



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Διπλωματική εργασία

**“Μελέτη Ανθεκτικότητας Κονιαμάτων από Λευκό
Τσιμέντο και Ασβεστόλιθο”**

Φοιτήτρια: Μαυροπούλου Νίκη



Επιβλέπουσα: Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη
Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί μέρος του εκπαιδευτικού προγράμματος σπουδών των τελειόφοιτων φοιτητών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το θέμα ανατέθηκε από την κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Τα πειράματα έγιναν στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών και στα εργαστήρια της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Α.Ε. Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ στο Καμάρι Βοιωτίας. Η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας διήρκησε από τις αρχές Οκτωβρίου του 2010 έως τις αρχές Σεπτεμβρίου 2011.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη ανθεκτικότητας δειγμάτων λευκού τσιμέντου CEM-I με 0% ασβεστόλιθο και CEM-II 15% λόγω της εξωτερικής επίδρασης θεικών ιόντων και της θερμοκρασίας (50°C) στο σχηματισμό ετρινγκίτη στο τσιμέντο όπως επίσης και η επίδραση των χλωριόντων στην εξωτερική επίθεση των θεικών ιόντων. Η μελέτη αφορά τη διόγκωση των δειγμάτων η οποία προέρχεται από τον σχηματιζόμενο δευτερογενή ετρινγκίτη, λόγω επίδρασης θερμοκρασίας 50°C και θεικών ιόντων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην υλοποίησή της. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη για την πρόταση και ανάθεση του θέματος. Η άψογη συνεργασία της, η επίβλεψή της, η διάθεσή της να παρέχει βοήθεια και εύστοχες συμβουλές σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας και η συνεισφορά της μέχρι το τέλος στην εξαγωγή των συμπερασμάτων και την συγγραφή του κειμένου ήταν ανεκτίμητα για την περάτωση της μελέτης.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς το προσωπικό της Διεύθυνσης Έρευνας και Ανάπτυξης της Α.Ε Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ και ειδικότερα στον Μ. Χανιωτάκη και στο Διευθυντή του τμήματος Δ. Παπαγεωργίου για τη βοήθεια τους και τις παρατηρήσεις τους. Ακόμη ευχαριστίες προς τον Κ. Κουτσοδόνη για τη διεξαγωγή των αναλύσεων XRD και τη βοήθεια στις μετρήσεις ποροσιμετρίας υδραργύρου. Τέλος από το προσωπικό της ΤΙΤΑΝ Α.Ε θέλω να ευχαριστήσω τον Γ. Γιαννακόπουλο για τις αναλύσεις TG-DSC.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τη Δρ. Π. Πιπιλικάκη για τη βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και των μετρήσεων όπως επίσης και για τις αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM, τον Υποψήφιο Διδάκτορα Ν. Πατσίκια για τις αναλύσεις με φασματομετρία υπερύθρου (FT-IR) και τη βοήθεια καθόλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Ν. Κατσιώτη για τη βοήθεια στην οπτική αξιολόγηση των δειγμάτων.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξη που μου παρείχε σε όλο το διάστημα εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Ευχαριστώ!

Νίκη Μαυροπούλου

Σεπτέμβριος 2011

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
I. ΤΣΙΜΕΝΤΟ	3
A. Ιστορικά στοιχεία.....	3
B. Συστατικά Τσιμέντου	4
C. Τσιμέντο Portland.....	8
D. Λευκό Τσιμέντο τύπου Portland.....	10
II. ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	17
A. Γενικά για την ενυδάτωση	17
B. Ενυδάτωση Φάσεων του Κλίνκερ.....	20
C. Αντιδράσεις ενυδάτωσης ορυκτολογικών συστατικών κλίνκερ	23
D. Μηχανισμός ενυδάτωσης τσιμέντων Portland	23
III. ΕΤΡΙΝΓΚΙΤΗΣ	25
A. Γενικά για τον ετρινγκίτη	25
B. Μορφολογία Ετρινγκίτη.....	28
C. Σχηματισμός Ετρινγκίτη	31
D. Σχηματισμός Δευτερογενούς Ετρινγκίτη	36
E. Επίδραση θεικών ιόντων στο σχηματισμό ετρινγκίτη.....	48
F. Επίδραση θεικών και χλωριούχων ιόντων στο σχηματισμό ετρινγκίτη	53
G. Επίδραση θεικών ιόντων στη διεύθυνση των ιόντων χλωρίου στο σκυρόδεμα	57
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	60
IV. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	60
A. Αλέσεις.....	60
B. Μηχανικές Αντοχές.....	61
C. Κατεργασία στους 50 °C με την επίδραση εξωτερικών θεικών ιόντων και στους 20 °C	64
D. Κατεργασία στους 50 °C με την επίδραση εξωτερικών θεικών ιόντων και χλωριόντων και στους 20 °C	65
E. Κατεργασία στους 50 °C με την επίδραση Ca(OH) ₂	65
F. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)	66
G. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	67
H. Θερμικές Αναλύσεις	68
I. Ποροσιμετρία	70

J.	Φασματομετρία Υπερύθρου IR μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	70
V.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	73
A.	Μηχανικές Αντοχές.....	73
B.	Μετρήσεις Διόγκωσης	87
C.	Οπτική Αξιολόγηση	92
D.	Ποροσιμετρία Υδραργύρου.....	98
E.	XRD.....	98
F.	Φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολία IR μετασχηματισμού (FT-IR).....	114
G.	Βαρυδομετρία TG-DCG	122
H.	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	137
VI.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	157
VII.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	160

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της επίδρασης εξωτερικών θειικών ιόντων και θερμοκρασίας (50°C) στην ανθεκτικότητα λευκού τσιμέντου CEM-I 42,5MPa 0%LL και CEM-II 42,5MPa 15%LL και η επίδραση των χλωριόντων στην εξωτερική επίθεση των θειικών ιόντων. Η διερεύνηση γίνεται μέσω μετρήσεων διόγκωσης αντοχών, βαρυδομετρίας (TG-DSC), υπέρυθρης ακτινοβολία (FT-IR), ανάλυσης ακτίνων Χ (XRD), οπτικής αξιολόγησης και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που πραγματοποιούνται για χρονικό διάστημα ίσο με 90 ημέρες. Πιο συγκεκριμένα γίνεται προσπάθεια να διευκρινιστεί εάν η θερμοκρασία εντείνει την εξωτερική επίδραση των θειικών ιόντων και χλωριόντων στο σχηματισμό ετρινγκίτη αν η παρουσία των χλωριόντων μειώνει την εξωτερική επίδραση των θειικών ιόντων.

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρησιμοποιώντας ως δείγματα, λευκά κονιάματα με υποκατάσταση ασβεστόλιθου σε ποσοστό 0% και 15% ίδιας όμως κατηγορίας αντοχών αυτής των 42,5MPa και ως συνθήκες εμβάπτισης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν έξι διαλύματα :1)κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 20°C 2)κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 50°C 3)διάλυμα 5% Na_2SO_4 στους 20°C 4)διάλυμα 5% Na_2SO_4 στους 50°C 5)διάλυμα 5% Na_2SO_4 /5% NaCl στους 20°C και 6)διάλυμα 5% Na_2SO_4 /5% NaCl στους 50°C. Τα δείγματα τοποθετούνται στα παρακάτω διαλύματα και ανά εβδομάδα γίνεται η μέτρηση διόγκωσης με μικρόμετρο Topi Technic GmbH και η μέτρηση βάρους. Στις 28, 56 και 90 ημέρες λαμβάνονται δείγματα στα οποία γίνεται μέτρηση αντοχών και πραγματοποιούνται αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και μικροανάλυση ακτίνων Χ (EDAX), με φασματομετρία υπέρυθρου (FT-IR), με θερμική ανάλυση (DSG) καθώς και με ποροσιμετρία υδραργύρου .

Από τη μελέτη του θέματος και έπειτα από διεξοδική ανάλυση των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα που τοποθετούνται στα διαλύματα 5%θειικού νατρίου εμφανίζουν μεγάλες διογκώσεις και πτώσεις αντοχών λόγω του σχηματισμού του δευτερογενή ετρινγκίτη και η εμφάνιση του ετρινγκίτη είναι μεγαλύτερη στα δείγματα που εμβάπτιστηκαν στα διαλύματα 50°C αποδεικνύοντας ότι η θερμική επεξεργασία επηρεάζει την εξωτερική επίδραση των θειικών ιόντων στο σχηματισμό ετρινγκίτη. Ακόμη διαπιστώθηκε ότι η παρουσία των χλωριόντων στα συνδυασμένα διαλύματα θειικών ιόντων και χλωριόντων περιορίζουν την επίδραση των θειικών ιόντων.

Διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα με 15% ασβεστόλιθου είναι πιο ανθεκτικά στην επίδραση θειικών ιόντων και χλωριόντων από αυτά των δειγμάτων με 0% υποκατάσταση ασβεστόλιθου.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

I. ΤΣΙΜΕΝΤΟ

A. Ιστορικά στοιχεία

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

Οι κονίες διακρίνονται σε υδραυλικές, στις οποίες η σκλήρυνση πραγματοποιείται όταν αυτές έρχονται σε επαφή με το νερό και σε αερικές, στις οποίες η σκλήρυνση πραγματοποιείται όταν αυτές έρθουν σε επαφή με τον αέρα.

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

Μια μικρή ιστορική αναδρομή για το τσιμέντο περιλαμβάνει τα εξής :

- ✓ 1800 : ο Parker ανακαλύπτει το “Romancement”, με θέρμανση σε θερμοκρασία υαλοποίησης αργίλων που περιέχουν μικρούς κρυστάλλους ασβεστολιθικής ύλης
- ✓ 1822 : κατοχυρώνεται με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το “BritishCement”
- ✓ 1824 : ο Άγγλος S.Aspdin ανακαλύπτει ότι είναι δυνατόν να παρασκευαστεί τσιμέντο με πολύ καλύτερες ιδιότητες από τις διάφορες κονίες που χρησιμοποιούσαν τότε (υδραυλική άσβεστος κλπ.), αν το μίγμα ασβέστου, αργίλου ή φυσικού τσιμέντου θερμαινόταν μέχρι την θερμοκρασία τήξης. Την ίδια χρονιά, κατοχυρώνεται με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας αυτό το προϊόν επίτηξης με το όνομα “τσιμέντο Portland”
- ✓ 1845 : ο S.Johnson υποδεικνύει ακριβέστερες αναλογίες των πρώτων υλών και πιο κατάλληλες θερμοκρασίες. Οι ανακαλύψεις αυτές ήταν η αρχή της εξέλιξης της βιομηχανίας του τσιμέντου Portland
- ✓ 1850- 1902 : ιδρύονται τα πρώτα εργοστάσια τσιμέντου σε μεγάλες χώρες όπως Γαλλία, Γερμανία, Αμερική και Ελλάδα

- ✓ 1859 : μετρώνται οι πρώτες αντοχές τσιμέντου από τον J. Grant
- ✓ 1877 : εισάγεται ο περιστροφικός φούρνος, γεγονός που ωθεί στη μαζική παραγωγή του τσιμέντου
- ✓ 1887 : ο H. LeChatelier αναπτύσσει τις πρώτες θεωρίες για την ενυδάτωση του τσιμέντου
- ✓ 1895 : ο W. Michaelis εισάγει τη δοκιμή της σταθερότητας όγκου
- ✓ 1904 : θεσπίζονται οι πρώτες προδιαγραφές για το τσιμέντο από την Αμερικάνικη Ένωση Πολιτικών Μηχανικών
- ✓ 1924 : ο R. Bogue, με τους ομώνυμους τύπους του, προσεγγίζει με ικανοποιητική ακρίβεια την ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου.

B. Συστατικά Τσιμέντου

Το τσιμέντο συνίσταται από τα κύρια συστατικά του, τα δευτερεύοντα, το θειικό ασβέστιο και τα πρόσθετα. Ως κύρια συστατικά, εκτός του τσιμέντου Portland το οποίο έχει και τον κύριο ρόλο, χρησιμοποιούνται η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνων, διάφορα ποζολανικά υλικά φυσικά ή τεχνητά, διάφορες τέφρες πυριτικές ή ασβεστιτικές, burnt shale, ασβεστόλιθος και πυριτική παιπάλη.

Κλίνκερ τσιμέντου Portland

Είναι ένα υδραυλικό υλικό που συνίσταται τουλάχιστον από τα 2/3 κ.β. από C₃S και C₂S ενώ το υπόλοιπο κατά κύριο λόγο συνίσταται από τις αργλικές και σιδηραργλικές φάσεις του κλίνκερ. Η αναλογία CaO/SiO₂ δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 2 και το περιεχόμενο MgO δεν πρέπει να ξεπερνά το 5% κ.β. Το κλίνκερ τσιμέντου Portland παρασκευάζεται με έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης 1380-1420 °C ενός σωστά επιλεγμένου, πλήρως ομογενοποιημένου και κατάλληλα αλεσμένου μίγματος πρώτων υλών που περιέχει CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ και μικρές ποσότητες από άλλα στοιχεία

Σκωρία υψικαμίνων

Είναι ένα υλικό με λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες ενώ παρουσιάζει και ποζολανικές ιδιότητες όταν ενεργοποιείται κατάλληλα. Η απαίτηση του για τη χρήση ως κύριο συστατικού είναι να περιέχει τουλάχιστον τα 2/3 κ.β. υαλώδη σκωρία και το άθροισμα CaO + MgO + SiO₂ να αποτελεί τουλάχιστον τα 2/3 κ.β. της μάζας της. Η σκωρία υψικαμίνων

παράγεται με ταχεία ψύξη μίγματος σκωρίας κατάλληλης σύστασης που προέρχεται από την παραγωγή σιδήρου στις υψικαμίνους.

Ποζολανικά υλικά

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

Ιπτάμενες τέφρες

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ιπτάμενης τέφρας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν : α) οι αργιλοπυριτικές που προέρχονται από την καύση ανθράκων ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος και με ποζολανικές ιδιότητες β) οι ασβεστοπυριτικές προερχόμενες από την καύση ανθράκων και λιγνιτών και έχουν υδραυλικές ιδιότητες που αποδίδονται στο ελεύθερο CaO . Οι προδιαγραφές EN 450 για την τέφρα στο σκυρόδεμα επισημαίνουν μέγιστη απώλεια πύρωσης στο 5% και απαιτούν τη χρήση τεφρών με υπόλοιπο στο κόσκινο των 45 μm έως 40% . Ειδικότερα για την πυριτική ιπτάμενη τέφρα, πρέπει να αποτελείται κυρίως από δραστικό SiO_2 και Al_2O_3 και μικρότερα ποσοστά Fe_2O_3 και άλλα οξείδια. Η αναλογία του δραστικού CaO πρέπει να είναι μικρότερη από 10% κ.β. και θα πρέπει να εξασφαλίζεται ότι το ελεύθερο CaO δεν θα υπερβαίνει το 2.5% ενώ η διόγκωση σύμφωνα με το ΕΛΟΤ EN 196-3 χρησιμοποιώντας μίγμα 30% τέφρα και 70% τσιμέντου αναφοράς, θα πρέπει να είναι μικρότερη των 10mm. Τέλος το δραστικό SiO_2 δεν θα πρέπει να είναι μικρότερο από 25%κ.β. Όσο αφορά στην ασβεστιτική πυριτική τέφρα, είναι μια λεπτή κονία με υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες. Αποτελείται κυρίως από CaO , SiO_2 και Al_2O_3 . Η περιεκτικότητα του σε δραστικό οξείδιο του ασβεστίου δεν πρέπει να είναι χαμηλότερη από 10% κ.β. Η διόγκωση της τέφρας αυτής, δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10mm υπολογιζόμενη με τον ίδιο τρόπο με τη πυριτική. Εάν η περιεκτικότητα σε θειικά στην ιπτάμενη τέφρα υπερβαίνει το επιτρεπόμενο ανώτερο όριο, τότε θα πρέπει αυτό να ληφθεί υπόψη κατά την παραγωγή του τσιμέντου και να μειωθούν ανάλογα τα συστατικά που περιέχουν θειικό ασβέστιο.

Ψημένος σχιστόλιθος

Παράγεται με πύρωση του σχιστόλιθου σε θερμοκρασία 800°C, εμφανίζει ήπιες υδραυλικές ιδιότητες, περιέχει μικρά ποσοστά ελεύθερου CaO και CaSO_4 και μεγαλύτερες αναλογίες από

SiO₂. Το πρόβλημα του είναι το πολύ υψηλό ποσοστό SO₃ το οποί ξεπερνά το ανώτατο επιτρεπτό όριο. Η διόγκωση του πρέπει να είναι μικρότερη από 10mm.

Ασβεστόλιθος

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

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

Πυριτική παιπάλη

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

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

Δευτερεύοντα συστατικά

Τα δευτερεύοντα συστατικά (MAC) προστίθενται στο τσιμέντο σε μικρά ποσοστά. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται τα υλικά που είναι γνωστά ως πρόσθετα, (fillers). Για τα MAC επιτρέπεται η ενσωμάτωση έως 5% κ.β. Κυρίως χρησιμοποιούνται υλικά από τα βασικά συστατικά, η προσθήκη των οποίων γίνεται σε ποσοστό υψηλότερο στους αντίστοιχους τύπους τσιμέντου, όπως η σκωρία υψικαμίνων, φυσική ποζολάνη, βιομηχανική ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα κ.λπ. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ως MAC δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κύριο συστατικό που θα προσδιορίσει τον τύπο του τσιμέντου.

Θεικό ασβέστιο

Το υλικό αυτό προστίθεται κατά την τελική άλεση του κλίνκερ με σκοπό να ρυθμίσει την πήξη του τσιμέντου. Το ποσοστό προσθήκης ορίζεται από την περιεκτικότητα των κύριων συστατικών σε SO_3 και κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 4-5% του βάρους του κλίνκερ.

Πρόσθετα

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

Ορυκτολογικές Ενώσεις Τσιμέντου

Το τσιμέντο αποτελείται από τέσσερις κύριες ορυκτολογικές ενώσεις, στις οποίες οφείλει και τον υδραυλικό του χαρακτήρα :

- Πυριτικό τριασβέστιο $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, συμβολίζεται ως C_3S
- Πυρίτιο διασβέστιο $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, συμβολίζεται ως C_2S
- Αργλικό τριασβέστιο $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, συμβολίζεται ως C_3A
- Αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, συμβολίζεται ως C_4AF

Στο σημείο, όμως, αυτό πρέπει να αποσαφηνιστούν οι διάφορες συντμήσεις, η χρήση των οποίων έχει επικρατήσει διεθνώς, για την καλύτερη αναγραφή των αντιδράσεων κλινκεροποίησης και εξήγησης των φαινομένων ενυδάτωσης. Αυτές είναι:

$\text{C} = \text{CaO}$	$\text{M} = \text{MgO}$	$\text{P} = \text{P}_2\text{O}_5$
$\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H} = \text{H}_2\text{O}$	$\text{T} = \text{TiO}_2$
$\text{S} = \text{SiO}_2$	$\text{N} = \text{Na}_2\text{O}$	$\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$
$\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K} = \text{K}_2\text{O}$	$\bar{\text{C}} = \text{CO}_2$

Έτσι, το $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ γράφεται C_3S , το $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ γράφεται C_4AF κλπ.

C. Τσιμέντο Portland

Το τσιμέντο Portland και οι διάφοροι τύποι του, που κύρια χρησιμοποιούνται στις διάφορες δομικές κατασκευές, είναι υδραυλικές κονίες αφού δεν απαιτούν τη χρησιμοποίηση ποζολανικού υλικού για να αναπτύξουν αντοχές κάτω από το νερό. Όταν χρησιμοποιούνται διάφορες ποζολάνες ή άλλα κύρια συστατικά για την παραγωγή διαφόρων τύπων τσιμέντου, αυτό γίνεται για να αποκτήσουν οι τύποι αυτοί ορισμένες πρόσθετες ιδιότητες.

Ως τσιμέντο Portland ορίζεται το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1380 – 1420 °C) ενός κατάλληλα αλεσμένου και πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος που αποτελείται από περίπου 75% ασβεστολιθικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος που καλείται κλίνκερ με κατάλληλη ποσότητα γύψου.

Με την ανάμιξη του τσιμέντου με νερό αρχίζουν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης που οδηγούν στην πήξη και στη σκλήρυνση του. Το σύστημα νερό-τσιμέντο είναι ετερογενές και συμμετέχουν τρεις φάσεις : η στερεή (κόκκοι τσιμέντου), η υγρή (νερό και έπειτα ενδιάμεσο διάλυμα) και η αέρια (φυσαλίδες αέρα). Τα προϊόντα ενυδάτωσης είναι : C_3A (σελίτης), C_4AF (φερρίτης), C_2S (βελίτης), C_3S (αλίτης).

Πίνακας 1:Ενδεικτική σύσταση των κύριων ορυκτολογικών συστατικών στο OPC

Ορυκτολογικά συστατικά	Ποσοστό %
C_3S	50 – 70
C_2S	20 – 30
C_3A	5 – 12
C_4AF	5 – 12

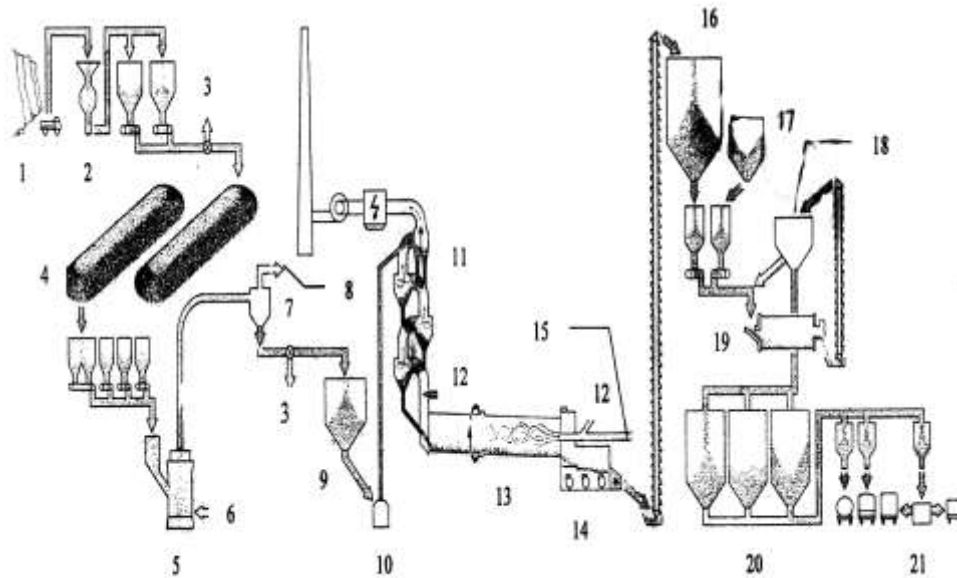
Τα κύρια στάδια της διαδικασίας παραγωγής τσιμέντου είναι :

- Προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών
- Έψηση του μίγματος των πρώτων υλών
- Άλεση του τσιμέντου

Οι πρώτες ύλες που μεταφέρονται στα εργοστάσια, θραύονται με τη βοήθεια μεγάλων θραυστήρων και αποθηκεύονται ξεχωριστά ή οδηγούνται κατ' ευθείαν σε σωρούς προομογενοποίησης. Από εκεί με αυτοματοποιημένο σύστημα και με τη βοήθεια ζυγών τροφοδοσίας και μεταφορικών ταινιών, οι προθραυσμένες πλέον πρώτες ύλες τροφοδοτούν το μύλο για την παραγωγή λεπτοαλεσμένου υλικού. Το υλικό αυτό που αποκαλείται φαρίνα, οδηγείται στα σιλό όπου γίνεται η ομογενοποίηση με τη βοήθεια φυσητήρων.

Στη συνέχεια, η φαρίνα αποθηκεύεται σε άλλα αποθηκευτικά σιλό και καταλήγει στα σιλό τροφοδοσίας, πριν από την έξοδό της στην περιστροφική κάμινο για την παραγωγή του κλίνκερ. Για την παραγωγή ενός τόνου κλίνκερ απαιτούνται 1.6 περίπου τόνοι πρώτων υλών και πάνω από 0.1 τόνοι κάρβουνου.

Οι περιστροφικές κάμινοι είναι κύλινδροι κατασκευασμένοι από ειδικό κράμα, μήκους 70-120m και διαμέτρου 3-5m και είναι επενδυμένοι με ειδικά πυρότουβλα. Η φαρίνα πριν εισέλθει στην περιστροφική κάμινο, υφίσταται θερμική κατεργασία σε θερμοκρασία 900 °C με τη βοήθεια συστήματος κυκλώνων και ασβεστοποιητή, ενώ στην κάμινο έχουμε προοδευτική αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι και τους 1400 °C. Το τελικό προϊόν που βγαίνει από την περιστροφική κάμινο, το κλίνκερ, είναι αποτέλεσμα της διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου και των αργιλοπυριτικών ενώσεων, καθώς και των αντιδράσεων μεταξύ της ασβέστου και των οξειδίων του πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου που προκύπτουν. Το τελευταίο στάδιο της παραγωγής του τσιμέντου είναι η συνάλεση του κλίνκερ με 3-5% γύψο, με ή χωρίς άλλες φυσικές ή τεχνητές πρώτες ύλες.



Σχήμα 1: Ροή παραγωγής τσιμέντου

1: λατόμευση, 2: θραυστήρας, 3: δειγματοληψία, 4: προομογενοποίηση ασβεστόλιθου, 5: μύλος άλεσης Π.Κ., 6: άερας ξήρανσης, 7: στατικός διαχωριστής, 8: αέριο ρεύμα προς αποκονιωτή, 9: σιλό ομογενοποίησης μίγματος Π.Κ., 10: αναβατήριο, 11: προθερμαντές καμίνου, 12: καύσιμο, 13: περιστροφική κάμινος, 14: ψυγείο κλίνκερ, 15: πρωτογενής άερας καύσης, 16: σιλό κλίνκερ, 17: σιλό γύψου, 18: αεροδιαχωριστής διάταξης άλεσης, 19: σφαιρόμυλος, 20: σιλό αποθήκευσης κλίνκερ, 21: διανομή τσιμέντου`

D. Λευκό Τσιμέντο τύπου Portland

Για την παραγωγή λευκού τσιμέντου τύπου Portland (White Portland Cement- WPC) επιλέγονται αυστηρά οι πρώτες ύλες και ρυθμίζονται οι συνθήκες παραγωγής, έτσι ώστε να αποφεύγεται η παρουσία προσμίξεων που επηρεάζουν τη λευκότητα του προϊόντος. Τα παραπάνω καθιστούν το λευκό τσιμέντο ιδιαίτερα ακριβό, με αποτέλεσμα να μην προτιμάται η χρήση του.

Οι διαφορές μεταξύ του κοινού τσιμέντου Portland και του λευκού εντοπίζονται στα παρακάτω:

Πρώτες ύλες

Τα λευκά τσιμέντα δεν περιέχουν ή περιέχουν σε πολύ μικρές ποσότητες μεταλλικά οξείδια, κυρίως σιδήρου. Παρασκευάζονται από λευκά ασβεστολιθικά υλικά χωρίς μεταλλικές προσμίξεις (Mn_2O_3 και CrO_3) και λευκή άργιλο $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ (φυσική κινέζικη άργιλος, γνωστή ως καολίνη) ή από καθαρά μίγματα οξειδίων αλουμινίου και πυριτίου. Το

χαρακτηριστικό γκρι χρώμα του κοινού τσιμέντου οφείλεται κυρίως στην αργιλοφερριτική φάση. Τα επιτρεπτά όρια για τις παραπάνω ενώσεις είναι $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,4\%$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 < 0,35\%$ και $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0,01\%$.

Έψηση πρώτων υλών

Οι ποιότητες της ψημένης αργίλου εξαρτώνται από την διαδικασία ψησίματος της φυσικής αργίλου (καολίνης). Το ψήσιμο υποβάλει την άργιλο σε βαθμιαία μεταβολή φάσεων, από φυσική κινέζικη άργιλο σε μετακαολίνη, που κατόπιν λαμβάνει την ατελή δομή του άμορφου σπινέλιου, σχηματίζοντας τελικά μουλίτη.

Η απουσία οξειδίου του σιδήρου, το οποίο δρα ως ευτηκτικό, δυσκολεύει την κλινκεροποίηση των πρώτων υλών. Έτσι απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία έψησης (1550-1600°C), ενώ μερικές φορές προστίθενται και ευτηκτικές ενώσεις όπως κρυόλιθος (Na_3AlF_6). Ως καύσιμο χρησιμοποιείται μαζούτ ή αέριο επειδή η τέφρα του κάρβουνου χρωματίζει το προϊόν. Η ειδική διαδικασία παρασκευής, σε φούρνους με αυξημένη θερμοκρασία, κάνει το υλικό πολύ ακριβότερο από τα κοινά τσιμέντα.

Η ψύξη πραγματοποιείται σε αναγωγικές συνθήκες, ώστε να ευνοείται η αναγωγή του Fe^{3+} προς Fe^{2+} , του Mn^{4+} προς Mn^{3+} και του Cr^{6+} προς Cr^{3+} ή Cr^{2+} . Στο κλινκερ προστίθεται λευκή γύψος υψηλής καθαρότητας και η άλεση γίνεται με κεραμικά αλεστικά ώστε να μην μολύνεται το προϊόν με σίδηρο. Μερικές φορές προστίθενται κατά την άλεση, ενώσεις υψηλής λευκότητας όπως το TiO_2 .

Τα προϊόντα ενυδάτωσης του λευκού τσιμέντου είναι παρόμοια με αυτά του κοινού Portland. Η χαμηλή περιεκτικότητά του σε αλκάλια μειώνει την διαλυτότητα των θεικών, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μικρότερα ποσοστά ετρινγκίτη και καθυστέρηση στην ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών φάσεων. Για να μην υπάρχουν επιπτώσεις στην πήξη και την ανάπτυξη αρχικών αντοχών, τα λευκά τσιμέντα συνήθως έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τα κοινά Portland. Η προσθήκη χρωστικών ουσιών, δεν επηρεάζει την ενυδάτωση του τσιμέντου, αλλά προκαλεί μείωση των αντοχών, δεδομένου ότι οι ουσίες αυτές δεν είναι υδραυλικές.

Βαφές βασισμένες στο τσιμέντο Portland παράγονται με ανάμειξη τσιμέντου, χρωστικών και πληρωτικών υλικών, αλλά και επιταχυντών. Ως βάση χρησιμοποιείται λευκό ή κοινό τσιμέντο Portland ανάλογα με το επιθυμητό χρώμα. Οι βαφές τσιμέντου μειώνουν την φθορά των

κατασκευών από την βροχή, κλείνοντας τους επιφανειακούς πόρους του υλικού, εμποδίζοντας έτσι την διείσδυση του νερού στο εσωτερικό του.

Η χρήση του λευκού τσιμέντου παρέχει πολλές αρχιτεκτονικές δυνατότητες, γι αυτό τα σκυροδέματα που παρασκευάζονται από λευκό τσιμέντο λέγονται συχνά διακοσμητικά ή αρχιτεκτονικά. Το λευκό τσιμέντο, όπως αναφέρθηκε, μπορεί να χρωματιστεί μέσα στη μάζα του με ειδικές χρωστικές ή να παραμείνει ως λευκό φόντο πάνω στο οποίο αναδεικνύονται τα χρώματα των αδρανών.

Αυτός ο τύπος τσιμέντου χρησιμοποιείται για χυτά σκυροδέματα, φέροντα και διακοσμητικά κονιάματα, μωσαϊκά και πλάκες επένδυσης δαπέδων, για κατασκευή υλικών ανακαίνισης και επιδιόρθωσης, ως διασυνδετικό υλικό σε τσιμεντόκολλες, στην οδική και αστική σήμανση, στην κατασκευή υπαίθριων επίπλων, στην γλυπτική, στην διακόσμηση και στον εξοπλισμό υπαίθριων χώρων, σε διακοσμητικές μονάδες κ.ά. Λόγω του αυξημένου κόστους του, σπάνια χρησιμοποιείται εξολοκλήρου για την σκυροδέτηση ολόκληρης κατασκευής. Το ξενοδοχείο Hilton, στο οποίο πρόσφατα έγινε ριζική ανακαίνιση, κατασκευάστηκε το 1959, αποκλειστικά από λευκό τσιμέντο της Α.Ε. Τσιμέντων TITAN.

Από τις σημαντικότερες χρήσεις του λευκού τσιμέντου αποτελεί αυτή της συντήρησης και αποκατάστασης μνημείων και ιστορικών κτιρίων. Συγκεκριμένα στο μνημείο της Ακροπόλεως, η πλήρωση ρωγμών και εσωτερικών κενών των αρχιτεκτονικών μελών, που εξασφαλίζει τη στατική επάρκειά τους, πραγματοποιείται με τη διοχέτευση ενέσιμου κονιάματος με σύστημα διασωλήνωσης. Το υλικό πληρώσεως είναι λευκό τσιμέντο με προσθήκη ασβέστη, ανάλογα με τις απαιτήσεις αντοχής του κονιάματος στο σημείο εφαρμογής, ή λεπτόρρευστο ένεμα λευκού τσιμέντου Portland / θηραϊκής γης για τις περιπτώσεις που οι ρωγμές είναι διαμπερείς ή επεκτείνονται στο εσωτερικό του μέλους με διακλαδώσεις. Επίσης η σφράγιση των αρμών που αποτελεί την τελική φάση αποκατάστασης και γίνεται για την αποτροπή της εισόδου στερεών σωματιδίων, την απορροή των όμβριων υδάτων και την αισθητική αποκατάσταση των επεμβάσεων, πραγματοποιείται επίσης με χρήση λευκού τσιμέντου.[16]

Χαρακτηρισμός Τσιμέντων

Τα τελευταία χρόνια και στα πλαίσια της έκδοσης των κοινών Ευρωπαϊκών κανονισμών για όλες τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης στην οποία μετέχει και η Ελλάδα, έχουν διαμορφωθεί σειρές προτύπων που αφορούν στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα. Στο σχετικό πρότυπο EN 197-1 που αναφέρεται στην ενοποίηση των επιμέρους τύπων τσιμέντου που

παράγονται στις διάφορες χώρες της Ευρώπης, προβλέπονται οι πέντε τύποι και οι πολλές υποδιαίρεσεις του, που παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες. Ας σημειωθεί ότι ως τσιμέντα Portland ορίζονται αυτά των δύο πρώτων τύπων I και II, όπου το κλίνκερ συμμετέχει σε ποσοστό μεγαλύτερο του 65%.

Πίνακας 2:Κύριοι τύποι τσιμέντου

Τύπος τσιμέντου	Ονομασία	Συστατικά
CEM I	Τσιμέντο Portland	κλίνκερ 95-100%
CEM II	Σύνθετα τσιμέντα Portland	κλίνκερ 65-94% και πρόσθετα (σκωρία, πυριτική παιπάλη, ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα, ψημένος σχιστόλιθος,ασβεστόλιθος)
CEM III	Σκωριοτσιμέντα	κλίνκερ 5-64% και σκωρία 36-95%
CEM IV	Ποζολανικά τσιμέντα	κλίνκερ 45-89% και πυριτική παιπάλη ή και ποζολάνη ή και αργιλοπυριτική ιπτάμενη τέφρα 11-55%
CEM V	Σύνθετα τσιμέντα	κλίνκερ 20-64%, σκωρία 18-50% και ποζολάνη ή και αργιλοπυριτική ιπτάμενη τέφρα 16-50%

Πίνακας 3: Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1

Τύπος	Ονομασία	Κύρια συστατικά*									Δευτ. συστ.	
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L		
ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND**												
CEM I	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND												
CEM II	II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-P	80-90	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-Q	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-Q	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
	II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
	II/BAW	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
II/A-M	80-94	6-20									0-5	
II/B-M	65-79	21-35									0-5	
ΣΚΩΡΙΟΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM III	III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM IV	IV/A	65-89	-	11-35				-	-	-	-	0-5
	IV/B	45-64	-	36-55				-	-	-	-	0-5
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM V	V/A	40-64	18-30	-	16-30				-	-	-	0-5
	V/B	20-39	31-50	-	31-50				-	-	-	0-5

* Οι συμβολισμοί έχουν ως εξής:

K : κλίνκερ τσιμέντου Portland, S : σκωρία υφικαμίνων, P : φυσικές ποζολάνες, Q:βιομηχανικές ή τεχνητές ποζολάνες, V,W : ιπτάμενες τέφρες, T : ψημένος σχιστόλιθος, L : ασβεστόλιθος, D : πυριτική παιπάλη.

** Οι συνθέσεις είναι % κ.β. χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η γύψος.

Το πρότυπο ορίζει και τις μηχανικές, φυσικές και χημικές απαιτήσεις με τις οποίες πρέπει να συμμορφώνονται οι διάφοροι τύποι τσιμέντου. Αυτές έχουν ως εξής:

- ✓ Μηχανικές - Κανονικές αντοχές : Οι κανονικές αντοχές του τσιμέντου είναι οι θλιπτικές του και προσδιορίζονται στις 28 ημέρες και θα πρέπει να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις που δίνονται στον Πίνακα 4. Έχουν θεσπιστεί τρεις κατηγορίες αντοχών 32,5 N/mm², 42,25 N/mm² και 52,5 N/mm². Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις 2 ημέρες εκτός από την κατηγορία 32,5 όπου και μετρώνται στις 7 ημέρες. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δύο τάξεις πρώιμων αντοχών, η πρώτη αναφέρεται

στις κανονικές πρώιμες αντοχές και η άλλη που συμβολίζεται με το γράμμα R στις μεγάλες πρώιμες αντοχές ή διαφορετικά αντιστοιχεί σε τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών.

