ, ώστε να ελέγχεται το σύνολο του δείγματος και να υπολογίζονται άμεσα περισσότεροι παράμετροι και με μεγαλύτερη ακρίβεια. Τέλος, η υβριδική αντιμετώπιση του προβλήματος της αυτοΐασης με άλλες τεχνικές, θα μπορούσε να μειώσει το χρόνο ίασης, ενώ παράλληλα η αντιμετώπιση αυτή θα συνοδευόταν και από θετικά οικονομικά και περιβαλλοντολογικά αποτελέσματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. U.S.G.S., *Mineral commodity summaries 2020*, in *Mineral Commodity Summaries*. 2020: Reston, VA. p. 204. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>
2. Zhang, J., G. Liu, B. Chen, D. Song, J. Qi, and X. Liu, *Analysis of CO₂ Emission for the Cement Manufacturing with Alternative Raw Materials: A LCA-based Framework*. Energy Procedia, 2014. **61**: p. 2541-2545. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.041>
3. Ernst Worrell, Lynn Price, Nathan Martin, Chris Hendriks, and L.O. Meida, *CARBON DIOXIDE EMISSIONS FROM THE GLOBAL CEMENT INDUSTRY*. Annual Review of Energy and the Environment, 2001. **26**(1): p. 303-329. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.26.1.303>
4. Davidovits, J., *Global warming impact on the cement and aggregates industries*. World Resource Review, 1994. **6**(2): p. 263-278.
5. Nidheesh, P.V. and M.S. Kumar, *An overview of environmental sustainability in cement and steel production*. Journal of Cleaner Production, 2019. **231**: p. 856-871. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.251>
6. UNFCCC, *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*. 1997: Kyoto, Japan.
7. UNFCCC, *Paris Agreement*. 2015: Paris.
8. Sen, S. and H. Vollebergh, *The effectiveness of taxing the carbon content of energy consumption*. Journal of Environmental Economics and Management, 2018. **92**: p. 74-99. <https://doi.org/10.1016/j.jeem.2018.08.017>
9. Weil, M., K. Dombrowski, and A. Buchwald, *10 - Life-cycle analysis of geopolymers*, in *Geopolymers*, J.L. Provis and J.S.J. van Deventer, Editors. 2009, Woodhead Publishing. p. 194-210. <https://doi.org/10.1533/9781845696382.2.194>
10. CEN, *EN 1992-1-1:2004+A1:2014 - Eurocode 2: Design of concrete structures. General rules and rules for buildings*. 2004, European Committee for Standardization. p. 230.
11. de Rooij, M., K. Van Tittelboom, N. De Belie, and E. Schlangen, *Self-Healing Phenomena in Cement-Based Materials: State-of-the-Art Report of RILEM Technical Committee 221-SHC: Self-Healing Phenomena in Cement-Based Materials*. 2013: Springer Netherlands.
12. Neville, A.M., *Properties of Concrete*. 5th ed. 2011: Pearson.
13. Τσίμας, Σ., Τσιβιλής, Σ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου*. 2010: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
14. Global Carbon Project. *Global Carbon Atlas*. 2018; Available from: <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>.
15. Geopolymer_Institute. *Geopolymer Cement for mitigation of Global Warming*. 2006; Available from: <https://www.geopolymer.org/applications/global-warming/>.
16. CEMBUREAU, *2019 Activity Report*. 2019.

17. CEMBUREAU, *2017 Activity Report*. 2017.
18. CEMBUREAU, *2018 Activity Report*. 2018.
19. CEN, *EN 197-1:2011, Cement. Composition, specifications and conformity criteria for common cements*. 2011, European Committee for Standardization. p. 56.
20. ASTM, *ASTM C91 / C91M - 18, Standard Specification for Masonry Cement*. 2018, ASTM International: West Conshohocken, PA. https://doi.org/10.1520/C0091_C0091M-18
21. Fujishima, A., K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. 1999: BKC.
22. Agrios, A.G. and P. Pichat, *State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005. **35**(7): p. 655-663. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-1627-6>
23. Fujishima, A., X. Zhang, and D.A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. *Surface Science Reports*, 2008. **63**(12): p. 515-582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
24. Paz, Y., Z. Luo, L. Rabenberg, and A. Heller, *Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass*. *Journal of Materials Research*, 1995. **10**(11): p. 2842-2848. <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.2842>
25. Negishi, N., S. Matsuzawa, K. Takeuchi, and P. Pichat, *Transparent Micrometer-Thick TiO₂ Films on SiO₂-Coated Glass Prepared by Repeated Dip-Coating/Calcination: Characteristics and Photocatalytic Activities for Removing Acetaldehyde or Toluene in Air*. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(15): p. 3808-3814. <https://doi.org/10.1021/cm070320i>
26. Guo, T., Z. Bai, C. Wu, and T. Zhu, *Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. **79**(2): p. 171-178. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.033>
27. Raillard, C., V. Héquet, P. Le Cloirec, and J. Legrand, *Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂-containing paper: effect of water vapor*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004. **163**(3): p. 425-431. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.01.014>
28. Teekateerawej, S., J. Nishino, and Y. Nosaka, *Design and evaluation of photocatalytic micro-channel reactors using TiO₂-coated porous ceramics*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006. **179**(3): p. 263-268. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.08.024>
29. Maggos, T., A. Plassais, J.G. Bartzis, C. Vasilakos, N. Moussiopoulos, and L. Bonafous, *Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008. **136**(1-3): p. 35-44. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9722-2>
30. Hassan, M.M., H. Dylla, L.N. Mohammad, and T. Rupnow, *Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement*. *Construction and Building Materials*, 2010. **24**(8): p. 1456-1461. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.009>

31. Hüsken, G., M. Hunger, and H.J.H. Brouwers, *Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification*. Building and Environment, 2009. **44**(12): p. 2463-2474.
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.04.010>
32. Carneiro, J.O., V. Teixeira, A.J. Martins, M. Mendes, M. Ribeiro, and A. Vieira, *Surface properties of doped and undoped TiO₂ thin films deposited by magnetron sputtering*. Vacuum, 2009. **83**(10): p. 1303-1306.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.03.028>
33. Rachel, A., M. Subrahmanyam, and P. Boule, *Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **37**(4): p. 301-308. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00007-3)
34. Boccaccini, A.R., M. Rossetti, J.A. Roether, S.H. Sharif Zein, and M. Ferraris, *Development of titania coatings on glass foams*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(7): p. 2554-2558.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.019>
35. Ramirez, A.M., K. Demeestere, N. De Belie, T. Mäntylä, and E. Levänen, *Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential*. Building and Environment, 2010. **45**(4): p. 832-838.
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.09.003>
36. Strini, A., S. Cassese, and L. Schiavi, *Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **61**(1): p. 90-97.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.04.009>
37. Diamanti, M.V., M. Ormellese, and M. Pedeferrri, *Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(11): p. 1349-1353.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.07.003>
38. Auvinen, J. and L. Wirtanen, *The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality*. Atmospheric Environment, 2008. **42**(18): p. 4101-4112.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.031>
39. Gunschera, J., J.R. Andersen, N. Schulz, and T. Salthammer, *Surface-catalysed reactions on pollutant-removing building products for indoor use*. Chemosphere, 2009. **75**(4): p. 476-482.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.055>
40. Breugel, K.V. *Self-healing material concepts as solution for aging infrastructure*. in *37th conference on our world in concrete and structures (OWICS 2012)*. 2012. Singapore: Orchard Plaza.
41. Breugel, K.v. *Is there a market for self-healing cement-based materials?* in *First International Conference on Self Healing Materials*. 2007. Noordwijk aan Zee, The Netherlands: Springer.
42. Cailleux, E. and V. Pollet. *Investigations on the development of self-healing properties in protective coatings for concrete and repair mortars*. in *2nd International Conference on Self-Healing Materials*. 2009. Chicago, Illinois USA: IUPAC, 2010.

43. Tittelboom, K.V., *Self-Healing Concrete through Incorporation of Encapsulated Bacteria- or Polymer-Based Healing Agents ('Zelfhelend beton door incorporatie van ingekapselde bacteri.* 2012, Ghent University: Ghent. p. 344.
44. Ferrara, L., V. Krelani, and M. Carsana, A "fracture testing" based approach to assess crack healing of concrete with and without crystalline admixtures. *Construction and Building Materials*, 2014. **68**: p. 535-551. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.008>
45. Li, V.C. and E. Herbert, *Robust Self-Healing Concrete for Sustainable Infrastructure.* *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2012. **10**(6): p. 207-218. <https://doi.org/10.3151/jact.10.207>
46. Wu, M., B. Johannesson, and M. Geiker, *A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material.* *Construction and Building Materials*, 2012. **28**(1): p. 571-583. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.086>
47. Van Tittelboom, K. and N. De Belie, *Self-Healing in Cementitious Materials—A Review.* *Materials*, 2013. **6**(6). <https://doi.org/10.3390/ma6062182>
48. Mihashi, H. and T. Nishiwaki, *Development of Engineered Self-Healing and Self-Repairing Concrete-State-of-the-Art Report.* *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2012. **10**(5): p. 170-184. <https://doi.org/10.3151/jact.10.170>
49. NISSAN. *Scratch Shield.* 2020; Available from: <https://www.nissan-global.com/EN/TECHNOLOGY/OVERVIEW/scratch.html>.
50. S. Weiner and H.D. Wagner, *THE MATERIAL BONE: Structure-Mechanical Function Relations.* 1998. **28**(1): p. 271-298. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.271>
51. Zhou, B.L., *Some progress in the biomimetic study of composite materials.* *Materials Chemistry and Physics*, 1996. **45**(2): p. 114-119. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(96\)80087-3](https://doi.org/10.1016/0254-0584(96)80087-3)
52. Fratzl, P. and R. Weinkamer, *Hierarchical Structure and Repair of Bone: Deformation, Remodelling, Healing, in Self Healing Materials - An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, S. van der Zwaag, Editor. 2007, Springer: The Netherlands. p. 323–335.
53. Vermolen, F.J., W.G. van Rossum, E. Javierre, and J.A. Adam, *Modeling of Self Healing of Skin Tissue, in Self Healing Materials - An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, S. van der Zwaag, Editor. 2007, Springer: The Netherlands. p. 337–363.
54. Kessler, M.R., *Self-healing: A new paradigm in materials design.* *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, 2007. **221**(4): p. 479-495. <https://doi.org/10.1243/09544100JAERO172>
55. Wool, R.P., *Self-healing materials: a review.* *Soft Matter*, 2008. **4**(3): p. 400-418. <https://doi.org/10.1039/B711716G>
56. Ghosh, S.K., *Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications, in Self-Healing Materials*, S.K. Ghosh, Editor. 2008. p. 1-28. <https://doi.org/10.1002/9783527625376.ch1>
57. Yuan, L., S. Chen, S. Wang, Y. Huang, Q. Yang, S. Liu, J. Wang, P. Du, X. Cheng, and Z. Zhou, *Research on the Improvement of Concrete Autogenous Self-healing Based on the Regulation of Cement Particle Size Distribution (PSD).*

- Materials (Basel, Switzerland), 2019. **12**(17): p. 2818.
<https://doi.org/10.3390/ma12172818>
58. Rajczakowska, M., K. Habermehl-Cwirzen, H. Hedlund, and A. Cwirzen, *Autogenous Self-Healing: A Better Solution for Concrete*. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019. **31**(9): p. 03119001.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002764](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002764)
 59. Guzlena, S. and G. Sakale, *Self-healing concrete with crystalline admixture – a review*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019. **660**: p. 012057. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/660/1/012057>
 60. Igarashi, S., M. Kunieda, and T. Nishiwaki, *Technical Committee on Autogenous Healing in Cementitious Materials*. JCI.
 61. Dry, C., *Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials*. Composite Structures, 1996. **35**(3): p. 263-269.
[https://doi.org/10.1016/0263-8223\(96\)00033-5](https://doi.org/10.1016/0263-8223(96)00033-5)
 62. Motuku, M., U.K. Vaidya, and G.M. Janowski, *Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact*. Smart Materials and Structures, 1999. **8**(5): p. 623.
 63. Bleay, S.M., C.B. Loader, V.J. Hawyes, L. Humberstone, and P.T. Curtis, *A smart repair system for polymer matrix composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(12): p. 1767-1776.
[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00020-3)
 64. Pang, J.W.C. and I.P. Bond, *'Bleeding composites'—damage detection and self-repair using a biomimetic approach*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**(2): p. 183-188.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.06.016>
 65. Pang, J.W.C. and I.P. Bond, *A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(11): p. 1791-1799.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.03.008>
 66. Carolyn, D., *Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices*. Smart Materials and Structures, 1994. **3**(2): p. 118.
 67. Dry, C. and W. McMillan, *Three-part methylmethacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete*. Smart Materials and Structures, 1996. **5**(3): p. 297-300. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/5/3/007>
 68. Dry, C.M., *Three designs for the internal release of sealants, adhesives, and waterproofing chemicals into concrete to reduce permeability*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(12): p. 1969-1977.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00415-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00415-4)
 69. Mihashi, H., Y. Kaneko, T. Nishiwaki, and K. Otsuka, *Fundamental study on development of intelligent concrete characterized by self-healing capability for strength*. Transactions of the Japan Concrete Institute, 2000. **22**: p. 441-450.
 70. Joseph, C., A. Jefferson, and M. Cantoni. *Issues relating to the autonomic healing of cementitious materials*. in *First International Conference on Self Healing Materials*. 2007. Noordwijk aan Zee, The Netherlands: Springer.