- ✓ Φυσικές Αντοχές : Προβλέπεται ο έλεγχος μόνο της αρχής χρόνου πήξης και της σταθερότητας όγκου. Τα δύο αυτά μεγέθη πρέπει να καλύπτουν τις απαιτήσεις του Πίνακα 4.
- ✓ Χημικές Αντοχές : Ελέγχονται μόνο η απώλεια πύρωσης, το αδιάλυτο υπόλειμμα, τα SO₃ , τα χλωριόντα και η ποζολανικότητα. Οι έλεγχοι αυτοί γίνονται στους τύπους και στις κατηγορίες τσιμέντου που αναφέρονται στον Πίνακα 5 στον οποίο δίνονται και τα όρια που πρέπει να καλύπτονται. [15]

Πίνακας 4:Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντωνστο EN 197-1

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

Πίνακας 5: Προβλεπόμενες χημικές απαιτήσεις τσιμέντων στο EN 197-1

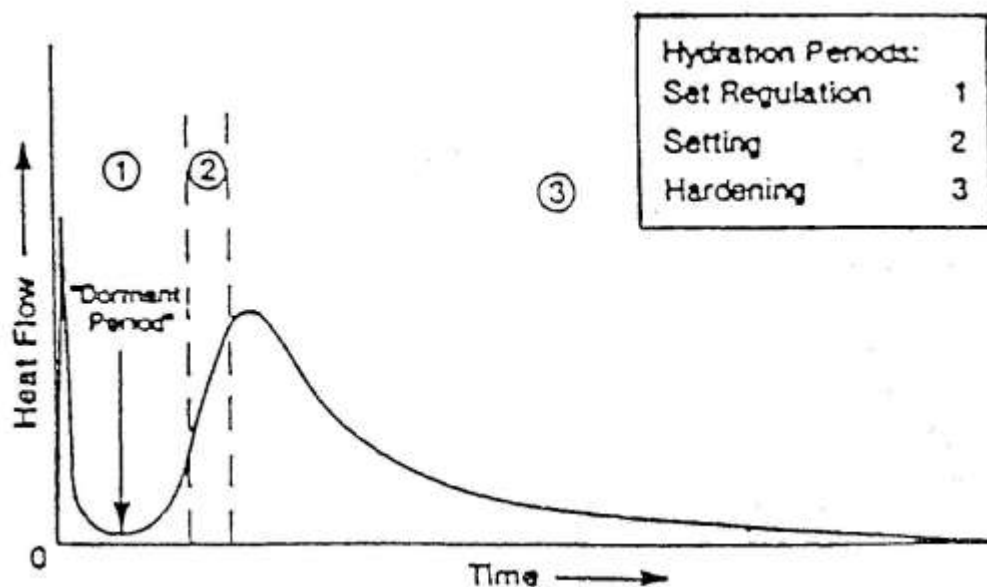
Ιδιότητα	Πρότυπο	Τύπος τσιμέντου	Κατηγορία αντοχών	Απαιτηση ¹⁾		
Απώλεια πύρωσης	EN 196-2	CEM I CEM III	όλες	≤ 5.0%		
Αδιάλυτο υπόλειμμα	EN 196-2	CEM I CEM III	όλες	≤ 5.0%		
Θειικά (SO ₃)	EN 196-2	CEM I CEM II ²⁾ CEM IV CEM V	32.5 32.5 R 42.5	≤ 3.5%		
			42.5 R 52.5 52.5 R	≤ 4.0%		
			CEM III ³⁾		όλες	
		Χλωριόντα	EN 196-21	Όλοι οι τύποι ⁴⁾	όλες	≤ 0.10%
		Ποζολανικότητα	EN 196-5	CEM IV	όλες	Satisfies the test
1)	Οι απαιτήσεις δίνονται % w/w					
2)	Το CEM II/B-T μπορεί να περιέχει έως 4.5% SO ₃ για όλες τις κατηγορίες αντοχών					
3)	Το CEM III/C μπορεί να περιέχει έως 4.5% SO ₃					
4)	Το CEM III μπορεί να περιέχει χλωριόντα πάνω από 0.10%					

II. ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

A. Γενικά για την ενυδάτωση

Στη χημεία του τσιμέντου ο όρος «ενυδάτωση» υποδηλώνει το σύνολο των μεταβολών που πραγματοποιούνται όταν άνυδρο τσιμέντο, ή κάποιο από τα συστατικά του, αναμειγνύεται με νερό. Η ενυδάτωση του τσιμέντου περιλαμβάνει ένα σύνολο χημικών και φυσικό-μηχανικών μεταβολών που έχουν ως αποτέλεσμα την πήξη και την ανάπτυξη αντοχών. Για την πλήρη ενυδάτωση απαιτείται ικανή ποσότητα νερού. Ο λόγος νερού προς τσιμέντο (water/cement w/c ή water/solid w/s) καθορίζει τη ρεολογία του μίγματος, την πορεία της ενυδάτωσης και τις ιδιότητες του ενυδατωμένου υλικού και συνήθως κυμαίνεται από 0,3-0,6. Μίγμα νερού-τσιμέντου στις παραπάνω αναλογίες καλείται “πάστα τσιμέντου” και με την πρόοδο της ενυδάτωσης παρουσιάζει πήξη και σκλήρυνση.[17]

Η διαδικασία της ενυδάτωσης αρχίζει αμέσως μετά την επαφή του τσιμέντου με το νερό και συνδέεται με έκλυση θερμότητας. Κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης διακρίνονται τρεις βασικές χρονικές περίοδοι, οι οποίες απεικονίζονται διαγραμματικά στο Σχήμα 2 και είναι οι εξής :



Σχήμα 2: Στάδια ενυδάτωσης

1) Το στάδιο της πλαστικότητας (SetRegulation)

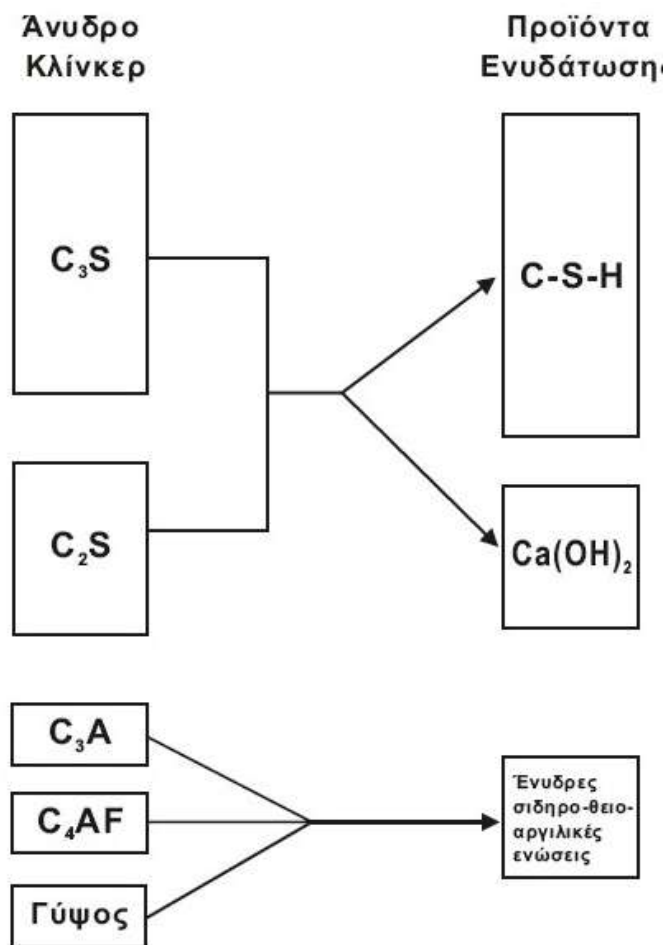
Είναι η περίοδος κατά την οποία πραγματοποιείται ανάμειξη, μεταφορά και τοποθέτηση των πασών τσιμέντου, κονιαμάτων κλπ. Κατά τη διάρκεια αυτής, παρατηρείται μεγάλη έκλυση θερμότητας, όταν το νερό προστίθεται στο τσιμέντο, ακολουθεί, όμως, μια περίοδος ύφεσης, που χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή δραστικότητα. Σημαντική σε αυτό το στάδιο είναι η μικρή ενυδάτωση των ασβεσταργλικών και φερριτικών συστατικών.

2) Το στάδιο της πήξης (Setting)

Είναι η περίοδος κατά τη διάρκεια της οποίας η πάστα του τσιμέντου χάνει την πλαστικότητά της. Κατά σύμβαση ο αρχικός και τελικός χρόνος πήξης θεωρείται ότι συμπίπτουν με το τέλος της εργασιμότητας της πάστας και την αρχή της ουσιαστικής αντοχής, αντίστοιχα. Σε αυτό το στάδιο, η πήξη προκαλείται από το σχηματισμό ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων (C-S-H). Την πήξη μπορεί να επηρεάσει και ο σχηματισμός Ca(OH)_2 .

3) Το στάδιο της σκλήρυνσης (Hardening) (3)

Είναι η περίοδος κατά τη διάρκεια της οποίας η πάστα του τσιμέντου αναπτύσσει τις αρχικές αντοχές. Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η μεγαλύτερη ενυδάτωση του αλίτη προς ενώσεις (C-S-H) και Ca(OH)_2 . Επίσης, αρχίζει η ενυδάτωση του βελίτη που είναι υπεύθυνη για την μετέπειτα ανάπτυξη των αντοχών (από 28 μέρες και μετά). Η ενυδάτωση των ασβεσταργλικών και των φερριτικών φάσεων επηρεάζει ελάχιστα την σκλήρυνση. Ο ετρινγκίτης που παράγεται από την ενυδάτωση των ενώσεων αυτών μετατρέπεται μερικώς σε μονοθειικό άλας μετά από 8 – 16 ώρες. Οι αλλαγές που προέρχονται από τη μετατροπή του ετρινγκίτη σε μονοθειικό άλας δεν επηρεάζουν σημαντικά τη συνολική διαδικασία σκλήρυνσης.[16]



Σχήμα 3: Ενυδάτωση τσιμέντου Portland

Η πορεία της ενυδάτωσης επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων κυριότεροι από τους οποίους είναι:

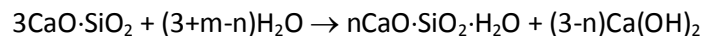
- I. Η σύσταση των φάσεων του τσιμέντου και η παρουσία ξένων ιόντων στο πλέγμα των φάσεων
- II. Η λεπτότητα του τσιμέντου και ειδικότερα η ειδική επιφάνεια και κατανομή μεγέθους των κόκκων
- III. Ο λόγος νερού προς τσιμέντο
- IV. Η θερμοκρασία διατήρησης των δοκιμίων νερού-τσιμέντου
- V. Η παρουσία πρόσθετων (χημικές ενώσεις εισάγονται στο τσιμέντο με μικρά ποσοστά και επηρεάζουν το ρυθμό ενυδάτωσης και τις ιδιότητες της πάσας)

- VI. Η παρουσία άλλων κύριων συστατικών στο τσιμέντο(π.χ ιπτάμενη τέφρα, σκωρία κτλ)[15][17]

B. Ενυδάτωση Φάσεων του Κλίνκερ

Πυριτικό τριασβέστιο

Το πυριτικό τριασβέστιο ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ή C_3S) είναι το κυριότερο συστατικό του κλίνκερ και αυτό που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την πορεία της πήξης και της σκλήρυνσης. Το στερεό διάλυμα που προκύπτει ονομάζεται αλίτης και η ενυδάτωσή του είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που δεν έχει εξηγηθεί πλήρως. Τα προϊόντα της ενυδάτωσης, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι μια άμορφη φάση ενυδατωμένου πυριτικού ασβεστίου, με μοριακή αναλογία CaO/SiO_2 μικρότερη του 3, C-S-H και υδροξείδιο του ασβεστίου (CH). Η χημική αντίδραση της ενυδάτωσης μπορεί να αποδοθεί ως εξής:



Με την προσθήκη του νερού, ο αλίτης αντιδρά γρήγορα απελευθερώνοντας ιόντα ασβεστίου, υδροξυλιόντα και μεγάλα ποσά θερμότητας. Το pH αυξάνεται ταχύτατα μέχρι το 12, λόγω της απελευθέρωσης των αλκαλικών υδροξυλιόντων. Στη συνέχεια η υδρόλυση αυτή επιβραδύνεται με αποτέλεσμα να μειώνεται και το ποσό της θερμότητας που εκλύεται. Η αντίδραση συνεχίζεται αργά παράγοντας ιόντα ασβεστίου και υδροξυλίου μέχρι το σύστημα να καταστεί κορεσμένο. Κατόπιν τούτου, το υδροξείδιο του ασβεστίου αρχίζει να κρυσταλλώνεται, ενώ ξεκινά και ο σχηματισμός του άμορφου C-S-H. Η έκλυση θερμότητας αυξάνεται δραματικά.

Ο σχηματισμός των παραπάνω κρυστάλλων παρέχει ενεργά κέντρα πάνω στα οποία θα σχηματιστούν νέοι κρύσταλλοι C-S-H. Όσο οι κρύσταλλοι του ενυδατωμένου πυριτικού ασβεστίου μεγαλώνουν κάνουν δυσκολότερη την προσέγγιση των μορίων νερού στα μόρια του πυριτικού τριασβεστίου. Ο ρυθμός της αντίδρασης τώρα εξαρτάται από το ρυθμό διάχυσης των μορίων του νερού μέσα από το στρώμα του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου που περιβάλλει τα μόρια πυριτικού τριασβεστίου. Με την πάροδο του χρόνου ο ρυθμός αυτός συνεχώς ελαττώνεται.

Πλήρης ενυδάτωση δεν μπορεί να επιτευχθεί σε χρονική περίοδο κάτω του ενός χρόνου, εκτός αν το πυριτικό τριασβέστιο είναι σε πολύ μικρή κοκκομετρία και το μίγμα επαναλέθεται κατά διαστήματα, έτσι ώστε οι επιφάνειες να έρχονται σε επαφή με το νερό. Διαφορετικά, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το προϊόν που λαμβάνεται παρουσιάζει απρόσβλητους πυρήνες πυριτικού τριασβεστίου, οι οποίοι περιβάλλονται από ένα στρώμα ένυδρων πυριτικών ενώσεων, το οποίο επειδή είναι απρόσβλητο από το νερό, κάνει αργή τη συνέχιση της αντίδρασης.

Πυριτικό διασβέστιο

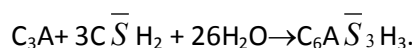
Υπάρχουν τέσσερις πολυμορφικοί τύποι του πυριτικού διασβεστίου ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ή C_2S) (α, α', β και γ), από τους οποίους μόνο ο β συναντάται στο τσιμέντο Portland. Ο τύπος β προσβάλλεται αργά και ακόμη και μετά από μερικές βδομάδες οι αρχικοί κρύσταλλοι δείχνουν κάτω από το μικροσκόπιο μόνο μια επιφανειακή επικάλυψη ενός άμορφου, ένυδρου πυριτικού άλατος, το πάχος του οποίου αυξάνεται με το χρόνο. Παρά το ότι η αντίδραση είναι σημαντικά πιο αργή, σε σχέση με αυτήν του πυριτικού τριασβεστίου και συνεπώς σχηματίζεται λιγότερο $\text{Ca}(\text{OH})_2$, τα C-S-H άμορφα πηγματα που παράγονται είναι του ίδιου τύπου με εκείνα που παράγονται από πυριτικό τριασβέστιο. Η χημική αντίδραση της ενυδάτωσης μπορεί να αποδοθεί ως εξής:



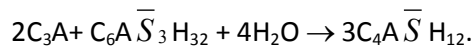
Αργλικό τριασβέστιο

Στην περίπτωση του συστήματος $\text{C}_3\text{A}-\text{H}_2\text{O}$, το πρώτο προϊόν της ενυδάτωσης είναι ένα άμορφο υλικό το οποίο καλύπτει την επιφάνεια των κόκκων του C_3A και το οποίο μετατρέπεται, στη συνέχεια σε εξαγωνικούς κρυστάλλους με σύσταση C_2AH_8 και C_4AH_{19} . Στο επόμενο στάδιο οι παραπάνω ενώσεις μετατρέπονται σε κυβικό C_3AH_6 , τη μοναδική θερμοδυναμικά σταθερή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μορφή του ενυδατωμένου αργλικού ασβεστίου.

Όταν στο σύστημα όμως υπάρχει και η γύψος, το πρώτο στάδιο της ενυδάτωσης επιβραδύνεται σημαντικά. Το κύριο προϊόν σ' αυτό το στάδιο είναι ο ετρινγκίτης, που παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση :



Όταν όλη η γύψος καταναλωθεί, ο ετρινγκίτης αρχίζει να αντιδρά με το C₃A και ο ρυθμός της ενυδάτωσης αρχίζει να αυξάνεται. Στο στάδιο αυτό παράγεται μονοθεϊκό ενυδατωμένο άλας σύμφωνα με την αντίδραση:



Καθώς ο ετρινγκίτης καταναλώνεται, αρχίζουν να σχηματίζονται εξαγωνικοί κρύσταλλοι C₄AH₁₉. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η ενυδάτωση μπορεί να ολοκληρωθεί μετά από διάστημα αρκετών μηνών.

Φερρίτης

Η σύσταση της φερριτικής φάσης στο κλίνκερ δεν είναι σταθερή και κυμαίνεται μεταξύ C₂(A_{0.7}F_{0.3}) και C₂(A_{0.3}F_{0.7}). Τα προϊόντα ενυδάτωσης της φάσης αυτής είναι παρόμοια με εκείνα της αργλικής φάσης παρόλο που οι ρυθμοί των αντιδράσεων διαφοροποιούνται. Η ενυδάτωση του φερρίτη είναι ταχύτερη από την ενυδάτωση του C₃A, αλλά επιβραδύνεται σημαντικά παρουσία γύψου. Το C₄AF αντιδρά γρήγορα με το νερό και ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με το ποσοστό του αργιλίου στην φάση αυτή. Όταν αναμειγνύεται με το νερό σχηματίζονται πολύ γρήγορα κρύσταλλοι με τη μορφή εξαγωνικών δίσκων.

Οι Chatterji και Jeffery παρατήρησαν ότι σε πάστες με αναλογία νερό/στερεό ίση με 0,6 υπάρχει επιπλέον σχηματισμός ένυδρου C₄A, όπως επίσης και κάποια πιθανή ενσωμάτωση κάποιου οξειδίου του σιδήρου, ώστε να σχηματιστεί εξαγωνικού τύπου στερεό διάλυμα. Σε θερμοκρασίες πάνω από 15° C, η εξαγωνική φάση πολύ γρήγορα μετατρέπεται σε ένα κυβικό C₃AH₆-C₃FH₆ στερεό διάλυμα.

Η αντίδραση της γύψου, που υπάρχει για να ρυθμίζει την ταχύτητα ενυδάτωσης, με τις ένυδρες μορφές του φερρίτη οδηγεί στο σχηματισμό ενός στερεού διαλύματος ένυδρων θειοαργλικών και θειοφερριτικών ενώσεων.

Πρόσφατα οι Fukuhara et al., με τη χρήση ακτίνων X, ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και οπτικού μικροσκοπίου, βρήκαν στα προϊόντα ενυδάτωσης του φερρίτη παρουσία γύψου δύο διαφορετικούς τύπους φάσεων. Η μία αναγνωρίστηκε ως ετρινγκίτης με ενσωματωμένα μόρια σιδήρου, ενώ η άλλη αποτελείται από άμορφους κόκκους. Αυτοί οι κόκκοι είναι πλούσιοι σε σίδηρο και παρόμοιων διαστάσεων με τους αρχικούς κόκκους C₄AF. Οι ερευνητές πιστεύουν ότι αυτοί σχηματίζονται, πιθανόν, με διάλυση των περιεχόμενων στον

αρχικό κόκκο Ca και Al. Φαίνεται τέλος ότι αυτή η άμορφη φάση παίζει σημαντικό ρόλο στην κινητική της ενυδάτωσης της φερριτικής φάσης. [2]

C. Αντιδράσεις ενυδάτωσης ορυκτολογικών συστατικών κλίνκερ

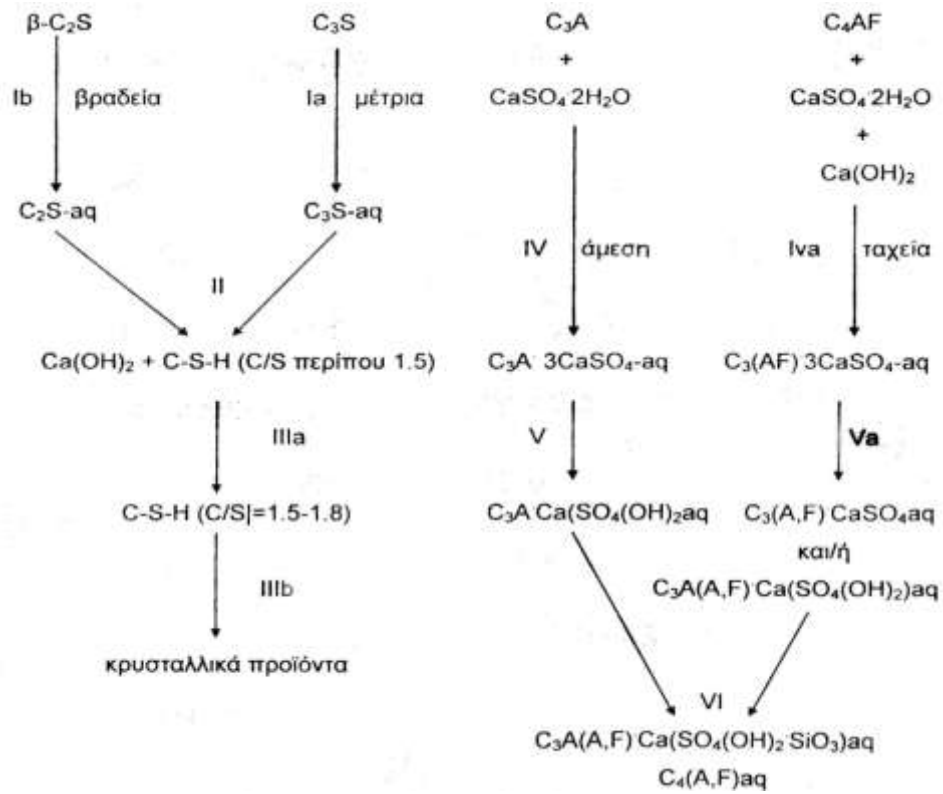
Το τσιμέντο Portland είναι μίγμα πολλών συστατικών και συνεπώς η ενυδάτωση του είναι μια πολύπλοκη διαδικασία αποτελούμενη από επιμέρους χημικές αντιδράσεις που προχωρούν είτε παράλληλα είτε διαδοχικά. Παρακάτω παρατίθενται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου:

- ▶ $2C_3S+6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$ (ταχεία αντίδραση)
- ▶ $C_3A+HC_3A \rightarrow$ κρύσταλλοι, ταχύτατη αντίδραση που προκαλεί πήξη του τσιμέντου ενώ με προσθήκη γύψου γίνεται η παρακάτω αντίδραση:
- ▶ $C_3A+3CS\bar{H}_2+2H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (Aft ετριγκίτης)
- ▶ $2C_3A+C_6A\bar{S}_3H_{32}+4H \rightarrow 3C_4ASH$ (Afm ενυδατωμένο μονοθεικό αργιλικό ασβέστιο)
- ▶ $C_4AF+H \rightarrow C_4AF$ κρύσταλλοι

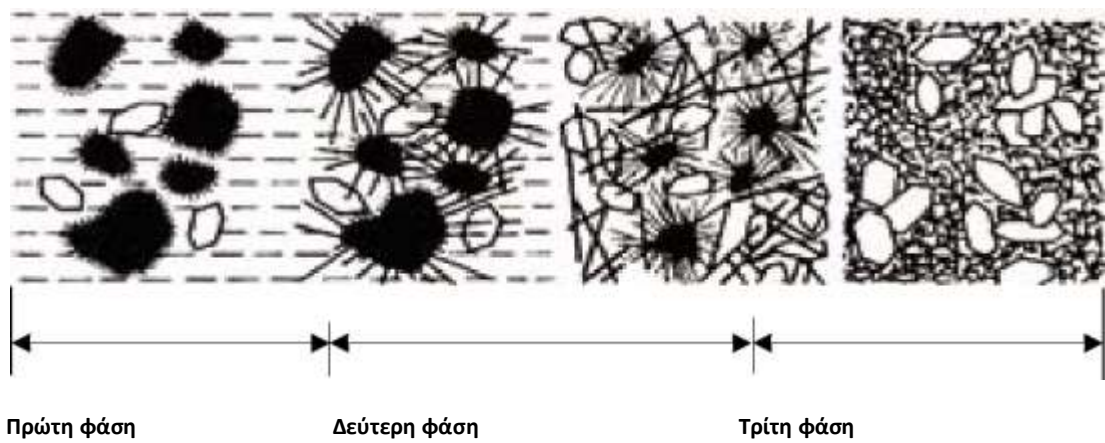
Επεξήγηση: $\bar{C}SH_2$ =γύψος, $\bar{S}=SO_4$

D. Μηχανισμός ενυδάτωσης τσιμέντων Portland

Η αντίδραση νερού- τσιμέντου είναι, στα πρώτα στάδια, αντίδραση κάθε μιας από τις επιμέρους φάσεις με το νερό. Το C_3A και η φερριτική φάση αντιδρούν άμεσα δημιουργώντας μακρύτερες “βελόνες” συνδέοντας τα διαχωρισμένα σωματίδια τσιμέντου, προκαλώντας έτσι την ακαμψία. Γρήγορα επίσης αντιδρούν και το C_3S δημιουργώντας περιπλεγμένους μακριούς βελονοειδής ενυδατωμένους κρυστάλλους οι οποίοι ενισχύουν ακόμη περισσότερο τη δομή του μίγματος. Το C_2S καθυστερεί σημαντικά. Η γύψος διαλυτοποιείται γρήγορα όσο το οξείδιο του αργιλίου αρχίζει να κρυσταλλώνεται ως ενυδατωμένο αργιλικό ή θειαργιλικό ασβέστιο. Στο Σχήμα 3 δίνεται ένα διάγραμμα των αντιδράσεων ενυδάτωσης. Τα στάδια I, Ia, IV και IVa ολοκληρώνονται τις πρώτες ώρες της ενυδάτωσης, ενώ τα στάδια V και Va αρχίζουν μόνο όταν καταναλωθούν όλα τα θειικά, περίπου μετά από 24 ώρες όπου τα διάκενα γεμίζονται με προϊόντα ενυδάτωσης και η αντοχή αυξάνεται ακόμα περισσότερο. Στο σχήμα 5 φαίνεται η μικροδομή από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για τις φάσεις ενυδάτωσης.



Σχήμα 4:Ενυδάτωση τσιμέντου Portland σε θερμοκρασία περιβάλλοντος



Σχήμα 5 :Μικροδομή ενυδάτωσης τσιμέντου

III. ΕΤΡΙΝΓΚΙΤΗΣ

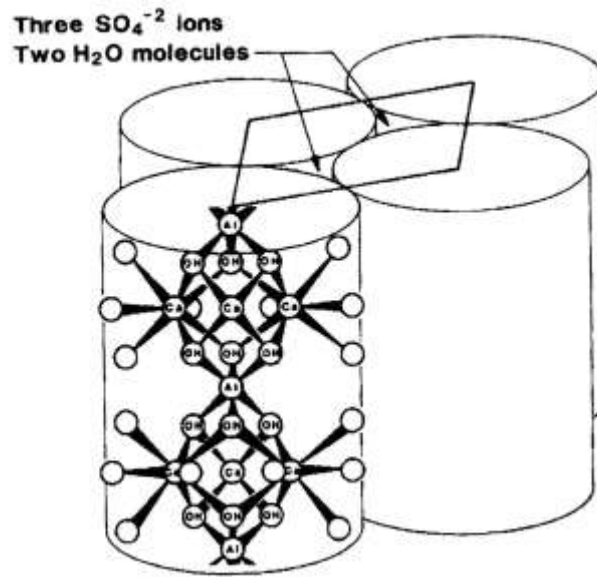
A. Γενικά για τον ετρινγκίτη

Δομή

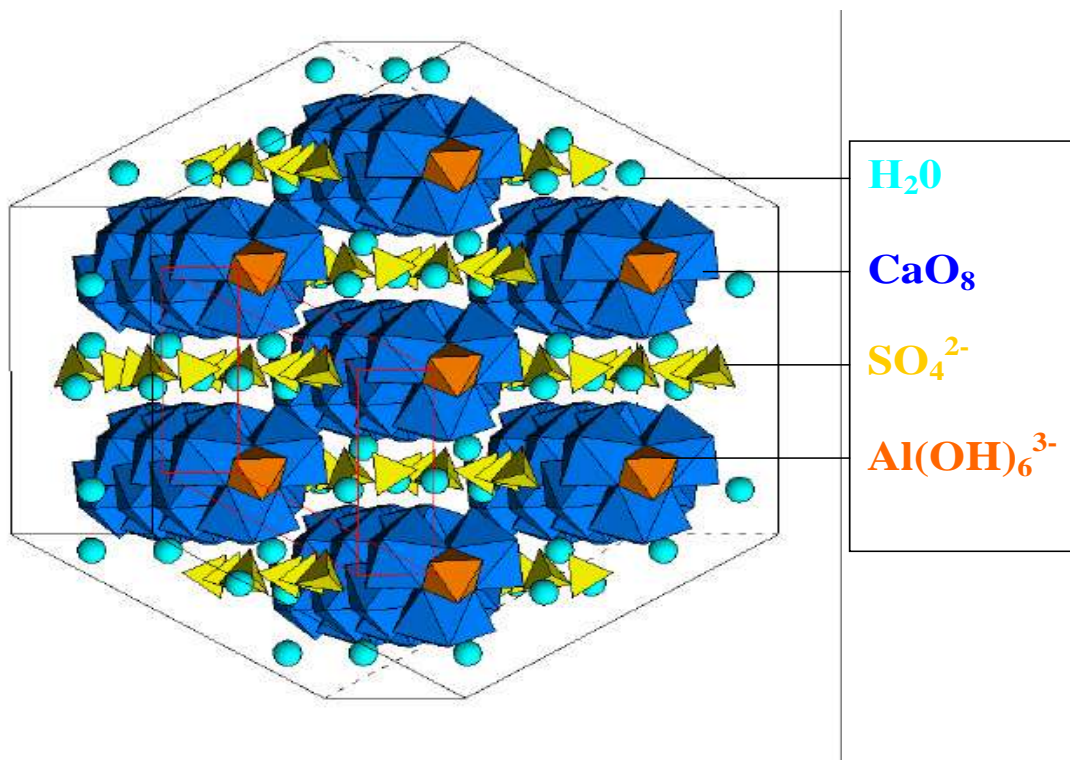
Ο ετρινγκίτης, $C_3A (CS)_3 H_{32}$, περιέχει νερό σε διαφορετικές μορφές στη δομή του. Στο διάγραμμα της δομής του, Σχήμα 6, φαίνονται οι διαφορετικές θέσεις των μορίων νερού και των ιόντων υδροξειδίου.

- Χαλαρά συνδεδεμένα μόρια νερού, μεταξύ των στηλών του ασβεστίου και των αργλικών ιόντων: το νερό σε αυτή τη μορφή ισούται με 2μόρια ανά μονάδα. Αυτά εξισώνονται εύκολα με ήπιες τεχνικές ξήρανσης.
- Μόρια νερού, συνδεδεμένα με δεσμό υδρογόνου με ασβέστιο στην εξωτερική επιφάνεια των στηλών: αυτά τα μόρια, που φτάνουν τα 24 ανά μονάδα, χάνονται σταδιακά κατά τη θέρμανση, με μια υποβάθμιση του χαρακτηριστικού τους διαγράμματος ακτίνων Χ. Είναι δυνατό η απώλεια αυτών των μορίων να αποτραπεί σε κάποια βαθμό.
- Ιόντα υδροξειδίου, μεταξύ των ιόντων ασβεστίου και αργιλίου: Αυτοί είναι οι πιο ισχυροί δεσμοί και η απώλεια τους οδηγεί σε καταστροφή της δομής.. Κανονικά αυτό αρχίζει να λαμβάνει χώρα σε μια θερμοκρασία γύρω στους 120° με 130°C.

Παρά την ύπαρξη νερού, ο συνθετικός ετρινγκίτης είναι σταθερός μέχρι τους 110°C και οι πάστες τσιμέντου, τα κονιάματα και τα σκυροδέματα δεν δείχνουν ύπαρξη ετρινγκίτη με περίθλαση ακτίνων Χ μετά την σκλήρυνση από τους 80 στους 90°C για αρκετές ώρες. Αυτό υπονοεί ότι υπάρχουν δυνατές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών στοιχείων του συστήματος τσιμέντου, που πιθανότατα περιλαμβάνουν την εισαγωγή των ιόντων μέσα στη μη οργανωμένη δομή του C-S-H ζελ. Πράγματι, στα κονιάματα με μεγάλη ποσότητα SO_3 (8,9%), ο ετρινγκίτης παραμένει ακόμα και μετά τη θέρμανση στους 90°C. Ένας άλλος παράγοντας στις πάστες τσιμέντου είναι το αλκαλικό περιβάλλον. Η διαλυτότητα του ετρινγκίτη αυξάνεται σε αλκαλικές συνθήκες, αλλά όταν ο όγκος του υγρού είναι μικρός, αυτό από μόνο του δεν είναι αρκετό για να εξηγήσει την εξαφάνιση του ετρινγκίτη.[18]



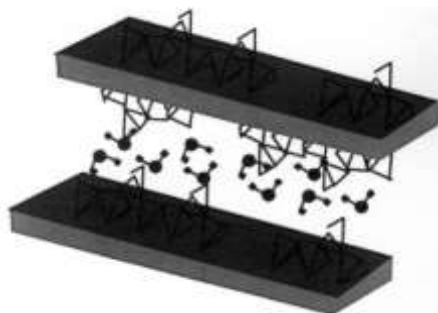
Σχήμα 6: Διάγραμμα κρυσταλλικής μορφής ετρινγκίτη



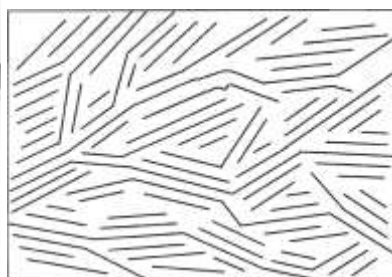
Δομή C-S-H

Το C-S-H στα υλικά του τσιμέντου είναι μια φάση που σχετίζεται με το φυσικό ενυδατωμένο άλας του πυριτικού ασβεστίου όπως ο τομπερμορίτης. Αυτές οι φάσεις έχουν δομή στρωμάτων, που μοιάζει πολύ με αυτά που υπάρχουν στο υδροξείδιο του ασβεστίου, πάνω στα οποία είναι δεμένες αλυσίδες πυριτίου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7. Ανάμεσα στα

στρώματα βρίσκονται μόρια νερού που συνδέονται χαλαρά μεταξύ τους και μπορούν να απομακρυνθούν περισσότερο ή λιγότερο αντιστρεπτά κατά την ξήρανση. Η απομάκρυνση του νερού προκαλεί την αλλαγή των κενών μεταξύ των στρωμάτων. Αυτό το φαινόμενο έχει καταγραφεί για τον τομπερμορίτη. Το C-S-H που βρίσκεται στις πάστες τσιμέντου είναι άμορφο και διαφέρει ουσιαστικά από τα φυσικά ορυκτά στο βαθμό τάξης, οργάνωσης των στρωμάτων και ομαλότητα στο μήκος των αλυσίδων πυριτίου. Ένα πιθανό μοντέλο για αυτή τη δομή φαίνεται στο Σχήμα 8.



Σχήμα 7: Δομή C-S-H

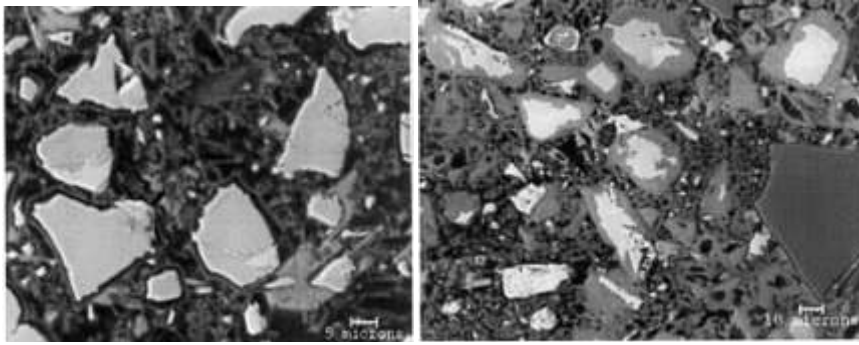


Σχήμα 8: Πιθανές διευθετήσεις των στρωμάτων C-S-H στο τσιμέντο

Μια ακόμα δυσκολία της δομής του πήγματος C-S-H στα πραγματικές πάστες τσιμέντου είναι η ανάμειξη των ένυδρων αλάτων πυριτικού ασβεστίου με άλλες φάσεις σε υπομικροσκοπική κλίμακα. Η ανάμειξη των κρυστάλλων hydrotalcite με C-S-H σε μίγμα τσιμέντου Πόρτλαντ και σκωρίας έχει καταγραφεί από τους Richardson, et al. (1992). Προτάθηκε επίσης από τον Taylor (1997) ότι το C-S-H σε κανονικές πάστες τσιμέντου Πόρτλαντ μπορεί να αναμειχτεί με Afm (ενυδατωμένο μονοθεϊκό αργιλικό ασβέστιο). Επιπροσθέτως, είναι δυνατόν ξένα ιόντα να απορροφηθούν μέσα στο C-S-H. Αυτή είναι απόδειξη ότι τα θειικά ιόντα μπορούν να διαλυθούν στο C-S-H με αυτό τον τρόπο, όπως προτάθηκαν αρχικά από τους Kalousek και Adams το 1951 και στη συνέχεια από τον Odler (1987).[18][19]

Επίδραση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης στο C-S-H.

Το Σχήμα 9 δείχνει την μικροδομή ενός κονιάματος ύστερα από 24 ώρες ενυδάτωσης στους 20°C. Παρόλο που ο βαθμός της αντίδρασης είναι 50%, φαίνονται πολλοί μεγάλοι κόκκοι τσιμέντου, που περιβάλλονται από λεπτούς σκελετούς πήγματος C-S-H που έχουν πάχος λιγότερο από ένα μικρόμετρο. Το σχήμα 10 δείχνει ένα κονίαμα από το ίδιο τσιμέντο ύστερα από έναν 24ωρο κύκλο σκλήρυνσης με θέρμανση που περιελάμβανε 12 ώρες στους 90°C. Σε αυτή την περίπτωση οι σκελετοί από C-S-H έχουν πάχος μέχρι 10 μικρόμετρα.



Σχήμα 9: μικροδομή κονιάματος ύστερα
ενυδάτωσης στους 20οC

Σχήμα 10: μικροδομή κονιάματος ύστερα από 24h από 24h
ενυδάτωσης με κύκλο θέρμανσης 12h στους 90οC

Η μικροανάλυση αποδεικνύει ότι αυτή η πιο γρήγορη ανάπτυξη του C-S-H οδηγεί στον εγκλωβισμό των θειικών και αργιλικών σωματιδίων στο πήγμα, αν και η ακριβής μορφή αυτών των σωματιδίων δεν είναι γνωστή ακόμα. Λόγω της έλλειψης τάξης στο C-S-H στις πάστες τσιμέντου δεν είναι δυνατόν να βγει συμπέρασμα για την τοποθέτηση των στρωμάτων. Παρόλα αυτά σε μια μελέτη συνθετικών πηγμάτων C-S-H, οι Cong και Kirkpatrick (1995) βρήκαν ότι πήγματα που σχηματίζονται σε υψηλότερη θερμοκρασία είχαν στρώματα με μικρότερα κενά μεταξύ τους. Η μικροσκοπική ανάλυση αποδεικνύει ότι το πήγμα που σχηματίζεται σε μια υψηλότερη θερμοκρασία έχει μεγαλύτερο βαθμό φωτεινότητας στις εικόνες των διασκορπισμένων ηλεκτρονίων, σε σχέση με το πήγμα που σχηματίζεται σε συνθήκες περιβάλλοντος. Σε αντίθεση με τις αλλαγές στο επίπεδο φωτεινότητας του C-S-H που μπορεί να παραχθεί από έλλειμμα ασβεστίου (για παράδειγμα κατά τη διάρκεια της διάλυσης CO₂ σε ένα υγρό υπό πίεση), τα δύο είδη πήγματος C-S-H φαίνεται να διαφέρουν κυρίως σε σημεία της ανάλυσης, όπως η αλλαγή στο περιεχόμενο νερού ή η αλλαγή στο μικροπορώδες.[18]

B. Μορφολογία Ετρινγκίτη

Δυο τύποι ετρινγκίτη αναμένονται από τη ενυδάτωση του τσιμέντου Portland. Ο πρώτος είναι αυτός που δεν συμβάλει στην ανάπτυξη αντοχών κατά την ενυδάτωση και σχηματίζεται τοποχημικά για τιμές pH μεταξύ 12.5 και 12.9 δίνοντας τελικά διογκώσεις, ενώ ο δεύτερος τύπος εμφανίζεται από τα πρώτα μόλις δευτερόλεπτα της ενυδάτωσης και για μικρότερες τιμές pH 11.5-11.8. Αυτός ο τύπος δεν προκαλεί διογκώσεις, αλλά συνεισφέρει στην ανάπτυξη των αντοχών της πάστας. Ο σχηματισμός του ετρινγκίτη περιλαμβάνει στάδιο ιζηματοποίησης. Η κρυστάλλωσή του, πραγματοποιείται επί τόπου στους πόρους με μεγάλη

συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου, ενώ με μικρότερη συγκέντρωση αυτών μπορεί να σχηματιστεί στην αρχική θέση αλλά και σε μεγάλες ποσότητες. Η διόγκωση επομένως, σχετίζεται με την κατανομή των κρυστάλλων του ετρινγκίτη στην πάστα του τσιμέντου. Αν μάλιστα οι κρύσταλλοι αυτοί περιορίζονται κοντά στην επιφάνεια των αργιλικών κόκκων τότε η διόγκωση είναι αρκετά σημαντική. Αν πάλι διασκορπίζονται στην κοινή επιφάνεια της αργιλικής φάσης και των πόρων αλλά και στο υπόλοιπο διάλυμα, τότε η διόγκωση είναι πολύ μικρότερη. Συσχετίζοντας έτσι, τη μορφολογία του ετρινγκίτη με τη συγκέντρωση των υδροξυλίωντων προσδιορίζονται δυο διαφορετικοί τύποι για την ένωση. Ο τύπος I, με βελονοειδείς κρυστάλλους, μήκους 10-100μm και αρκετά μm πάχος. Αυτοί οι κρύσταλλοι σχηματίζονται κάτω από συνθήκες χαμηλής συγκέντρωσης υδροξυλίωντων, δεν προκαλούν διόγκωση και είναι χαρακτηριστικοί των γρήγορης πήξης τσιμέντων. Ο τύπος II ετρινγκίτη από την άλλη, έχει κρυστάλλους που μοιάζουν με ράβδο, μήκους 1-2μm και 0.1-0.2μm πάχους, απαιτούν υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου όπως κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland και των διογκωμένων τσιμέντων. Μπορούν να προκαλέσουν διόγκωση αλλά και να ενισχύσουν τις αντοχές αλλά αυτό εξαρτάται άλλοτε από τον περιορισμό του συστήματος και άλλοτε από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. [20]

Μια άλλη κατηγοριοποίηση για τον ετρινγκίτη είναι αυτή σε ενεργητικό και παθητικό. Ένα μίγμα θειαργλικού κλίνκερ και γύψου, σκληραίνει και δεν παρουσιάζει σημαντική διόγκωση τις τρεις πρώτες μέρες και αυτό γιατί περιέχει παθητικό ετρινγκίτη. Παρόλα αυτά, με την παρουσία ενός 5% επιπλέον ασβεστόλιθου, η διόγκωση μεγαλώνει κατά 1.5-1.7 εξαιτίας δημιουργίας ενεργητικού ετρινγκίτη. Με επιπλέον προσθήκη 8-10% ποζολάνης, όπως πυριτική παιπάλη, η διόγκωση μειώνεται 1.5-2.5 φορές λόγω αντίδρασης με τον υπάρχοντα ασβεστόλιθο. [21]

Επίδραση Ασβεστόλιθου

Όσο αφορά στον ελεύθερο ασβεστόλιθο, υψηλή συγκέντρωση CaO στην υγρή φάση της πάστας φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο το ρυθμό σχηματισμού του ετρινγκίτη, παρά το μέγεθος των κρυστάλλων. Για όλες τις διαφορετικές διογκώσεις που εμφανίζονται, οι κρύσταλλοι έχουν σχεδόν το ίδιο μέγεθος. Η διόγκωση της ένωσης $C_4\bar{A}_3S$ καθοδηγείται από τον τύπο του σχηματιζόμενου ετρινγκίτη και όχι από την ποσότητα αυτού. Ο ετρινγκίτης κάτω από υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστόλιθου προκαλεί διόγκωση σε αντίθεση με τις περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων οπότε και δεν έχουμε το φαινόμενο αυτό. [21]

Οι Thomas Schmidt, Barbara Lothenbach, Michael Romer, Jurg Neuenschwander, Karen Scrivener η εργασία των οποίων δημοσιεύτηκε στο Cement and Concrete Research

αναφέρουν ότι η προσθήκη ασβεστόλιθου στα κονιάματα αυξάνει την αντίσταση στα θειικά ιόντα καθώς με την προσθήκη μικρής ποσότητας στα τσιμέντα Portland μειώνεται το πορώδες. Ωστόσο η ποσότητα που προστίθεται δεν πρέπει να ξεπερνάει το 25% καθώς από αυτά τα ποσοστά και πάνω το πορώδες αυξάνεται. Από τα δείγματα που χρησιμοποίησαν με προσθήκη 0% ,5% και 25% ασβεστόλιθου και με εμβάπτιση τους σε διάλυμα θεικών ιόντων για 360 ημέρες προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα: το δείγμα με 25% ασβεστόλιθο παρουσιάζουν το μεγαλύτερο πορώδες και διογκώνονται δραματικά μετά τις 90 ημέρες και έχουν σπάσει μέχρι τις 180 ημέρες, τα δείγματα με 0% ασβεστόλιθο εμφανίζουν και αυτά μεγάλη διόγκωση μετά τις 90 ημέρες αλλά δε διογκώνονται με τον ίδιο ρυθμό. Ακόμη τα δείγματα με 0% ασβεστόλιθο χρειάζονται ένα χρόνο για να φτάσουν στο επίπεδο διόγκωσης που εμφανίζουν τα δείγματα με 25% στις 90 ημέρες. Τέλος τα δείγματα με 5% ασβεστόλιθο παρουσιάζουν το μικρότερο πορώδες εμφανίζει μικρότερη διόγκωση από τα δείγματα 0% ασβεστόλιθο στις 180 και 270 ημέρες αλλά φτάνει σε παρόμοια επίπεδα διόγκωσης μετά από ένα χρόνο.[27]

Συμπερασματικά καταλήγουμε στα εξής :

- Το μέγεθος των κρυστάλλων του ετρινγκίτη και η παρουσία ασβεστόλιθου επηρεάζει την διόγκωση
- Με την παρουσία ασβεστόλιθου, νερού και θεικών, ο ετρινγκίτης δημιουργείται με την μορφή μικρών κρυστάλλων και συμβάλλει στην διόγκωση
- Με την απουσία ασβεστόλιθου, τα θειικά και το νερό ενυδατώνονται με τα διογκωμένα μόρια και σχηματίζουν μεγάλους κρυστάλλους ετρινγκίτη που όμως δεν διογκώνονται [21]
- Το πορώδες της πάστας επηρεάζει την αντίσταση στα θειικά ιόντα.[27]

Επίδραση Ανυδρίτη και γύψου

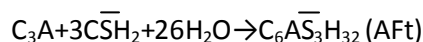
Μελετώντας την ενυδάτωση του $C_4A_3\bar{S}$ για τσιμέντο Portland με την προσθήκη είτε γύψου, είτε ανυδρίτη, τα μίγματα με τη γύψο εμφανίζουν μεγαλύτερο χρόνο πήξης χωρίς αντοχές από νωρίς. Από την άλλη, μίγματα με ανυδρίτη έχουν σύντομο χρόνο πήξης που σχετίζεται και με ανάπτυξη αντοχών. Η μικρότερη διαλυτότητα του ανυδρίτη, ευνοεί τον πρωτογενή σχηματισμό μονοθειαργλικής ένωσης η οποία επιτρέπει στο $C_4A_3\bar{S}$ να αντιδράσει γρηγορότερα και πλήρως. Έτσι, η πρόωρη δημιουργία ετρινγκίτη στην επιφάνεια των κόκκων εμποδίζεται και μια γρήγορη ανάπτυξη αντοχών και πήξη επιτυγχάνεται μέσα σε τέσσερις ώρες. Η διαλυτότητα του ανυδρίτη είναι ζωτικής σημασίας για το σχηματισμό του ετρινγκίτη

όσο και για την ανάπτυξη της μικροδομής και άλλων ιδιοτήτων του σκληρυνόμενου τσιμέντου. Ο ρυθμός εμφάνισης του ετρινγκίτη είναι ανάλογος της ειδικής επιφάνειας του προστιθέμενου ανυδρίτη. Έτσι, το μέγεθος των μορίων του ανυδρίτη, έχει σημαντική επίδραση πάνω στην κινητική και στην ιζηματοποίηση τις πρώτες στιγμές. Ωστόσο, η ύπαρξη μεγάλης επιφάνειας C_2S οδηγεί στην επιβράδυνση των αντιδράσεων εξαιτίας της αύξησης του pH της υγρής φάσης και τον επακόλουθο γρήγορο σχηματισμό ενός στρώματος εμποδίου κοντά στην επιφάνεια της θειαργλικής φάσης.

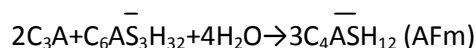
Παρουσία των παραπάνω ο ρυθμός ενυδάτωσης του C_3A δεν αλλάζει σημαντικά. Εν τούτοις παρατηρείται μια μικρή διαφορά όσο αφορά στο σχηματισμό ετρινγκίτη. Αυτή η ένωση εμφανίζεται πιο αργά με ανυδρίτη, ενώ πιο γρήγορα και με την ίδια ταχύτητα για γύψο και ημιυδρίτη. Ο μικρότερος χρόνος πήξης και οι αυξημένες απαιτήσεις σε νερό για τα τσιμέντα με ανυδρίτη, οφείλονται το πιο πιθανό στη μετατροπή του C_3A σε αργλικό ασβέστιο και ετρινγκίτη. [5]

C. Σχηματισμός Ετρινγκίτη

Στο σύστημα $C_3A-H_2O-CSH_2$ το πρώτο στάδιο της ενυδάτωσης επιβραδύνεται σημαντικά. Το κύριο προϊόν είναι ο ετρινγκίτης σύμφωνα με την αντίδραση



Όταν όλη η γύψος καταναλωθεί, ο ετρινγκίτης αρχίζει να αντιδρά με το C_3A και ο ρυθμός ενυδάτωσης αυξάνεται. Στο στάδιο αυτό παράγεται μονοθεϊκό ενυδατωμένο άλας σύμφωνα με την αντίδραση



Η ποσότητα της γύψου που προστίθεται στο τσιμέντο εκφράζεται ως το ποσοστό των SO_3 το οποίο δεν πρέπει να υπερβαίνει το 4% για να αποφεύγεται η διόγκωση του τσιμέντου εξαιτίας του σχηματισμού μεγάλης ποσότητας ετρινγκίτη, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Ο ετρινγκίτης σχηματίζεται μόνο σε μικρές ποσότητες, έτσι αναλυτικές έρευνες διερεύνησης είναι δύσκολες, σχεδόν αδύνατες. Γι αυτό το λόγο ερευνητές χρησιμοποίησαν μοντέλα για τις έρευνες τους. [25],[26]. Κανονικά ο αρχικός σχηματισμός ετρινγκίτη λαμβάνει χώρα στις πρώτες ώρες ενυδάτωσης. Κατά τη διάρκεια αυτή η τιμή του pH εξαρτάται από το ποσό των

άμεσα διαλυτών αλκαλίων και συνεπώς τοποθετείται περίπου στο 13 μέσα στη πρώτη ώρα. Μόνο με την εξέλιξη της ενυδάτωσης η αύξηση συγκέντρωσης των OH^- συνεχίζεται λόγω της κατανάλωσης της διαλυτής φάσης. Έτσι λοιπόν προκύπτει το ερώτημα αν ο αρχικά σχηματιζόμενος ετρινγκίτης (πρωτογενής) παραμένει σταθερός κάτω από μεταβαλλόμενες συνθήκες pH.

Τα τεστ δείχνουν ότι ο ετρινγκίτης που έχει καθιζάνει κατά τη διάλυση γίνεται αυξανόμενα ασταθής με την αύξηση του pH, λόγω της προσθήκης KOH . Ο ετρινγκίτης αρχίζει σιγά σιγά να αποσυντίθεται σε συγκέντρωση OH^- 400-500mmole/l. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η διαδικασία εντείνεται και υπάρχει μετατροπή σε προϊόντα ένυδρου θειικού άλατος, πορτλαντίτη και μονοθειικού άλατος, υπό την επίδραση CO_2 . Θειικό άλας μπορεί να εντοπιστεί σε μεγάλα ποσά στη διαλυτή φάση. Επίσης η συγκέντρωση του θειικού άλατος αυξάνεται με την αύξηση των διαλυτών αλκαλίων. Η αποσύνθεση του ετρινγκίτη λαμβάνει χώρα όσο η συγκέντρωση των ιόντων αυξάνεται στην υγρή φάση, φτάνοντας σε ισορροπία με τα στερεά συστατικά.

Περαιτέρω διερευνήσεις στις οποίες έχει χρησιμοποιηθεί ξηρός συνθετικός ετρινγκίτης που ήταν εκτεθειμένος σε διαλυτό KOH με αναλογία 1/25 απέδειξαν την πορεία αποσύνθεσης του ετρινγκίτη σε αλκαλικό περιβάλλον. Ο ετρινγκίτης αποσυντίθεται σε 3 μέρες σε συγκέντρωση υδροξυλίου 770mmole/l με σχηματισμό ένυδρου θειικού άλατος, καλσίτη, βατερίτη και γύψο. Έτσι δεν μπορεί να αποκλειστεί ότι ο πρωτογενής ετρινγκίτης μπορεί να μετατραπεί σε θειικό άλας σε αυξημένες τιμές pH, λόγω της πορείας της ενυδάτωσης. [20]

Αντιδράσεις με τις φάσεις AFm

Παρόλο που ο σχηματισμός ετρινγκίτη και η διόγκωση σχετίζονται με την ενυδάτωση διαφόρων άνυδρων ασβεσταργλικών και θειαργλικών ενώσεων με νερό και γύψο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι ετρινγκίτης μπορεί να εμφανιστεί και λόγω της αντίδρασης θειικού ασβεστίου με ένυδρες ασβεσταργλικές ενώσεις (AFm). Παρόλο που όπως προαναφέρθηκε, η συγκέντρωση του CaO και το pH έχουν επίδραση στο σχηματισμό ετρινγκίτη και στη μορφολογία του, ο τύπος και η διαλυτότητα του θειικού ασβεστίου επίσης επηρεάζει τη φύση των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

Θερμική Σταθερότητα Ετρινγκίτη

Η θερμική, όπως και η χημική σταθερότητα του ετρινγκίτη διαφέρουν κάτω από διαφορετικές συνθήκες pH και συγκέντρωσης αλκαλίων. Ο Ghorab (1980) απέδειξε ότι ο ετρινγκίτης και το ένυδρο μονοανθρακικό άλας αποτελούν τις σταθερές φάσεις σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και σε χαμηλότερες, ενώ το ένυδρο μονοανθρακικό άλας εμφανίζεται ως το μόνο σταθερό σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο ετρινγκίτης, ευνοείται από υψηλές συγκεντρώσεις θεικών και εμφανίζεται στη σταθερή του μορφή για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των $3 \cdot 10^{-6}$ mol/lit. Μονοθειικό άλας συνήθως σχηματίζεται για συγκεντρώσεις θεικών $2 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-6}$ mol/lit. Όσο αφορά στη θερμοκρασία, για μεγαλύτερες των 50 °C ο ετρινγκίτης δεν μπορεί να σχηματιστεί για συγκεντρώσεις θεικών μεγαλύτερες των $5 \cdot 10^{-4}$ mol/lit. Αντίθετα για θερμοκρασίες όπως 5°C σχηματίζεται ακόμη και σε συγκεντρώσεις θεικών $2 \cdot 10^{-7}$ mol/lit. Επομένως, ο ετρινγκίτης αναμένεται να αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες άνω των 25 °C εκτός και αν τα θειικά βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 0.25 mg/lit. [8]

Υδροθερμικές αντιδράσεις

Εξαιτίας των πολλών μορίων νερού ενσωματωμένων στην κρυσταλλική του δομή, ο ετρινγκίτης κάτω από θερμική επεξεργασία, οδηγείται σε μια συνεχή απώλεια νερού. Θερμοβαρυτικές αναλύσεις δείχνουν ότι ο ετρινγκίτης παραμένει σταθερός μέχρι τους 70.5 °C. Η απώλεια νερού πραγματοποιείται μέχρι και τους 130.5 °C κατόπιν της οποίας δεν παρατηρείται επιπλέον απώλεια βάρους. Ο Mehta (1972) απέδειξε ότι ο ετρινγκίτης ανθερμανθεί κάτω από ξηρές συνθήκες, εμφανίζεται σταθερός στους 65 °C και αποσυντίθεται μερικώς στους 93 °C. Σε υγρό περιβάλλον, ο ετρινγκίτης δεν παρουσιάζει καμία ουσιαστική αλλαγή ακόμη και μετά από μια ώρα στους 93 °C. Αντίθετα όμως, αν εκταθεί σε κορεσμένο ατμό στους 149 °C για μια ώρα μετατρέπεται σε ένυδρο μονοθειικό άλας. Σε συνθήκες αποστείρωσης και 232 °C, ανιχνεύεται με XRD $C_3A \cdot H_6$ και ετρινγκίτης. Οι Ogawa και Roy (1981) μελετώντας την ισορροπία φάσεων, περιέγραψαν την σταθερότητα του ετρινγκίτη ως συνάρτηση της πίεσης. Έτσι, διαπίστωσαν ότι ο ετρινγκίτης αποσυντίθεται σε συνθήκες 130-150 °C και πίεση 100-600 psi, σε απιονισμένο νερό, παράγοντας ένυδρο μονοθειικό άλας ως βασικό προϊόν αποσύνθεσης. Θεικό ασβέστιο, ημιυδρίτης και ανυδρίτης παράγονται επίσης. Επιπρόσθετα, σε διάλυμα NaCl 20%, ο ετρινγκίτης αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 40 °C. Γύψος και $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_{10}$ παράγονται στην περίπτωση αυτή. [8]

Αλλαγές φάσεων

Σε τσιμέντο 3% C_3A – 7% CSH_2 , κάθε μορφή ετρινγκίτη που εμφανίζεται στην πάστα μετά από 4 ώρες, στους 20 °C και μια θερμική επεξεργασία 16 ωρών στους 80 °C, καταστρέφεται. Μετά από την επεξεργασία αυτή, αργλικό και θειικό άλας εμφανίζονται στο gel C-S-H, όπως και μικρά ποσά μονοθεικών και ενυδατωμένων φάσεων C_3A και C_4AF . Τα μονοθεικά είναι της μορφής 10-υδρίτης και όχι της μορφής 12-υδρίτης υποθέτοντας συνθήκες ελλιπούς νερού. Η πάστα αποθηκεύεται σε νερό θερμοκρασίας 20 °C και ο ετρινγκίτης αρχίζει να ανακρυσταλλώνεται μέσα σε λίγες μέρες. Ακολούθως, χαλαρές συστάδες ετρινγκίτη (5-10 μm) σχηματίζονται σε κοιλότητες και κόκκους με εσωτερικό κενό. Εμφανίζονται περισσότερο σε πάστες 135 ημερών και χωρίς σημάδια διάσπασης του περιβάλλοντος υλικού. Ο σχηματισμός τους, αποδίδεται στην απώλεια ετρινγκίτη, με ανακρυστάλλωση στις κοιλότητες και αντικατάσταση του ετρινγκίτη από μονοθεικά μέσω αντίδρασης με ιόντα αλουμινίου ενισχυόμενα από την αντίδραση της φερριτικής φάσης. [8]

Σταθερότητα ετρινγκίτη και pH

Ο Ghorab και οι συνεργάτες του, μελέτησαν τη σταθερότητα του ετρινγκίτη σε συνάρτηση με την διαλυτότητα του σε καθαρό νερό θερμοκρασίας 30-100 °C. Ο ετρινγκίτης βρέθηκε να είναι σταθερός σε θερμοκρασίες έως και 60 °C και pH 11.2. Η διαλυτότητά του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και μετατρέπεται σε μονοθεικό μετά από μια ώρα βρασμού. Περαιτέρω θέρμανση στη θερμοκρασία αυτή, οδηγεί στην αποσύνθεση του σε γύψο μετά από 14 μέρες και συσχετίζεται με μια μικρή μείωση του pH στο 9 και ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης αργιλίου, ίσως λόγω του σχηματισμού του ως άμορφο gel. Ακόμη, κάτω από κανονικές συνθήκες και θερμοκρασία 30 °C η σταθερότητα δεν επηρεάζεται υπό την επίδραση ασθενούς διαλύματος NaOH 0,08 M. Αυτό όμως δεν συμβαίνει και στους 60 °C όπου αρχίζει η μετατροπή σε ένυδρο μονοθεικό άλας. Υπό συνθήκες βρασμού και ασθενή αλκάλια, και ο ετρινγκίτης και το μονοθεικό μετατρέπονται σε ενυδατωμένες φάσεις C_3A και C_4AF . Ο Ghorab ασχολήθηκε επίσης με την σταθερότητα του ετρινγκίτη σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και επισήμανε ότι στους 40 °C και άνω η ισορροπία δεν επιτεύχθηκε ακόμη και μετά από 21 και 49 μέρες ανάδευσης. Ακόμη, αποδείχτηκε ότι κατά την ενυδάτωση του C_3A με τη γύψο και σε θερμοκρασίες 25 °C και 80 °C, ο σχηματισμός ετρινγκίτη καθυστέρησε όταν η ενυδάτωση έγινε με διαλύματα KOH μέχρι και 2M, και τα προϊόντα ήταν ετρινγκίτης και σινγκενίτη. Η παρουσία του KOH παίζει σημαντικό ρόλο στην παρεμπόδιση του σχηματισμού ετρινγκίτη στο τσιμέντο στο βαθμό του ότι ελεύθερο αργλικό και θειικό άλας μπαίνουν στη δομή του C-S-H που σχηματίζεται διαδοχικά. Σε μια άλλη μελέτη σχετικά με

την σταθερότητα του ετρινγκίτη , επισημαίνεται ότι κάτω από συνθήκες μη ισορροπίας, το όριο αποσύνθεσης του ετρινγκίτη είναι για pH 10.7 και για το μονοθεϊκό pH 11.6. Επομένως καταλήγουμε στο ότι για pH κάτω του 10, μόνο η γύψος και το θειαργλικό άλας είναι σταθερές φάσεις.[8]

Σταθερότητα ετρινγκίτη και αλκαλικά υδροξειδία

Κατά την θερμική επεξεργασία του τσιμέντου Portland και των ασβεστοκονιαμάτων στη θερμοκρασία μεταξύ 50-80 °C, λαμβάνει χώρα αποσύνθεση του ετρινγκίτη που έχει σχηματιστεί στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης. Αυτό το γεγονός συνοδεύεται από μια σημαντική αύξηση του θειικού άλατος και μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων υδροξειδίου που εξέρχονται από τους πόρους που συμπιέζονται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Μετρήσεις DTA και ποροσιμετρίας αποδεικνύουν ότι η θερμοκρασία αποσύνθεσης του ετρινγκίτη μειώνεται όσο τα αλκάλια και ο λόγος SO_3/Al_2O_3 αυξάνονται. Μετά από αυτή την επεξεργασία ο ετρινγκίτης σχηματίζεται πάλι σε θερμοκρασία δωματίου αφού περάσει κάποιος χρόνος. Πιστεύεται ότι μεταξύ 50-80 °C ο πρωτογενής ετρινγκίτης αποσυντίθεται με την παρουσία αλκαλικών υδροξειδίων και μετατρέπεται σε ένυδρο μονοθεϊκό άλας, αλκαλικά θειικά άλατα και υδροξείδιο του ασβεστίου. Μετά από 1 με 3 μήνες σε θερμοκρασία δωματίου, όλα τα δείγματα εμφάνισαν την κορυφή του ετρινγκίτη στο DTA δηλώνοντας την παρουσία δευτερογενούς ετρινγκίτη. Η ανάλυση των πόρων, έδειξε μια παράλληλη μείωση στη συγκέντρωση θειικού και αύξηση στα υδροξείδια. Αυτές οι μελέτες διεξήχθησαν σε αεροστεγή δοχεία για να αποφευχθεί η ενανθράκωση. [8]

Μηχανισμός θερμικής αποσύνθεσης

Άλλες μελέτες που έγιναν σε ασβεστοκονιάματα με επεξεργασία σε θερμοκρασίες μέχρι και 100 °C και έπειτα αποθήκευση στο νερό στους 20 °C, έδειξαν ότι θερμοκρασίες κοντά στους 75 °C οδήγησαν σε διογκώσεις συνοδευόμενες από μια μείωση της δύναμης. Συμπερασματικά αποδείχθηκε ότι ο πρωτογενής ετρινγκίτης αντιδρά με ελεύθερο αργλικό άλας για να σχηματίσει AFm. Την ίδια ώρα, θειικά και αργλικά ιόντα συνδέονται στο C-S-H gel που δημιουργείται, άρα η αποσύνθεση που πραγματοποιείται στους 90 °C δεν οφείλεται στη θερμική αστάθεια. Εκ' τούτου κατά την αποθήκευση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και όταν αυξάνονται τα SO_3 και ξεπερνιέται η πηκτική ικανότητα, σχηματίζεται και άλλος ετρινγκίτης. Η διογκωση που σχετίζεται με την αυξανόμενη ποσότητα ετρινγκίτη αρχίζει να εμφανίζεται αμέσως μετά την θερμική επεξεργασία. Η καταστροφή του ετρινγκίτη στους 100 °C δεν φαίνεται να έχει ανεπιθύμητα αποτελέσματα στη δύναμη συμπίεσης και στην

σταθερότητα του όγκου για οποιαδήποτε τσιμέντα με 3% C_3A , 30% ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας C, ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F, κοκκοποιημένη σκουριά φούρνων φυσική ποζολάνη και πυριτική παιπάλη. [8]

D. Σχηματισμός Δευτερογενούς Ετρινγκίτη

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας και κυρίως τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει πολλές συζητήσεις γύρω από τον «καθυστερημένο σχηματισμό ετρινγκίτη». Ανεξάρτητα από τον πραγματικό ρόλο του ετρινγκίτη στη διαδικασία, αυτός ο όρος έφτασε να είναι συνώνυμος με τη δηλητηριώδη διαστολή του σκυροδέματος που μπορεί να συμβεί μετά τη σκλήρυνση σε υψηλές θερμοκρασίες και εν συνεχεία σε έκθεση σε υγρασία. Ο συσχετισμός της διαστολής με τον ετρινγκίτη προέρχεται από τις ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Δεν παρατηρείται σχηματισμός ετρινγκίτη αμέσως μετά τη σκλήρυνση σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από τους $65^{\circ}C$) και
- Οι κρύσταλλοι ετρινγκίτη συνήθως σχηματίζουν ομάδες γύρω από ένα συσσωμάτωμα ατόμων στο σκυρόδεμα που έχει διασταλεί.

Παρόλη αυτή την προσοχή, έχουν υπάρξει σχετικά λίγες περιπτώσεις στις οποίες αυτό το φαινόμενο αναγνωρίστηκε καθαρά ως συνεισφέρον στην υποβάθμιση. Από αυτές τις λίγες περιπτώσεις, κάποιες περιελάμβαναν σιδηροδρομικούς συνδέσμους, μια πολύ απαιτητική εφαρμογή στην οποία το προκατασκευασμένο σκυρόδεμα υπόκειται σε επαναλαμβανόμενο κυκλικό φορτίο και έκθεση σε κάθε είδους καιρικές συνθήκες. Κάποιες από τις πρώτες περιπτώσεις καταγράφηκαν στη Δυτική Γερμανία στις αρχές του 1980. Μια εντατική μελέτη από το VDZ συμπέρανε ότι οι παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για τα προβλήματα ήταν ένας γρήγορος κύκλος παραγωγής με μικρό χρόνο προσκλήρυνσης πριν την εφαρμογή θερμότητας και υψηλές θερμοκρασίες σκυροδέματος κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης. Σαν αποτέλεσμα αυτής της μελέτης, επιβλήθηκαν στη Γερμανία όρια για το μικρότερο χρόνο προσκλήρυνσης του σκυροδέματος και τη μέγιστη θερμοκρασία του σκυροδέματος κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης ($60^{\circ}C$ για σκυρόδεμα που εκτίθεται εξωτερικά). Από την εφαρμογή αυτού του κώδικα πρακτικής δεν υπήρξαν άλλα παρόμοια προβλήματα. Η ενοχοποίηση της σκλήρυνσης με θερμότητα στην υποβάθμιση των σιδηροδρομικών συνδέσμων σε άλλες χώρες, όπως η Φινλανδία, η Νότια Αφρική, η Αυστραλία είναι αμφιλεγόμενη, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις υπήρχε σύγχυση στο ρόλο που έπαιζε η αλκαλοπυριτική αντίδραση. Παρόλα αυτά σε όλες τις περιπτώσεις ο

έλεγχος των θερμοκρασιών της σκλήρυνσης και η αποφυγή των ενεργών συσσωματωμάτων έλυσαν το πρόβλημα. Οι σιδηροδρομικοί σύνδεσμοι από σκυρόδεμα στις περισσότερες χώρες έχουν πολύ καλές αντοχές.

Μια από τις περισσότερο μελετημένες περιπτώσεις υποβάθμισης σιδηροδρομικών συνδέσμων συνέβη στα βορειοανατολικά των ΗΠΑ. Σε αυτή την περίπτωση η αλκαλοπυριτική αντίδραση ήταν υπεύθυνη για τη μεγαλύτερη ζημιά. Σποραδικά, η παρουσία κενών με ετρινγκίτη γύρω από συσσωματώματα έδειξε ότι και η σκλήρυνση με θερμότητα μπορεί να ευθύνεται για τη διαστολή. Αυτό το φαινόμενο έγινε αντιληπτό αποκλειστικά σε συνδέσμους που είχαν υποστεί σκλήρυνση και έδειξαν έναν ισχυρό συσχετισμό με την αρχική θέση των συνδέσμων στην παραγωγή πάνω από το τελείωμα των σωλήνων που χρησιμοποιούνταν για την εισαγωγή ατμού. Έχει ειπωθεί ότι η εμφάνιση κενών με ετρινγκίτη γύρω από συσσωματώματα στους συνδέσμους κατά τη σκυροδέτηση πριν το Σαββοτοκύριακο αποδεικνύει ότι αυτή η μορφή φθοράς μπορεί ακόμα να συμβεί και σε συνδέσμους που δεν έχουν σκληρυνθεί με ατμό. Παρόλα αυτά, αυτό δεν είναι σωστό. Είναι κοινή πρακτική ότι οι σύνδεσμοι που καλουπώνονται τις Παρασκευές δεν σκληραίνονται με ατμό καθώς η φυσική σκλήρυνση κατά τη διάρκεια του σαββατοκύριακου τους επιτρέπει να αναπτύξουν ικανοποιητική δύναμη. Παρόλα αυτά έχει βρεθεί ότι αυτό οδήγησε σε προβλήματα ξεκαλουπώματος και συνεπώς η σκλήρυνση με ατμό χρησιμοποιήθηκε για όλους τους συνδέσμους, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που καλουπώνονταν τις Παρασκευές.

Είναι γενικά παραδεκτό ότι ο καθυστερημένος σχηματισμός του ετρινγκίτη συνδέεται άρρηκτα με μια θερμοκρασία υψηλή κατά τη διάρκεια της πήξης του τσιμέντου και της σκλήρυνσης του σκυροδέματος. Οι διαφορετικές προδιαγραφές ορίζουν τη μέγιστη θερμοκρασία, την ελάχιστη περίοδο προετοιμασίας, το ποσοστό αύξησης της θερμοκρασίας και την ταχύτητα της ψύξης για να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος σχηματισμού καθυστερημένου ετρινγκίτη.

Πρόσφατες εργασίες έδειξαν ότι ο καθυστερημένος σχηματισμός του ετρινγκίτη και της διαστολής που ακολουθεί μπορούν να λάβουν χώρα και μέσα σε σκυρόδεμα που δεν θερμαίνεται στο εξωτερικό, δηλαδή που θερμαίνεται μόνο από την θερμότητα της ενυδάτωσης.

Πολλές έρευνες απέδειξαν την επίδραση διαφορετικών παραγόντων όπως της σύνθεσης του σκυροδέματος, της διαδικασίας κατασκευής και των συνθηκών έκθεσης στη διαδικασία, στο

καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη και τη διαστολή. Ωστόσο, στους κώδικες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, το θερμικό ιστορικό και η μέγιστη θερμοκρασία δεν συνδέονται φανερά με το είδος του τσιμέντου που χρησιμοποιείται αλλά ούτε και με τα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τη σύνθεση του σκυροδέματος (αναλογία W/C, περιεκτικότητα σε περιεχόμενο αέρα, κ.ά). Οι έρευνες έδειξαν ότι τα τσιμέντα σε αυξημένη αρχική αντίσταση είναι πιο ευαίσθητα στο καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη από το κοινό τσιμέντο Πόρτλαντ, που έχει αντίσταση στα θειικά.

Επίσης, τα τσιμέντα που κατασκευάζονται έχοντας μια κατάλληλη περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα, σκουριά, καπνό διοξειδίου πυριτίου ή απανθρακωμένη άργιλο (μετακαολίτης), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μικρύνουν τη διαστολή που οφείλεται στο καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη.

Επιπλέον, η διαστολή εξαιτίας του καθυστερημένου σχηματισμού του ετρινγκίτη μπορεί να μειωθεί και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις να εξαλειφθεί, χρησιμοποιώντας τον αέρα που κυκλοφορεί. Αυτός ο παράγοντας και η αναλογία W/C δεν λαμβάνονται υπόψη από τις σύγχρονες προδιαγραφές για το καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη.

Η ποικιλία των παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν τη διαστολή που προκαλείται από το καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη, δείχνει την αναγκαιότητα να αναπτυχθεί μια ολιστική πειραματική μέθοδος για την εκτίμηση του κινδύνου διαστολής. Οι μέθοδοι που προτείνονται ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

- Μαθηματικά μοντέλα όπου ο κίνδυνος διαστολής υπολογίζεται συνήθως από την χημική σύσταση του τσιμέντου,
- Μικροδομικές αναλύσεις της σύνθεσης των ενυδατώσεων μετά την θερμική επεξεργασία και
- Μετρήσεις της διαστολής μετά τη θερμική επεξεργασία

Χημεία Δευτερογενούς Ετρινγκίτη

Η χημεία των ένυδρων ουσιών του θειαργλικού ασβεστίου στην καθαρή του μορφή καθώς επίσης και κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του C₃A, παρουσία γύψου, ασβεστόλιθου, αλίτη, αλκαλικού υδροξειδίου και αλκαλικών θειικών αλάτων σε θερμοκρασίες μέχρι και αυτή που βράζει το νερό, παρουσιάζει ετρινγκίτη με ένα μη στοιχειομετρικό ποσό θειικού άλατος.

Ο δευτερογενής ετρινγκίτης είναι υπεύθυνος για τις ζημιές που παρατηρούνται στα κονιάματα και το σκυρόδεμα τσιμέντου ως αποτέλεσμα της διόγκωσης που αποδίδεται στον ανασχηματισμό του ετρινγκίτη, χωρίς εξωτερικό ανεφοδιασμό θεικών αλάτων. Η διόγκωση είναι σημαντική στα δείγματα που επεξεργάζονται με θερμότητα πάνω από 70 °C και που στη συνέχεια υποβάλλονται σε μια μόνιμη ή διακοπτόμενη υγρή αποθήκευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μπορεί να αρχίσει μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας σε συμπαγές σκυρόδεμα λόγω της θερμότητας της ενυδάτωσης. Από την άλλη, η διόγκωση αυτή γίνεται ασήμαντη με μεγάλης διάρκειας επεξεργασία στη θερμοκρασία βρασμού του νερού, επιβραδύνεται από την υγρή αποθήκευση μετά από τη θερμική επεξεργασία και περιορίζεται από την αποθήκευση σε διάλυμα αλκαλικού υδροξειδίου.

Ο DEF συσχετίζεται με τον τύπο των αδρανών στο σκυρόδεμα, όπου ένας ισχυρός δεσμός μεταξύ της πάστας του τσιμέντου και των αδρανών ανθρακικού άλατος φαίνεται να προκαλεί μικρότερες διογκώσεις σε σχέση με εκείνα στα οποία τα αδρανή δημιουργούν πιο αδύνατους δεσμούς με το τσιμέντο όπως ο χαλαζίας. Τα χαρακτηριστικά του τσιμέντου παίζουν έναν σημαντικό ρόλο στο DEF, δεδομένου ότι η ευαισθησία του τσιμέντου με θειικά στην διόγκωση, είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή για το πλούσιο σε C₃A τσιμέντο. Επίσης μεγαλύτερη λεπτότητα στο τσιμέντο ευνοεί την διόγκωση. Γενικά θεωρείται ότι ο καθοριστικός παράγοντας για το DEF συνδέεται με τη συγκέντρωση του θεικού άλατος στο τσιμέντο, υποθέτοντας ότι καμία μόλυνση θεικού άλατος δεν είναι παρούσα στα αδρανή του αντίστοιχου κονιάματος ή σκυροδέματος. Ένα θερμικά επεξεργασμένο κονίαμα με αναλογία S/Ca ίση με 0,07 μπορεί να βρεθεί διογκωμένο, ενώ άλλα κονιάματα με ένα χαμηλότερο λόγο S/Ca να είναι μη διογκωμένα, και στις δύο περιπτώσεις ωστόσο, ο ετρινγκίτης να ανιχνευτεί σε κοίλα σημεία, πόρους, κοιλότητες και ρωγμές. [6]

Ακόμη, ισχύει ότι ο περικλείων DEF είναι μη επεκτατικός και περιέχει αβλαβή ετρινγκίτη, ακόμη και με μια περιεκτικότητα σε θεικό άλας τόσο υψηλή όσο 5%. Σε θερμοκρασία δωματίου, εντούτοις, μια επέκταση αρχίζει ως αποτέλεσμα της αργής επίθεσης των θεικών ιόντων, τα οποία φθάνουν στο συστήματα από το εξωτερικό περιβάλλον κάτω από υγρές συνθήκες.

Η χημική του σύνθεσή δίνεται από τον τύπο C₃A·3CaSO₄·32H₂O και είναι βασισμένη στο φυσικό ορυκτό του ετρινγκίτη. Η κρυσταλλική του δομή, εξηγεί τη θέση των θεικών ιόντων μέσα στα κανάλια που βρίσκονται μεταξύ των στηλών που αποτελούνται από ιόντα αλουμινίου, ασβεστίου και υδροξυλίου με μόρια νερού να καλύπτουν την επιφάνεια των στηλών. Μπορεί να υπάρξει με διαφορετικό μέγεθος μορίων που κυμαίνεται από τα άμορφα

κολλοειδή μόρια ως τους καλά καθορισμένους κρυστάλλους, ανάλογα με τη σύνθεση του διαλύματος και τις συνθήκες σχηματισμού.

Από διάφορα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί για τη σταθερότητα του ετρινγκίτη και του μονοθειικού άλατος στο νερό και σε διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου για διαφορετικές θερμοκρασίες καθώς και για την αντίδραση του C_3A και της γύψου σε νερό ή σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου σε θερμοκρασία δωματίου, προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα :

1. Η ύπαρξη ετρινγκίτη με ένα μη στοιχειομετρικό ποσό θειικού άλατος

Ο σχηματισμός της φάσης του ετρινγκίτη με μια συγκέντρωση θειικού άλατος που παρεκκλίνει από τη στοιχειομετρική τιμή του 3 παρατηρήθηκε στις ακόλουθες περιπτώσεις:

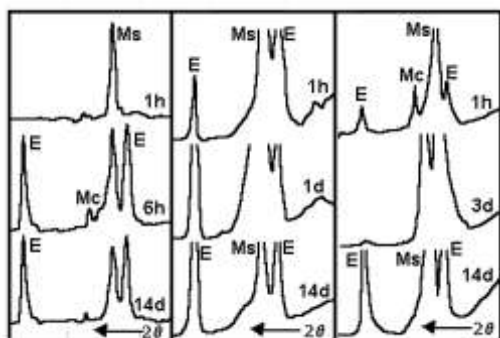
1.1. Ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης του μονοθειικού άλατος όταν αναμιγνύεται στο νερό και σε θερμοκρασία δωματίου. Το μονοθειικό που συντίθεται, ενσωματώνεται με ένα μόριο θειικών και μετατρέπεται μερικώς σε ετρινγκίτη μετά από 6 ώρες ανάμιξης στο νερό. Και οι δύο φάσεις παραμένουν μαζί 14 ημέρες.

1.2. Το ίδιο αποτέλεσμα επιτεύχθηκε με την ανάμιξη του μονοθειικού άλατος σε ένα ακόρεστο διάλυμα ασβεστόλιθου με 0,6g CaO/l σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς επίσης και παρουσία αλίτη με μια αναλογία μορίων 1:1. Στο ακόρεστο διάλυμα του ασβεστόλιθου, δημιουργήθηκε νωρίς μετά από 1 ώρα ανάμιξης αντί 6 ωρών που χρειάστηκαν στο νερό, ενώ παρουσία αλίτη καθυστέρησε μέχρι και 14 ημέρες.

1.3 Αναμιγνύοντας ένα μίγμα ετρινγκίτη (3 μόρια θειικών) με ένυδρο μονοθειικό άλας (1 μόριο θειικών), σε αναλογία 1:1 σε νερό και θερμοκρασία δωματίου οδηγηθήκαμε στην πλήρη μετατροπή του μονοθειικού άλατος σε ετρινγκίτη.

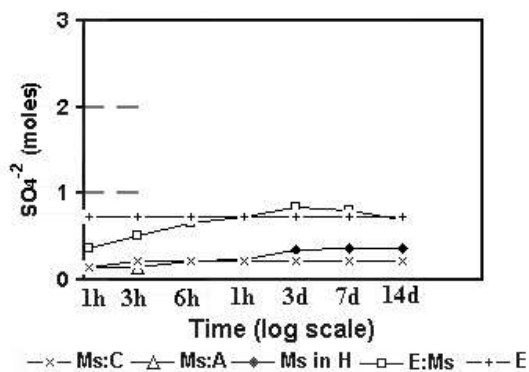
Θερμοκρασία δωματίου

a) Ms-Hb)Ms-Cc)Ms-A



Σχήμα 11: Η αποσύνθεση του μονοθειικού άλατος σε ετρινγκίτη στο νερό

Θερμοκρασία δωματίου



Σχήμα 12: Η συγκέντρωση των θεικών στα διαλύματα του ένυδρου μονοθειικού, με τον ασβεστόλιθο, αλίτη και ετρινγκίτη στο νερό και σε θερμοκρασία δωματίου

2.Η αποσύνθεση του ένυδρου θειοαργιλικού ασβεστίου στο νερό και σε διαφορετικές θερμοκρασίες

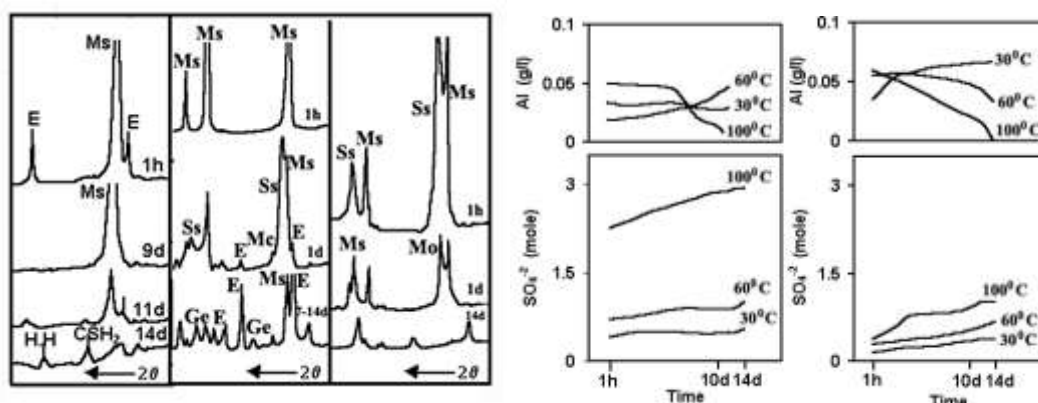
Και ο ετρινγκίτης και το μονοθειικό άλας είναι ασταθή στο νερό με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 100 °C. Οι διαδικασίες αποσύνθεσης εξαρτώνται από τη διάρκεια της επεξεργασίας και τη θερμοκρασία και μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

2.1. Η φάση του ετρινγκίτη είναι σταθερή στο νερό στους 30 °C και 60 °C. Αποσυντίθεται μετά από 1 ώρα σε νερό που βράζει και μετατρέπεται σε ένυδρο μονοθειικό άλας που με τη σειρά του μετασχηματίζεται σε φάσεις θεικού ασβεστίου (γύψος και ημιυδρίτης) και gel αλούμινας μετά από 14 ημέρες. Τα θεικά ιόντα απελευθερώνονται στην υγρή φάση βράζοντας έπειτα ως αποτέλεσμα της μείωσης της τιμής του pH, και πιθανώς μέσω ενανθράκωσης το αργιλικό άλας αποδεσμεύεται από το διάλυμα.