71. Li, V.C., Y.M. Lim, and Y.-W. Chan, *Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious composite*. Composites Part B: Engineering, 1998. **29**(6): p. 819-827. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(98\)00034-1](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(98)00034-1)
72. Thao, T.D.P., T.J.S. Johnson, Q.S. Tong, and P.S. Dai, *Implementation of self-healing in concrete – Proof of concept*. The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering, 2009. **2**(2): p. 116-125. <https://doi.org/10.1080/19373260902843506>
73. Joseph, C., A.D. Jefferson, B. Isaacs, R. Lark, and D. Gardner, *Experimental investigation of adhesive-based self-healing of cementitious materials*. 2010. **62**(11): p. 831-843. <https://doi.org/10.1680/macr.2010.62.11.831>
74. Nishiwaki, T., H. Mihashi, B.-K. Jang, and K. Miura, *Development of Self-Healing System for Concrete with Selective Heating around Crack*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2006. **4**(2): p. 267-275. <https://doi.org/10.3151/jact.4.267>
75. Hemsley, A.R. and P.C. Griffiths, *Architecture in the microcosm: Biocolloids, self-assembly and pattern formation*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2000. **358**(1766): p. 547-564. <https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0545>
76. Schleicher, L. and B.K. Green, *Manifold record material*. US patent 2730456. 1956.
77. Ghosh, S.K., *Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective*, in *Functional Coatings*. 2006. p. 1-28. <https://doi.org/10.1002/3527608478.ch1>
78. White, S.R., N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown, and S. Viswanathan, *Autonomic healing of polymer composites*. Nature, 2001. **409**: p. 794. <https://doi.org/10.1038/35057232>
79. Boh, B. and B. Šumiga, *Microencapsulation technology and its applications in building construction materials*. RMZ - Materials and Geoenvironment, 2008. **55**: p. 329-344.
80. Tomiuchi, S. and Y. Nishihama, *JP patent 61031338, Matsushita Electric Works, Ltd.* 1986.
81. *Fabrication of hydraulic building boards*. JP patent 60028776. Noda Plywood Mfg. Co., Ltd. 1985.
82. Okamoto, T., T. Sato, T. Kanbayashi, and C. Kato, *Preparation of fine grain ice and dry clathrate water for manufacture of concrete and mortar, and manufacture of concrete and mortar*. EP patent 338739. Mitsui Construction Co., Ltd., Shiiiai Kemutekku KK, Osaka Yuki Kagaku Kogyo Co., Ltd. 1989.
83. Nishiwaki, T., *Fundamental Study on Development of Intelligent Concrete with Self-healing capability*, in *Architecture and Building Science, Graduate School of Engineering*. 1997, Tohoku University: Sendai, Japan.
84. Rattner, E. *Cost-effective self-healing concrete*. 2011; Available from: <https://thefutureofthings.com/4361-cost-effective-self-healing-concrete/#:~:text=Michelle%20Pelletier%2C%20an%20engineering%20student,healing%20%E2%80%9Csmart%20building%20materials%E2%80%9D>.
85. Kishi, T., T.-h. Ahn, A. Hosoda, S. Suzuki, and H. Takaoka. *Self healing behaviour by cementitious recrystallization of cracked concrete incorporating expansive*

- agent. in *First International Conference on Self Healing Materials*. 2007. Noordwijk, The Netherlands.
86. Ahn, T., *Development of self-healing concrete incorporating geo-materials: a study on its mechanism and behavior in cracked concrete.*, in *Department of Civil Engineering*. 2008, The University of Tokyo: Tokyo, Japan.
 87. Kishi, T. and T.H. Ahn. *The effect of geo-materials on the autogenous healing behavior of cracked concrete*. in *2nd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting*. 2008. Cape Town, South Africa: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439828403.ch30>
 88. Ahn, T.-H. and T. Kishi, *Crack Self-Healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixtures*. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2010. **8**(2): p. 171-186. <https://doi.org/10.3151/jact.8.171>
 89. Dilnesa, B.Z., B. Lothenbach, G. Renaudin, A. Wichser, and D. Kulik, *Synthesis and characterization of hydrogarnet $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_4(3-y)$* . *Cement and Concrete Research*, 2014. **59**: p. 96-111. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.001>
 90. Jonkers, H.M., A. Thijssen, G. Muyzer, O. Copuroglu, and E. Schlangen, *Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete*. *Ecological Engineering*, 2010. **36**(2): p. 230-235. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.12.036>
 91. Van Tittelboom, K., N. De Belie, W. De Muynck, and W. Verstraete, *Use of bacteria to repair cracks in concrete*. *Cement and Concrete Research*, 2010. **40**(1): p. 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.025>
 92. Gollapudi, U.K., C.L. Knutson, S.S. Bang, and M.R. Islam, *A new method for controlling leaching through permeable channels*. *Chemosphere*, 1995. **30**(4): p. 695-705. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00435-W](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00435-W)
 93. van der Zwaag, S., *Routes and mechanisms towards self healing behaviour in engineering materials*. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 2010. **58**(2): p. 227-236. <https://doi.org/10.2478/v10175-010-0022-6>
 94. Sakai, Y., Y. Kitagawa, T. Fukuta, and M. Iiba, *Experimental study on enhancement of self-restoration of concrete beams using SMA wire*. *Smart Structures and Materials*. Vol. 5057. 2003: SPIE.
 95. Sherif, E.-T. and O.-R. Juan, *Prestressing Concrete Using Shape Memory Alloy Tendons*. *ACI Structural Journal*, 2004. **101**(6). <https://doi.org/10.14359/13460>
 96. Saiidi, M.S., M. Sadrossadat-Zadeh, C. Ayoub, and A. Itani, *Pilot Study of Behavior of Concrete Beams Reinforced with Shape Memory Alloys*. 2007. **19**(6): p. 454-461. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2007\)19:6\(454\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:6(454))
 97. Jefferson, A., C. Joseph, R. Lark, B. Isaacs, S. Dunn, and B. Weager, *A new system for crack closure of cementitious materials using shrinkable polymers*. *Cement and Concrete Research*, 2010. **40**(5): p. 795-801. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.01.004>
 98. Song, G., N. Ma, and H.N. Li, *Applications of shape memory alloys in civil structures*. *Engineering Structures*, 2006. **28**(9): p. 1266-1274. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2005.12.010>