2.2. Το μονοθειικό άλας φαίνεται να αποσυντίθεται σε ετρινγκίτη με μικρό ποσοστό θεικών, μετά από 6 ώρες σε νερό θερμοκρασίας 30 °C. Βρέθηκε να ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά και μετά από 7 ημέρες στους 60 °C ενώ με περαιτέρω επεξεργασία στους 60 °C, το διάλυμα

καταστρέφει το γυάλινο δοχείο. Το ένυδρο μονοθειικό άλας αντιστέκεται στο νερό που βράζει μέσω του σχηματισμού μονοφασικού στερεού διαλύματος για 1 ημέρα και έπειτα το διάλυμα αντιδρά με το γυάλινο δοχείο. Τα θειικά ιόντα απελευθερώνονται στο διάλυμα με τη θερμοκρασία αλλά το αργίλιο τείνει να πιεστεί.

a)E-H 100C b)Ms-H 60°C c)Ms-H 100C a) ετρινγκίτης b)μονοθειικό



Σχήμα 13: Η αποσύνθεση του ετρινγκίτη και του Σχήμα 14: Η σύνθεση του διαλύματος του ετρινγκίτη και μονοθειικού άλατος στο νερό σε θερμοκρασίες 60 και 100 °C του μονοθειικού σε διάφορες θερμοκρασίες

3. Η αποσύνθεση του θειαρργλικού ασβεστίου σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου σε διάφορες θερμοκρασίες.

Και ο ετρινγκίτης και το μονοθειικό άλας είναι ασταθή σε διάλυμα υδροξειδίου νατρίου. Η κινητική της αποσύνθεσής τους εξαρτάται από την συγκέντρωση των αλκαλικών υδροξειδίων, τη διάρκεια της επεξεργασίας και τη θερμοκρασία. Οι διαδικασίες αποσύνθεσης μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

3.1. Η αποσύνθεση του ετρινγκίτη

3.1.1. Ο ετρινγκίτης αντιδρά με 0.08M NaOH στους 30°C. Στους 60°C μετατρέπεται σταδιακά σε μονοθειικό άλας και έπειτα αναμορφώνεται μέσα σε δύο εβδομάδες. Σε διάλυμα 0.08M NaOH που βράζει, αποσυντίθεται μετά από μια ώρα σε ελεύθερο, μονοφασικά θειικό άλας και ενυδατωμένες μορφές των C₃A και C₄AF.

3.1.2. Σε διάλυμα 0.2M NaOH, ο ετρινγκίτης μετατρέπεται μερικώς σε θειικό άλας μετά από το ανάμιξη για 1 ημέρα στους 30°C. Στους 60°C, εντούτοις, μια πλήρη αποσύνθεση λαμβάνει χώρα μέσα σε μια ώρα. Βράζοντας σε διάλυμα 0.2M NaOH μετατρέπεται σε πορτλαντίτη με ίχνη ενυδατωμένων μορφών C₃A και C₄AF.

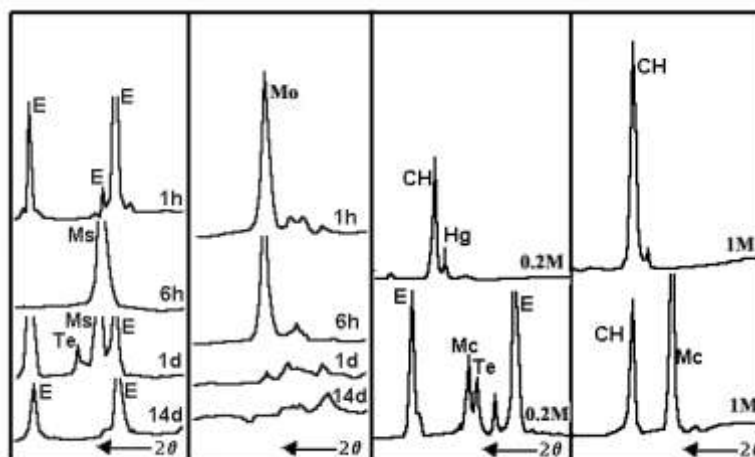
3.1.3. Σε διάλυμα 1M NaOH και 30°C, ο ετρινγκίτης αποσυντίθεται γρήγορα και πλήρως σε ελεύθερο μονοφασικό άλας και πορτλαντίτη. Στους 60°C ο πορτλαντίτης διαμορφώνεται κυρίως με ίχνη ενυδατωμένων μορφών C₃A και C₄AF. Στους 100°C μόνο πορτλαντίτης παρατηρείται και διατηρείται για μια ώρα ενώ στη συνέχεια το διάλυμα αντιδρά με το γυάλινο δοχείο.

3.2. Η αποσύνθεση του μονοθεϊκού άλατος

3.2.1. Το ένυδρο μονοθεϊκό άλας αντιδρά με 1M NaOH για μια ημέρα στους 30 °C.

3.2.2. Μετασχηματίζεται σε θειικό άλας-ελεύθερο μονοφασικό και πορτλαντίτη σε 1M NaOH και 60 °C.

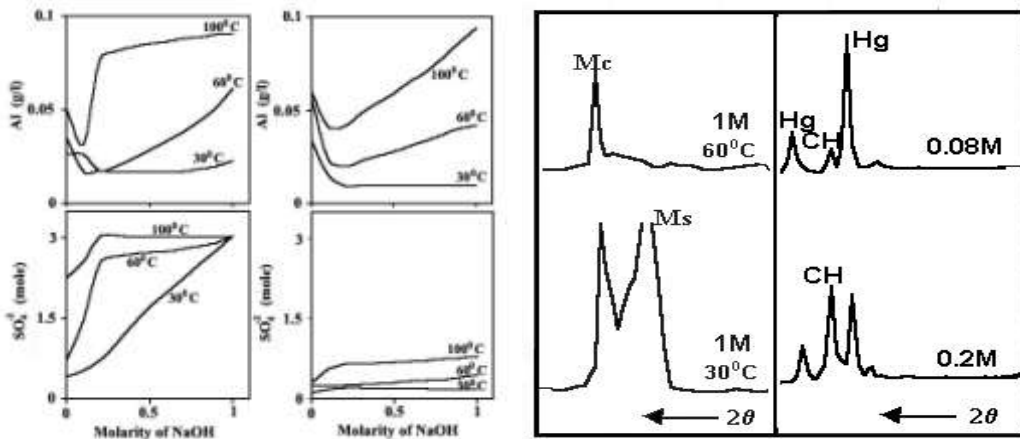
a) 0.08M-60°C b) 0.08M-100°C c) 0.2M-30 και 100°C d) 1M 30 και 100°C



Σχήμα 15: Η αποσύνθεση του ετρινγκίτη για διαφορετικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων NaOH σε διάφορες θερμοκρασίες.

1.2.3. Στους 100 °C αντιδρά εύκολα με διάλυμα NaOH 0.08M και μετατρέπει κυρίως σε ενυδατωμένες μορφές C₃A και C₄AF. Σε διάλυμα NaOH 0.2M δημιουργούνται οι ίδιες ενυδατωμένες μορφές και ο πορτλαντίτης και το διάλυμα επιτίθεται στο δοχείο.

a) ετρινγκίτης b) μονοθειικό άλας a) 30 και 60°C b) 100°C



Σχήμα 16: Η σύνθεση διαλύματος ετρινγκίτη μονοθειικού άλατος για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH και διάφορες θερμοκρασίες.

Σχήμα 17: Η αποσύνθεση του ένυδρου μονοθειικού άλατος για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH και διάφορες θερμοκρασίες

Η περιγραφή της χημείας των φάσεων του θειαργλικού ασβεστίου σε υδατικά διαλύματα, βοήθησε στην κατανόηση της συμπεριφοράς τους κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του C₃A με τη γύψο. Αυτά όλα συνοψίζονται ως εξής:

Η σταθερότητα του μονοθειικού άλατος σε διάλυμα πλούσια σε αργίλιο

Η ενυδάτωση του C₃A με τη γύψο (αναλογία μορίων 1:1.5) σε μεγάλη ποσότητα νερού και θερμοκρασία δωματίου, οδηγεί στο στιγμιαίο σχηματισμό ενός στρώματος ετρινγκίτη και μονοθειικού άλατος γύρω από τους κόκκους του C₃A. Η γύψος καταναλώνεται κατά τη διάρκεια των πρώτων 15 λεπτών, τα οποία αντιπροσωπεύουν την περίοδο αδράνειας του C₃A και το τέλος κατά το οποίο το στρώμα των ένυδρων ουσιών κατακρημνίζεται γύρω από τους κόκκους του C₃A. Καλά κρυσταλλωμένος ετρινγκίτης διαμορφώνεται στη συνέχεια από την αλληλεπίδραση της νέας επιφάνειας του C₃A με το διαλυμένο CaSO₄. Το μονοθειικό άλας εμφανίζεται μετά από 1 ημέρα, σε διάλυμα θεικού ασβεστίου, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης της περίσσειας C₃A με ετρινγκίτη. Ο σχηματισμός του συνοδεύεται από έναν ταυτόχρονο διαχωρισμό του αργίλου από το διάλυμα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες το ένυδρο μονοθειικό άλας είναι σταθερό σε διάλυμα που η συγκέντρωση CaO είναι μικρότερη από 0,6 g/l.

Η αποσύνθεση του ένυδρου μονοθεϊκού άλατος σε ετρινγκίτη, μέσα σε ακόρεστο διάλυμα ασβεστόλιθου

Η ενυδάτωση του ίδιου μίγματος του C_3A με γύψο σε ακόρεστο διάλυμα ασβεστόλιθου 0,6g CaO/l σε θερμοκρασία δωματίου, οδηγεί στο στιγμιαίο σχηματισμό ενός στρώματος άμορφου ετρινγκίτη γύρω από τους κόκκους του C_3A . Τα 0.6g CaO/l είναι αρκετά για να περιορίσουν τον άργιλο εντελώς από το διάλυμα. Η κατανάλωση της γύψου καθυστερεί 5 ώρες, χρόνος, που αντιπροσωπεύει μια αδρανή περίοδο για το C_3A , στο τέλος της οποίας το στρώμα των ένυδρων ουσιών κατακρημνίζεται γύρω από τους κόκκους του C_3A . Καλά κρυσταλλωμένος ετρινγκίτης διαμορφώνεται έπειτα από την αλληλεπίδραση της νέας επιφάνειας του C_3A με το διαλυμένο $CaSO_4$. Το μονοθεϊκό άλας εμφανίζεται μετά από 3 ημέρες σε ένα διάλυμα θεικού ασβεστίου χωρίς άργιλο, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης περίσσειας C_3A με ετρινγκίτη. Υπό αυτούς τους όρους η ένυδρη αυτή ένωση είναι ασταθής και αποσυντίθεται σχηματίζοντας ετρινγκίτη.

Η αποσύνθεση του θειαργλικού ασβεστίου σε διάλυμα NaOH σε θερμοκρασία δωματίου

Η ενυδάτωση ενός μίγματος C_3A με γύψο σε διάλυμα NaOH 1M οδηγεί στην δημιουργία πορτλαντίτη και στην αντίστοιχη σταθεροποίηση των μονοφασικών. Παρουσία ασβεστόλιθου (αναλογία μορίων C_3A :γύψου:C ίση με 1:1.5:10) σε διάλυμα NaOH 1M, και η γύψος και το C_3A διαλύονται στιγμιαία και καταναλώνονται, ενώ παράλληλα σχηματίζεται και πορτλαντίτης. Ίχνη θειαργλικού ασβεστίου εμφανίζονται και με την πρόοδο της αντίδρασης διαμορφώνονται ως ενυδατωμένες μορφές C_3A και C_4AF αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του διαλύματος με τον πορτλαντίτη.

Η σταθεροποίηση του μονοθεϊκού άλατος από αλίτη και η αντίστοιχη καθυστέρηση της αποσύνθεσής του σε ετρινγκίτη

Η ενυδάτωση μίγματος C_3A και γύψου παρουσία αλίτη (αναλογία μορίων 1:1.5: 0.1) σε ακόρεστο διάλυμα ασβεστόλιθου 0,6g CaO/l σε θερμοκρασία δωματίου οδηγεί στο στιγμιαίο σχηματισμό ενός στρώματος ετρινγκίτη γύρω από τους κόκκους C_3A . Η κατανάλωση της γύψου διαρκεί 30 λεπτά που αντιπροσωπεύουν την αδρανή περίοδο. Καλά κρυσταλλωμένος ετρινγκίτης σχηματίζεται στη συνέχεια από την αλληλεπίδραση της νέας επιφάνειας C_3A με το διαλυμένο $CaSO_4$. Ένυδρο μονοθεϊκό άλας σχηματίζεται στη συνέχεια μετά από 1 ημέρα σε διάλυμα θεικού ασβεστίου, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης του C_3A με τον ετρινγκίτη. Υπό αυτούς τους όρους και ο ετρινγκίτης και το μονοθεϊκό άλας παραμένουν μαζί ως τελικά προϊόντα στα στερεά. Αυξάνοντας δέκα φορές την ποσότητα του αλίτη και πραγματοποιώντας ενυδάτωση του C_3A με γύψο και αλίτη σε αναλογία μορίων 1:1.5 :10 και

σε ακόρεστο διάλυμα ασβεστόλιθου , διαμορφώνεται άμορφος ετρινγκίτης κατά τη διάρκεια των πρώτων 3 ωρών της διαδικασίας. Σε 1 ημέρα ετρινγκίτης κατακρημνίζεται εκτός από πορτλαντίτη. Στην τρίτη ημέρα το μονοθειικό παραμένει εκτός από τον πορτλαντίτη ως η μόνη ένυδρη ουσία θειαργυλικού ασβεστίου.

Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι ο αναδιαλυτωμένος-ανακρυσταλλομένος ετρινγκίτης μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφή ή να παραμείνει αβλαβής. Στις δομές με αντοχές, ο ετρινγκίτης με τις μη επεκτατικές ιδιότητες υπάρχει ως αποτέλεσμα της ανακρυστάλλωσης από τους μικρούς κρυστάλλους με μεγάλη επιφάνεια. Σύμπλεγμα ετρινγκίτη ανιχνεύεται στα κενά και τις ρωγμές των μη επεκτατικών κονιαμάτων με μια αναλογία S/C 0.05 στο τέλος της θερμικής επεξεργασίας και τα προϊόντα ενυδάτωσης στα μίγματα CSH εμφανίζονται με χαμηλή αναλογία S/Ca ή χωρίς θειικά. Στα επεκτατικά κονιάματα με αναλογία S/Ca 0.07 ο ετρινγκίτης ανιχνεύεται στο μίγμα CSH. Ο μηχανιστικός του ανασχηματισμού του ετρινγκίτη ερμηνεύεται κυρίως με εξάρτηση του θειικού άλατος (επίσης και του αργυλικού) που παρέχεται από τη φάση του CSH, όπως επίσης και από την επίθεση των θειικών ιόντων στο μονοθειικό άλας μέσα από τους πόρους του διαλύματος. Η διόγκωση αρχίζει με την αύξηση των μικρών κρυστάλλων που διαμορφώνονται μέσα στην πάστα ή προκαλείται από την αύξηση των μεγάλων κρυστάλλων στη συνολική διεπιφάνεια. Μια πρόσφατη έρευνα επιβεβαιώνει την πρόωρη παρουσία κενών γύρω από τη συνολική διεπιφάνεια που γεμίζεται με ετρινγκίτη και πορτλαντίτη.

Με βάση όλα τα παραπάνω, φαίνεται ότι το μονοθειικό άλας, αποσυντίθεται εύκολα σε ετρινγκίτη με ανεπαρκή ποσότητα θειικών μέσω της αποθήκευσης σε θερμοκρασία δωματίου, χωρίς οποιοδήποτε ανεφοδιασμό με θειικά. Η διαδικασία της μετατροπής επιταχύνεται από μια μικρή συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα, η παρατήρηση του οποίου συμφωνεί και με την άποψη του Brown και άλλων.

Προτείνεται ότι στα συστήματα τσιμέντου που αποθηκεύονται στη θερμοκρασία δωματίου αφού έχουν υποβληθεί σε θερμική επεξεργασία, ετρινγκίτης ανεπαρκής σε θειικά, διαμορφώνεται άμεσα ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης του μονοθειικού άλατος του οποίου οι μικροί κρύσταλλοι είναι μη ανιχνεύσιμοι από το SEM λόγω της μικρής αναλογίας νερό/τσιμέντο. Ο παραπάνω ετρινγκίτης θα έδινε μια ανάλυση πολύ χαμηλής αναλογίας S/Ca. Η απελευθέρωση των θειικών από τις φάσεις CSH είναι πιο αργή διαδικασία από τον ανασχηματισμό του ανεπαρκούς σε θειικά ετρινγκίτη. Το παρεχόμενο θειικό άλας, εντούτοις, μπορεί να εισχωρήσει στο κανάλι της δομής του ετρινγκίτη που είναι έτοιμο να δεχτεί ένα ποσό θειικού άλατος που υπερβαίνει τη στοιχειομετρική τιμή των 3 μορίων.

Μόνο ο ετρινγκίτης με ένα υπερβολικό ποσό θειικού άλατος αναμένεται να οδηγήσει σε διόγκωση και να κινηθεί σε ελεύθερη περιοχή εάν υπάρχει αρκετή υγρασία. Περισσότερες έρευνες απαιτούνται ωστόσο για να αποδείξουν αυτήν την υπόθεση.

Ο περιορισμός της διόγκωσης μέσω της αποθήκευσης των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων σε αλκαλικό υδροξείδιο, εξηγείται από τη σταθεροποίηση του μονοθειικού άλατος μέσω του ανεφοδιασμού με ιόντα υδροξυλίου (και τον σχηματισμού πορτλαντίτη) που και τα δύο, ευνοούν το σχηματισμό μονοφασικού στερεού διαλύματος ενσωματώνοντας θειικά, υδροξυλιόντα και πιθανόν ανθρακικά ιόντα σε μορφή παχιάς μεμβράνης και όλη αυτή η διαδικασία καθυστερεί τον ανασχηματισμό ετρινγκίτη. Η απώλεια ιόντων υδροξυλίου μέσω της δύλισης αποσυνθέτει το μονοφασικό στερεό διάλυμα σε μονοθειικό άλας και έπειτα σε ετρινγκίτη λίγων θεικών. Ακόμη, η ενανθράκωση οδηγεί σε αύξηση των ανθρακικών ιόντων και καταλήγει στο χωρισμό του μονοασβεσταργλικού άλατος από το ένυδρο μονοθειικό που με τη σειρά του μετασχηματίζεται σε ανεπαρκή σε θειικά ετρινγκίτη.

Ο περιορισμός της διόγκωσης ως αποτέλεσμα της μακράς επεξεργασίας στους 100°C αναμένεται λόγω της διαδικασίας αποσύνθεσης του ετρινγκίτη σε μονοθειικό και έπειτα σε φάσεις θειικού ασβεστίου. Επίσης λόγω της αποσύνθεσής του σε φάση φτωχή σε θειικά, ενυδατωμένες φάσεις C₃A και C₄AF και πορτλαντίτη σε διάλυμα ≥ 0.08 M NaOH. Υπό αυτούς τους όρους ο ανασχηματισμός του ετρινγκίτη από αυτά τα αντιδραστήρια είναι πιο δύσκολος απ' ότι από το ένυδρο μονοθειικό άλας και η επακόλουθη διόγκωση περιορίζεται.

Συμπερασματικά όλων των παραπάνω ισχύουν τα εξής :

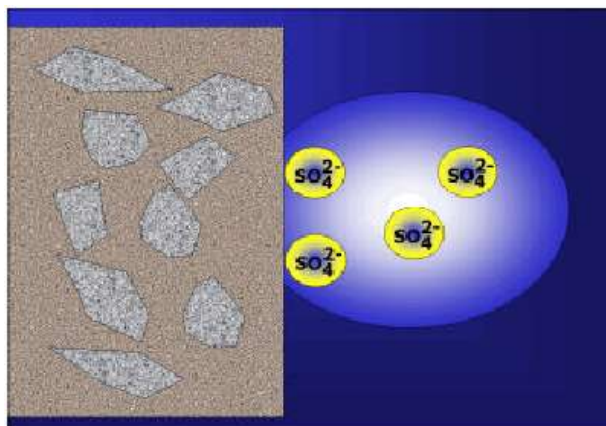
- ✓ Η περιεκτικότητα του ετρινγκίτη σε θειικά μπορεί να αποκλίνει από αυτή της στοιχειομετρίας
- ✓ Ανεπαρκής σε θειικά ετρινγκίτης αναμορφώνεται από το μονοθειικό χωρίς εσωτερικό ανεφοδιασμό θεικών από το CSH ή από το διάλυμα
- ✓ Μόνο ο ετρινγκίτης με μεγαλύτερη ποσότητα θεικών από αυτή που καθορίζεται στοιχειομετρικά, οδηγεί σε διόγκωση
- ✓ Η αποσύνθεση του μονοθειικού σε ετρινγκίτη λίγων θεικών επιταχύνεται με οξείδιο του ασβεστίου συγκέντρωσης 0.6 g/l στο διάλυμα και καθυστερεί με ιόντα υδροξυλίου και πορτλαντίτη λόγω του σχηματισμού μονοφασικού στερεού διαλύματος. Το τελευταίο μετατρέπεται σε ετρινγκίτη με την απώλεια ιόντων υδροξυλίου μέσω της ενανθράκωσης.

- ✓ Ο περιορισμός της διόγκωσης μετά από επεξεργασία στους 100 °C οφείλεται στην πλήρη αποσύνθεση του ετρινγκίτη σε ενυδατωμένες φάσεις C₃A και C₄AF και πορτλαντίτη.

Ε. Επίδραση θεικών ιόντων στο σχηματισμό ετρινγκίτη

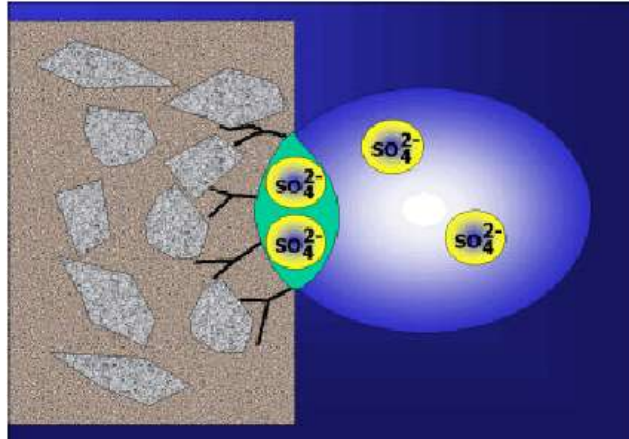
Το νερό είναι ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία καθώς αποτελεί έναν ιδανικό διαλύτη για τα ανόργανα άλατα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε άλλα, ενδεχομένως πιο επικίνδυνα, φαινόμενα τα οποία μπορούν να καταστρέψουν το σκυρόδεμα. Το πρόβλημα προκαλείται από την ικανότητα του νερού να προσλαμβάνει άλατα από μια απομακρυσμένη πηγή και να τα διαλύει.

Τα νερά των υπονόμων είναι πλούσιες πηγές θεικών αλάτων. Τα άλατα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση των προϊόντων ενυδάτωσης που σχηματίζονται.



Σχήμα 18 :Προσβολή σκυροδέματος από θειικά ιόντα

Τα συγκεκριμένα προϊόντα ενυδάτωσης μπορούν να σχηματιστούν ταχύτατα, ορισμένες φορές μέσα σε λίγες ώρες, και εμπλέκονται στη διόγκωση του σκυροδέματος. Οι μεταβολές στις διαστάσεις στην επιφάνεια του σκυροδέματος προκαλούν ρωγμές, οι οποίες λειτουργούν σαν τριχοειδείς σωλήνες για τη μεταφορά νερού και θεικών βαθύτερα στο σκυρόδεμα. Η επίδραση των θεικών ιόντων μπορεί να είναι εξωτερική ή εσωτερική.



Σχήμα 19 :Προσβολή σκυροδέματος από θειικά ιόντα

Εξωτερική επίθεση θεικών ιόντων

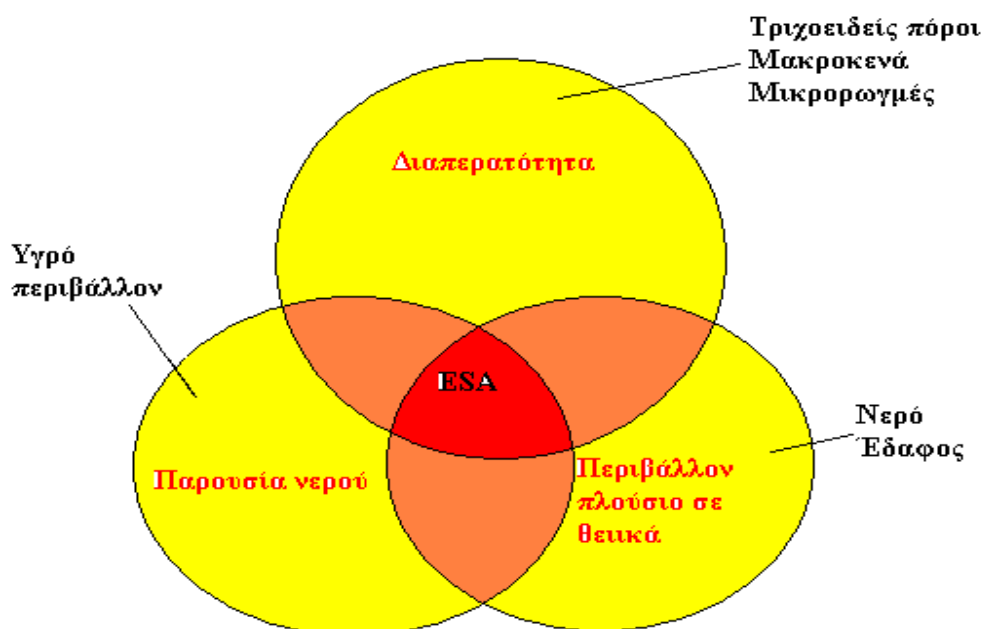
Η εξωτερική προσβολή θεικών καθορίζεται από την χημική αλληλεπίδραση του εδάφους ή του νερού που είναι πλούσια σε θειικά με την πάστα του τσιμέντου. Τα εδάφη που περιέχουν θεικό νάτριο, κάλιο, μαγνήσιο και ασβέστιο είναι οι κύριες πηγές θεικών ιόντων. Απαραίτητες προϋποθέσεις για την εξωτερική προσβολή θεικών ιόντων είναι :

- Υψηλή διαπερατότητα σκυροδέματος
- Περιβάλλον πλούσιο σε θειικά
- Παρουσία νερού

Μια σχηματική αναπαράσταση για τη φθορά που δημιουργείται από την εξωτερική προσβολή των θεικών παρουσιάζεται στο Σχήμα 20, όπου κάθε στοιχείο που συμβάλλει στη φθορά απεικονίζεται με έναν κύκλο. Κάθε κύκλος αντιστοιχεί σε ένα μόνο από τα τρία στοιχεία και αυτή η κατάσταση δεν αποτελεί κίνδυνο καταστροφής της δομής του σκυροδέματος. Η κεντρική περιοχή, όπου οι τρεις κύκλοι τέμνονται, αντιστοιχεί σε καταστάσεις σοβαρού κινδύνου φθοράς από την εξωτερική προσβολή θεικών, αφού και τα τρία στοιχεία είναι παρόντα. Αν απουσιάζει ένα από τα τρία στοιχεία, τότε η φθορά δεν λαμβάνει χώρα. Σε παράδειγμα σκυροδέματος με μεγάλο πορώδες που δεν εκτίθεται στο νερό, η καταστροφή από την εξωτερική προσβολή των θεικών δεν λαμβάνει χώρα, ακόμα και αν το περιβάλλον είναι πλούσιο σε θειικά ιόντα.

Υλικά βασισμένα στο τσιμέντο Portland που δέχονται επίθεση εξωτερικών θεικών μπορεί να υποστούν δύο τύπους ζημιών: απώλεια αντοχής λόγω της υποβάθμισης του C-S-H και ογκομετρική επέκταση που οδηγεί σε ράγισμα. Η απώλεια της αντοχής έχει συνδεθεί με την

απασβέστωση των ένυδρων ουσιών της πάστας του τσιμέντου με την είσοδο του θειικού άλατος, ειδικά του C-S-H, ενώ παράλληλα, το ράγισμα και διόγκωση και αποδίδονται στο σχηματισμό των επεκτατικών ενώσεων.



Σχήμα 20: Σχηματική αναπαράσταση της εξωτερικής προσβολής θειικών ιόντων (externalsulphateattack – ESA)

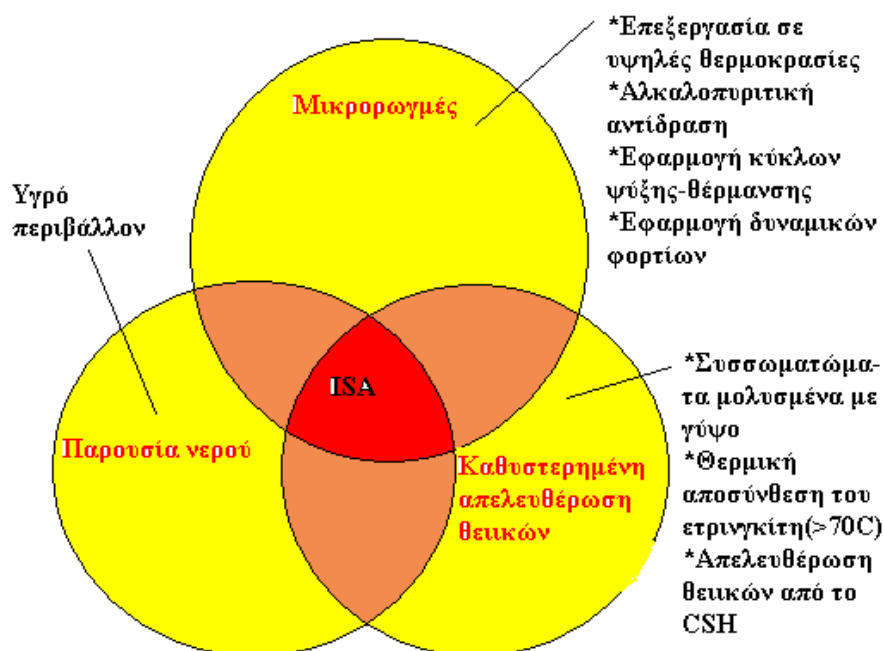
Εσωτερική επίθεση θειικών ιόντων

Η εσωτερική προσβολή θειικών είναι σχετικά «καινούρια» σε σχέση με την «παραδοσιακή» εξωτερική προσβολή, αφού έγινε γνωστή μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1980 όταν εμφανίστηκε σε σκυρόδεμα σιδηροδρομικών στρωτήρων.

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί της εσωτερικής προσβολής θειικών:

- Θερμική αποσύνθεση και επανασηματισμός του ετρινγκίτη σε κορεσμένη ατμόσφαιρα θερμοκρασίας δωματίου: Ο πρωτογενής ετρινγκίτης, που σχηματίζεται σε μικρές ηλικίες καταστρέφεται από τις υψηλές θερμοκρασίες (>70°C). Ο ετρινγκίτης σχηματίζεται ξανά σε μεγαλύτερες ηλικίες (δευτερογενής ετρινγκίτης) στις δομές του σκυροδέματος που εκτίθεται σε νερό και προκαλεί διόγκωση και ρωγμές.
- Ολιστική προσέγγιση που βασίζεται στην εμφάνιση μικρορωγμών, στην καθυστερημένη απελευθέρωση θειικών και στην έκθεση σε νερό. Το μοντέλο αυτό

παρουσιάζεται στο Σχήμα 21, όπου κάθε στοιχείο αντιστοιχεί σε έναν κύκλο. Η κεντρική περιοχή, όπου οι τρεις κύκλοι τέμνονται, αντιστοιχεί σε περιοχή υψηλού κινδύνου για την καταστροφή από εσωτερική προσβολή θεικών, αφού και τα τρία στοιχεία είναι παρόντα. Αν ένα στοιχείο απουσιάζει, δεν παρατηρείται φθορά από εσωτερική προσβολή θεικών.



Σχήμα 21 : Σχηματική αναπαράσταση της εσωτερικής προσβολή θεικών ιόντων (internalsulphateattack – ISA)

Επομένως, ο σχηματισμός ρηγματώσεων προκαλείται από την έκθεση άνυδρων κόκκων τσιμέντου στο νερό και τα θεικά ιόντα. Ως αποτέλεσμα σχηματίζονται περισσότερα προϊόντα ενυδάτωσης τα οποία με τη σειρά τους διογκώνονται και επεκτείνουν τη ρηγματώση. Αυτή η διεργασία συνεχίζεται καθώς το σκυρόδεμα αποικοδομείται.

Σύγκριση Εξωτερική-εσωτερικής προσβολής από θειικά

Ο σχηματισμός ετρινγκίτη από την αντίδραση των εσωτερικών ή εξωτερικών θεικών αλάτων με το άνυδρο ή ενυδατωμένο αργιλικό ασβέστιο έχει επεκτατικό χαρακτήρα. Εντούτοις, δεν παράγει καταστρεπτική επέκταση απαραίτητως ο σχηματισμός του ετρινγκίτη. Όταν εμφανίζεται αμέσως (μέσα σε λίγες ώρες) σε ένα φρέσκο μίγμα (πρώτος σχηματισμός ετρινγκίτη EEF), δεν υπάρχει καμία επέκταση. Ο EEF χρησιμοποιείται ευνοϊκά για τον

καθορισμό χρονικής καθυστέρησης του τσιμέντου Πόρτλαντ. Από την άλλη πλευρά, όταν ο ετρινγκίτης σχηματίζεται ετερογενώς σε αργότερες ηλικίες (μετά από μήνες ή έτη), "καθυστερημένος σχηματισμός ετρινγκίτη (DEF) " σε ένα άκαμπτο σκυρόδεμα, μπορεί να παράγει ράγισμα και διαχωρισμό.

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι φθορών που σχετίζονται με DEF ανάλογα με την πηγή θειικού άλατος: εξωτερική ή εσωτερική προσβολή θειικού άλατος. Η εξωτερική προσβολή θειικού άλατος (ESA) συνήθως συμβαίνει όταν το περιβαλλοντικό θειικό άλας διαπερνά (από το νερό ή το χρώμα) μέσα σε μια δομή σκυροδέματος. Μπορεί να αποτραπεί ή να μειωθεί με τη χρησιμοποίηση στεγανού σκυροδέματος. Η εσωτερική προσβολή θειικού άλατος (ISA) εμφανίζεται σε ένα περιβάλλον απουσία θειικού άλατος από την αργή απελευθέρωση ιόντων θειικού άλατος είτε από τσιμέντο ή τα από μολυσμένα με γύψο σύνολα. Από αυτές τις δύο εσωτερικές πηγές θειικού άλατος, η τελευταία είναι σχετικά σπάνια επειδή μπορεί να αποτραπεί με τον έλεγχο της περιεκτικότητας σε θειικό άλας των συνόλων. Η φθορά προκληθείσα από ISA εξαιτίας της αργής απελευθέρωσης θειικού άλατος από το τσιμέντο μπορεί να συσχετιστεί είτε με τη θερμική αποσύνθεση του ετρινγκίτη και την απελευθέρωση θειικού άλατος από τη C-S-H ή με την αύξηση σε περιεκτικότητα θειικού άλατος της φάσης του κλίνκερ, , λόγω της χρήσης των καυσίμων πλούσια σε θείο ή οργανικών υπολειμμάτων που καίγονται στους κλιβάνους κλίνκερ. Δυστυχώς, δεν είναι εύκολο να ανιχνευθεί η περιεκτικότητα σε θειικό άλας της φάσης κλίνκερ δεδομένου ότι μόνο η συνολική περιεκτικότητα σε θειικό άλας -συμπεριλαμβανομένης αυτής από το γύψο που ενεργεί ως ρυθμιστής - μπορεί εύκολα και γρήγορα να καθοριστεί με έναν στερεότυπο έλεγχο.

Σχηματικά φαίνεται παρακάτω:

ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΘΕΙΙΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ	ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΘΕΙΙΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ
<ul style="list-style-type: none"> I) Συμβαίνει όταν θειικό άλας από το περιβάλλον (από το νερό ή το χώμα) διαπερνά τις δομές του σκυροδέματος II) Συμβαίνει σε διαπερατό σκυρόδεμα III) Συμβαίνει σε περιβάλλον υγρασίας που ευνοεί τη διάχυση του SO_4^{-2} διαμέσου της υγρής φάσης του διαλύματος των πόρων 	<ul style="list-style-type: none"> I) Συμβαίνει σε ένα περιβάλλον χωρίς θειικό άλας για την αργή απελευθέρωση θειικού άλατος από τα σύνολα με γύψο ή από την πλούσια σε θείο φάση του κλίνκερ. II) Χρειάζεται προκαταρτικές μικρορωγμές όπου μπορεί να συμβεί η εναπόθεση των κρυστάλλων επτρινγκίτη III) Συμβαίνει σε περιβάλλον υγρασίας που ευνοεί τη διάχυση του SO_4^{-2} και άλλων αντιδρώντων (Ca^{+2} και αργιλικού άλατος) διαμέσου διαποτισμένων με νερό τριχοειδών πόρων

Σχήμα 26 :Σύγκριση εσωτερικής και εξωτερικής προσβολή από θειικά άλατα.

F. Επίδραση θειικών και χλωριούχων ιόντων στο σχηματισμό επτρινγκίτη

Είναι γνωστό ότι η διάβρωση των τσιμεντών και του σκυροδέματος εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος στις οποίες βρίσκονται. Όπως είναι γνωστό η διάβρωση οφείλεται κυρίως στα θειικά και χλωριούχα ιόντα τα οποία βρίσκονται στα υπόγεια ύδατα στο υπέδαφος και φυσικά στο θαλασσινό νερό(5%NaCl)[11]. Πολλές έρευνες έχουν γίνει σχετικά με την επίδραση των θειικών αλάτων στη διάβρωση των τσιμεντών ενώ λίγα είναι γνωστά για τις βλάβες που δημιουργούνται στα τσιμέντα και στο σκυρόδεμα από το συνδυασμό θειικών και χλωριούχων αλάτων.

Σε πολλές περιοχές του κόσμου οι κατασκευές αντιμετωπίζουν προβλήματα διάβρωσης που οφείλεται στη συνδυασμένη ύπαρξη θειικών και χλωριούχων αλάτων. Χαρακτηριστικές τέτοιες περιοχές είναι η βορειοδυτική περιοχή της Κίνας με πάνω από 1000 αλμυρές λίμνες [2]και τα εδάφη saline sabka του Αραβικού Κόλπου[1], καθώς επίσης και όλες οι παραλιακές

περιοχές. Γίνεται επομένως επιτακτική ανάγκη η διερεύνηση της συμπεριφοράς των τσιμεντών και του σκυροδέματος σε αυτές τις συνθήκες.

Ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία για την επίδραση της παρουσίας ιόντων χλωρίου στην προσβολή των τσιμεντών από θειικά ιόντα εκφράζονται 3 επιστημονικές θεωρήσεις:

- a. Η παρουσία χλωριόντων εντείνει την προσβολή από θειικά
- b. Η παρουσία χλωριόντων μετριάζει την προσβολή από τα θειικά
- c. Η επίδραση της παρουσίας χλωριόντων δεν επηρεάζει την προσβολή του τσιμεντού από θειικά.

Οι Omar Saeed Baghabra Al-Amoudi , Mohammed Maslehuddin και Yaser A.B. Abdul-Al χρησιμοποίησαν τσιμέντο ASTM 150 Τύπου Ι, V με δύο λόγους νερού $w/c=0,35$ και $w/c=0,5$ και τοποθέτησαν τα δείγματα τους σε δυο διαλύματα:

1. 2,1% SO_4^{-2} (Θεικό περιβάλλον)
2. 2,1% SO_4^{-2} + 15,7% Cl (συνδυασμός θεικών και χλωριούχων περιβάλλοντων)

Χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο νάτριο για την παροχή των ιόντων χλωρίου, ενώ για τα θειικά ιόντα χρησιμοποιήθηκε θεικό νάτριο και θεικό μαγνήσιο. Τα δυο τελευταία άλατα προστέθηκαν σε τέτοια αναλογία έτσι ώστε η παροχή των θεικών ιόντων να προέρχεται από το 50% του καθενός.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι οι βλάβες των δειγμάτων ήταν σχετικά πιο έντονες στα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο διάλυμα θεικών ιόντων σε σχέση με αυτά που τοποθετήθηκαν στο συνδυασμένο διάλυμα θεικών και χλωριούχων ιόντων και για τους δυο λόγους νερού και για τους δύο τύπους τσιμεντού. Αυτό δείχνει ότι με την παρουσία των χλωριόντων η προσβολή από θειικά δεν μπορεί να έχει τον ίδιο ρυθμό που έχει απουσία αυτών. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρουσιάσει και οι Miller, Thorvaldson, Yaginobali, Kind και Harrison. [1]

Ο Kind[3] αναφέρει αύξηση στην αντίσταση προσβολής από θειικά σε μερικά τσιμέντα όταν στο διάλυμα υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση χλωριούχων ιόντων. Την αυξημένη αυτή αντίσταση προς το θεικό άλας την αποδίδει:

- i. Στην αυξημένη διαλυτότητα της υδατικής μορφής του αργλικού ασβεστίου (calcium aluminate hydrate phases) που οδηγεί στην κρυστάλλωση του calcium sulfoaluminate , δημιουργώντας ετρινγκίτη στη μη διογκώσιμη μορφή του.
- ii. Στη μείωση της συγκέντρωσης του ασβεστίου στο κυρίως διάλυμα οδηγώντας σε μετατροπή της αδιάλυτης μεγάλης βασικότητας της ένυδρης φάσης του

αργιλίου(insoluble highly basic aluminate hydrate phase) σε συστατικά διαλυτά χαμηλής βασικότητας(low-basic compounds) , δημιουργώντας ετρινγκίτη σε υδατική μορφή και σε μη διογκώσιμη μορφή.

- iii. Στο μετασχηματισμό της ένυδρης φάσης του αργιλίου(transformation of aluminate hydrate phases) σε χλωροαργιλικές (chloroaluminate) φάσεις, με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας του σχηματιζόμενου ετρινγκίτη.

Ο Kind[4] ανέφερε περαιτέρω ότι το θειοαργιλικό ασβέστιο (calcium sulfoaluminate) παρατηρήθηκε σε μικρότερες ποσότητες και ο σχηματισμός των κρυστάλλων ήταν εβδομαδιαίος με την παρουσία χλωριούχου νατρίου και μαγνησίου.

Ο Harrison[5] μελέτησε την επίδραση προσβολής από θειικά με την προσθήκη χλωριούχου νατρίου και ασβεστίου(από 0 έως 4,5%) σε δείγματα κονιάματος και σκυροδέματος τύπου Ι και V(Portland) για ένα χρόνο για τα κονιάματα και επτά χρόνια για το σκυρόδεμα. Τα αποτελέσματα των κονιαμάτων έδειξαν ότι τα ιόντα χλωρίου έχουν γενικά είτε αμελητέα ή επωφελή επίδραση στην αντίσταση προσβολής από τα θειικά και στους δυο τύπους τσιμέντου. Τα ίδια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στο σκυρόδεμα με εξαίρεση εκείνα τα σκυροδέματα που είχαν πρόσμιξη χλωριούχου καλίου , κυρίως σε ποσοστό κάτω από 0,5% κατά βάρος τσιμέντου και που εκτέθηκαν σε διαλύματα θεικών αλάτων υψηλής συγκέντρωσης, όπου η αντίσταση στην προσβολή θεικών ήταν περιορισμένη.

Ο Biczok[6] επιβεβαίωσε ότι η διογκωση του τσιμέντου από θειικά ιόντα σε θαλασσινά νερά είναι καθυστερημένη λόγω της παρουσίας ιόντων χλωρίου. Ομοίως και ο και Lea[7] και οι δύο απέδωσαν την καθυστέρηση της διογκωσης στην αύξηση της διαλυτότητας της θειικής φάσης σε διαλύματα χλωριούχου νατρίου και ασβεστίου.

Οι Cornor και Rippstain οι απόψεις των οποίων φιλοξενήθηκαν στη δημοσίευση του Harrison[5] παρατήρησαν ότι η διαλυτότητα του ετρινγκίτη σε διαλύματα χλωρίου ήταν τρεις φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτή στο νερό.

Οι Jin Zuquan ,Sun Wei, Zhang Yunsheng, Jiang Jinyang και Lai Jianzhong[2] απέδειξαν επίσης ότι διαλυτότητα του ετρινγκίτη στο διάλυμα χλωριόντων είναι 3 φορές μεγαλύτερη από ότι στο νερό με αποτέλεσμα τη μείωση του σχηματισμού ετρινγκίτη.

Επιπλέον, η μεγαλύτερη μείωση αντοχής και η διογκωση που παρατηρήθηκαν στα δείγματα των Omar Saeed Baghabra Al-Amoudi , Mohammed Maslehuddin και Yaser A.B. Abdul-Al που τοποθετήθηκαν στο διάλυμα θεικών αλάτων σε σύγκριση με αυτά που τοποθετήθηκαν στο

διάλυμα θεικών και χλωριούχων αλάτων αναφέρεται ότι οφείλεται στους διαφορετικούς ρυθμούς διάχυσης των δυο αυτών ιόντων. Ο ρυθμός διάχυσης των ιόντων χλωρίου, είναι αρκετά μεγαλύτερος από αυτόν των θεικών ιόντων, επιτρέποντας έτσι στα ιόντα χλωρίου να διεισδύουν πιο γρήγορα στο εσωτερικό του τσιμέντου. [1]

Αρκετές έρευνες[8-10] έδειξαν ότι ο ρυθμός διάχυσης των ιόντων χλωρίου είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν των θεικών ιόντων στις σκληρυμένες πάστες τσιμέντου. Ο Obserholster[8] ανέφερε ότι η διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα είναι γενικότερα 10-100 φορές πιο γρήγορη από αυτή των θεικών ιόντων. Ο Rio και ο Turriziani[9] δείχνουν ότι η διάχυση των Cl^- σε απλά και σύνθετα τσιμέντα είναι 2 φορές πιο γρήγορη από τα θειικά ιόντα. Ο Bakker[10] δείχνει ότι η διάχυση των χλωριόντων είναι πολύ γρηγορότερη από αυτή των θεικών, ενώ ο Obserholster[8] αναφέρει ότι ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων χλωρίου σε σκληρυμένα τσιμέντα αυξάνεται όταν έρχεται σε κοινό περιβάλλον με δισθενή ιόντα σε σύγκριση με τα μονοσθενή.

Λόγω της αυξημένη ταχύτητα διάχυσης των χλωριδίων, προλαβαίνουν να διεισδύσουν και αντιδρούν με το C_3A πιο γρήγορα από τα θειικά ιόντα σχηματίζοντας την αδιάλυτη ένωση γνωστή ως ένυδρη ασβεστική χλωροαλουμίνα (calcium chloro-aluminate hydrate) ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) που είναι επίσης γνωστή ως Friedel's salt έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμη ποσότητα C_3A που αντιδρά με τα θειικά ιόντα προς σχηματισμό γύψου και ετρινγκίτη στην διογκωτική μορφή. [1]

Οι Ogawa και Roy[12] έδειξαν ο σχηματισμός των διογκωτικών μορφών των ένυδρων φάσεων των θεικοαργιλικών μειώνεται παρουσία ιόντων χλωρίου. Ανέφεραν ότι σε περιβάλλοντα θειικά-χλωριούχα, το Friedel's salt σχηματίζεται ως άμορφο προϊόν του ετρινγκίτη σε διάλυμα 20% NaCl σε θερμοκρασία πάνω από 100 °C. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ακόμα και αν δε σχηματιστεί το Friedel's salt, συμβαίνει μερική αντικατάσταση ιόντων χλωρίου στη δομή του ετρινγκίτη, παράγοντας έτσι μια λιγότερο διογκωτική φάση. Επιπλέον η αντίδραση της ένυδρης φάσης του μονοθεικόαργιλικού (monosulfoaluminate hydrate) για το σχηματισμό ετρινγκίτη είναι καθυστερημένη ή μειωμένη σε διαλύματα που υπάρχουν και θειικά και χλωριούχα ιόντα. Τα ιόντα χλωρίου εισέρχονται στη δομή της ένυδρης φάσης του μονοθεικόαργιλικού αντικαθιστώντας τα ιόντα SO_4^{2-} , αλλάζοντας έτσι τη μορφολογία του ετρινγκίτη, δημιουργώντας πυκνότερους κοντύτερους κρυστάλλους σε σχέση με τους επιμήκεις που συνήθως δημιουργούνται.

Σύμφωνα με τους Jin Zuquan, Sun Wei, Zhang Yunsheng, Jiang Jinyang και Lai Jianzhong [2] οι δοκιμές των διαφορετικών διαβρωτικών συνθηκών (διάλυμα 5% Na₂SO₄ και 5% Na₂SO₄/3,5% NaCl, θερμοκρασία δωματίου) των δειγμάτων (42,5R(II) Portland παρόμοιο με το ASTM τύπου I Portland, με αντοχή 52,5MPa σε ηλικία 28 ημερών) δείχνουν ότι οι αλλαγές της σχετικής ελαστικότητας (relatively dynamic modulus of elasticity RDME) των τσιμέντων τα οποία αφήνονται σε διαβρωτικά περιβάλλοντα για περίπου 850 ημέρες περιγράφονται από 3 στάδια τα οποία είναι: η γραμμικώς αυξανόμενη περίοδος, η σταθερή και τέλος η φθίνουσα περίοδος.

Βασισμένοι στα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία των χλωριόντων στο σύνθετο διάλυμα παρατείνει τη διάρκεια της κάθε περιόδου. Δηλαδή, η παρουσία των χλωριόντων καθυστερεί τη φθορά του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα. Για παράδειγμα το στάδιο ένα διαρκεί 316 ημέρες για το διάλυμα 5% Na₂SO₄, όταν στο σύνθετο διάλυμα διαρκεί 560 ημέρες.

G. Επίδραση θειικών ιόντων στη διείσδυση των ιόντων χλωρίου στο σκυρόδεμα

Αρκετές είναι και οι μελέτες που γίνονται με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης των θειικών ιόντων στη διείσδυση των ιόντων χλωρίου στο σκυρόδεμα. Όπως είναι γνωστό τα ιόντα χλωρίου θεωρούνται η κύρια αιτία διάβρωσης του οπλισμένου σκυροδέματος και ο ρυθμός διάβρωσης επηρεάζεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες και από τις ιδιότητες του σκυροδέματος τέτοιοι είναι η διαπερατότητα (permeability), ο τύπος του τσιμέντου, η ένταση των ρωγμών. Τα χλωριούχα άλατα συμβάλλουν στο σκυρόδεμα από προσμίξεις αδρανών ή/και σύνθετων ενώσεων. Ωστόσο μπορούν να διαπεράσουν εξωτερικά το σκυρόδεμα λόγω ύπαρξης θαλασσινού νερού, υπόγειων υδάτων, εδάφους που περιέχουν θειικά και χλωριούχα άλατα. Λίγες μελέτες έχουν γίνει για την μελέτη διάβρωσης που προέρχεται από το συνδυασμένο διάλυμα θειικών και χλωριούχων ιόντων. Στις μελέτες αυτές που υπάρχουν διαφορετικές απόψεις εκφράζονται.

Ο Feldman [13] αναφέρει πως τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε σύνθετο διάλυμα για 12 μήνες (ιόντα SO₄²⁻ και Cl⁻) μείωσαν το ρυθμό διείσδυσης των ιόντων χλωρίου στα απλά σκυροδέματα και σε αυτά που έχουν αντικαταστήσει μέρος τσιμέντου με silica fume και slag. Ο Tumidajski [14] παρουσίασε παρόμοιες απόψεις με αυτές του Feldman για το ordinary Portland cement concrete βασισμένος στα αποτελέσματα των πειραμάτων του, ενώ επίσης

έδειξε ότι η παρουσία των SO_4^{-2} αυξάνει τη διείσδυση και διάχυση των ιόντων χλωρίου στο τσιμέντο με slag .Από την άλλη ο Dehwah [11] πιστεύει ότι η παρουσία των SO_4^{-2} σε χλωριούχο διάλυμα δεν επηρεάζει το χρόνο έναρξης διάβρωσης του πολισμού από Cl^- , αλλά ότι ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων. Προφανώς η διάχυση και οι βλάβες του σκυροδέματος από τα ιόντα χλωρίου αλλάζουν ανάλογα με τις συνθήκες των πειραμάτων.[2]

Τα πειράματα των Jin Zuquan ,Sun Wei, Zhang Yunsheng, Jiang Jinyang και Lai Jianzhong[12] έδειξαν ότι η παρουσία θεικών ιόντων έχει σημαντική επίδραση στην διείσδυση των χλωριόντων στο εσωτερικό του σκυροδέματος. Η παρουσία των θεικών ιόντων στο σύνθετο διάλυμα μειώνει τη διείσδυση των χλωριόντων στο εσωτερικό σε μικρές ηλικίες έκθεσης. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται και στα απλά και στα σύνθετα τσιμέντα με ιπτάμενη τέφρα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται σε δυο λόγους.1)Κάθε συντελεστής διάχυσης των ανιόντων στη συνδιάχυση είναι μικρότερος από το συντελεστή διάχυσης των ανιόντων ξεχωριστά σύμφωνα με το charges-equilibrium και την ισορροπία μάζας.2)Ο σταδιακός σχηματισμός κρυστάλλων ετρινγκίτη σε μικρές ηλικίες έκθεσης οδηγεί στη πλήρωση της μικροδομής του σκυροδέματος με αποτέλεσμα τη μείωση διείσδυσης των ιόντων χλωρίου στο σκυρόδεμα

Από την άλλη πλευρά για μεγάλες περιόδους έκθεσης τα πειράματα έδειξαν ότι η παρουσία των θεικών ιόντων στο σύνθετο διάλυμα αυξάνει τη διείσδυση των ιόντων χλωρίου. Αυτό ίσως να οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα ετρινγκίτη διογκωτικής μορφής στους πόρους της επιφάνειας του σκυροδέματος, η οποία δημιουργήσε ρωγμές και σπασίματα με αποτέλεσμα την εύκολη πλέον πρόσβαση των ιόντων χλωρίου στο εσωτερικό του σκυροδέματος.[2]

Οι H. A. F. Dehwah ,M. Maslehuddin, S.A. Austin[11] έδειξαν ότι η επίδραση των θεικών ιόντων στο χρόνο έναρξης της διάβρωσης του σκυροδέματος είναι μικρή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η έναρξη της διάβρωσης όταν το δείγμα τοποθετείται στο σύνθετο διάλυμα θεικών και χλωριούχων αλάτων διέπεται από τη σχετική διαχυτότητα των δυο ανιόντων. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο ρυθμός διάχυσης των ιόντων χλωρίου είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν των θεικών ιόντων στις σκληρυμένες πάστες τσιμέντου.

Έτσι η συνδυασμένη παρουσία των χλωριούχων και θεικών ιόντων αυξάνει τη συγκέντρωση των ελευθέρων ιόντων χλωρίου στο διάλυμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ελευθέρων χλωριόντων αποδίδεται στη ταυτόχρονη αντίδραση του C_3A με τα χλωριόντα και τα θειικά ιόντα. Τα ιόντα χλωρίου αντιδρούν με το C_3A του τσιμέντου σχηματίζοντας την αδιάλυτη

ένωση γνωστή ως ένυδρη ασβεστική χλωροαλούμινα (calcium chloro-aluminate hydrate) ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) που είναι επίσης γνωστή ως Friedel's salt . Αυτή η χημική αντίδραση μειώνει τη ποσότητα των ελευθέρων ιόντων χλωρίου στο κυρίως διάλυμα μειώνοντας έτσι τις πιθανότητες διάβρωσης του σπλισμού του σκυροδέματος. Με την παρουσία όμως και των θεικών και των χλωριούχων ιόντων , το C_3A αντιδρά ταυτόχρονα και με τα δυο ιόντα με αποτέλεσμα το ποσοστό των ιόντων χλωρίου που δεσμεύεται να είναι μικρότερο από ότι όταν τα ιόντα χλωρίου ήταν μόνα τους.[11]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

IV. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι ο προσδιορισμός της εξωτερικής επίδρασης θειικών, θειικών/χλωριόντων στους 50°C, σε κονιάματα λευκού τσιμέντου και ασβεστόλιθου ίδιας κατηγορίας αντοχών, για το σχηματισμό ετρινγκίτη. Τα κονιάματα που δημιουργήθηκαν ήταν:

- i. II-42,5 MPa λευκό τσιμέντο 0% ασβεστόλιθο
- ii. II-42,5 MPa λευκό τσιμέντο 15% ασβεστόλιθο

Η μελέτη των παραπάνω κονιαμάτων έγινε με την πραγματοποίηση μετρήσεων για τον προσδιορισμό των αντοχών, της διόγκωσης, καθώς και θερμικές αναλύσεις (TG/DSG), φασματομετρίας IR μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), περίθλασης ακτίνων X (XRD) και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και ποροσιμετρία υδραργύρου.

A. Αλέσεις

Προκειμένου να παρασκευασθούν τα δυο είδη τσιμέντου (0%ασβεστόλιθος, 15% ασβεστόλιθος) ίδιας κατηγορίας (42,5MPa) πραγματοποιήθηκε η άλεση των πρώτων υλών, δηλαδή του κλίνκερ, της γύψου και του ασβεστόλιθου για την περίπτωση του τσιμέντου 15%LL. Ο χρόνος άλεσης δεν είναι ίδιος για τα δυο είδη τσιμέντου καθώς η προσθήκη ασβεστόλιθου μειώνει τις τελικές αντοχές επομένως για τον ίδιο χρόνο άλεσης το ασβεστολιθικό τσιμέντο θα ανέπτυξε μικρότερες αντοχές. Για την αποφυγή αυτό του φαινομένου το ασβεστολιθικό τσιμέντο αλέστηκε περισσότερο καθώς όσο λεπτότερο είναι το τσιμέντο τόσο μεγαλύτερες είναι οι αντοχές που αναπτύσσει.

Η εκτίμηση της λεπτότητας του τσιμέντου επιτυγχάνεται είτε με τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής κατανομής είτε με τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας του (cm^2/g). Όσο λεπτότερο είναι τσιμέντο, τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική του επιφάνεια. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι συνήθεις τρόποι μέτρησης της ειδικής επιφάνειας αναφέρεται στη μέτρηση της εξωτερικής επιφάνειας των κόκκων του τσιμέντου χωρίς να υπολογίζουν την επιφάνεια των μικρορωγμών ή των πόρων των κόκκων. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη συσκευή υπολογισμού ειδικής επιφάνειας στη βιομηχανία τσιμέντου είναι η συσκευή Blaine.

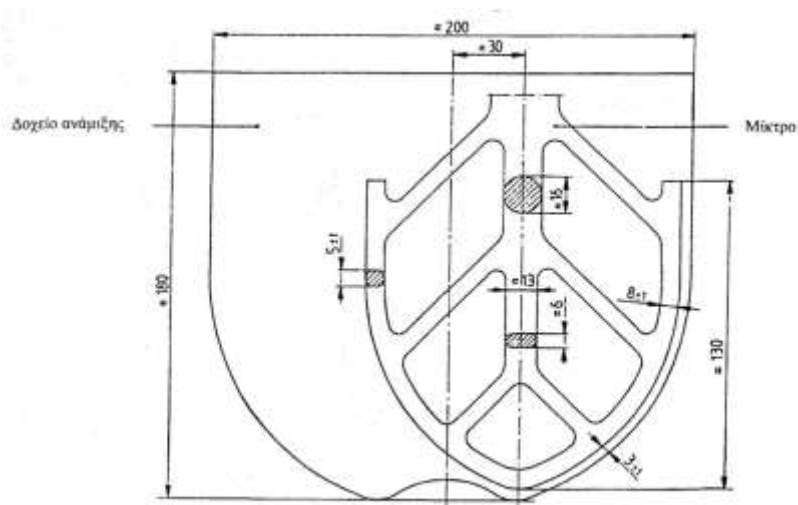
Στον επόμενο πίνακα φαίνεται ο χρόνος άλεσης, η ειδική επιφάνεια και οι αντοχές που αναπτύσσονται για τις δυο κατηγορίες τσιμέντων (0%LL, 15%LL).

Πίνακας 6:Χρόνος άλεσης , ειδική επιφάνεια και αντοχές των προς εξέταση ειδών τσιμέντου.

Είδος Πρώτων Υλών	Χρόνος Άλεσης (min)	Blaine (cm ² /gr)	Αντοχές 1 ^{ης} μέρας (MPa)	Αντοχές 2 ^{ης} μέρας (MPa)	Αντοχές 7 ^{ης} μέρας (MPa)	Αντοχές 28 ^{ης} ημέρας (MPa)
95%κλίγκερ,5%γύψος	37	3400	11,38	21,20	34,63	48,06
80%κλίγκερ,5%γύψος,15%LL	40	4260	11,88	18,94	30,28	43,31

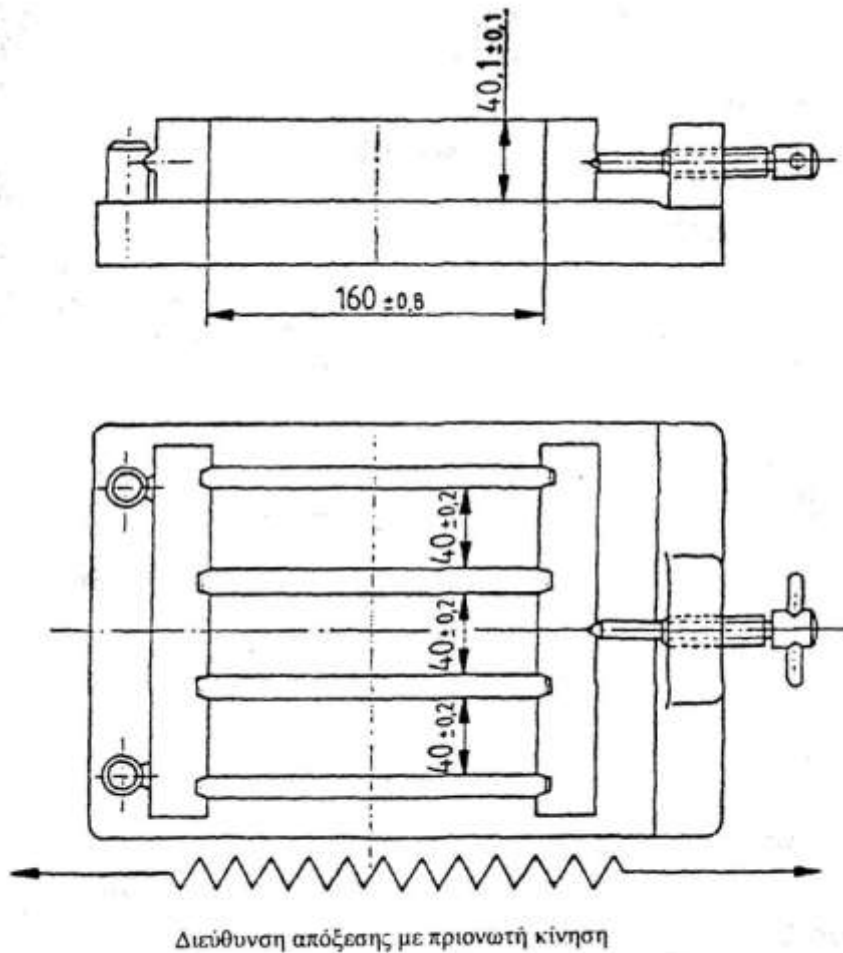
B. Μηχανικές Αντοχές

Οι μετρήσεις της αντοχής σε θλίψη έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1. Η μέθοδος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των αντοχών σε θλίψη πρισματικών δοκιμίων διαστάσεων 40mmX40mmX160mm.Οι συσκευές που απαιτούνται για τη διαδικασία αυτή, όπως φαίνονται στα παρακάτω σχήματα :



Διαστάσεις σε χιλιοστόμετρα

Αναμκτήρας



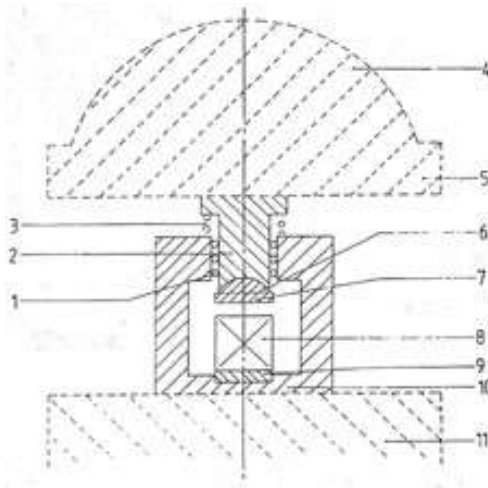
Διαστάσεις σε χιλιοστάμετρα
 Καλούπι

	Περιστροφή min^{-1}	Πλανητική κίνηση min^{-1}
Χαμηλή ταχύτητα	140 ± 5	62 ± 5
Υψηλή ταχύτητα	285 ± 5	125 ± 10

Συσκευή συμπύκνωσης με κρούση, η οποία αποτελείται από μια ορθογώνια τράπεζα, η οποία με τη βοήθεια ενός έκκεντρου ανυψώνεται και αφήνεται να πέσει ελεύθερα από ύψος $(15,0 \pm 0,3)$ mm.

Μηχανή δοκιμής αντοχής σε θλίψη, η οποία αποτελείται από ένα υδραυλικό έμβολο, ένα κατακόρυφο άξονα, στο τέλος του οποίου υπάρχει μία πλάκα, το κάτω μέρος της οποίας είναι σφαιρικό. Με τη βοήθεια της παραπάνω διάταξης εφαρμόζεται φόρτιση στο κέντρο

του δοκιμίου με ρυθμό (2400 ± 200) N/s, μέχρι τη θραύση του δοκιμίου, κατά την οποία καταγράφεται το συγκεκριμένο φορτίο. Πολλές φορές χρησιμοποιείται και μια ιδιοσυσκευή μηχανής δοκιμής θλίψης όπως αυτή στο σχήμα 4.



Τυπική ιδιοσυσκευή δοκιμής αντοχής σε θλίψη

1: Ένσφαιροι τριβείς, 2: Διάταξη ολίσθησης, 3: Ελατήριο επιστροφής, 4: Σφαιρική άρθρωση της μηχανής, 5: Πάνω πλάκα της μηχανής, 6: Σφαιρική άρθρωση της ιδιοσυσκευής, 7: Πάνω πλάκα της ιδιοσυσκευής, 8: Δοκίμιο, 9: Κάτω πλάκα, 10: Κάτω πλάκα της ιδιοσυσκευής, 11: Κάτω πλάκα της μηχανής.

Υλικά παρασκευής κονιάματος

Για την παρασκευή του κονιάματος χρειάστηκαν :

Πρότυπη πυριτική άμμος CEN

Τσιμέντο

Απιονισμένο νερό

Η διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει τα εξής βήματα :

Παρασκευή κονιάματος :

κάθε ομάδα τριών δοκιμών παρασκευάζεται από 450 g τσιμέντο, 1350 g άμμο και 225 ml νερό. Πραγματοποιείται ανάμιξη σε μίκτρο.

Παρασκευή δοκιμών :

το κονίαμα που παρασκευάζεται στρώνεται στα καλούπια με τη βοήθεια ειδικού ελάσματος. Στη συνέχεια συμπυκνώνεται το πρώτο στρώμα με 60 κρούσεις και η διαδικασία

επαναλαμβάνεται για το δεύτερο στρώμα. Το καλούπι απομακρύνεται από την τράπεζα κρούσης και αφαιρείται η περίσσεια με μεταλλικήράβδο. Κατ'αυτό τον τρόπο, παρασκευάζονται τα δοκίμια από κάθε είδος.

Συντήρηση των δοκιμίων :

Πάνω στο καλούπι τοποθετείται μια γυάλινη πλάκα και στη συνέχεια αυτό εισάγεται σε υγρό θάλαμο για 24h. Τα δοκίμια που έχουν επιλεγεί για δοκιμές θραύσης 24h, ξεκαλουπώνονται και οδηγούνται στην αντίστοιχη συσκευή, ενώ τα υπόλοιπα, μετά το ξεκαλούπωμα, βυθίζονται σε νερό θερμοκρασίας (20 ± 1) °C μέσα σε κατάλληλες δεξαμενές. Απ' αυτές απομακρύνονται 15 min πριν την αντίστοιχη δοκιμή. Οι δοκιμές αντοχών πραγματοποιούνται στις 1, 2, 7, 28 ημέρες.

Μέτρηση αντοχών σε θλίψη :

Η αντοχή σε θλίψη διεξάγεται στα δύο μισά μέρη του κάθε πρίσματος, που είναι θραυσμένα με κατάλληλο τρόπο. Τα πρίσματα αυτά κεντράρονται επί των πλακών της μηχανής και αυξάνεται ομαλά το φορτίο με ρυθμό (2400 ± 200) N/s καθ' όλη τη διάρκεια της φόρτισης, έως ότου γίνει η θραύση του δοκιμίου. Η αντοχή σε θλίψη R_c σε N/mm² υπολογίζεται ως εξής:

$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

όπου : R_c αντοχή σε θλίψη σε N/mm²

F_c το μέγιστο φορτίο στο σημείο θραύσης σε N

1600 = 40mm X 40mm , η επιφάνεια των πλακών σε τετραγωνικά χιλιοστά.

C. Κατεργασία στους 50 °C με την επίδραση εξωτερικών θεικών ιόντων και στους 20 °C

Τα δείγματα τοποθετούνται σε ατμόλουτρο 50 °C, στο οποίο έχει προστεθεί και διάλυμα 5% σε θεικό νάτριο. Το pH του ατμόλουτρου παραμένει σταθερό και έχει τιμή 14 καθ' όλη τη διάρκεια της κατεργασίας. Σκοπός είναι να μετρηθεί η αντοχή των δειγμάτων αυτών σε αυτή τη θερμοκρασία και στην επίθεση των εξωτερικών θεικών ιόντων. Τα δείγματα μάρτυρες

διατηρούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 20°C μέσα σε ασβεστόνερο. Η τιμή pH και στην περίπτωση αυτή είναι σταθερή και ίση με 14.

D. Κατεργασία στους 50 °C με την επίδραση εξωτερικών θειικών ιόντων και χλωριόντων και στους 20 °C

Τα δείγματα τοποθετούνται σε ατμόλουτρο 50 °C, στο οποίο έχει προστεθεί και διάλυμα 5% σε θειικό νάτριο και 5%NaCl προσομοιάζοντας έτσι τη σύσταση της θάλασσας. Σκοπός είναι να μετρηθεί η αντοχή των δειγμάτων αυτών σε αυτή τη θερμοκρασία λόγω της επίθεσης από θειικά ιόντα και χλωριούχα ιόντα. Τα δείγματα μάρτυρες διατηρούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 20°C μέσα σε ασβεστόνερο.

E. Κατεργασία στους 50 °C με την επίδραση $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Τα δείγματα υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία στους 50°C για 90 ημέρες. Τοποθετούνται σε ατμόλουτρο θερμοκρασίας 50°C στο οποίο έχει προστεθεί υδράσβεστος ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Το pH διατηρείται σταθερό και έχει τιμή 14.

Κάθε εβδομάδα γίνεται οπτική αξιολόγηση και μετρείται η μάζα και η διόγκωση όλων των δειγμάτων. Οι μετρήσεις διαρκούν 90 ημέρες και τα αποτελέσματα καταγράφονται σε διαγράμματα με τη βοήθεια του excel. Μέτρηση της μάζας γίνεται με αναλυτικό ζυγό ακρίβειας δύο δεκαδικών



Η μέτρηση της διόγκωσης γίνεται με μικρόμετρο Toni Technic GmbH in Germany . Για να γίνει η μέτρηση, πρέπει αρχικά να καταγραφεί η τιμή μέτρηση του ξύλινου δοκιμίου και στη συνέχεια αφαιρώντας το η ένδειξη να είναι μηδενική. Στη συνέχεια τοποθετούμε το προς μέτρηση δοκίμιο και αφού το περιστρέψουμε κάποιες φορές, η ένδειξη σταθεροποιείται και καταγράφεται η μέτρηση.



F. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-Χ πραγματοποιείται σε δείγματα υπό μορφή σκόνης και επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται στερεά οιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Τον ίδιο σκοπό εξυπηρετεί η μέθοδος αυτή και στην τεχνολογία του τσιμέντου, ταυτοποιώντας και εκτιμώντας ποσοτικά τις διάφορες ενώσεις που αυτό περιέχει καθώς δίνει και πληροφορίες για τη δομή κάποιων από αυτές τις ενώσεις.

Οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασομέτρου (μοντέλο RIGAKUD/MAX-IIIVC-3.0) για όλες τις μετρήσεις είναι οι εξής:

Λυχνία CuKα

Τάση λυχνίας:40KV

Ένταση λυχνίας:30mA

Ταχύτητα γωνιόμετρου: 1°/min

Εύρος γωνιών 2θ=5-55°

Το δείγμα για να μετρηθεί πρέπει αρχικά να θραυστεί και να λειοτριβηθεί σε αχάτη και αφού κοσκινιστεί να δώσει υπόλειμμα R56μm=0%. Αναλύσεις XRD πραγματοποιήθηκαν για όλα τα δοκίμια θερμοκρασίας 20°C και 50 °C στις 28 και 90 μέρες.

G. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένας τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που παρουσιάζει την επιφάνεια των δειγμάτων σκανάροντας τα με μια υψηλής ενέργειας ακτίνα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα που αποτελούν το δείγμα παράγοντας τα σήματα που περιέχουν τις πληροφορίες για την επιφάνεια του δείγματος, τη σύνθεση και άλλες ιδιότητες όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα. Χρησιμοποιώντας διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας από το οπτικό μικροσκόπιο για την παραγωγή του απαιτούμενου φωτισμού μπορεί να επιτύχει μεγεθύνσεις της τάξης των 75000. Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μέθοδοι ανάλυσης με το SEM ανάλογα με την ακτινοβολία που μετριέται, οι πιο διαδεδομένοι είναι:

1. Η ανάλυση ατομικού αριθμού όπου με την μέτρηση των ηλεκτρονίων ανάκλασης χωρίζεται το δείγμα σε ζώνες με διαφορετικό αριθμό.
2. Η μορφολογική ανάλυση με παρουσίαση φωτογραφιών της επιφάνειας μέσω της ανίχνευσης των ηλεκτρονίων ανάκλασης και των δευτερευόντων ηλεκτρονίων.
3. Η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (energy dispersive spectroscopy) ή energy dispersive X-ray analysis (EDX) όπου μετριοούνται οι εκπεμπόμενες ακτίνες X από το δείγμα και με την ανάλυσή τους με τη βοήθεια βιβλιοθηκών ακτίνων X μπορούμε να εξάγουμε ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα.
4. Η φασματοσκοπία διασποράς μήκους κύματος (wavelength dispersive spectroscopy, WDS) που είναι επίσης μια τεχνική ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης του δείγματος με ανάλυση των εκπεμπόμενων ακτίνων X.

Ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης πραγματοποιήθηκε στα δείγματα.

Η. Θερμικές Αναλύσεις

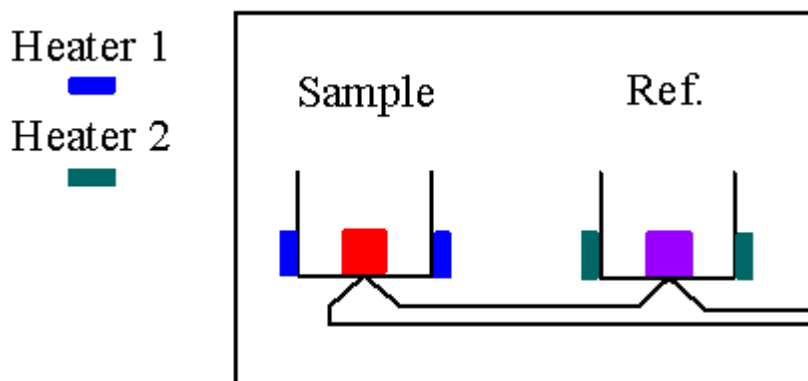
DSC

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μια διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσης σε ευρύ φάσμα υλικών.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσεως της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης.

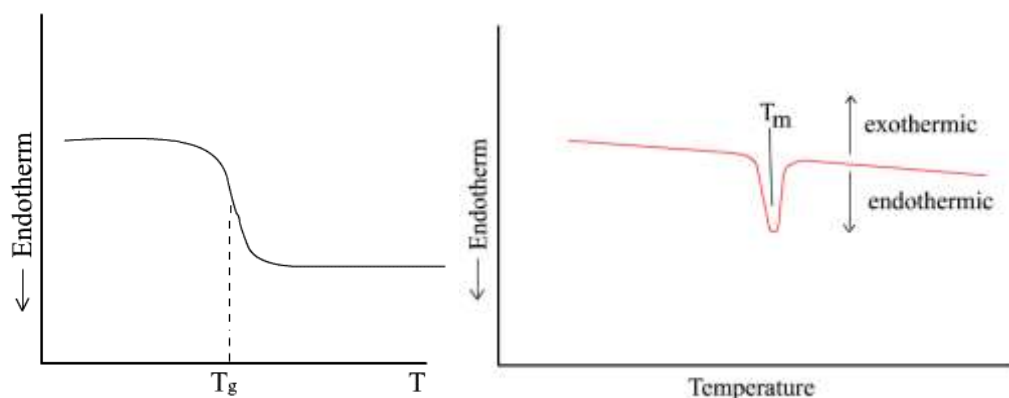
Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων (σχήμα 1) οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα από διαφορετικά θερμαντικά σώματα με σταθερό ρυθμό. Στη μία κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς ενώ στην άλλη η ουσία-δείγμα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία του υπό μελέτη δείγματος παραμένει συνεχώς ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς, ενώ η θερμοκρασία και των δύο αυξάνει (ή μειώνεται) γραμμικά με το χρόνο ακολουθώντας τον προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης (ή ψύξης). Κατά την εφαρμογή της μεθόδου μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) σε δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσης περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προσφέρεται σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς.

Παρατηρώντας τις διαφορές ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και τη κυψελίδα καταγράφονται τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά τη μετατροπή των διαφόρων φάσεων. Στη συνέχεια καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσεως του χρόνου (ή της θερμοκρασίας), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα.



Σχήμα : Το υπό μελέτη δείγμα και το δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε κυψελίδες οι οποίες θερμαίνονται από διαφορετικά θερμαντικά σώματα.

Τα διαγράμματα που λαμβάνονται (σχήμα 2) παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης (ή απόδοσης) θερμότητας από το σύστημα σε ορισμένες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες αυτές αποτελούν τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν οι μετατροπές φάσης. Τα εμβαδά των κορυφών επιτρέπουν τον υπολογισμό της ενθαλπίας των μετατροπών.



TG

Η θερμοβαρυδομετρία είναι η τεχνική που μετρά τη μάζα (βάρους) του δείγματος όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η TG ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και θερμικής σταθερότητας των υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Επίσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος.

Κατά την ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη

θερμοκρασία που πραγματοποιείται μια αντίδραση (δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν. Από τις δυο πρώτες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά συμπεράσματα, ενώ από την τελευταία μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί.

Σημαντικές παράμετροι στην TG ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και η τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον του αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος.[22]

I. Ποροσιμετρία

Η ποροσιμετρία υδραργύρου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους εκτίμησης και ανάλυσης της μικροδομής των πορώδων υλικών και προσδιορισμού του πορώδους του. Κατά την πειραματική διαδικασία λαμβάνει χώρα βαθμιαία διείσδυση υδραργύρου (μη διαβρεχόμενο υγρό) σε ένα πορώδες υλικό εκκενωμένο από αέρα, με αύξηση της εσωτερικής πίεσης και επίσης λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση του υδραργύρου με ελάττωση της πίεσης. Συγκεκριμένα επειδή ο υδράργυρος αποτελεί μη διαβρέχων υγρό για το σύνολο σχεδόν των υλικών, απαιτεί την επιβολή πίεσης για να εισδύσει στους πόρους ενός εκκενωμένου από αέρα πορώδους υλικού. Καθώς η εξωτερική πίεση αυξάνεται ο υδράργυρος προοδευτικά εισβάλλει και στους μικρότερους πόρους με την προϋπόθεση, ότι όταν επιβληθεί μια αρκετά μεγάλη πίεση, το πορώδες δείγμα θα κορεσθεί με υδράργυρο. Καθώς η διαβρέχουσα φάση είναι αέρας χαμηλής πίεσης (κενό) με ατμούς υδραργύρου, δεν παρουσιάζει καμία αντίσταση στην είσδυση υδραργύρου. Στη συνέχεια καθώς η εξωτερικά εφαρμοζόμενη πίεση ελαττώνεται, ο υδράργυρος απομακρύνεται προοδευτικά, μέχρις ότου σε μια χαμηλή πίεση διακοπεί η συνέχεια του υδραργύρου και ένα ποσοστό του μείνει παγιδευμένο στην πορώδη δομή.

Από τις καμπύλες είσδυσης –απομάκρυνσης υδραργύρου παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την πορώδη δομή του υλικού. [23]

J. Φασματομετρία Υπερύθρου IR μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η φασματομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μια ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι μόνον αυτές στις οποίες οι δονήσεις και περιστροφές των

ατόμων έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως στα μόρια που αποτελούνται από δυο ετεροάτομα ή στα μόρια (ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό) όπου αλλάζει η διπολική ροπή κατά την διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας. Η περιοδική αλλά της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου.