99. Duerig, T.W., K.N. Melton, D. Stöckel, and C.M. Waymanb, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. 1990: Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-04566-5>
100. Song, G. and Y.L. Mo, *Increasing concrete structural survivability using smart materials. A proposal submitted to Grants to Enhance and Advance Research (GEAR), University of Houston*. 2003.
101. Kanellopoulos, A., P. Giannaros, D. Palmer, A. Kerr, and A. Al-Tabbaa, *Polymeric microcapsules with switchable mechanical properties for self-healing concrete: synthesis, characterisation and proof of concept*. *Smart Materials and Structures*, 2017. **26**(4): p. 045025. <https://doi.org/10.1088/1361-665x/aa516c>
102. Hilloulin, B., K. Van Tittelboom, E. Gruyaert, N. De Belie, and A. Loukili, *Design of polymeric capsules for self-healing concrete*. *Cement and Concrete Composites*, 2015. **55**: p. 298-307. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.022>
103. Mignon, A., G.-J. Graulus, D. Snoeck, J. Martins, N. De Belie, P. Dubruel, and S. Van Vlierberghe, *pH-sensitive superabsorbent polymers: a potential candidate material for self-healing concrete*. *Journal of Materials Science*, 2015. **50**(2): p. 970-979. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8657-6>
104. Cao, Y., C. Gehlen, U. Angst, L. Wang, Z. Wang, and Y. Yao, *Critical chloride content in reinforced concrete — An updated review considering Chinese experience*. *Cement and Concrete Research*, 2019. **117**: p. 58-68. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.020>
105. ASCE. *Policy Statement 299 - Infrastructure Investment*. 2017; Available from: <https://www.asce.org/issues-and-advocacy/public-policy/policy-statement-299---infrastructure-investment/>.
106. ARTBA. *2019 Bridge Report. 47,000 U.S Bridges in Poor Condition & Pace of Repair Slows to Crawl*. 2019; Available from: <https://artbabridgereport.org/reports/2019-ARTBA-Bridge-Report.pdf>.
107. Haque, A.B.M.R., S. Sasibut, K. Siddiquee, and M.S. Alam, *Seismic Performance Degradation of a Steel Pile Supported Highway Bridge Bent Due to Corrosion*, in *9th International Conference on Short and Medium Span Bridges*. 2014: Calgary, Alberta, Canada.
108. Nagataki, S. and H. Gomi, *Expansive admixtures (mainly ettringite)*. *Cement and Concrete Composites*, 1998. **20**(2): p. 163-170. [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(97\)00064-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(97)00064-4)
109. Denka. *CSA#20 Shrinkage-Reducing and Compensating Additive*. Available from: https://denka-dipl.com.sg/wp-content/uploads/Denka_CSA20.pdf.
110. NEWCHEM, *Product Information - DENKA CSA#20*. 2019.
111. Henke, K.R., T.L. Robl, and R.F. Rathbone. *Effects of Calcium Sulfate and Aluminum Crystal Forms on the Kinetics of ettringite Formation*. in *2007 World of Coal Ash (WOCA)*. 2007. Northern Kentucky, USA.
112. GmbH, D.C., *Safety Data Sheet - Denka CSA#20*. 2015: Germany.
113. ACI, *ACI 212. 3R-16 Report on Chemical Admixtures for Concrete*. 2016: American Concrete Institute.

114. ASTM, *ASTM C494 / C494M-17, Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete*. 2017, ASTM International: West Conshohocken, PA. https://doi.org/10.1520/C0494_C0494M-17
115. Collepardi, M.M., 6 - *Water Reducers/Retarders*, in *Concrete Admixtures Handbook (Second Edition)*, V.S. Ramachandran, Editor. 1996, William Andrew Publishing: Park Ridge, NJ. p. 286-409. <https://doi.org/10.1016/B978-081551373-5.50010-6>
116. Janotka, I. and S.C. Mojumdar, *Degree of hydration in cement paste and C₃A-sodium carbonate-water systems*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007. **90**(3): p. 645-652. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8517-6>
117. Wang, Y., F. He, J. Wang, and Q. Hu, *Comparison of Effects of Sodium Bicarbonate and Sodium Carbonate on the Hydration and Properties of Portland Cement Paste*. *Materials*, 2019. **12**(7): p. 1033. <https://doi.org/10.3390/ma12071033>
118. Lohtia, R.P. and R.C. Joshi, 10 - *Mineral Admixtures*, in *Concrete Admixtures Handbook (Second Edition)*, V.S. Ramachandran, Editor. 1996, William Andrew Publishing: Park Ridge, NJ. p. 657-739. <https://doi.org/10.1016/B978-081551373-5.50014-3>
119. ASTM, *ASTM C127-15, Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Coarse Aggregate*. 2015, ASTM International: West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/C0127-15>
120. ASTM, *ASTM C128-15, Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Fine Aggregate*. 2015, ASTM International: West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/C0128-15>
121. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ 2016.
122. Mailvaganam, N., M. Rixom, D. Manson, and C. Gonzales, *Chemical Admixtures for Concrete*. 3rd Edition ed. 1999, London: CRC Press. <https://doi.org/10.4324/9780203017241>
123. Ramachandran, V.S. and V.M. Malhotra, 7 - *Superplasticizers*, in *Concrete Admixtures Handbook (Second Edition)*, V.S. Ramachandran, Editor. 1996, William Andrew Publishing: Park Ridge, NJ. p. 410-517. <https://doi.org/10.1016/B978-081551373-5.50011-8>
124. Sika, *ΦΥΛΛΟ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ - Sika® ViscoCrete-300* 2018.
125. Sika, *SAFETY DATA SHEET - Sika® ViscoCrete®-300*. 2016, Sika: United Kingdom.
126. DuroStick, *ΤΕΧΝΙΚΟ ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ - DUROFIBRE ίνες πολυπροπυλενίου 6 & 12mm*. DuroStick: Ελλάδα.
127. CEN, *EN 196-1:2016, Methods of testing cement. Determination of strength*. 2016, European Committee for Standardization.
128. ASTM, *ASTM C109 / C109M-16a, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)*. 2016, ASTM International: West Conshohocken, PA. https://doi.org/10.1520/C0109_C0109M-16A
129. ASTM, *ASTM C1585-20, Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes*. 2020, ASTM International: West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/C1585-20>

130. ASTM, *ASTM C642-13, Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete*. 2013, ASTM International: West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/C0642-13>
131. ASTM, *ASTM C666 / C666M-15, Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing*. 2015, ASTM International: West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/C0666 C0666M-15>
132. NORDTEST, *Concrete, hardened: Accelerated chloride penetration (NT BUILD 443)*. 1995, Nordtest: Denmark.
133. NORDTEST, *Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments (NT BUILD 492)* 1999, Nordtest: Denmark.
134. CEN, *EN 206:2013+A1:2016, Concrete. Specification, performance, production and conformity (EN 206:2013+A1:2016)*. 2013, European Committee for Standardization. p. 108.
135. CEN, *EN 12390-1:2012, Testing hardened concrete. Shape, dimensions and other requirements for specimens and moulds (EN 12390-1:2012)*. 2012, European Committee for Standardization. p. 18.
136. CEN, *EN 12390-2:2019, Testing hardened concrete. Making and curing specimens for strength tests (EN 12390-2:2019)*. 2019, European Committee for Standardization. p. 12.
137. CEN, *EN 12390-3:2019, Testing hardened concrete. Compressive strength of test specimens (EN 12390-3:2019)*. 2019, European Committee for Standardization. p. 24.
138. CEN, *EN 1992-1-1:2004+A1:2014, Eurocode 2: Design of concrete structures. General rules and rules for buildings (EN 1992-1-1:2004/A1:2014)*. 2015, European Committee for Standardization. p. 230.
139. Sisomphon, K., O. Copuroglu, and E.A.B. Koenders, *Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive*. *Cement and Concrete Composites*, 2012. **34**(4): p. 566-574. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.005>
140. BRUKER, *TWIN/TWIN, The Ingenious Beam Path Design in the D8 ADVANCE*. 2011, Bruker AXS GmbH: Federal Republic of Germany.
141. BRUKER, *XRD sales training-2010, Basics in XRD*, BRUKER, Editor. 2010, Bruker AXS GmbH: Federal Republic of Germany.
142. TOLEDO, M., *Curie temperature measurements on nanocrystalline iron-based mechanically alloyed materials (Thermal Analysis Application No. UC 243)*. 2010: Mettler-Toledo AG, Analytical, CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland.
143. Skoog, D.A., F.J. Holler, and S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. 6th ed. / ed. 2007: Belmont (Calif.) : Thomson.
144. Tang, L., *Chloride Transport in Concrete - Measurement and Prediction, Ph.D. Thesis*, in *Department of Building Materials*. 1996, Chalmers University of Technology: Gothenburg, Sweden.
145. Nilsson, L., M.H. Ngo, and O.E. Gjrv. *High-performance repair materials for concrete structures in the port of Gothenburg*. in *Second International Conference on Concrete Under Severe Conditions: Environment and Loading*. 1998. Troms, Norway: CRC Press, 1998.