Τα φασματόμετρα FT-IR είναι φασματόμετρα απλής δέσμης που δεν έχουν μονοχρωμάτορα φράγματος αλλά χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο (interferometer) τύπου Michelson, που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος. Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε έναν διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του δημιουργούνται δυο δέσμες από τις οποίες η μια προσκρούει (ανακλάται) σε ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται σε ένα κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά ολίγα mm από το διαχωριστή δέσμης. Οι δυο αυτές δέσμες ενώνονται κατόπιν, διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή.

Το σπουδαιότερο εξάρτημα του συμβολομέτρου Michelson είναι το κινητό κάτοπτρο που ταλαντώνεται με το χρόνο, έτσι ώστε μια φορά η εξερχόμενη δέσμη να είναι ίδια με την εισερχόμενη (σε φάση) και εκτός φάσης. Το σήμα που εξέρχεται καταγράφεται ως συμβολόγραμμα που έχει την εξής μοναδική ιδιότητα: κάθε σημείο του (που είναι συνάρτηση της θέσης του κινούμενου κατόπτρου) δίνει πληροφορίες ταυτόχρονα για όλες τις επιμέρους IR συχνότητες. Το σήμα αυτό μπορεί αν μετρηθεί ταχύτατα σε ελάχιστα δευτερόλεπτα.

Για την αποκωδικοποίηση των συμβολογραμμάτων και τη μετατροπή τους σε συμβατικά φάσματα IR (διαπερατότητα T% ή ένταση εξερχόμενη από τον ανιχνευτή ακτινοβολίας I, έναντι κυμματαριθμού ν) τα οποία μπορούν να αξιολογηθούν, χρησιμοποιείται ο μαθηματικός μετασχηματισμός Fourier.

Γενικά στα υπέρυθρα φάσματα διακρίνονται δύο φασματικές περιοχές, η περιοχή ταυτοποίησης (περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων $4000-1400\text{cm}^{-1}$) και η περιοχή αποτύπωσης ($1400-400\text{cm}^{-1}$). Στην πρώτη περιοχή οφείλονται κυρίως οι ζώνες απορρόφησης που προκύπτουν από τη δόνηση των ομάδων με δυο μόνον άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθερής δύναμη που τα συνδέει. Οι δομήσεις αυτές αντιπροσωπεύουν δονήσεις θεμελιώδης τάσης και είναι με μια πρώτη

προσέγγιση είναι ανεξάρτητες από την επίδραση του υπόλοιπου μορίου(π.χ όλες οι αλκοόλες έχουν δονήσεις θεμελιώδους τάσεις γύρω στα 3600cm^{-1}).Στην περιοχή αυτή επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων. Στην περιοχή αποτύπωσης του μορίου (αμοιβαία επίδραση των ατόμων μεταξύ τους) και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου. [24]

V. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

A. Μηχανικές Αντοχές

- i. Πριν τη Θερμική Επεξεργασία και τη προσβολή από Θειικά και Χλωριούχα ιόντα

Αρχικά δημιουργούνται δοκίμια στα οποία μετριοούνται οι μηχανικές αντοχές έτσι ώστε να εξακριβωθεί αν τα παρασκευασθέντα κονιάματα ανήκουν στην ίδια κατηγορία, αυτή των 42,5MPa. Μετρήσεις πραγματοποιούνται για τις μέρες 1,2,7,28 πριν την θερμική επεξεργασία και την προσβολή από θειικά και θειικά και χλωριόντα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν φαίνονται παραπάνω στον πίνακα 6. Από τα αποτελέσματα του πίνακα προκύπτει ότι τα κονιάματα που παρασκευάσθηκαν ανήκουν όλα στην ίδια κατηγορία, αυτή των 42,5MPa.

- ii. Μετά τη Θερμική Επεξεργασία και τη προσβολή από Θειικά και Χλωριούχα ιόντα

Αφού τα δείγματα τοποθετηθούν στην εξεταζόμενη συνθήκη γίνεται μέτρηση των μηχανικών τους αντοχών τις παρακάτω ημέρες 28 ,56 και 90. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 7).

Πίνακας 7 : Αντοχές όλων των δειγμάτων για τις μέρες 28, 56 και 90.

	42,5 MPa					
	0%LL			15%LL		
	Αντοχές 28ημερών (MPa)	Αντοχές 56ημερών (MPa)	Αντοχές 90ημερών (MPa)	Αντοχές 28ημερών (MPa)	Αντοχές 56ημερών (MPa)	Αντοχές 90ημερών (MPa)
Διάλυμα κορεσμένο Ca(OH) ₂ (20°C)	50,1	50,85	54,1	-	52,3	56,4
Διάλυμα κορεσμένο Ca(OH) ₂ (50°C)	51,7	56,3	56,7	-	56,2	57,3
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ (20°C)	47,8	37,1	26,9	-	50,2	44,3
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ (50°C)	41,6	27,7	23,8	43	53,8	41,8
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl(20°C)	51,1	42,4	36,6	43,5	51,3	44,9
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl(50°C)	43,6	42,4	38,8	48	52	44,7

- **0%LL**

- Γενική Σύγκριση

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα τη μεγαλύτερη πτώση αντοχών παρουσιάζουν τα δείγματα τα οποία είχαν τοποθετηθεί στα διαλύματα 5%Na₂SO₄, όπως αναμενόταν άλλωστε λόγω της δημιουργία της διογκωτικής μορφής του ετρινγκίτη. Σημαντική πτώση αντοχών παρουσιάζουν και τα δείγματα που είχαν τοποθετηθεί σε συνδυασμένο περιβάλλον θεικών και χλωριούχων ιόντων αλλά αρκετά μικρότερη σε σχέση με αυτή των δειγμάτων των θεικών περιβάλλοντων. Τέλος όπως φαίνεται από τον πίνακα 7 τα δείγματα συνθήκης αναφοράς αυξάνουν τις αντοχές τους με την πάροδο του χρόνου καθώς ωριμάζουν.

- Σύγκριση 20°C

Για την ευκολότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοκρασίας 20oC παρατίθεται ο πίνακας 8 στον οποίο περιλαμβάνονται μόνο τα αποτελέσματα των δειγμάτων που τοποθετήθηκαν σε συνθήκες αυτής της θερμοκρασίας.

Πίνακας 8 :Αντοχές δειγμάτων σε συνθήκες 20°C

42,5 MPa			
0%LL			
	Αντοχές 28 ημερών (MPa)	Αντοχές 56 ημερών (MPa)	Αντοχές 90 ημερών (MPa)
Διάλυμα κορεσμένο Ca(OH) ₂ (20°C)	50,1	50,85	54,1
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ (20°C)	47,8	37,1	26,9
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl(20°C)	51,1	42,4	36,6

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 8 τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν στο διάλυμα υδράσβεστου παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντοχή η οποία είναι και συνεχώς αυξανόμενη λόγω ωρίμανσης της πάστας. Ακολουθούν σε αντοχές τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε συνδυασμένο διάλυμα θεικών και χλωριούχων ιόντων με μειούμενη όμως αντοχή λόγω του σχηματισμού του ετρινγκίτη και τέλος τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα Na₂SO₄ παρουσιάζουν τη μικρότερη αντοχή και μεγαλύτερη πτώση με την πάροδο του χρόνου λόγω της δημιουργίας ετρινγκίτη.

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο διάλυμα θειικών ιόντων χωρίς την παρουσία χλωριόντων από την αρχή ως το τέλος των μετρήσεων εμφανίζουν χαμηλότερη αντοχή σε σχέση με αυτά που εμβαπτίστηκαν σε συνδυασμένο διάλυμα θειικών και χλωριούχων ενώσεων πράγμα που πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι τα ιόντα χλωρίου προστατεύουν την πάστα από την προσβολή των θειικών.

Τέλος αυτό που παρατηρείται είναι ότι η πτώση των αντοχών τόσο τα δείγματα των θειικών διαλυμάτων όσο και τα δείγματα των θειικών και χλωριούχων διαλυμάτων εμφανίζουν ίδια μείωση αντοχής από τις 28 στις 56 ημέρες (~10MPa) κάτι το οποίο όμως δε συμβαίνει από τις 56 στις 90 ημέρες. Η πτώση των αντοχών για τα δείγματα που προσβάλλονται μόνο από θειικά ιόντα είναι διπλάσια από το αυτή των αντοχών των δειγμάτων που προσβάλλονται και από θειικά και χλωριούχα ιόντα (~10MPa έναντι 6MPa). Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θειικών ιόντων εμφανίζουν σταθερή πτώση αντοχών.

Από τις δυο τελευταίες παρατηρήσεις γίνεται κατανοητό ότι η παρουσία των ιόντων χλωρίου εμποδίζουν μακροπρόθεσμα τη διεύδυση των ιόντων θείου με αποτέλεσμα την επιμήκυνση χρόνου ζωής του κονιάματος.

➤ Σύγκριση 50°C

Για την ευκολότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοκρασίας 50°C παρατίθεται ο πίνακας 9 στον οποίο περιλαμβάνονται μόνο τα αποτελέσματα των δειγμάτων που τοποθετήθηκαν σε συνθήκες αυτής της θερμοκρασίας.

Πίνακας 9 :Αντοχές δειγμάτων σε συνθήκες 50°C

42,5MPa			
0%LL			
	Αντοχές 28 ημερών (MPa)	Αντοχές 56 ημερών (MPa)	Αντοχές 90 ημερών (MPa)
Διάλυμα κορεσμένο Ca(OH) ₂ (50°C)	51,7	56,3	56,7
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ (50°C)	41,6	27,7	23,8
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl(50°C)	43,6	42,4	38,8

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 9 τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν στο κορεσμένο διάλυμα υδράσβεστου παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντοχή η οποία είναι και συνεχώς αυξανόμενη

λόγω ωρίμανσης της πάστας. Ακολουθούν σε αντοχές τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε συνδυασμένο διάλυμα θεικών και χλωριούχων ιόντων με μειούμενη όμως αντοχή λόγω του σχηματισμού του ετρινγκίτη και τέλος τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα Na_2SO_4 παρουσιάζουν τη μικρότερη αντοχή και μεγαλύτερη πτώση με την πάροδο του χρόνου λόγω της δημιουργίας ετρινγκίτη.

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο διάλυμα θεικών ιόντων χωρίς την παρουσία χλωριόντων από την αρχή ως το τέλος των μετρήσεων εμφανίζουν χαμηλότερη αντοχή σε σχέση με αυτά που εμβαπτίστηκαν σε συνδυασμένο διάλυμα θεικών και χλωριούχων ενώσεων πράγμα που πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι τα ιόντα χλωρίου προστατεύουν την πάστα από την προσβολή των θεικών.

Τέλος αυτό που παρατηρείται είναι ότι η πτώση των αντοχών των δειγμάτων που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ είναι πολύ μεγάλη από τις 28 ημέρες στις 56 (~14MPa/28ημέρες) ενώ αντίθετα στα δείγματα που προσβάλλονται από θειικά και χλωριούχα ιόντα παραμένει σχεδόν σταθερή (~1,5MPa/28ημέρες). Αντίθετα η πτώση από τις 56 στις 90 ημέρες και για τα δυο δείγματα είναι ίδια και ίση ~4MPa/34ημέρες.

Από τις δυο τελευταίες παρατηρήσεις γίνεται κατανοητό ότι η παρουσία των ιόντων χλωρίου εμποδίζουν τη διεύδυση των ιόντων θείου με αποτέλεσμα την επιμήκυνση χρόνου ζωής του δείγματος.

➤ Σύγκριση 20°C-50°C

Για την ευκολότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοκρασιών παρατίθεται ο πίνακας 10 στον οποίο περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν στις διάφορες συνθήκες.

Πίνακας 10 : Αποτελέσματα 0%LL σε όλες τις συνθήκες και σε θερμοκρασίες 20°C και 50°C

42,5MPa			
0%LL			
	Αντοχές 28 ημερών (MPa)	Αντοχές 56 ημερών (MPa)	Αντοχές 90 ημερών (MPa)
Διάλυμα κορεσμένο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (20°C)	50,1	50,85	54,1
Διάλυμα κορεσμένο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (50°C)	51,7	56,3	56,7
Διάλυμα 5% Na_2SO_4 (20°C)	47,8	37,1	26,9
Διάλυμα 5% Na_2SO_4 (50°C)	41,6	27,7	23,8
Διάλυμα 5% Na_2SO_4 /5% NaCl (20°C)	51,1	42,4	36,6
Διάλυμα 5% Na_2SO_4 /5% NaCl (50°C)	43,6	42,4	38,8

➤ Κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα τα δείγματα που τοποθετούνται στην υδράσβεστο με θερμοκρασία 50°C αναπτύσσουν μεγαλύτερες αντοχές λόγω της θερμικής ωρίμανσης. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα των 50°C αναπτύσσουν σε σύντομο χρονικό διάστημα πολύ υψηλές αντοχές (56 ημέρες) λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ενώ τα δείγματα που φυλάσσονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αργούν (90 ημέρες) να φτάσουν σε υψηλές αντοχές.

➤ $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$

Κύρια αιτία πτώσης των αντοχών των δειγμάτων του διαλύματος Na_2SO_4 είναι η δημιουργία δευτερογενούς ετρινγκίτη μέσω της διάχυσης των ιόντων θείου.

Από τον πίνακα 10 φαίνεται ότι τα δείγματα που φυλάσσονταν σε διαλύματα θερμοκρασίας δωματίου ανέπτυξαν υψηλότερες αντοχές σε σχέση με τα δείγματα που φυλάσσονταν σε διαλύματα θερμοκρασίας 50°C γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση του συντελεστή διάχυσης των ιόντων θείου με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό επαληθεύεται κυρίως από τις αρχικές αντοχές (28 μέρες, 56 ημέρες) όπου τα δείγματα των διαλυμάτων των 50°C εμφανίζουν μικρότερες αντοχές ενώ λόγω θερμοκρασίας έπρεπε να είχαν πιο γρήγορη ωρίμανση και συνεπώς μεγαλύτερη αντοχή.

➤ $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4/5\%\text{NaCl}$

Κύρια αιτία πτώσης των αντοχών των δειγμάτων του διαλύματος $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4/5\%\text{NaCl}$ είναι η δημιουργία δευτερογενούς ετρινγκίτη μέσω της διάχυσης των ιόντων θείου. Η διάχυση του μειώνεται με την παρουσία ιόντων χλωρίου καθώς διαχέονται γρηγορότερα.

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 10 φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό διάχυσης των ιόντων χλωρίου με αποτέλεσμα να περιορίζεται η διάχυση των ιόντων θείου και η πτώση των αντοχών να είναι ομαλή και μικρότερη από αυτή των δειγμάτων που βρίσκονταν σε θερμοκρασία 20°C . Μάλιστα φαίνεται ότι τα δείγματα των διαλυμάτων υψηλής θερμοκρασίας αναπτύσσουν μεγαλύτερες αντοχές από αυτές τις χαμηλής θερμοκρασίας στις 90 ημέρες (38,8MPa έναντι 36,6MPa).

➤ 5%Na₂SO₄-5%Na₂SO₄/5%NaCl

Ο πίνακας 10 δείχνει ότι τόσο στους 20°C όσο και στους 50°C οι αντοχές των δειγμάτων που τοποθετήθηκαν σε συνδυασμένα διαλύματα θεικών και χλωριούχων ιόντων είναι υψηλότερες από αυτές των δειγμάτων των διαλυμάτων θεικών ιόντων δείγμα ότι η παρουσία ιόντων χλωρίου καθυστερεί την προσβολή από θειικά. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι τη μικρότερη πτώση αντοχών εμφανίζουν τα δείγματα των διαλυμάτων υψηλής θερμοκρασίας ιόντων θεικών και χλωριούχων λόγω της αύξησης του ρυθμού διάχυσης των χλωριόντων με αποτέλεσμα τον περιορισμό των ιόντων θείου και συνεπώς του ετρινγκίτη.

• **15%LL**

➤ Γενική Σύγκριση

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 7 τα δείγματα που ήταν τοποθετημένα σε διαλύματα υδράσβεστου έχουν αυξανόμενες αντοχές γεγονός που αναμενόταν καθώς επέρχεται η ωρίμανση του κονιάματος. Ακόμη λαμβάνοντας ως αρχή της βάσης σύγκρισης τις 56 ημέρες όπου υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για όλα τα δείγματα παρατηρείται μείωση των αντοχών τόσο των δειγμάτων που τοποθετήθηκαν σε ιόντα θείου όσο και των δειγμάτων που εμβαπτίστηκαν σε θειικά και χλωριούχα ιόντα λόγω δημιουργίας δευτερογενή ετρινγκίτη. Αυτό που προκαλεί αίσθηση είναι ότι το δείγμα των θεικών ιόντων των 50oC των 90 ημερών εμφανίζει μεγαλύτερη αντοχή από τα δείγματα 50 και 20°C των θεικών και χλωριούχων ιόντων κάτι που πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η ποσότητα του ασβεστόλιθου προστέθηκε καθυστερεί την είσοδο των θεικών ιόντων λόγω μείωσης του πορώδους.

➤ Σύγκριση 20°C

Για την ευκολότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοκρασίας 20°C παρατίθεται ο πίνακας 11 στον οποίο περιλαμβάνονται μόνο τα αποτελέσματα των δειγμάτων που τοποθετήθηκαν σε συνθήκες αυτής της θερμοκρασίας.

Πίνακας 11 :Αντοχές δειγμάτων σε συνθήκες 20°C

42,5 MPa			
15%LL			
	Αντοχές 28 ημερών (MPa)	Αντοχές 56 ημερών (MPa)	Αντοχές 90 ημερών (MPa)
Διάλυμα κορεσμένο Ca(OH) ₂ (20°C)	-	52,3	56,4
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ (20°C)	-	50,2	44,3
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl(20°C)	43,5	51,3	44,9

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 11 και παίρνοντας ως βάση σχολιασμών τις 56 ημέρες όπου υπάρχουν στοιχεία για όλα τα δείγματα, τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν στο διάλυμα υδράσβεστου παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντοχή η οποία είναι αυξανόμενη λόγω ωρίμανσης της πάστας. Ακολουθούν σε αντοχές τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε συνδυασμένο διάλυμα θεικών και χλωριούχων ιόντων με μειούμενη όμως αντοχή λόγω του σχηματισμού του ετρινγκίτη και τέλος τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα Na₂SO₄ παρουσιάζουν τη μικρότερη αντοχή και μεγαλύτερη πτώση με την πάροδο του χρόνου λόγω της δημιουργίας ετρινγκίτη.

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο διάλυμα θεικών ιόντων χωρίς την παρουσία χλωριόντων από την αρχή ως το τέλος των μετρήσεων εμφανίζουν χαμηλότερη αντοχή σε σχέση με αυτά που εμβαπτίστηκαν σε συνδυασμένο διάλυμα θεικών και χλωριούχων ενώσεων πράγμα που πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι τα ιόντα χλωρίου προστατεύουν την πάστα από την προσβολή των θεικών.

➤ Σύγκριση 50°C

Για την ευκολότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοκρασίας 50°C παρατίθεται ο πίνακας 12 στον οποίο περιλαμβάνονται μόνο τα αποτελέσματα των δειγμάτων που τοποθετήθηκαν σε συνθήκες αυτής της θερμοκρασίας.

Πίνακας12 :Αντοχές δειγμάτων σε συνθήκες 50°C

42,5MPa			
15%LL			
	Αντοχές 28 ημερών (MPa)	Αντοχές 56 ημερών (MPa)	Αντοχές 90 ημερών (MPa)
Διάλυμα κορεσμένο Ca(OH) ₂ (50°C)	-	56,2	57,3
Διάλυμα 5% Na ₂ SO ₄ (50°C)	43	53,8	41,8
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl(50°C)	48	52	44,7

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 12 τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν στο κορεσμένο διάλυμα υδράσβεστο παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντοχή η οποία είναι και συνεχώς αυξανόμενη λόγω ωρίμανσης της πάστας. Ακολουθούν σε αντοχές τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 5% θειικών ιόντων και 5% χλωριόντων με μειούμενη όμως αντοχή λόγω του σχηματισμού του ετρινγκίτη και τέλος τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα συνδυασμένο θειικών ιόντων παρουσιάζουν τη μικρότερη αντοχή και μεγαλύτερη πτώση με την πάροδο του χρόνου λόγω της δημιουργίας ετρινγκίτη.

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι τόσο τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο διάλυμα θειικών ιόντων χωρίς την παρουσία χλωριόντων όσο και τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θειικών ιόντων με την παρουσία χλωριόντων παρουσιάζουν αύξηση στις αντοχές τους από τις 28 στις 56 ημέρες γεγονός που οφείλεται στη θερμική ωρίμανση της πάστας. Στη συνέχεια όμως από τις 56 στις 90 ημέρες υπάρχει μείωση που οφείλεται στο σχηματισμό ετρινγκίτη.

➤ Σύγκριση 20°C-50°C

Για την ευκολότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοκρασιών παρατίθεται ο πίνακας 13 στον οποίο περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν στις διάφορες συνθήκες.

Πίνακας 13 : Αποτελέσματα 15%LL σε όλες τις συνθήκες και σε θερμοκρασίες 20°C και 50°C

42,5MPa			
15%LL			
	Αντοχές 28 ημερών (MPa)	Αντοχές 56 ημερών (MPa)	Αντοχές 90 ημερών (MPa)
Διάλυμα κορεσμένοCa(OH) ₂ (20°C)	-	52,3	56,4
Διάλυμα κορεσμένο Ca(OH) ₂ (50°C)	-	56,2	57,3
Διάλυμα 5% Na ₂ SO ₄ (20°C)	-	50,2	44,3
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ (50°C)	43	53,8	41,8
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl(20°C)	43,5	51,3	44,9
Διάλυμα5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl(50°C)	48	52	44,7

➤ Κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα τα δείγματα που τοποθετούνται στην υδράσβεστο με θερμοκρασία 50°C αναπτύσσουν μεγαλύτερες αντοχές λόγω της θερμικής ωρίμανσης. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα των 50°C αναπτύσσουν σε σύντομο

χρονικό διάστημα πολύ υψηλές αντοχές(56 ημέρες) λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ενώ τα δείγματα που φυλάσσονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αργούν(90ημέρες) να φτάσουν σε υψηλές αντοχές.

➤ 5%Na₂SO₄

Κύρια αιτία πτώσης των αντοχών των δειγμάτων του διαλύματος Na₂SO₄ είναι η δημιουργία δευτερογενούς ετρινγκίτη μέσω της διάχυσης των ιόντων θείου.

Από τον πίνακα 13 φαίνεται ότι τα δείγματα που φυλάσσονταν σε διαλύματα θερμοκρασίας 50°C ανέπτυξαν χαμηλότερες αντοχές σε σχέση με τα δείγματα που φυλάσσονταν σε διαλύματα θερμοκρασίας δωματίου γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στη γρηγορότερη διάχυση των θειικών ιόντων με αποτέλεσμα περισσότερο σχηματισμό ετρινγκίτη . Πρέπει να σημειωθεί ότι από τις 56 ημέρες και μετά και στα δυο δείγματα παρουσιάζεται μείωση αντοχών γεγονός που οφείλεται στη δημιουργία δευτερογενούς ετρινγκίτη.

➤ 5%Na₂SO₄/5%NaCl

Κύρια αιτία πτώσης των αντοχών των δειγμάτων του διαλύματος Na₂SO₄/NaCl είναι η δημιουργία δευτερογενούς ετρινγκίτη μέσω της διάχυσης των ιόντων θείου. Η διάχυση του μειώνεται με την παρουσία ιόντων χλωρίου καθώς διαχέονται γρηγορότερα.

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 13 φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τις αντοχές των δειγμάτων.

➤ 5%Na₂SO₄-5%Na₂SO₄/5%NaCl

Η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο διάλυμα 5%Na₂SO₄ αλλά όχι τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο συνδυασμένο διάλυμα καθώς όπως φαίνεται από τον πίνακα 13 τα δείγματα έχουν ίδιες αντοχές.

• **0%LL-15%LL**

➤ Γενική Σύγκριση

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 7 οι αντοχές των δειγμάτων 15%LL είναι μεγαλύτερες από αυτές των δειγμάτων 0%LL σε όλες τις κατηγορίες διαλυμάτων. Οι πιο μεγάλες διαφορές εντοπίζονται στα διαλύματα θειικών ιόντων και στα διαλύματα ιόντων θείου και χλωρίου όπως αναμενόταν άλλωστε καθώς η παρουσία του ασβεστόλιθου προστατεύει τα δείγματα από τη διάχυση των ιόντων θείου. Στη συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας 14 στον οποίο

παρουσιάζεται η % μείωση των αντοχών από τις 56 στις 90 ημέρες έτσι ώστε να υπάρχουν δεδομένα για όλα τα διαλύματα.

Πίνακας 14: %Μείωση αντοχών από τις 56 στις 90 ημέρες για δείγματα 0%LL και 15%LL

42,5MPa		
Διάλυμα	%Μείωση αντοχών δειγμάτων 0%LL	%Μείωση αντοχών δειγμάτων 15%LL
5% Na ₂ SO ₄ στους 20°C	27,5	14,7
5% Na ₂ SO ₄ στους 50°C	14,1	22,3
5% Na ₂ SO ₄ /5%NaCl στους 20°C	13,7	12,5
5% Na ₂ SO ₄ /5%NaCl στους 50°C	8,5	14

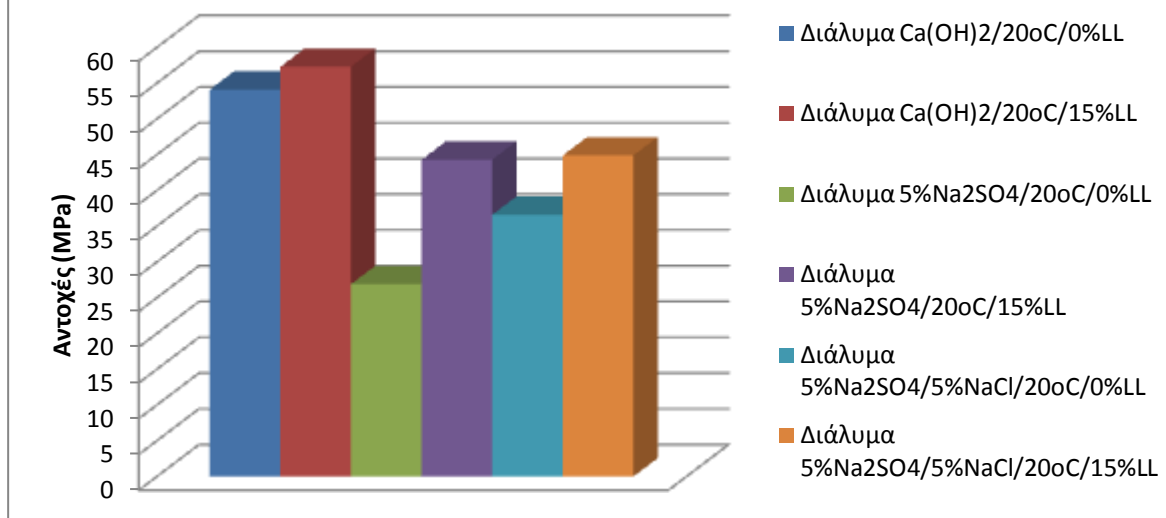
➤ Σύγκριση 20°C

Για την ευκολότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοκρασίας 20°C παρατίθεται ο πίνακας 15 και το σχήμα 22 στα οποία περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0% και 15% που τοποθετήθηκαν σε συνθήκες αυτής της θερμοκρασίας.

Πίνακας 15:Αντοχές σε MPa 0%LLκαι 15%LL σε όλες τις συνθήκες και σε θερμοκρασία 20oC

42,5MPa						
	0%LL			15%LL		
	Αντοχές 28ημερών (MPa)	Αντοχές 56 ημερών (MPa)	Αντοχές 90 ημερών (MPa)	Αντοχές 28 ημερών (MPa)	Αντοχές 56 ημερών (MPa)	Αντοχές 90 ημερών (MPa)
Διάλυμα κορεσμένο Ca(OH) ₂ (20°C)	50,1	50,85	54,1	-	52,3	56,4
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ (20°C)	47,8	37,1	26,9	-	50,2	44,3
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl(20°C)	51,1	42,4	36,6	43,5	51,3	44,9

Αντοχές 90 ημερών δειγμάτων 0%&15%LL για διαλύματα 20oC



Σχήμα 27: Αντοχές 90 ημερών δειγμάτων 0%&15%LL για διαλύματα θερμοκρασίας 20°C

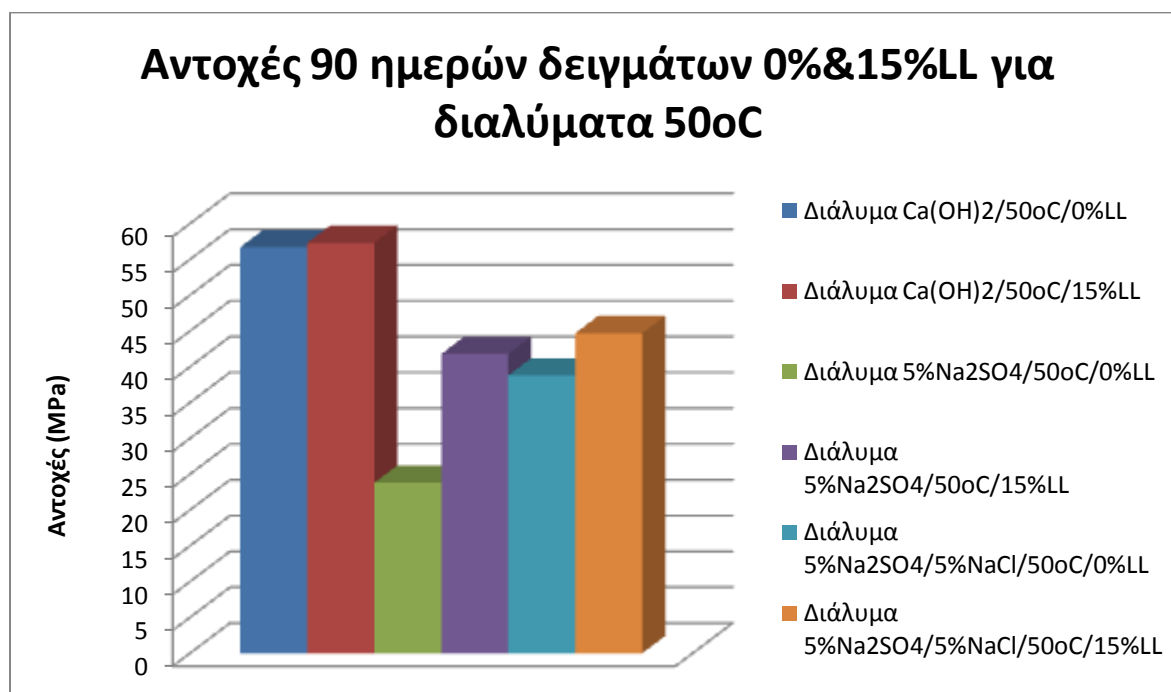
Από τον παραπάνω πίνακα και το σχήμα 27 φαίνεται ότι δείγμα με 15%LL παρουσιάζουν μεγαλύτερες αντοχές από αυτά των 0%LL. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο κορεσμένο διάλυμα υδράσβεστου έχουν σχεδόν ίδιες αντοχές κάτι που αναμενόταν δεδομένου ότι τα δείγματα ανήκουν στην ίδια κατηγορία αντοχών, αυτή των 42,5MPa. Τέλος τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν μια διαφορά της τάξεως των 7,5 και 8 MPa για τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στα διαλύματα 5%Na₂SO₄ και 5%Na₂SO₄/5%NaCl αντίστοιχα υπέρ των δειγμάτων με ασβεστόλιθο κάτι που αποδεικνύει ότι η παρουσία του CaCO₃ προστατεύει τα κονιάματα από την προσβολή των θειικών ιόντων.

➤ Σύγκριση 50°C

Για την ευκολότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοκρασίας 50°C παρατίθεται ο πίνακας 16 και το σχήμα 28 στα οποία περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0% και 15% που τοποθετήθηκαν σε συνθήκες αυτής της θερμοκρασίας.

Πίνακας 16 : Αντοχές MPa 0%LLκαι 15%LL σε όλες τις συνθήκες και σε θερμοκρασία 50°C

42,5MPa						
	0%LL			15%LL		
	Αντοχές 28ημέρων (MPa)	Αντοχές 56ημέρων (MPa)	Αντοχές 90ημέρων (MPa)	Αντοχές 28ημέρων (MPa)	Αντοχές 56ημέρων (MPa)	Αντοχές 90ημέρων (MPa)
Διάλυμα κορεσμένο Ca(OH) ₂ (50°C)	51,7	56,3	56,7	-	56,2	57,3
Διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ (50°C)	41,6	27,7	23,8	43	53,8	41,8
Διάλυμα5%Na ₂ SO ₄ /5%Na Cl(50°C)	43,6	42,4	38,8	48	52	44,7



Σχήμα 28: Αντοχές 90 ημερών δειγμάτων 0%&15%LL σε διαλύματα 20oC.

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι δείγμα με 15%LL παρουσιάζουν μεγαλύτερες αντοχές από αυτά των 0%LL. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο διάλυμα υδράσβεστου έχουν σχεδόν ίδιες αντοχές κάτι που αναμενόταν δεδομένου ότι τα δείγματα ανήκουν στην ίδια κατηγορία αντοχών, αυτή των 42,5MPa.

➤ Σύγκριση 20°C-50°C

Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοκρασιών χρησιμοποιείται ο πίνακας 7 στον οποίο περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0% και 15%LL που τοποθετήθηκαν στις διάφορες συνθήκες.

➤ Κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 7 τα δείγματα που τοποθετούνται στην υδράσβεστο με θερμοκρασία 50°C αναπτύσσουν μεγαλύτερες αντοχές λόγω της θερμικής ωρίμανσης τόσο στα δείγμα 0%LL όσο και στα δείγμα 15%LL. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές των αντοχών των δειγμάτων 15%LL είναι μεγαλύτερες από αυτές των 0% αλλά κατά λίγα MPa οπότε πρακτικά μπορούν να θεωρηθούν ίσες κάτι που αναμενόταν καθώς όλα τα δείγματα ανήκουν στην ίδια κατηγορία αντοχών(42,5MPa). Τέλος όπως φαίνεται από τον πίνακα 7 τα δείγματα παρουσιάζουν αύξηση στις αντοχές τους το ποσοστό των οποίων παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα για τη χρονική περίοδο από 56 στις 90 ημέρες έτσι ώστε να υπάρχουν δεδομένα για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 17:%Αύξηση αντοχών από τις 56 στις 90 ημέρες για δείγματα 0%LL και 15%LL.

42,5 MPa		
Διάλυμα	%Αύξηση αντοχών δειγμάτων 0%LL	% Αύξηση αντοχών δειγμάτων 15%LL
Κορεσμένο διάλυμα Ca(OH) ₂ στους 20°C	6,4	7,8
Κορεσμένο διάλυμα Ca(OH) ₂ στους 50°C	0,7	2

➤ 5%Na₂SO₄

Κύρια αιτία πτώσης των αντοχών των δειγμάτων του διαλύματος 5%Na₂SO₄ είναι η δημιουργία δευτερογενούς ετρινγκίτη μέσω της διάχυσης των ιόντων θείου.

Από τον πίνακα 7 φαίνεται ότι τα δείγματα με την προσθήκη ασβεστόλιθου 15% έχουν μεγαλύτερες αντοχές από τα αντίστοιχα μη ασβεστολιθικά δείγματα τόσο στην υψηλή όσο και στη χαμηλή θερμοκρασία, γεγονός που αποδεικνύει ότι η παρουσία του ασβεστόλιθου προστατεύει το κονίαμα από την προσβολή θεικών. Ακόμη η παραπάνω θεώρηση προστασίας των δειγμάτων από τα θειικά ιόντα με την παρουσία CaCO₃ επιβεβαιώνεται από

τις μεταβολές των αντοχών από την 56 ημέρα μέχρι την 90 ημέρα. Σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα στους 20°C τα δείγματα παρουσίασαν μείωση της τάξεως των 10MPa περίπου όταν τα αντίστοιχα δείγματα με 15% ασβεστόλιθο παρουσιάζουν μείωση ίση με 6MPa.

➤ 5%Na₂SO₄/5%NaCl

Κύρια αιτία πτώσης των αντοχών των δειγμάτων του διαλύματος Na₂SO₄/NaCl είναι η δημιουργία δευτερογενούς ετρινγκίτη μέσω της διάχυσης των ιόντων θείου. Η διάχυση του μειώνεται με την παρουσία ιόντων χλωρίου καθώς διαχέονται γρηγορότερα.

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 7 φαίνεται ότι τα δείγματα με 15%LL έχουν μεγαλύτερες αντοχές από αυτά των 0%LL ωστόσο η μείωση των αντοχών από την 56^η ημέρα στην 90^η ημέρα είναι μεγαλύτερη για τα δοκίμια ασβεστολιθικής πάστας τόσο στους 20°C όσο και στους 50°C. Πιο αναλυτικά στους 20°C για τα δείγματα 0%LL η πτώση αντοχών για τις προαναφερθείσες μέρες είναι 6MPa περίπου όταν για τα δείγματα με 15%LL η πτώση είναι της τάξεως των 7MPa περίπου. Η διαφορά αυτή είναι μικρή στους 20°C αλλά γίνεται πιο εμφανής στους 50°C όπου η πτώση αντοχών για τα ασβεστολιθικά είναι περίπου 7MPa όταν στα δείγματα με 0%LL είναι περίπου 3,5MPa. Αυτή η διαφορά οφείλεται στην αντίδραση του μεγαλύτερου μέρους των ιόντων χλωρίου με τον ασβεστόλιθο αφήνοντας έτσι σχεδόν όλη την ποσότητα του C₃A να αντιδράσει με τα ιόντα θείου. Συνεπώς με την πάροδο του χρόνου σε ηλικίες μεγαλύτερες των 90 ημερών ίσως τα δείγματα 0%LL να έχουν καλύτερες αντοχές από αυτά των 15%LL. Τέλος η μείωση στους 50°C είναι μεγαλύτερη από αυτή στους 20°C λόγω της αύξησης του ρυθμού διάχυσης τόσο των χλωριόντων όσο και των θειικών ιόντων.

➤ 5%Na₂SO₄-5%Na₂SO₄/5%NaCl

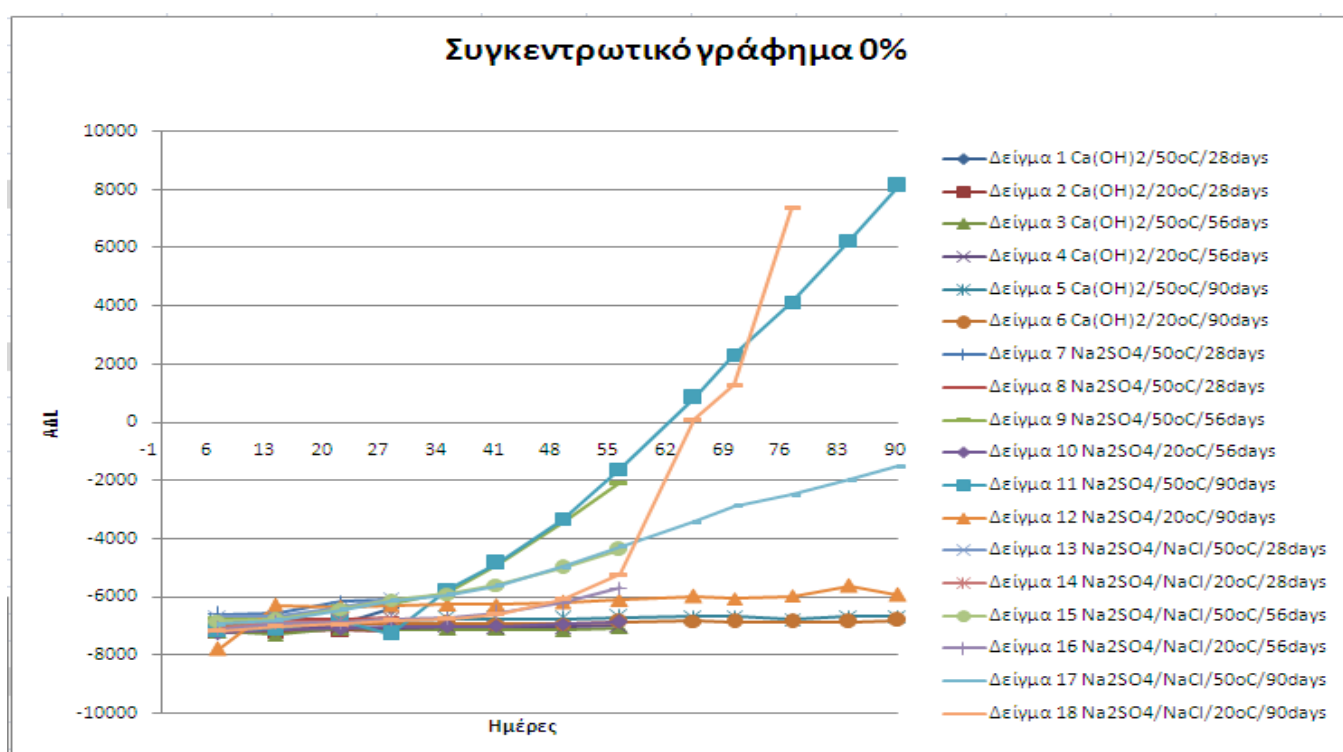
Ο πίνακας 7 δείχνει ότι η προσθήκη ασβεστόλιθου στα κονιάματα έχει θετικά αποτελέσματα για δείγματα που τοποθετούνται σε θειικά περιβάλλοντα ανεξαρτήτως θερμοκρασίας καθώς τα δείγματα είναι πιο ανθεκτικά. Το ίδιο παρατηρείται και για τα δείγματα που τοποθετούνται στο συνδυασμένο διάλυμα θειικών ιόντων και χλωριόντων.

B. Μετρήσεις Διόγκωσης

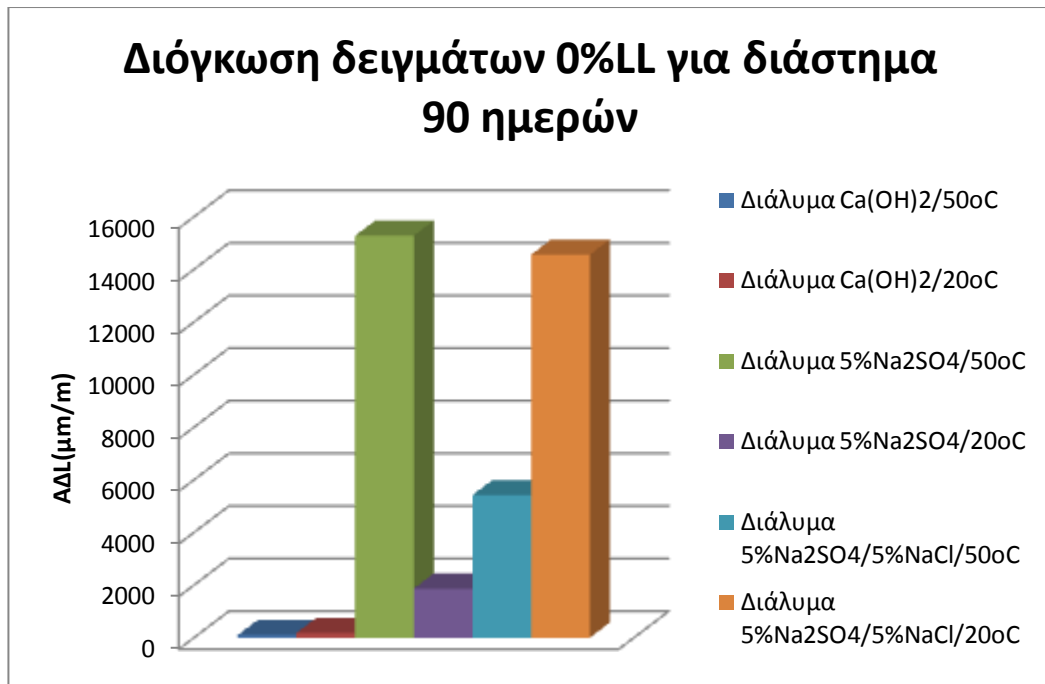
Για κάθε δείγμα λαμβάνεται εβδομαδιαίως μέτρηση διόγκωσης έτσι ώστε να βρεθούν οι συνθήκες που προκαλούν τη μεγαλύτερη βλάβη στα δοκίμια.

- 0%LL

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται συνολικά οι μετρήσεις διόγκωσης για όλα τα δείγματα 0%LL για όλες τις συνθήκες(κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$, $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4/5\%\text{NaCl}$) και θερμοκρασίες (20°C , 50°C).



Διάγραμμα 1α : Συγκεντρωτικό γράφημα δειγμάτων 0%LL για όλες τις συνθήκες και θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 1β: Διόγκωση δειγμάτων 0%LL για όλες τις συνθήκες και για διάστημα 90 ημερών.

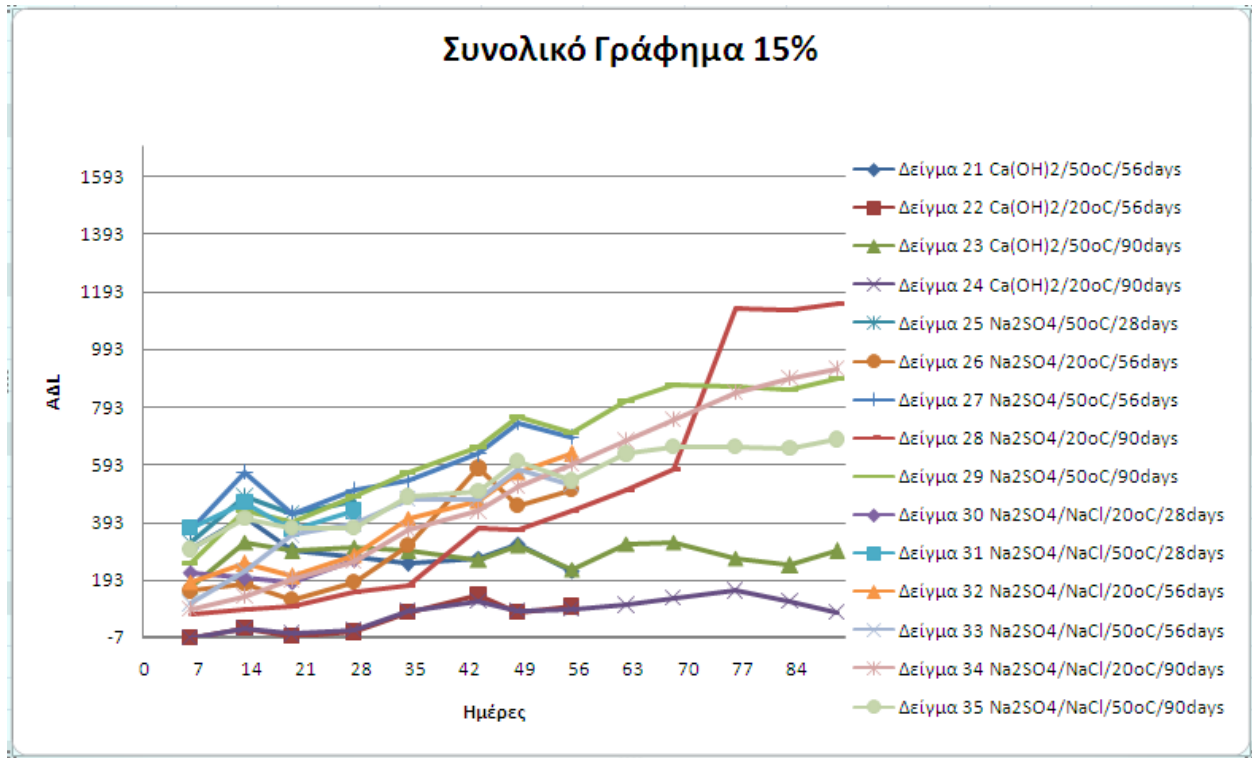
Όπως φαίνεται από το παραπάνω διαγράμματα τη μεγαλύτερη διόγκωση εμφανίζουν τα δείγματα που αφέθηκαν σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ 50°C για 90 ημέρες μετά ακολουθούν τα δείγματα που αφέθηκαν σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 20°C και έπειτα ακολουθούν τα δείγματα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C. Τέλος τα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ 20°C παρουσιάζουν πιο μικρή διόγκωση που όπως φαίνεται από το διάγραμμα αυξάνεται σταθερά. Αυτό επαληθεύει και τις μετρήσεις αντοχών που πραγματοποιήθηκαν καθώς όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στις μηχανικές αντοχές η πτώση των αντοχών των δοκιμίων που τοποθετήθηκαν σε αυτές τις συνθήκες (5%Na₂SO₄ 20°C) είναι σταθερός (μείωση 10MPa ανά μέτρηση).

Τα δείγματα με τη μεγαλύτερη διόγκωση αναμένεται να έχουν μικρότερη αντοχή λόγω ανάπτυξη δευτερογενούς ετρινγκίτη. Έτσι συγκρίνοντας το παραπάνω διάγραμμα με τις αντοχές των δειγμάτων για 90 ημέρες όντως τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ 50°C εμφανίζουν τη μικρότερη αντοχή ίση με 23,6MPa ακολουθούν τα δείγματα των διαλυμάτων 5%Na₂SO₄/5%NaCl 20°C με αντοχή 36,6MPa και έπειτα τα δοκίμια του διαλύματος 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C με αντοχή ίση με 38,8MPa.

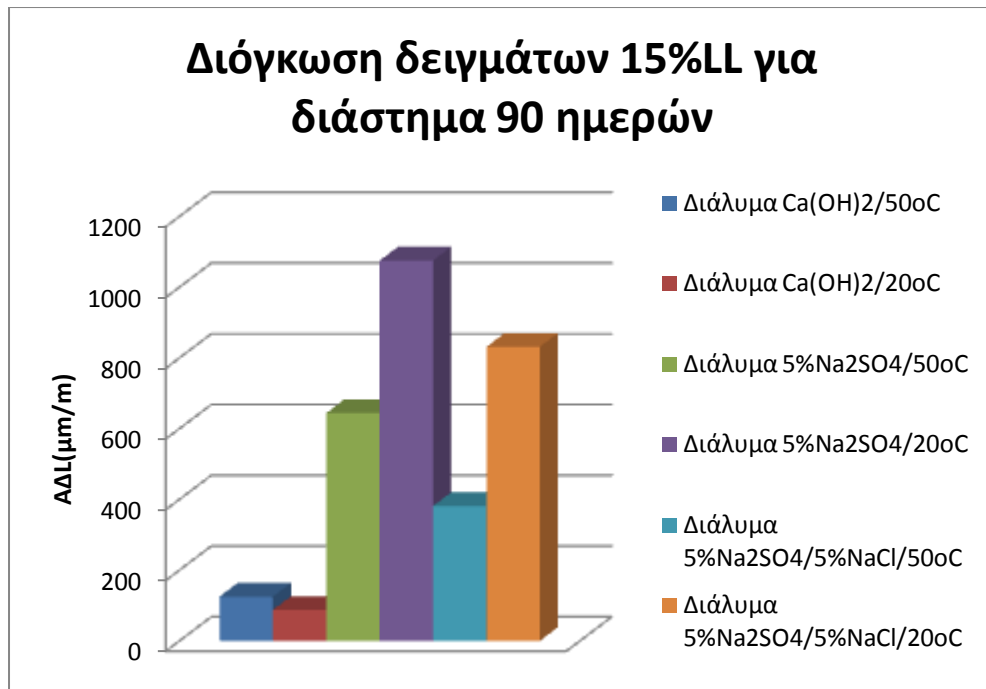
Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι τη μικρότερη διόγκωση παρουσιάζουν τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν σε κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂ 20°C και κορεσμένο Ca(OH)₂ 50°C κάτι φαινόταν και από τις τιμές αντοχών τους.

- 15%LL

Στο διάγραμμα 2 παρουσιάζονται συνολικά οι μετρήσεις διόγκωσης για όλα τα δείγματα 0%LL για όλες τις συνθήκες(κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 5% Na_2SO_4 , 5% $\text{Na}_2\text{SO}_4/5\%\text{NaCl}$) και θερμοκρασίες (20°C, 50°C).



Διάγραμμα 2α :Συγκενρωτικό γράφημα δειγμάτων 15%LL για όλες τις συνθήκες και θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 2β: Διόγκωση δειγμάτων 15%LL για όλες τις συνθήκες και για διάστημα 90 ημερών.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα τη μεγαλύτερη διόγκωση εμφανίζουν τα δείγματα που αφέθηκαν σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ 20°C για 90 ημέρες μετά ακολουθούν τα δείγματα που αφέθηκαν σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 20°C και έπειτα ακολουθούν τα δείγματα 5%Na₂SO₄ 50°C, τέλος τα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C παρουσιάζουν πιο μικρή διόγκωση.

Τα δείγματα με τη μεγαλύτερη διόγκωση αναμένεται να έχουν μικρότερη αντοχή λόγω ανάπτυξη δευτερογενούς ετρινγκίτη. Έτσι συγκρίνοντας το παραπάνω διάγραμμα με τις αντοχές των δειγμάτων για 90 ημέρες όντως τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ 20°C εμφανίζουν τη μικρότερη αντοχή ίση με 44,3MPa ακολουθούν τα δείγματα των διαλυμάτων 5%Na₂SO₄/5%NaCl 20°C και 50°C με σχεδόν ίδια αντοχή 44,9MPa και 44,7MPa αντίστοιχα και τέλος τα δοκίμια του διαλύματος 5%Na₂SO₄ 50°C με αντοχή ίση με 41,8MPa. Στο διάγραμμα 2 ωστόσο η γραμμή του δείγματος που τοποθετήθηκε για 90 ημέρες σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ 50°C είναι πιο ψηλά από αυτή του δείγματος του εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C πράγμα που δηλώνει ότι έπρεπε να εμφανίζει μικρότερη αντοχή κάτι το οποίο δε συμβαίνει. Αυτό συμβαίνει πιθανώς λόγω του μικρότερου πορώδους του δείγματος 29.

Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι τη μικρότερη διόγκωση παρουσιάζουν τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν σε κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂ 20°C και κορεσμένο Ca(OH)₂ 50°C κάτι φαινόταν και από τις τιμές αντοχών τους.

- **0%LL-15%LL**

Επειδή η παράθεση διαγράμματος με το σύνολο των δειγμάτων είναι πολύ πολύπλοκη δεν παρατίθεται συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των δειγμάτων 0%LL και 15%LL. Για τη σύγκριση των δειγμάτων των δυο κατηγοριών θα χρησιμοποιηθούν τα διαγράμματα 1 και 2.

Από τα δυο διαγράμματα προκύπτει ότι οι δύο κατηγορίες δεν εμφανίζουν υψηλό ρυθμό διόγκωση σε ό,τι αφορά τα δείγματα τα οποία τοποθετήθηκαν στα διαλύματα Ca(OH)_2 και στους 50°C και στους 20°C. Και στις δυο κατηγορίες τα δείγματα αυτά εμφανίζουν τη μικρότερη διόγκωση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα των άλλων διαλυμάτων. Ακόμη από τη σύγκριση των δυο διαγραμμάτων προκύπτει ότι τα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα Na_2SO_4 εμφανίζουν το μεγαλύτερο ρυθμό διόγκωσης συγκρινόμενα με αυτά που τοποθετήθηκαν σε διαλύματα $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ και στους 50°C και για τους δύο τύπου δειγμάτων (0%LL-15%LL). Συγκρίνοντας το ρυθμό αύξησης της διόγκωσης των δειγμάτων με 15% ασβεστόλιθο και των δειγμάτων 0% ασβεστόλιθο προκύπτει ότι τα μη ασβεστολιθικά δείγματα εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερο ρυθμό αύξησης διόγκωσης. Κάτι που αιτιολογεί γιατί εμφανίζουν μικρότερες αντοχές από τα αντίστοιχα ασβεστολιθικά. Τα δεδομένα παρατίθενται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 18 :Ρυθμός μεταβολής διόγκωσης δειγμάτων 0% και 15%LL για χρονική περίοδο 90 ημερών

42,5 MPa		
Χρονική Περίοδος 90 ημερών		
	0%LL	15%LL
	Τελική τιμή ADL-Αρχική τιμή ADL (μm/m)	Τελική τιμή ADL-Αρχική τιμή ADL (μm/m)
Κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)_2 στους 20°C	187	87,5
Κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)_2 στους 50°C	106	125
Διάλυμα 5% Na_2SO_4 (20°C)	1869	1075
Διάλυμα 5% Na_2SO_4 (50°C)	15283	643,75
Διάλυμα 5% Na_2SO_4 /5% NaCl (20°C)	14563	831,25
Διάλυμα 5% Na_2SO_4 /5% NaCl (50°C)	5425	381,25

Κ. Οπτική Αξιολόγηση

Προκειμένου να δειχθεί η επίδραση της θερμοκρασίας, των θειικών ιόντων και ο συνδυασμός των θειικών και χλωριούχων ιόντων στα δυο είδη δειγμάτων πραγματοποιείται οπτική αξιολόγηση. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στα διαφορετικά διαλύματα για 90 ημέρες.



Εικόνα 1: Δείγμα 6 0%LL, Δείγμα 24 15%LL σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 20oC για 90 ημέρες.



Εικόνα 2: Δείγμα 12 0%LL, Δείγμα 28 15%LL σε διάλυμα Na_2SO_4 στους 20oC για 90 ημέρες.



Εικόνα 3: Δείγμα 18 0%LL, Δείγμα 34 15%LL σε διάλυμα $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ 20°C για 90 ημέρες



Εικόνα 4: Δείγμα 5 0%LL, Δείγμα 23 15%LL σε διάλυμα Ca(OH)_2 στους 50°C για 90 ημέρες.



Εικόνα 5: Δείγμα 11 0%LL , Δείγμα 29 15%LLσε διάλυμα Na_2SO_4 στους 50°C για 90 ημέρες.



Εικόνα 6: Δείγμα 17 0%LL, Δείγμα 35 15%LL σε διάλυμα $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ στους 50°C για 90 ημέρες.

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εικόνες τα δείγματα με την προσθήκη 15%LL είναι σε καλύτερη κατάσταση τόσο στους 20°C όσο και στους 50°C σε σχέση με αυτά με 0%LL. Αυτό επαληθεύεται πλήρως και από τις αντοχές και από τις διογκώσεις των δειγμάτων. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε συνδυασμένο διάλυμα θεικών

και χλωριούχων ιόντων είναι σε καλύτερη κατάσταση από αυτά που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θειικών ιόντων εξαίρεση αποτελεί το δείγμα 29 15%LL που τοποθετήθηκε σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ 50°C το οποίο φαίνεται να είναι σε ίδια κατάσταση με το δείγμα 35 15%LL που τοποθετήθηκε σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C. Τα οπτικά αυτά αποτελέσματα επαληθεύονται και από τα αποτελέσματα των αντοχών.

D. Ποροσιμετρία Υδραργύρου

Ποροσιμετρία υδραργύρου πραγματοποιήθηκε σε δυο δείγματα 0%LL (90 ημέρες σε διάλυμα 5% Na₂SO₄ στους 50°C και 90 ημέρες σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl στους 50°C) και σε δυο δείγματα 15%LL (90 ημέρες σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ στους 50°C και 90 ημέρες σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl στους 50°C). Τα αποτελέσματα των δειγμάτων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 19: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων ποροσιμετρίας.

Δείγμα	Total pore area(m ² /g)	Bulk Density(g/mL)	Average Pore Diameter (4V/A)(μm)	Total Intrusion Volume (mL/g)	Porosity %
11 0%LL σε διάλυμα Na ₂ SO ₄ /50°C	25,878	2,0483	0,0125	0,0810	16,5903
17 0%LL σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/50°C	15,848	2,0895	0,0172	0,0681	14,2382
29 15%LL σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /50°C	17,591	2,0582	0,0168	0,0741	15,2497
35 15%LL σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/50°C	14,324	2,1281	0,0174	0,0622	13,2444

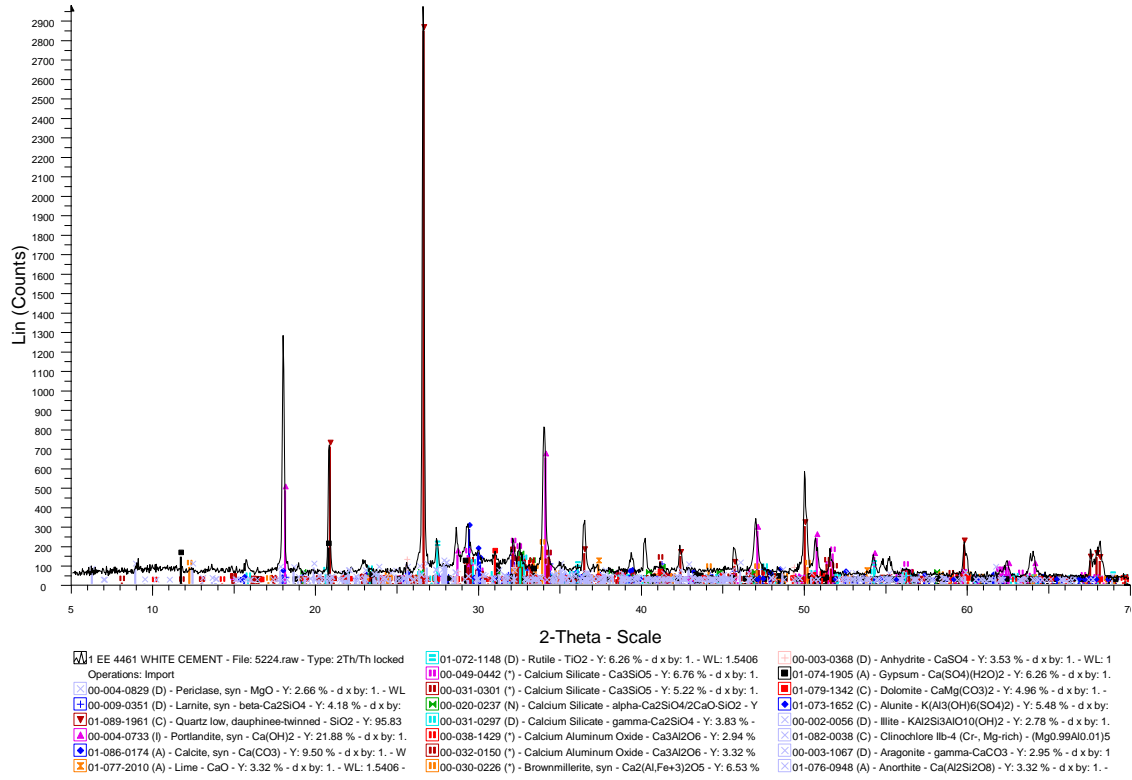
Όπως φαίνεται από τον πίνακα 19 τα δείγματα με 15% υποκατάσταση ασβεστόλιθου έχουν μικρότερο πορώδες σε σύγκριση με τα δείγματα με 0%LL κάτι που δικαιολογεί και τη μικρότερη διόγκωση των δειγμάτων με 15%LL και τις υψηλότερες αντοχές τους.

E. XRD

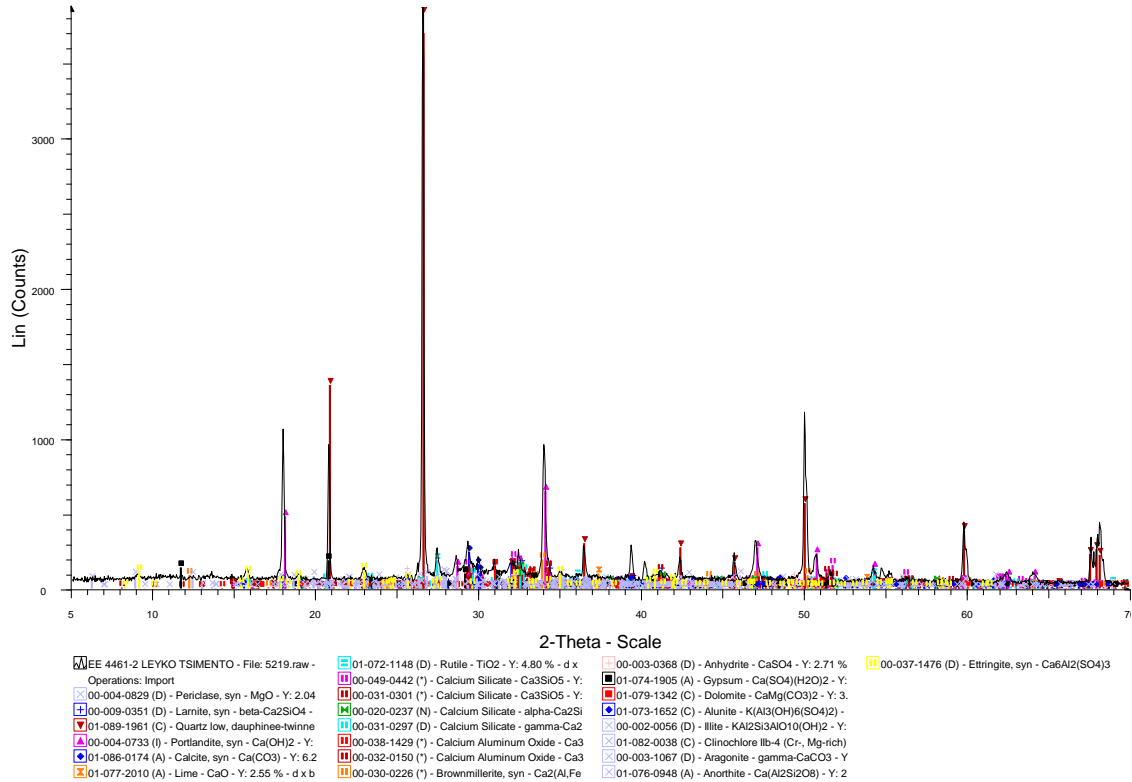
Περίθλαση ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκε τόσο στα ασβεστολιθικά και στα μη ασβεστολιθικά δείγματα προκειμένου να γίνει ταυτοποίηση των προϊόντων φθοράς που σχηματίστηκαν. Αποτελέσματα υπάρχουν για τα δείγματα των 28 και 90 ημερών. Τα διαγράμματα που προέκυψαν για κάθε δείγμα παρουσιάζονται παρακάτω ενώ παρατίθεται και ο συνολικός πίνακας των ποσοτικών αποτελεσμάτων.

● 0%LL

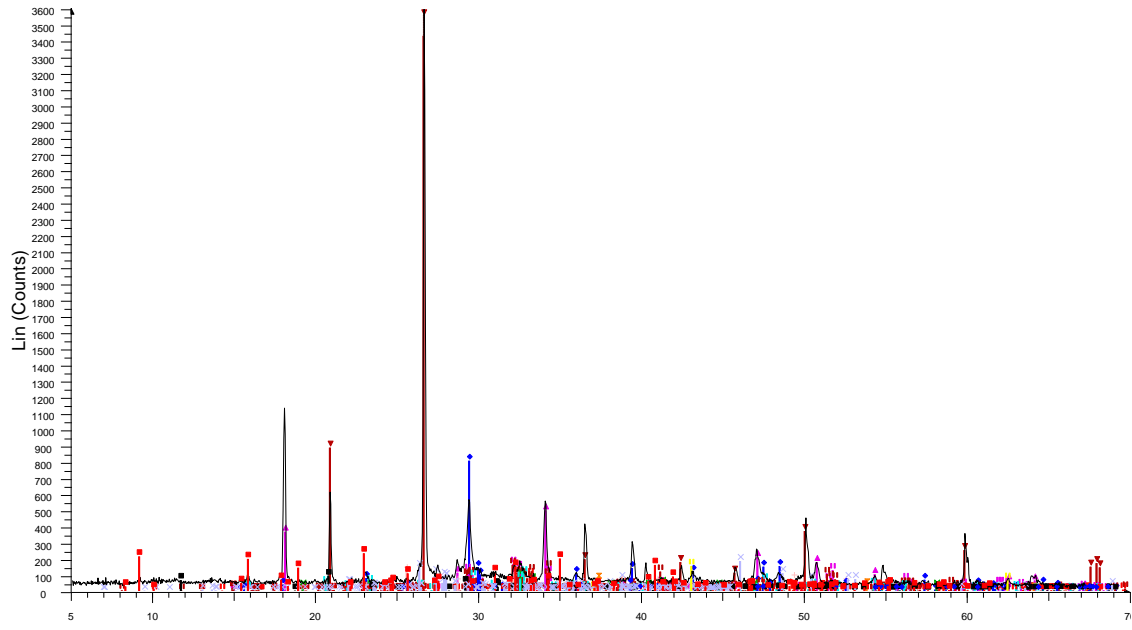
1 EE 4461 WHITE CEMENT



EE 4461-2 LEYKO TSIMENTO



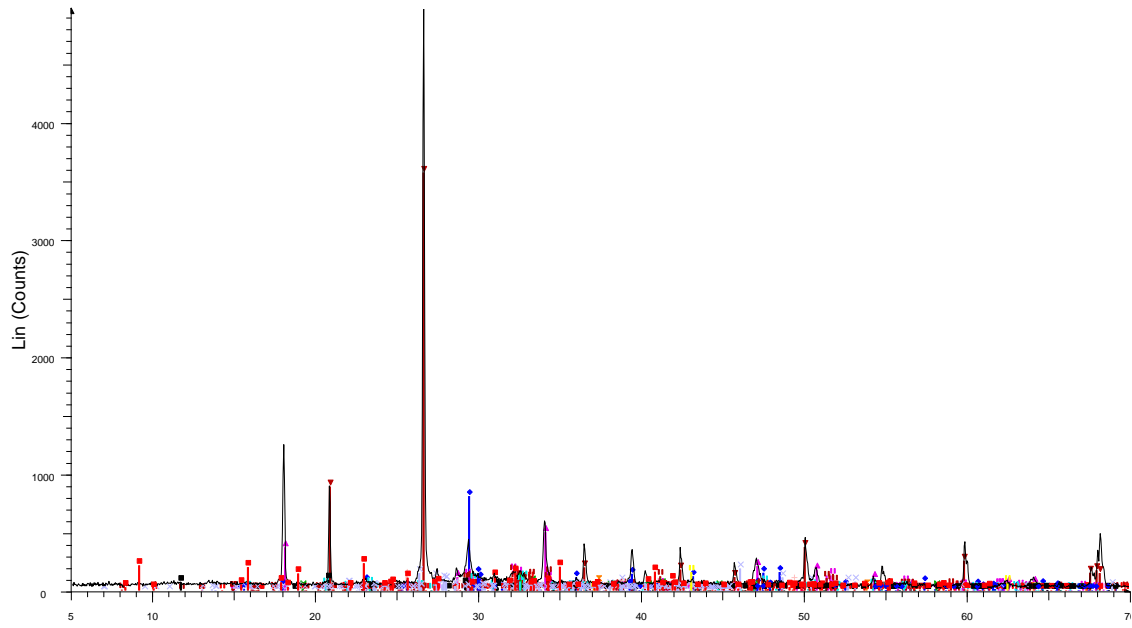
5EE 4461



5EE 4461 - File: 5392.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - E
 Operations: Import

01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO ₂ - Y: 99.37	00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca ₂ SiO ₄ /2CaO-SiO ₂ - Y	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO ₃ - Y: 5.18 % - d x by: 1
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y: 13.83 % - d x by: 1	00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca ₂ SiO ₄ - Y: 3.03 %	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) - Y: 2.63 % - d x by: 1
01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO ₃) - Y: 22.41 % - d x by: 1	00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 2.74 %	01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 4.34 % - d x by: 1
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 1.92 % - d x by: 1 - WL: 1.5406	00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 3.40 %	00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O - Y
00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 4.67 % - d x by: 1	00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO ₄ - Y: 3.43 % - d x by: 1 - WL: 1	
00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 4.49 % - d x by: 1	01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ - Y: 2.54 % - d x by: 1	
	01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂ - Y: 3.31 % - d x by: 1	
	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂) - Y: 4.11 % - d x by:	

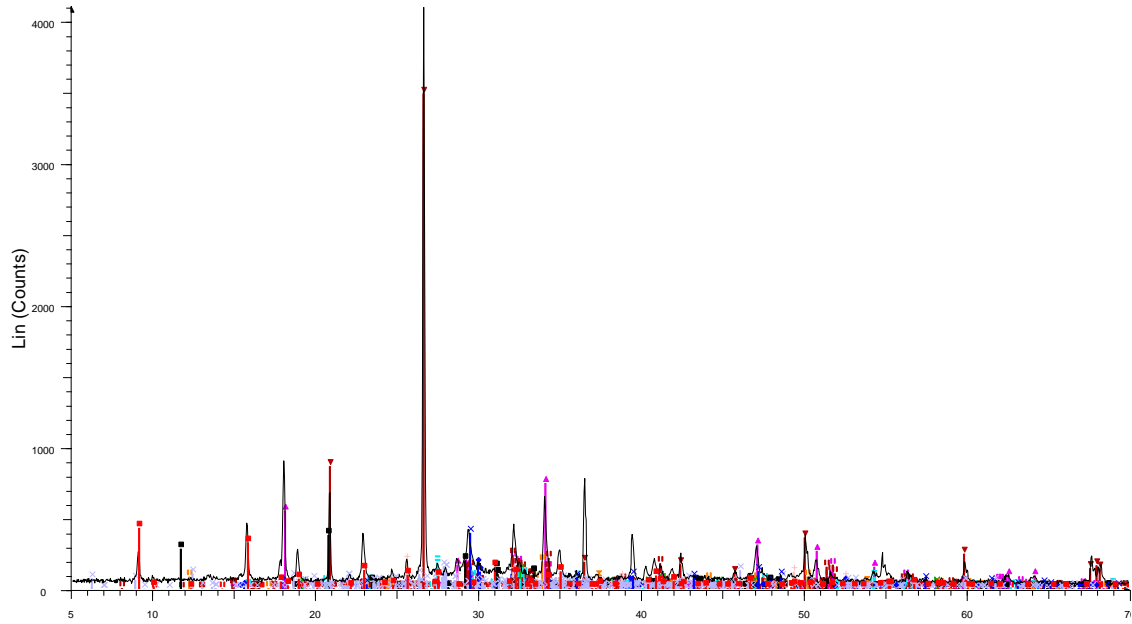
6EE 4461



6EE 4461 - File: 5395.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - E
 Operations: Import

01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO ₂ - Y: 71.89	00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca ₂ SiO ₄ /2CaO-SiO ₂ - Y	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO ₃ - Y: 3.74 % - d x by: 1
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y: 10.00 % - d x by: 1	00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca ₂ SiO ₄ - Y: 2.19 %	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) - Y: 1.91 % - d x by: 1
01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO ₃) - Y: 16.22 % - d x by: 1	00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 1.98 %	01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 3.14 % - d x by: 1 - WL:
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 1.39 % - d x by: 1 - WL: 1.5406	00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 2.46 %	00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O - Y
00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 3.38 % - d x by: 1	00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO ₄ - Y: 2.48 % - d x by: 1 - WL: 1	
00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 3.25 % - d x by: 1	01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ - Y: 1.84 % - d x by: 1	
	01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂ - Y: 2.39 % - d x by: 1	
	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂) - Y: 2.97 % - d x by:	

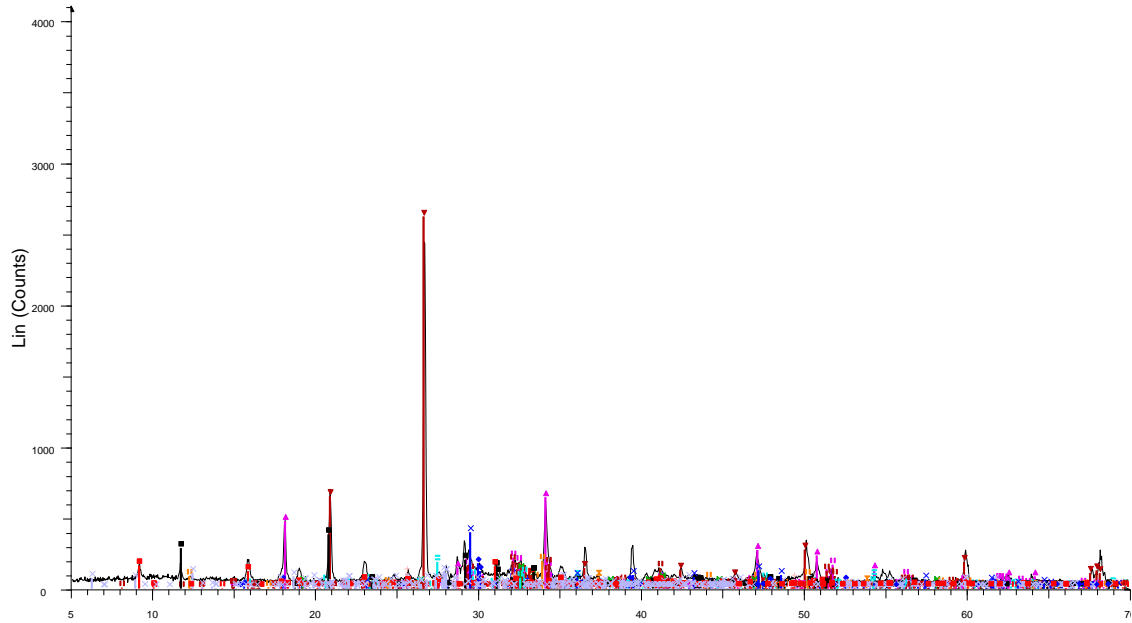
7EE 4461 WHITE CEMENT



7EE 4461 WHITE CEMENT - File: 5225.raw - Ty
 Operations: Import

00-004-0829 (D) - Periclase, syn - MgO - Y: 1.63	00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y:	01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ - Y:	00-041-1451 (*) - Ettringite, syn - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (
00-009-0351 (D) - Larnite, syn - beta-Ca ₂ SiO ₄ -	00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y:	01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂ - Y: 3.	
01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinne	00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca ₂ Si	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ -	
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y:	00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca ₂	00-002-0056 (D) - Illite - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ - Y:	
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 2.02 % - d x b	00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃	01-082-0038 (C) - Clinocllore llb-4 (Cr, Mg-rich)	
01-072-1148 (D) - Rutile - TiO ₂ - Y: 4.55 % - d x	00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO ₃ - Y	
	00-030-0226 (*) - Brownillerite, syn - Ca ₂ (Al,Fe	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) - Y: 3	
	00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO ₄ - Y: 4.93 %	00-001-0837 (D) - Calcite - CaCO ₃ - Y: 9.66 % -	

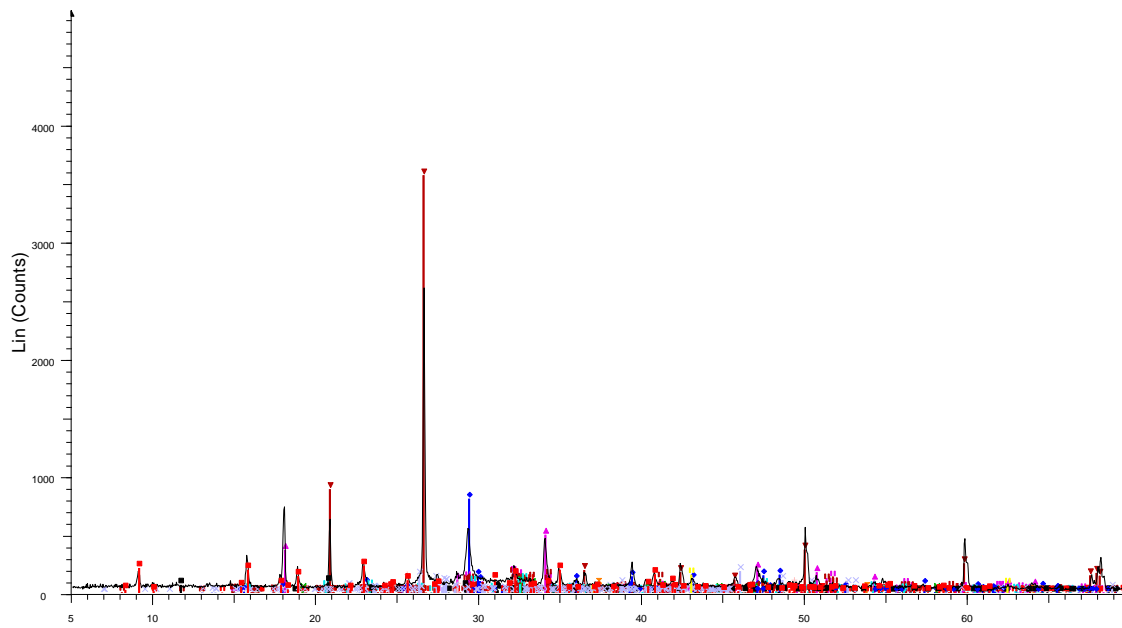
8EE 4461 WHITE CEMENT



8EE 4461 WHITE CEMENT - File: 5230.raw - Ty
 Operations: Import

00-004-0829 (D) - Periclase, syn - MgO - Y: 1.63	00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y:	01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ - Y:	00-041-1451 (*) - Ettringite, syn - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (
00-009-0351 (D) - Larnite, syn - beta-Ca ₂ SiO ₄ -	00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y:	01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂ - Y: 3.	
01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinne	00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca ₂ Si	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ -	
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y:	00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca ₂	00-002-0056 (D) - Illite - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ - Y:	
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 2.02 % - d x b	00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃	01-082-0038 (C) - Clinocllore llb-4 (Cr, Mg-rich)	
01-072-1148 (D) - Rutile - TiO ₂ - Y: 4.55 % - d x	00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO ₃ - Y	
	00-030-0226 (*) - Brownillerite, syn - Ca ₂ (Al,Fe	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) - Y: 2	
	00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO ₄ - Y: 2.68 %	00-001-0837 (D) - Calcite - CaCO ₃ - Y: 9.66 % -	