146. CEN, *EN 196-2:2013, Method of testing cement. Chemical analysis of cement (EN 196-2:2013)*. 2013, European Committee for Standardization. p. 78.
147. Frederiksen, J.M., L. Mejlbro, and L.-O. Nilsson, *Fick's 2nd law - Complete solutions for chloride ingress into concrete – with focus on time dependent diffusivity and boundary condition*. Report TVBM. Vol. 3146. 2009: Division of Building Materials, LTH, Lund University. 110 pages.
148. Scrivener, K.E., R.E. Snellings, and B.E. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. 1st Edition ed. 2016, Boca Raton: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b19074>
149. Gamal, S.M.A., S. Abo-El-Enein, N. El-Din Ahmed, and A. A Abdelnaby, *Effect of Novel Binaphthol Admixture on the Hydration Characteristics and Mechanical Properties of OPC Pastes*. *Advances in Cement Research*, 2018.
150. Brown, M.E. and P.K. Gallagher, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to inorganic and miscellaneous materials*. 2003: Elsevier Science.
151. Villagrán-Zaccardi, Y.A., H. Egüez-Alava, K. De Buysser, E. Gruyaert, N.J.M. De Belie, and Structures, *Calibrated quantitative thermogravimetric analysis for the determination of portlandite and calcite content in hydrated cementitious systems*. *Materials and Structures*, 2017. **50**(3): p. 179. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1046-2>
152. Monosi, S., G. Moriconi, and M. Collepardi, *Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure portland clinker compounds hydration. III. Hydration of tricalcium silicate alone and in the presence of tricalcium aluminate*. *Cement and Concrete Research*, 1982. **12**(4): p. 425-435. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(82\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(82)90057-6)
153. Frías, M., O. Rodriguez, R. Vigil de la Villa, R. García, S. Martínez-Ramírez, L.J. Fernández-Carrasco, and I. Vegas, *The Influence of Activated Coal Mining Wastes on the Mineralogy of Blended Cement Pastes*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016. **99**(1): p. 300-307. <https://doi.org/10.1111/jace.13840>
154. He, Y., X. Zheng, L. Lü, S. Yu, G. Deng, and S. Hu, *Dehydration Characteristics of C-S-H with Ca/Si Ratio 1.0 Prepared Via Precipitation*. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2018. **33**(3): p. 619-624. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-1869-x>
155. Matschei, T., B. Lothenbach, and F.P. Glasser, *The AFm phase in Portland cement*. *Cement and Concrete Research*, 2007. **37**(2): p. 118-130. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.010>
156. Homma, D., H. Mihashi, and T. Nishiwaki, *Self-Healing Capability of Fibre Reinforced Cementitious Composites*. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2009. **7**(2): p. 217-228. <https://doi.org/10.3151/jact.7.217>
157. RRUFFproject. *CrystalSleuth*. 2009; Available from: https://rruff.info/about/about_download.php.
158. Mittermayr, F., C. Bauer, D. Klammer, M.E. Böttcher, A. Leis, P. Escher, and M. Dietzel, *Concrete under sulphate attack: an isotope study on sulphur sources*. *Isotopes Environ Health Stud*, 2012. **48**(1): p. 105-17. <https://doi.org/10.1080/10256016.2012.641964>
159. Kim, S.-S. and S.-T. Lee, *Microstructural observations on the deterioration of concrete structure for sewage water treatment*. *KSCE Journal of Civil*

- Engineering, 2010. **14**(5): p. 753-758. <https://doi.org/10.1007/s12205-010-0840-y>
160. Ševčík, R., P. Šašek, and A. Viani, *Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO₃ polymorphs: vaterite, aragonite and calcite*. Journal of Materials Science, 2018. **53**(6): p. 4022-4033. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1884-x>
 161. Setzer, M.J., R. Auberg, and H.J. Keck, *PRO 24: International RILEM Workshop on Frost Resistance of Concrete - From Nano-Structure and Pore Solution to Macroscopic Behaviour and Testing*. 2002: RILEM Publications.
 162. Stepkowska, E.T., J.L. Pérez-Rodríguez, M.J. Sayagués, and J.M. Martínez-Blanes, *Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003. **73**(1): p. 247-269. <https://doi.org/10.1023/A:1025158213560>
 163. Nishikawa, T., K. Suzuki, S. Ito, K. Sato, and T. Takebe, *Decomposition of synthesized ettringite by carbonation*. Cement and Concrete Research, 1992. **22**(1): p. 6-14. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90130-N](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90130-N)
 164. Chaudhari, O., J.J. Biernacki, and S. Northrup, *Effect of carboxylic and hydroxycarboxylic acids on cement hydration: experimental and molecular modeling study*. Journal of Materials Science, 2017. **52**(24): p. 13719-13735. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1464-0>
 165. Myrdal, R., *Retarding admixtures for concrete*, in *SINTEF Building and Infrastructure / COIN - Concrete Innovation Center*. 2007, SINTEF: Trondheim, Norway. p. 1-23.
 166. Xincheng, P., D. Jixin, and N. Milestone, *Super-high-strength high performance concrete*. 1st ed. 2012, London: CRC Press. 1-243. <https://doi.org/10.1201/b13112>
 167. Yang, Y., M.D. Lepech, E.-H. Yang, and V.C. Li, *Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet–dry cycles*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(5): p. 382-390. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.013>
 168. Hong, G., C. Song, and S. Choi, *Autogenous Healing of Early-Age Cracks in Cementitious Materials by Superabsorbent Polymers*. Materials, 2020. **13**(3). <https://doi.org/10.3390/ma13030690>
 169. Liu, H., H. Huang, X. Wu, H. Peng, Z. Li, J. Hu, and Q. Yu, *Effects of external multi-ions and wet-dry cycles in a marine environment on autogenous self-healing of cracks in cement paste*. Cement and Concrete Research, 2019. **120**: p. 198-206. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.03.014>
 170. Caré, S., *Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(7): p. 1021-1028. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00009-7)
 171. Jaber, A., I. Gorgis, and M. Hassan, *Relationship between splitting tensile and compressive strengths for self-compacting concrete containing nano- and micro silica*. MATEC Web Conf., 2018. **162**. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201816202013>
 172. Zhu, Y., Y. Yang, and Y. Yao, *Autogenous self-healing of engineered cementitious composites under freeze–thaw cycles*. Construction and Building