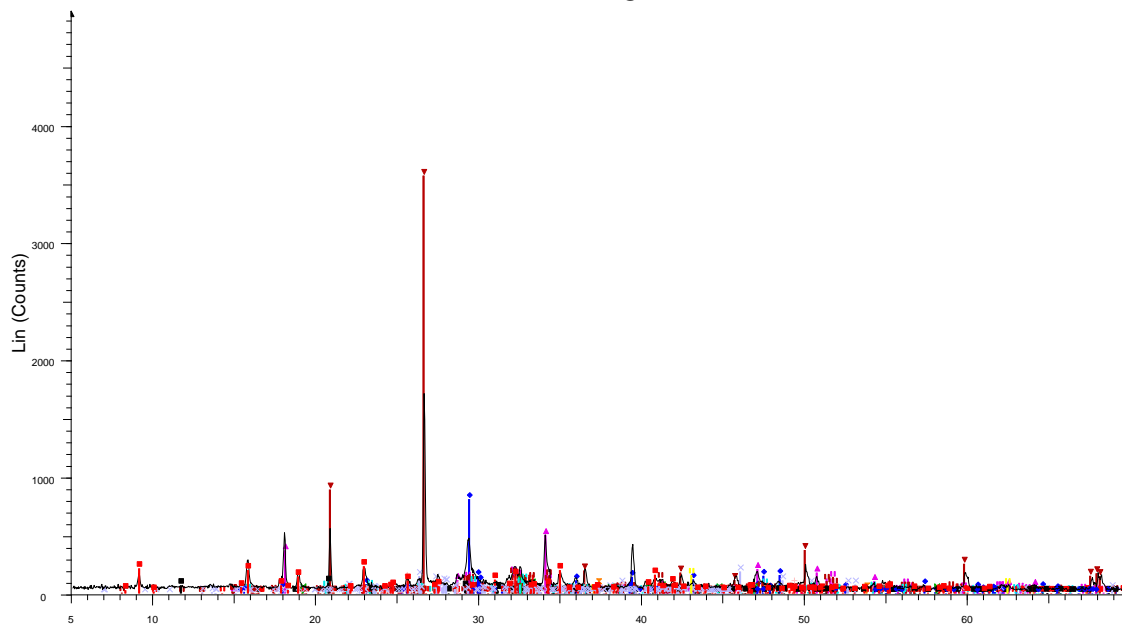
11EE 4461



11EE 4461 - File: 5396.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -
 Operations: Import

01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO ₂ - Y: 137.04	00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca ₂ SiO ₄ /2CaO-SiO ₂ - Y	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO ₃ - Y: 7.14 % - d x by: 1
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y: 19.07 % - d x by: 1	00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca ₂ SiO ₄ - Y: 4.18 %	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) - Y: 3.63 % - d x by: 1 -
01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO ₃) - Y: 30.91 % - d x by: 1 -	00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 3.78 %	01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 5.98 % - d x by: 1 - WL:
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 2.65 % - d x by: 1 - WL: 1.5406	00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 4.69 %	00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O - Y
00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 6.44 % - d x by: 1	00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO ₄ - Y: 4.73 % - d x by: 1 - WL: 1	
00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 6.19 % - d x by: 1	01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ - Y: 3.50 % - d x by: 1	
	01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂ - Y: 4.56 % - d x by: 1 -	
	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂) - Y: 5.66 % - d x by:	

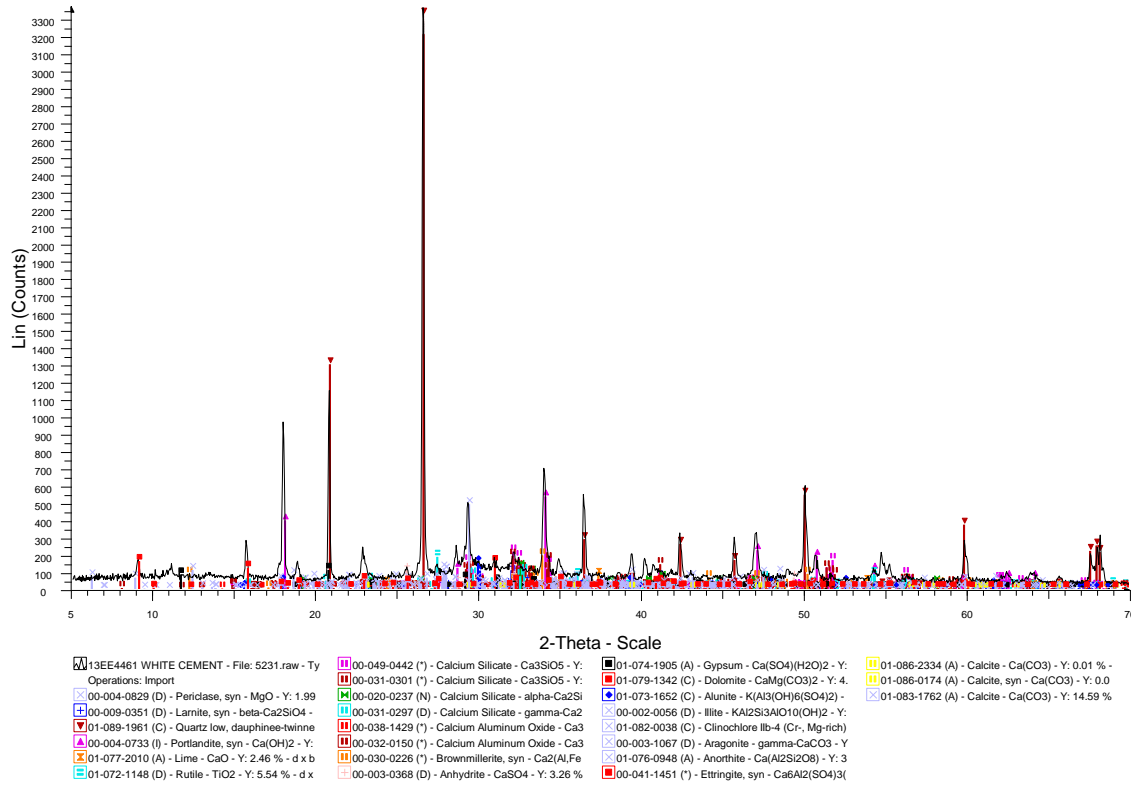
12EE 4461



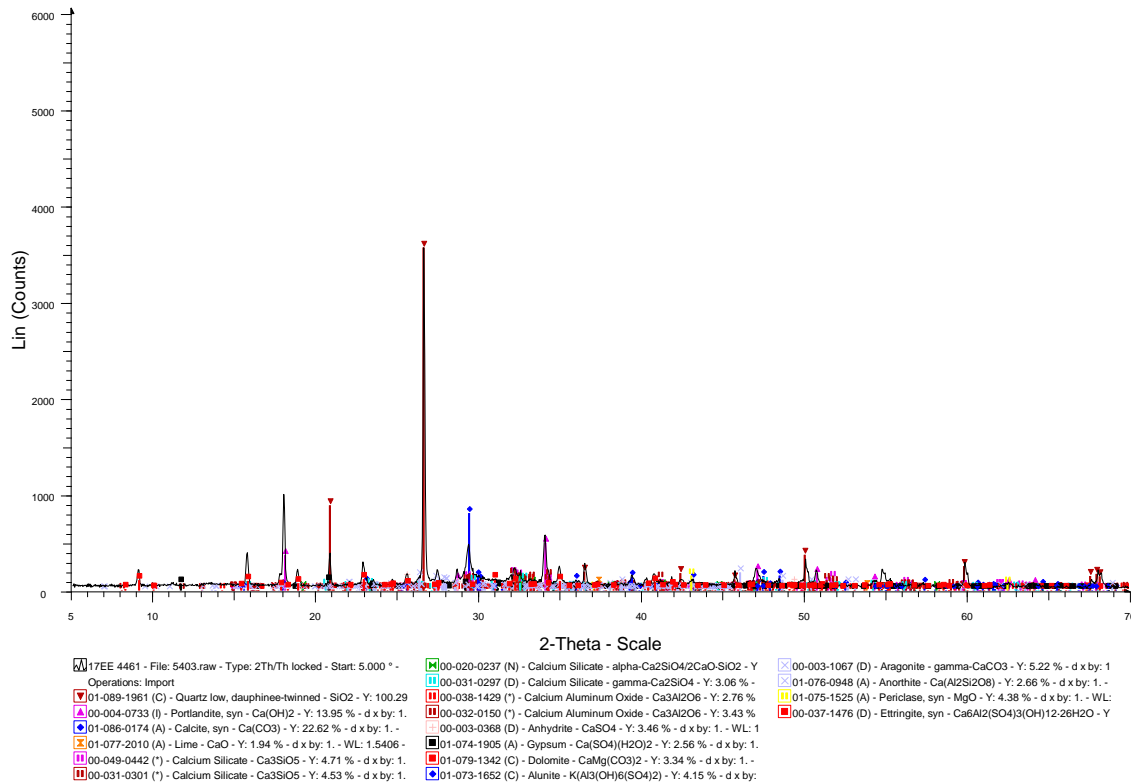
12EE 4461 - File: 5398.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -
 Operations: Import

01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO ₂ - Y: 209.25	00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca ₂ SiO ₄ /2CaO-SiO ₂ - Y	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO ₃ - Y: 10.90 % - d x by:
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y: 29.11 % - d x by: 1	00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca ₂ SiO ₄ - Y: 6.38 %	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) - Y: 5.55 % - d x by: 1 -
01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO ₃) - Y: 47.20 % - d x by: 1 -	00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 5.77 %	01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 9.13 % - d x by: 1 - WL:
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 4.04 % - d x by: 1 - WL: 1.5406	00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 7.16 %	00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O - Y
00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 9.83 % - d x by: 1	00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO ₄ - Y: 7.23 % - d x by: 1 - WL: 1	
00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 9.46 % - d x by: 1	01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ - Y: 5.35 % - d x by: 1	
	01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂ - Y: 6.97 % - d x by: 1 -	
	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂) - Y: 8.65 % - d x by:	

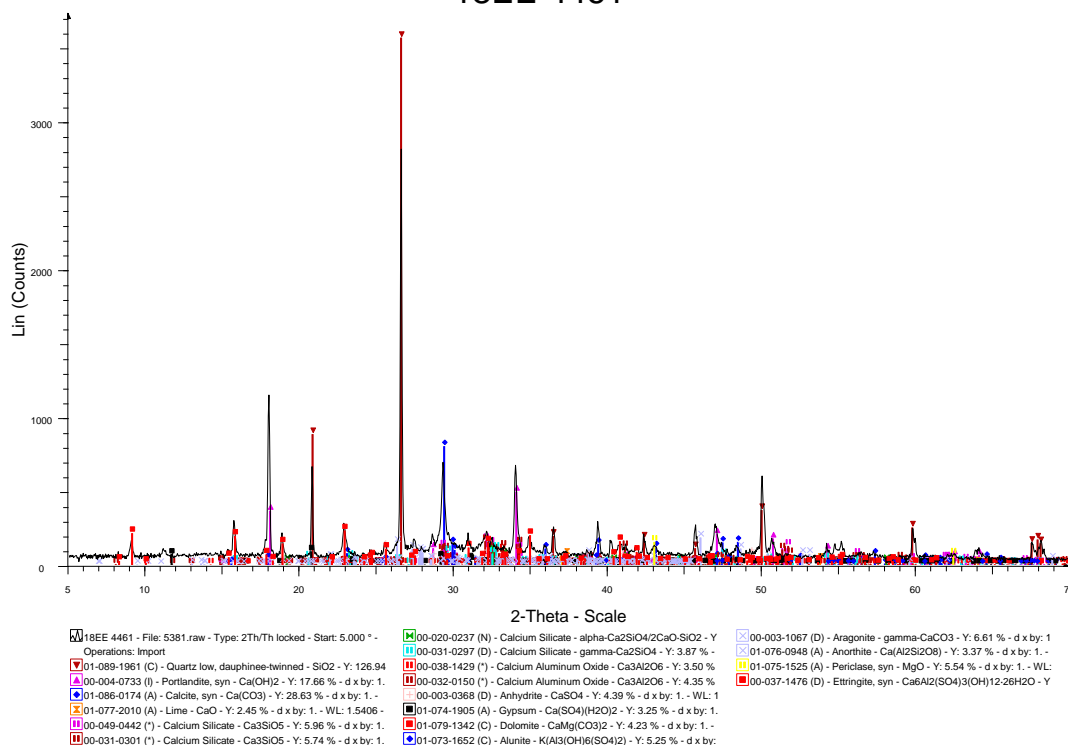
13EE4461 WHITE CEMENT



17EE 4461

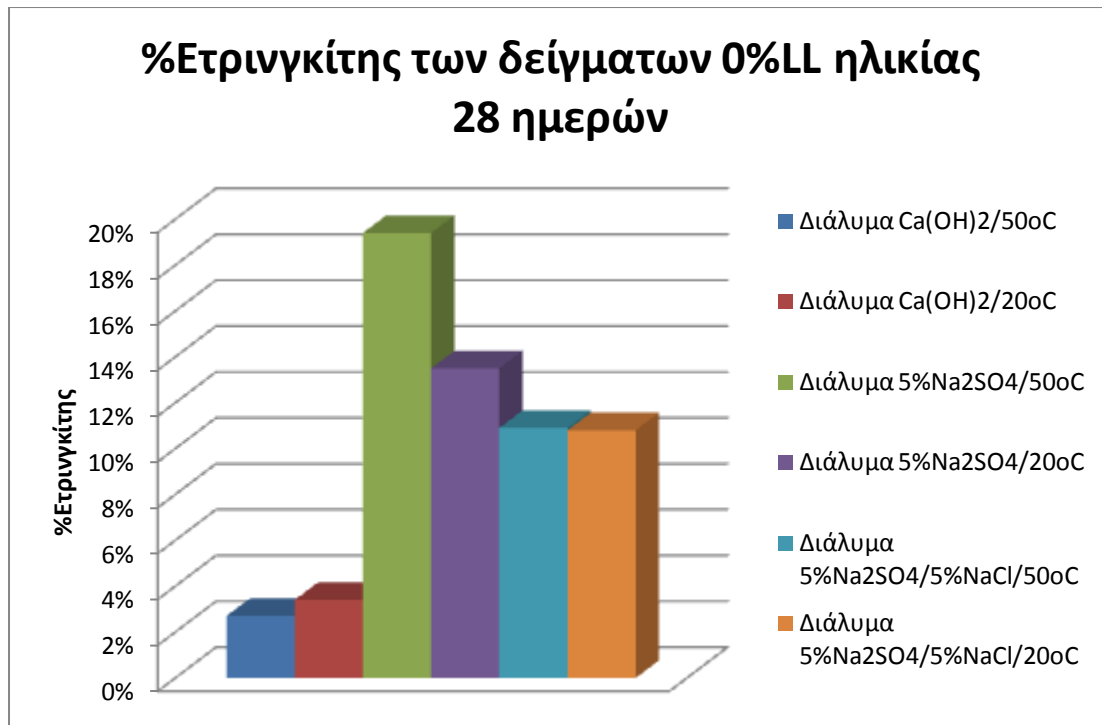


18EE 4461



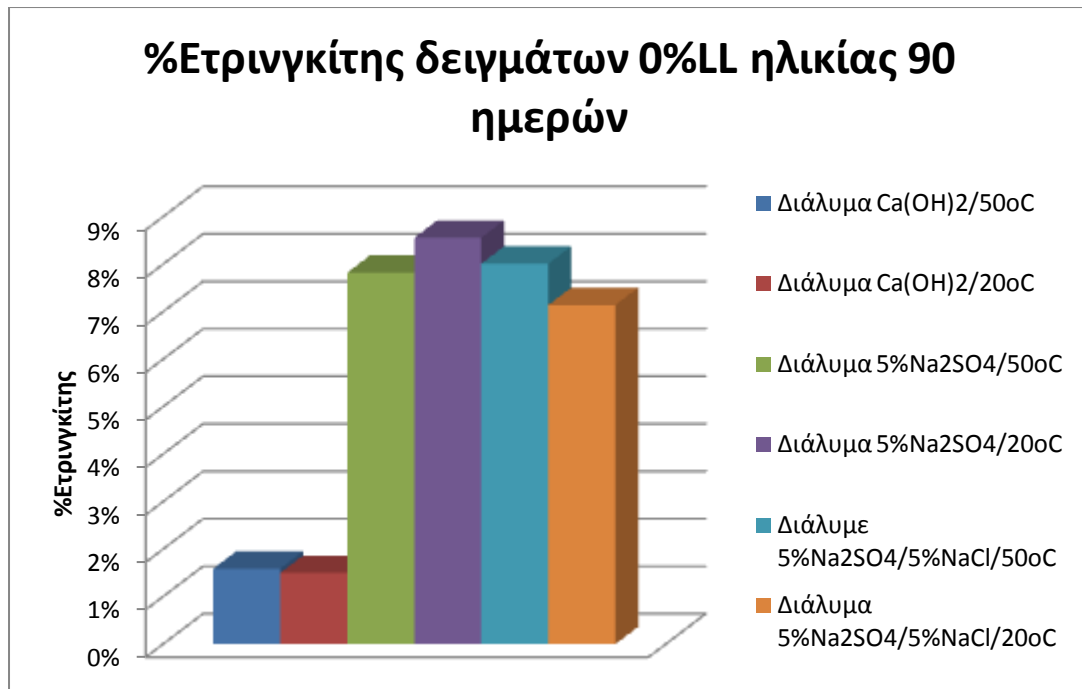
Πίνακας 20:Αποτελέσματα μεθόδου Rietveldγια τα δείγματα με 0%LL για όλες τις συνθήκες για 28 και 90 ημέρες.

Δείγμα	%C ₃ S	%C ₂ S	%C ₃ A	%CaCO ₃	%Ετρινγκίτης	%Ca(OH) ₂	%Γύψος
1 σε κορεσμένο διάλυμα Ca(OH) ₂ /50°C/28days	28,1	20,4	-	7,3	4,7	0	2,4
2 σε κορεσμένο διάλυμα Ca(OH) ₂ /20°C/28days	38,5	8,8	0,8	7,4	6,5	0,4	1,1
5 σε κορεσμένο διάλυμα Ca(OH) ₂ /50°C/90days	3	14	0,7	23,1	1,6	24	0,2
6 σε κορεσμένο διάλυμαCa(OH) ₂ /20°C/90days	7,5	12,4	3,2	17,1	1,5	27	0,2
7 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /50°C/28days	28,1	6,4	0,9	10,1	28,8	-	0,3
8 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /20°C/28days	15,4	11,6	-	7,4	20,4	15,1	7,6
11 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /50°C/90days	11,1	10	2	22,1	7,8	16,1	0,8
12 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /20°C/90days	11,3	19,5	1	18,7	8,6	14,8	1,3
13 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/50°C/28days	27,4	12,9	-	9,8	18,8	0,5	2,2
14 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/20oC/28days	15,2	20,5	-	6,9	19,1	13,1	0,9
17 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/50°C/90days	11,7	11,4	1,2	15,1	8	18,8	-
18 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/20°C/90days	8,1	11,9	0,3	21,3	7,1	21	0,6



Σχήμα 29:%Ετρινγκίτης δειγμάτων 0%LL ηλικίας 28 ημερών.

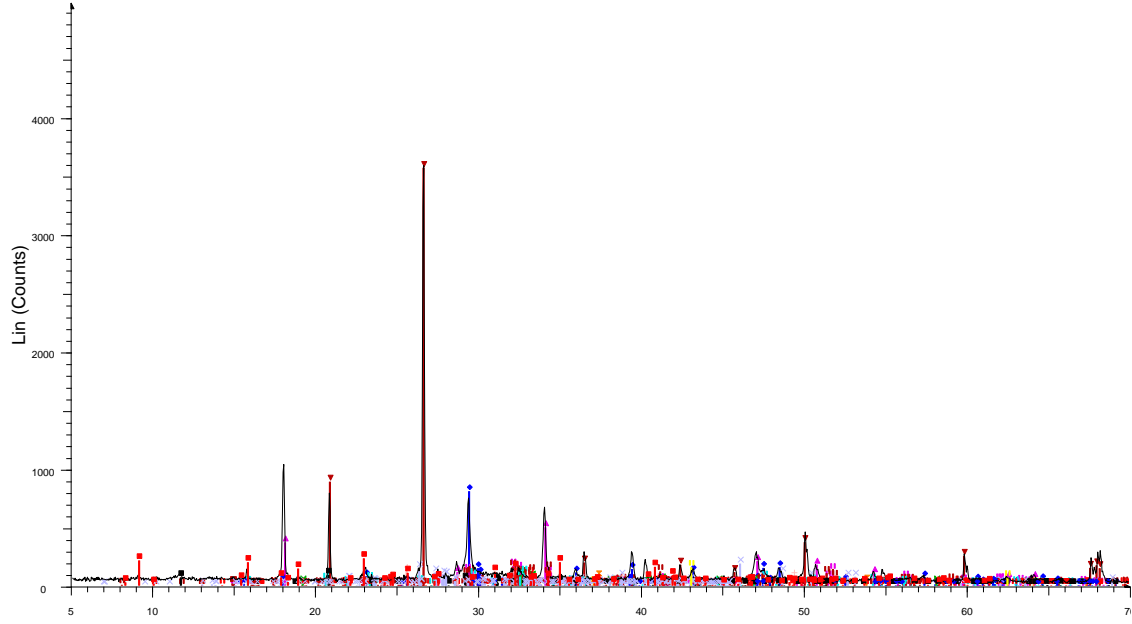
Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα η μεγαλύτερη ποσότητα ετρινγκίτη υπάρχει στο διάλυμα θεικών ιόντων στους 50°C κάτι που αναμενόταν καθώς παρουσιάζει και τις μικρότερες αντοχές. Ακολουθεί το δείγμα του διαλύματος θεικού νατρίου στους 20oC και στη συνέχεια τα δείγματα που τοποθετούνται στα διαλύματα θεικού νατρίου και χλωριούχου νατρίου. Όπως φαίνεται και από αυτό το σχήμα η παρουσία των χλωριόντων περιορίζει την προσβολή από τα θειικά ιόντα.



Σχήμα 30:%Ετρινγκίτης δειγμάτων 0%LL ηλικίας 90 ημερών

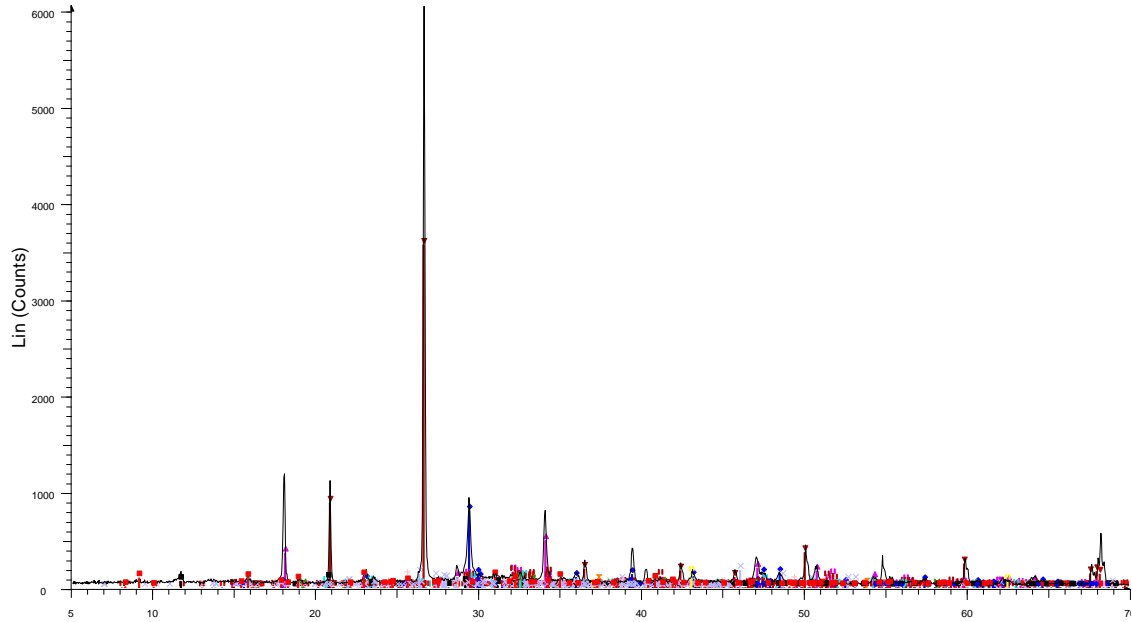
Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα τη μεγαλύτερη ποσότητα ετρινγκίτη εμφανίζει το δείγμα που τοποθετήθηκε στο διάλυμα θεικών ιόντων στους 20°C κάτι που αναμενόταν καθώς παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διόγκωση. Ακολουθεί το δείγμα που τοποθετήθηκε στο διάλυμα θεικού νατρίου στους 50°C και έπειτα τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο συνδυασμένο διάλυμα θεικού και χλωριούχου νατρίου στους 50°C και στους 20°C.

23EE 4489



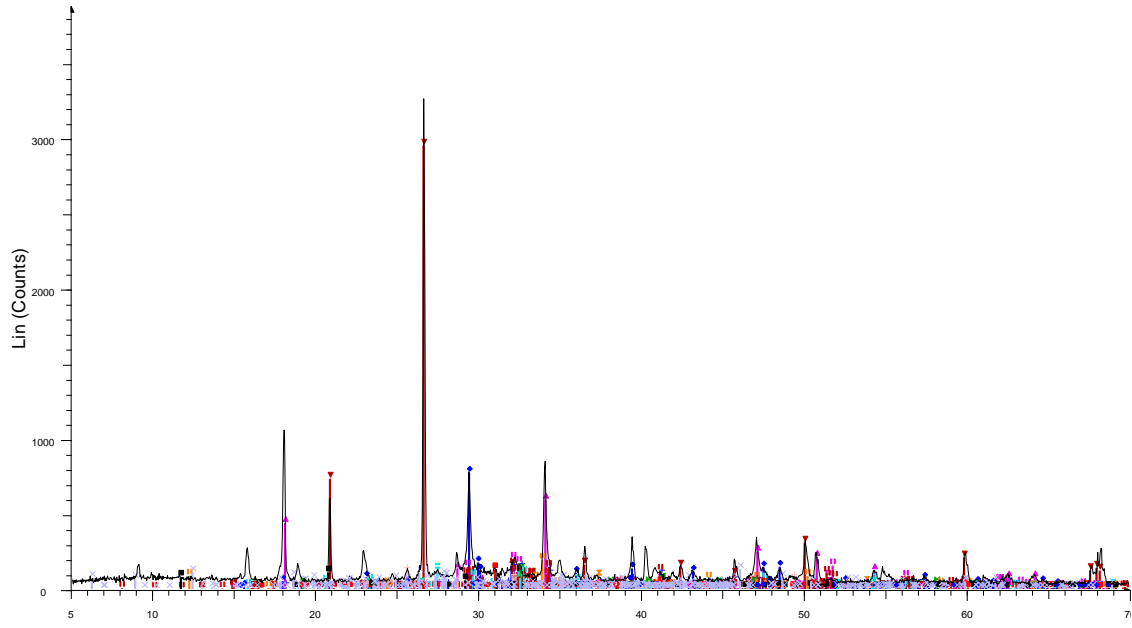
- 23EE 4489 - File: 5399.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - Operations: Import
- | | | |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO2 - Y: 99.54 | 00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca2SiO4/2CaO-SiO2 - Y | 00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO3 - Y: 5.18 % - d x by: 1 |
| 00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH)2 - Y: 13.85 % - d x by: 1. | 00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca2SiO4 - Y: 3.03 % - | 01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al2Si2O8) - Y: 2.64 % - d x by: 1. - |
| 01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO3) - Y: 22.45 % - d x by: 1. - | 00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3Al2O6 - Y: 2.74 % | 01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 4.34 % - d x by: 1. - WL: |
| 01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 1.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - | 00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3Al2O6 - Y: 3.41 % | 00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - Ca6Al2(SO4)3(OH)12.26H2O - Y |
| 00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca3SiO5 - Y: 4.68 % - d x by: 1. | 00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO4 - Y: 3.44 % - d x by: 1. - WL: 1 | |
| 00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca3SiO5 - Y: 4.50 % - d x by: 1. | 01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO4)(H2O)2 - Y: 2.55 % - d x by: 1. | |
| | 01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 3.31 % - d x by: 1. - | |
| | 01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al3(OH)6(SO4)2) - Y: 4.11 % - d x by: | |

24EE 4489



- 24EE 4489 - File: 5401.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - Operations: Import
- | | | |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO2 - Y: 59.06 | 00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca2SiO4/2CaO-SiO2 - Y | 00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO3 - Y: 3.08 % - d x by: 1 |
| 00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH)2 - Y: 8.22 % - d x by: 1. - | 00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca2SiO4 - Y: 1.80 % - | 01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al2Si2O8) - Y: 1.57 % - d x by: 1. - |
| 01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO3) - Y: 13.32 % - d x by: 1. - | 00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3Al2O6 - Y: 1.63 % | 01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 2.58 % - d x by: 1. - WL: |
| 01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 1.14 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - | 00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3Al2O6 - Y: 2.02 % | 00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - Ca6Al2(SO4)3(OH)12.26H2O - Y |
| 00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca3SiO5 - Y: 2.77 % - d x by: 1. | 00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO4 - Y: 2.04 % - d x by: 1. - WL: 1 | |
| 00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca3SiO5 - Y: 2.67 % - d x by: 1. | 01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO4)(H2O)2 - Y: 1.51 % - d x by: 1. | |
| | 01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 1.97 % - d x by: 1. - | |
| | 01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al3(OH)6(SO4)2) - Y: 2.44 % - d x by: | |

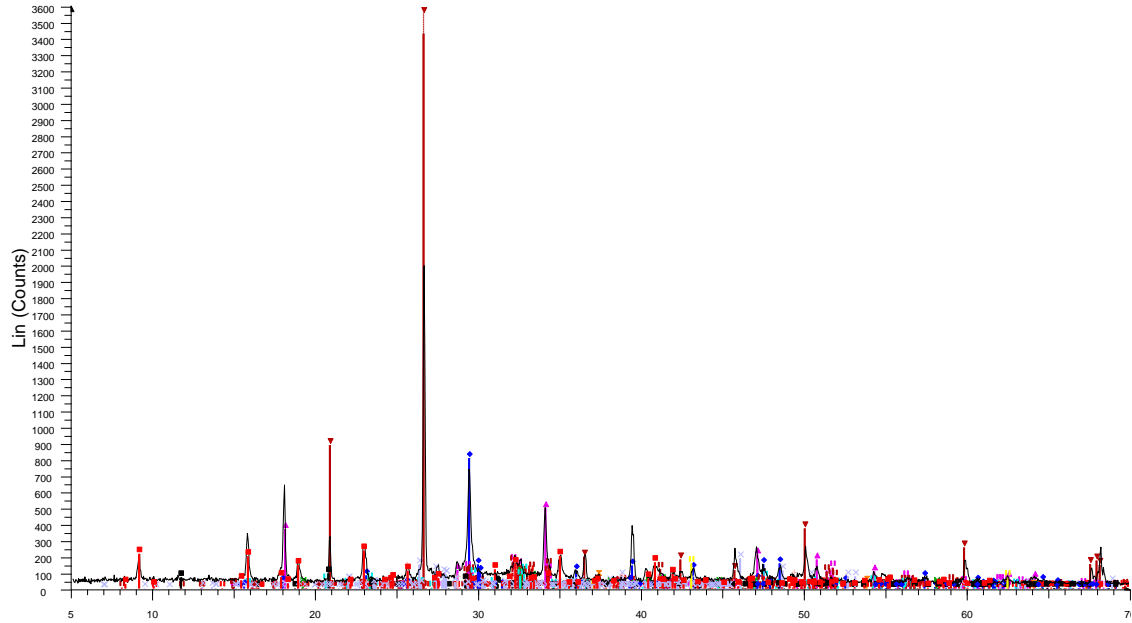
25EE 4489 WHITE CEMENT



25EE 4489 WHITE CEMENT - File: 5221.raw - Type: 2Th/Th locked
 Operations: Import

00-004-0829 (D) - Periclase, syn - MgO - Y: 2.05 % - d x by: 1. - WL	01-072-1148 (D) - Rutile - TiO ₂ - Y: 3.81 % - d x by: 1. - WL: 1.5406	00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO ₄ - Y: 3.62 % - d x by: 1. - WL: 1
00-009-0351 (D) - Larnite, syn - beta-Ca ₂ SiO ₄ - Y: 4.66 % - d x by: 1.	00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 6.16 % - d x by: 1.	01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ - Y: 3.33 % - d x by: 1.
01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO ₂ - Y: 90.55	00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 4.95 % - d x by: 1.	01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂ - Y: 3.96 % - d x by: 1. -
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y: 18.26 % - d x by: 1.	00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca ₂ SiO ₄ /2CaO-SiO ₂ - Y	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂) - Y: 5.41 % - d x by: 1.
01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO ₃) - Y: 23.68 % - d x by: 1. -	00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca ₂ SiO ₄ - Y: 3.20 % -	00-002-0056 (D) - Illite - KAl ₂ (OH) ₂ (OH) ₂ - Y: 2.00 % - d x by: 1.
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 2.53 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -	00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 2.89 %	01-082-0038 (C) - Clinocllore lib-4 (Cr-, Mg-rich) - (Mg _{0.99} Al _{0.01}) ₅
	00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 2.91 %	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO ₃ - Y: 4.02 % - d x by: 1.
	00-030-0226 (*) - Brownmillerite, syn - Ca ₂ (AlFe ₃) ₂ O ₅ - Y: 5.94 %	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) - Y: 2.78 % - d x by: 1. -

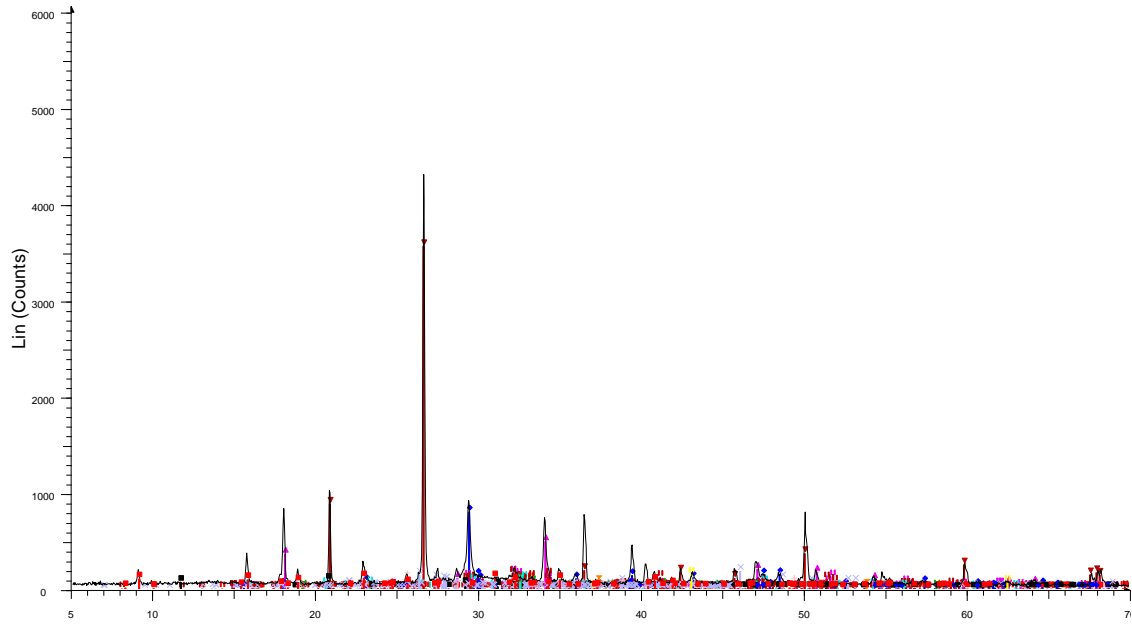
28EE 4489



28EE 4489 - File: 5393.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 * -
 Operations: Import

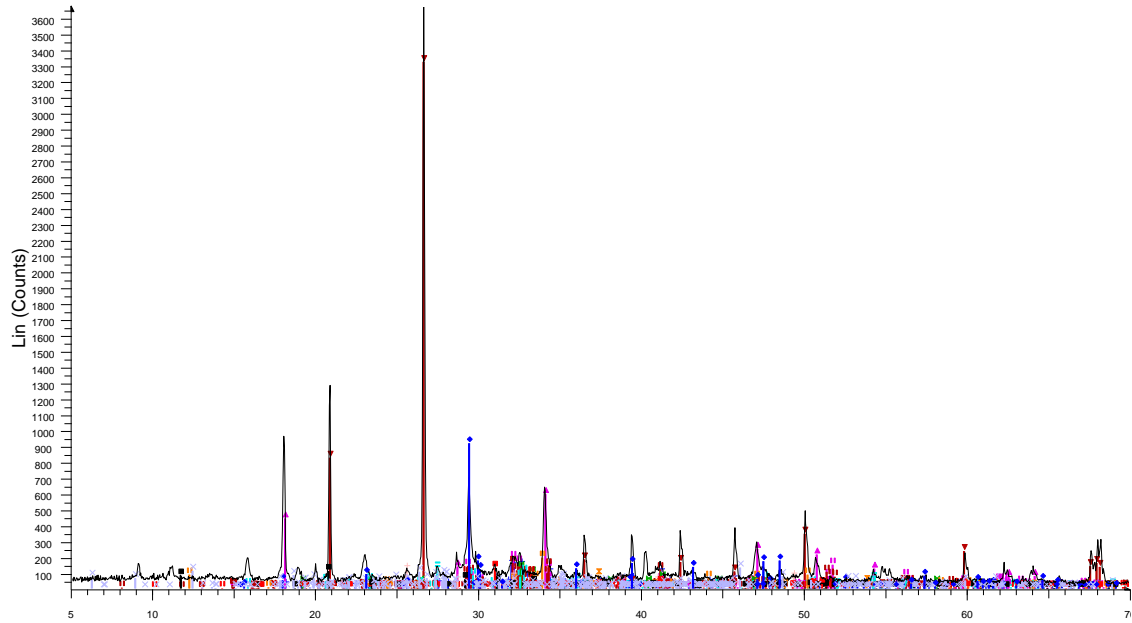
01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO ₂ - Y: 179.12	00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca ₂ SiO ₄ /2CaO-SiO ₂ - Y	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO ₃ - Y: 9.33 % - d x by: 1
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y: 24.92 % - d x by: 1.	00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca ₂ SiO ₄ - Y: 5.46 % -	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) - Y: 4.75 % - d x by: 1. -
01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO ₃) - Y: 40.40 % - d x by: 1. -	00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 4.94 %	01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 7.81 % - d x by: 1. - WL:
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 3.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -	00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 6.13 %	00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O - Y
	00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO ₄ - Y: 6.19 % - d x by: 1. - WL: 1	
	01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ - Y: 4.58 % - d x by: 1.	
	01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂ - Y: 5.96 % - d x by: 1. -	
	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂) - Y: 7.40 % - d x by: 1.	

29EE 4489



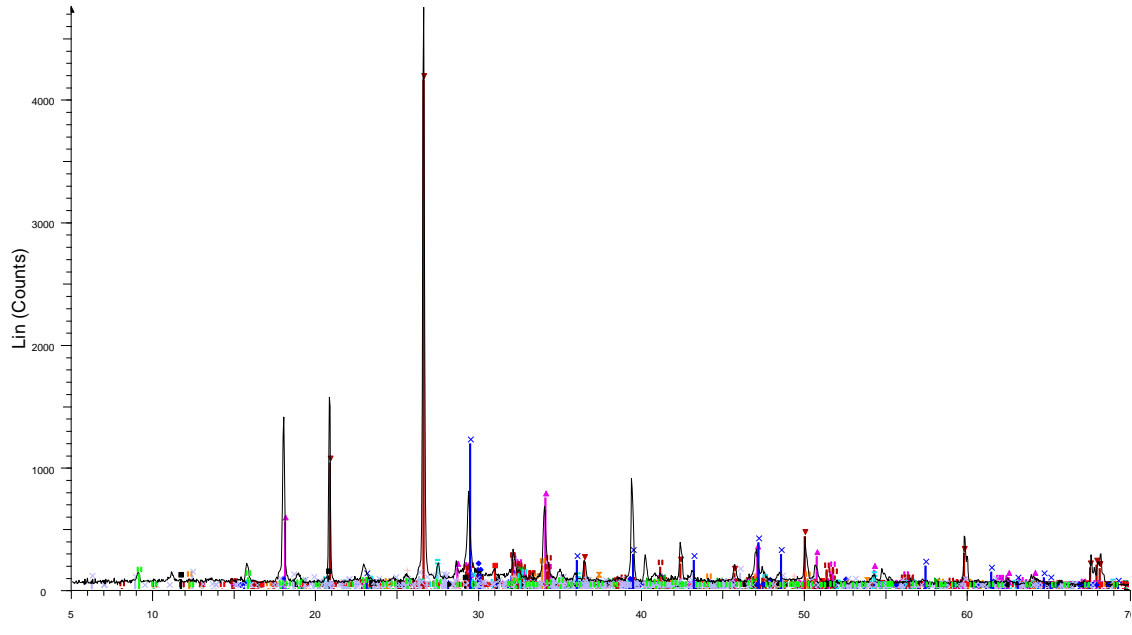
- 29EE 4489 - File: 5402.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -
 Operations: Import
- | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO ₂ - Y: 82.85 | 00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca ₂ SiO ₄ /2CaO-SiO ₂ - Y | 00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO ₃ - Y: 4.31 % - d x by: 1 |
| 00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y: 11.53 % - d x by: 1 | 00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca ₂ SiO ₄