- Materials, 2012. **34**: p. 522-530.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.03.001>
173. Cheng, Y., Z.-g. Li, X. Huang, and X.-h. Bai, *Effect of Friedel's salt on strength enhancement of stabilized chloride saline soil*. Journal of Central South University, 2017. **24**(4): p. 937-946. <https://doi.org/10.1007/s11771-017-3496-7>
 174. Danner, T., U. Hjorth Jakobsen, and M.R. Geiker, *Mineralogical Sequence of Self-Healing Products in Cracked Marine Concrete*. Minerals, 2019. **9**(5): p. 284.
 175. Yue, Y., J.J. Wang, P.A.M. Basheer, and Y. Bai, *Raman spectroscopic investigation of Friedel's salt*. Cement and Concrete Composites, 2018. **86**: p. 306-314. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.11.023>
 176. Galan, I. and F.P. Glasser, *Chloride in cement*. Advances in Cement Research, 2015. **27**(2): p. 63-97. <https://doi.org/10.1680/adcr.13.00067>
 177. Dederá, S., M. Burchard, U.A. Glasmacher, N. Schöppner, C. Trautmann, D. Severin, A. Romanenko, and C. Hubert, *On-line Raman spectroscopy of calcite and malachite during irradiation with swift heavy ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2015. **365**: p. 564-568.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.079>
 178. Gunasekaran, S., G. Anbalagan, and S. Pandi, *Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure*. Journal of Raman Spectroscopy, 2006. **37**(9): p. 892-899. <https://doi.org/10.1002/jrs.1518>
 179. Behrens, G., L.T. Kuhn, R. Ubig, and A.H. Heuer, *Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate*. Spectroscopy Letters, 1995. **28**(6): p. 983-995.
<https://doi.org/10.1080/00387019508009934>
 180. Scholtzová, E., L. Kucková, J. Kožíšek, and D. Tunega, *Structural and spectroscopic characterization of ettringite mineral –combined DFT and experimental study*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1100**: p. 215-224.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.06.075>
 181. Torréns-Martín, D., L. Fernández-Carrasco, S. Martínez-Ramírez, J. Ibáñez, L. Artús, and T. Matschei, *Raman Spectroscopy of Anhydrous and Hydrated Calcium Aluminates and Sulfoaluminates*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(11): p. 3589-3595. <https://doi.org/10.1111/jace.12535>
 182. Frost, R.L., A. López, Y. Xi, R. Scholz, G.M. da Costa, R.M.F. Lima, and A. Granja, *The spectroscopic characterization of the sulphate mineral ettringite from Kuruman manganese deposits, South Africa*. Vibrational Spectroscopy, 2013. **68**: p. 266-271. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.08.011>
 183. Renaudin, G., R. Segni, D. Mentel, J.-M. Nedelec, F. Leroux, and C. Taviot-Gueho, *A Raman Study of the Sulfated Cement Hydrates: Ettringite and Monosulfoaluminate*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2007. **5**(3): p. 299-312. <https://doi.org/10.3151/jact.5.299>
 184. Sahu, S., D.L. Exline, and M.P. Nelson, *Identification of thaumasite in concrete by Raman chemical imaging*. Cement and Concrete Composites, 2002. **24**(3): p. 347-350. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00086-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00086-5)
 185. Hilloulin, B., J.-B. Legland, E. Lys, O. Abraham, A. Loukili, F. Grondin, O. Durand, and V. Tournat, *Monitoring of autogenous crack healing in cementitious materials by the nonlinear modulation of ultrasonic coda waves, 3D microscopy*

- and X-ray microtomography*. Construction and Building Materials, 2016. **123**: p. 143-152. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.138>
186. Chandra Sekhara Reddy, T. and A. Ravitheja, *Macro mechanical properties of self healing concrete with crystalline admixture under different environments*. Ain Shams Engineering Journal, 2019. **10**(1): p. 23-32. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.01.005>
187. Maes, M., D. Snoeck, and N. De Belie, *Chloride penetration in cracked mortar and the influence of autogenous crack healing*. Construction and Building Materials, 2016. **115**: p. 114-124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.180>
188. Wang, J.-Y., Z.-Z. Chen, and K. Wu, *Properties of calcium sulfoaluminate cement made ultra-high performance concrete: Tensile performance, acoustic emission monitoring of damage evolution and microstructure*. Construction and Building Materials, 2019. **208**: p. 767-779. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.057>
189. Winnefeld, F. and B. Lothenbach, *Hydration of calcium sulfoaluminate cements – Experimental findings and thermodynamic modelling*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(8): p. 1239-1247. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.014>
190. Ramachandran, V.S., *3 - Admixture Interactions in Concrete*, in *Concrete Admixtures Handbook (Second Edition)*, V.S. Ramachandran, Editor. 1996, William Andrew Publishing: Park Ridge, NJ. p. 95-136. <https://doi.org/10.1016/B978-081551373-5.50007-6>

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Κωνσταντίνου Μ. Ασπιώτη

B.Sc. Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος · Ε.Κ.Π.Α. | M.Sc. Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών · Ε.Μ.Π.
📅 : 15-07-1987 | ✉ : kmaspiotis@gmail.com | 📞 : +30 693 9490390 | 🏠 : Φορνέζη 75 · 183 45 · Μοσχάτο · Ελλάδα

ΣΠΟΥΔΕΣ

- Απρ. 2013 – Δεκ. 2021 • **Υποψήφιος Διδάκτωρ** · Σχολή Χημικών Μηχανικών · Ε.Μ.Π.
Διδακτορική Διατριβή: Διερεύνηση παραμέτρων που διαμορφώνουν την ενσωμάτωση χαρακτηριστικών αυτοϊασης στα τσιμεντοειδή υλικά.
- Οκτ. 2011 – Ιούλ. 2013 • **Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης (M.Sc.) · ΔΠΜΣ «Επιστήμη & Τεχνολογία Υλικών»** · Σχολή Χημικών Μηχανικών · Ε.Μ.Π. · (8.26 / 10.00)
Μεταπτυχιακή Εργασία: Μελέτη αυτοϊασης κονιαμάτων τσιμέντου.
- Φεβ. 2006 - Μαρ. 2011 • **Πτυχίο (B.Sc.) · Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος** · Σχολή Θετικών Επιστημών · Ε.Κ.Π.Α. · (7.25 / 10.00)
Πτυχιακή Εργασία: Τρισδιάστατο Γεωλογικό - Γεωτεχνικό μοντέλο της σήραγγας Renfe - Macgorozo της γραμμής L9 του μετρό Βαρκελώνης - Ισπανίας.

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλικά • ESB Proficiency · C2
- Γαλλικά • A2

ΠΡΟΫΠΗΡΕΣΙΑ

- Φεβ. 2021 – Σήμερα • **Επιστημονικός Σύμβουλος** · ΥΤONG Πορομπετόν Α.Ε.Β.Ε. Τεχνικού τμήματος και R&D.
- Φεβ. 2020 – Σήμερα • **Accredited Lecturer** · University of Derby
Σχολή Μηχανικών · Mediterranean College
Διδασκαλία μαθημάτων: Geology and Soil Mechanics, Geotechnics 3, Computer Aided Design, Independent Study and Professional Development
- Απρ. 2013 - Σήμερα • **Ερευνητής** · Σχολή Χημικών Μηχανικών · Ε.Μ.Π.
- Αυγ. 2018 - Οκτ. 2018 • **Υπεύθυνος Ελέγχου Ποιότητας** · 691 Βιομηχανικά Εργοστάσια Βάσεως ΥΠ.ΕΘ.Α.
- Μαρ. 2014 - Μάιος 2017 • **Γεωλόγος - Εξωτερικός Συνεργάτης · Ερευνητής** · Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος · Ε.Κ.Π.Α.
- Ιαν. 2014 - Δεκ. 2016 • **Επικουρική διδασκαλία / συνεποπτεία** · Σχολή Χημικών Μηχανικών · Ε.Μ.Π.
Επικουρική συνδιδασκαλία εργαστηριακών ασκήσεων προπτυχιακών μαθημάτων: Ανόργανη Χημεία, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης · Επικουρική συνεποπτεία σε διπλωματικές και μεταπτυχιακές εργασίες,
- Ιουν. 2009 - Φεβ. 2010 • **Γεωλόγος** · Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος · Ε.Κ.Π.Α.
- Ιουλ. 2008 - Αυγ. 2008 • **Πρακτική - Τεχνικός Γεωλόγος** · Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Χίου | Διεύθυνση Τεχνικών Έργων
- Αυγ. 2006 • **Πρακτική - Παλαιοντολόγος** · Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος · Ε.Κ.Π.Α.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

- Απρ. 2020 – Ιούν. 2020 • Τεχνολογία, μηχανικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα υλικών και κατασκευών από σκυρόδεμα ή/και άλλα δομικά υλικά · (Κωδ. Έργου: 62345900)
- Σεπ. 2019 – Νοεμ. 2019 •
- Απρ. 2017 – Μάιος 2017 • Measurements on the zeolite content of zeolitic tuffs · funded by Gordes Zeolit Madencilik Sanayi ve Ticaret Anonim Sirketi · (Κωδ. Έργου: 13146)
- Φεβ. 2017 – Μαρ. 2017 • Συμβατικά και καινοτόμα δομικά υλικά. Χαρακτηρισμός, εργαστηριακές δοκιμές και συγκριτική αξιολόγηση τους · (Κωδ. Έργου: 62334800)

- Μαρ. 2014 – Ιούν. 2015 • THALIS - MARE: Marine Aggregates: Prospecting and Exploitation methods, Environmental Impact and Usage Possibilities · (MIS: 375655)
- Φεβ. 2014 – Απρ. 2014 • Παροχή υπηρεσιών σε θέματα σκυροδέματος, τοιχοποιιών και ξύλου προς το δημόσιο και ιδιωτικό τομέα (Κωδ. Έργου: 62275600)
- Απρ. 2013 – Ιούν. 2013 • Investigation of Rocks that may Contain Asbestos Minerals in the Troodos Region, Cyprus · funded by ECOREM · (GSD/2008/26)
- Ιουν. 2009 – Φεβ. 2010 • Έκθεση απολιθωμένων θηλαστικών Κερασιάς Ευβοίας · χρηματοδότηση Ν.Α. Ευβοίας · (Κωδ. Έργου: 70/3/8567)
- Αυγ. 2006 • Έκθεση απολιθωμένων θηλαστικών Κερασιάς Ευβοίας · χρηματοδότηση Ν.Α. Ευβοίας · (Κωδ. Έργου: 70/3/8567)

ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

- 2014 – 2018 • Υποτροφία Υποψηφίων Διδασκτόρων Ε.Λ.Κ.Ε. - Ε.Μ.Π.
- 2012 – 2013 • Υποτροφία Μεταπτυχιακών Σπουδών Συλλόγου Φίλων Οινουσσών

ΒΡΑΒΕΙΑ

- 2013 • Ε.Μ.Π. · Βραβείο Δ. Θωμαΐδη για δημοσίευση εργασίας σε συνέδριο

ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ

- Δεκ. 2019 • BASF Days Construction Chemical 2019 Επιλεγμένος συμμετέχων με διάκριση

ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

- ECDL Core Certificate
- Topas Rietveld Certificate
- Λογισμικά: AutoCAD · MatLAB · OriginPro · Diffrac EVA · TOPAS · STARE · Surfer · Voxler · LogPlot · RockWorks · ZEN Blue ZEISS · HighScore Plus · Progress Capture Pro · CrystalSleuth · myVGL
- Adobe: Acrobat Pro · Photoshop · Illustrator · InDesign · Premiere · Lightroom

ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΑ / ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ

- ΓΕΩΤ.Ε.Ε. (Α.Μ. 4-05000)
- American Concrete Institute (Α.Μ. 2035913)

ΆΛΛΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

- ΠΙΑΝΟ: Ωδείο Π.Ι. Τσαϊκόφσκι

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

1. K. Sotiriadis, **K. Aspiotis**, A. Mazur, P. Tolstoy, E. Badogiannis, and S. Tsivilis. Characterization of Old Concrete from a Heritage Structure of Inousses Cluster of Islands. 2022. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-90788-4_7
2. E. Badogiannis, M. Stratoura, **K. Aspiotis**, and A. Chatzopoulos, Durability of Structural Lightweight Concrete Containing Different Types of Natural or Artificial Lightweight Aggregates. Corrosion and Materials Degradation, 2021. 2(4): p. 554-567. <https://doi.org/10.3390/cmd2040029>
3. **K. Aspiotis**, K. Sotiriadis, A. Ntaska, P. Mácová, E. Badogiannis, and S. Tsivilis, Durability assessment of self-healing in ordinary Portland cement concrete containing chemical additives. Construction and Building Materials, 2021. 305: p. 124754. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124754>
4. **K. Aspiotis**, K. Sotiriadis, I. Kumpová, P. Mácová, E. Badogiannis, and S. Tsivilis, Evaluation of Self-Healing in Concrete by Means of Analytical Techniques. Solid State Phenomena, 2020. 309: p. 38-43. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.309.38>

Διεθνή Επιστημονικά Συνέδρια

1. K. Sotiriadis, **K. Aspiotis**, A. Mazur, P. Tolstoy, E. Badogiannis, and S. Tsvivilis. *Characterization of Old Concrete from a Heritage Structure of Inousses Cluster of Islands*. in *4th International Conference on Protection of Historical Constructions*. 2021. Athens, Greece.
2. **K. Aspiotis**, K. Sotiriadis, I. Kumpová, P. Mácová, E. Badogiannis, S. Tsvivilis. "Evaluation of self-healing in concrete by means of analytical techniques". 26th Concrete Days 2019, International Conference, Hradec Kralove, KC ALDIS, Czech Republic, (2019).
3. I. Koulis, C. Methenitis, **C. Aspiotis**, M. Paravatou-Petsotas. "Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Nanoparticles Stabilized by a Polyelectrolyte Derived from L-alanine. In vitro studies of the biological activity". Athens Conference on Advances in Chemistry (ACAC-2018), National and Kapodistrian University of Athens, Athens, Greece, (2018).
4. E. Sani, C. Methenitis, **C. Aspiotis**, G. Kakali. "Synthesis and Characterization of Pd (0) Nanoparticles Stabilized by Copolymer poly-(Styrene-co-4 vinyl benzyl chloride)-N-L alanine. A study of Catalytic Activity in Heterogeneous Hydrogenation of Cyclohexene". Athens International Catalysis Symposium (AICS 2016), National and Kapodistrian University of Athens (Aristotle Hall), Athens, Greece, (2016).
5. M. Anastasatou, V. Kapsimalis, M. Stamatakis, A. Tsoutsia, S. Poulos, G. Rousakis, A. Kaditsa, S. Petrakis, **K. Aspiotis**, N. Papavlassopoulou, G. Stamatakis. "Quality Aspects of a Marine Aggregate Deposit off the SE Euboea Island, Greece, for its Exploitation – Preliminary Results". EGU General Assembly 2015, Vienna, Austria, (2015).
6. **K. Aspiotis**, E. Badogiannis, S. Tsvivilis. "Self-healing potential of cement mortars Containing commercial chemical admixtures". International Conference: Coastal landscapes, mining activities and preservation of cultural heritage, Milos Island, Cyclades, Greece, (2014).
7. A. Tsoutsia, A. Karditsa, S. Petrakis, M. Anastasatou, V. Kapsimalis, G. Rousakis, I. Koukounari, **K. Aspiotis**, T. Hasiotis, A. Velegrakis, N. Papavlassopoulou, M. Stamatakis, G. Stamatakis, S. Poulos. "Contrasting marine aggregates environments in the south Aegean Sea". International Conference: Coastal landscapes, mining activities and preservation of cultural heritage, Milos Island, Cyclades, Greece, (2014).
8. P. Falaras, N.G. Moustakas, E. Papalexandratou, A.G. Kontos, G.D. Vlachos, A.B. Sotiropoulou, S. Tsvivilis, **K. Aspiotis**, M.A. Kattis. "Use of Photocatalytic Cement for the Development of Shelf-Cleaning Construction Materials". 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Thessaloniki, Greece, (2014).

Εθνικά Επιστημονικά Συνέδρια

1. **K. Ασπιώτης**, A. Ντάσκα, K. Σωτηριάδης, P. Μάκονά, E. Μπαδογιάννης, Σ. Τσιβιλής. "Αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της αυτοϊάσης σε σκυρόδεμα με χημικά πρόσθετα". 12ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (12ο ΠΕΣΧΜ), Αθήνα, Ελλάδα, (2019).
2. **K. Ασπιώτης**, A. Κοσμαδάκη, E. Μπαδογιάννης, Σ. Τσιβιλής. "Αυτο-ίαση τσιμεντοειδών κονιαμάτων και αξιολόγηση της ανθεκτικότητας τους". 18ο Πανελλήνιο Συνέδριο Σκυροδέματος "Αειφόρος κατασκευή από σκυρόδεμα και η συμβολή της τεχνολογίας του στη προστασία του περιβάλλοντος", Αθήνα, Ελλάδα, (2018).
3. **K. Ασπιώτης**, E. Μπαδογιάννης, Σ. Τσιβιλής. "Μελέτη παραμέτρων που επιδρούν στο φαινόμενο της αυτοϊάσης σε τσιμεντοειδή υλικά". 11ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (11ο ΠΕΣΧΜ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, (2017).
4. E. Σάνη, K. Μεθενίτης, **K. Ασπιώτης**, Γ. Κακάλη. "Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Pd(0) σταθεροποιημένων από το συμπολυμερές πολύ-(στυρένιο-co-4-βινυλοβενζυλο χλωρίδιο)-N-L-αλανίνη. Μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας στην ετερογενή υδρογόνωση του κυκλοξενίου". 22ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, (2016).
5. M. Anastasatou, A. Tsoutsia, M. Stamatakis, G. Roussakis, V. Kapsimalis, P. Voudouris, I. Mitsis, S. Petrakis, A. Karditsa, S. Poulos, I. Panagiotopoulos, I. Koukounari, T. Hasiotis, **K. Aspiotis**, G. Stamatakis, N. Papavlassopoulou. "The relation between the coastal hinterland bedrock and the nature of the offshore sea bedded sediments. Examples from the Aegean Sea, Greece". 11th Panhellenic Symposium on Oceanography & Fisheries «Aquatic Horizons: Challenges & Perspectives», Department of Marine Sciences, University of the Aegean, Mytilene, Lesvos Island, Greece, (2015).

6. M. Stamatakis, M. Anastasatou, A. Tsoutsia, S. Petrakis, V. Kapsimalis, G. Roussakis, S. Poulos, A. Karditsa, I. Mitsis, P. Voudouris, **K. Aspiotis**, G. Stamatakis, A. Velegrakis, N. Papavlassopoulou. "Quality factors concerning possible exploitation of Marine Aggregates in NW Crete Island inner shelf". 11th Panhellenic Symposium on Oceanography & Fisheries «Aquatic Horizons: Challenges & Perspectives», Department of Marine Sciences, University of the Aegean, Mytilene, Lesvos Island, Greece, (2015).
7. **K. Ασπιώτης**, Ε. Μπαδογιάννης, Σ. Τσιβιλής. "Αυτο-ίαση (self-healing) ρωγμών σε κονιάματα τσιμέντου με χρήση διαφόρων εμπορικών προσθέτων". 9ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (9ο ΠΕΣΧΜ), Athens, Greece, (2013).
8. **K. Ασπιώτης**. "Επανεξέταση των αποτελεσμάτων του σεισμού της Χίου του 1881 - Φωτογραφικό υλικό και κατανομές βλαβών". 2ο Πανελλήνιο Συνέδριο Φοιτητών Γεωλογίας, Αθήνα, Ελλάδα, (2013).

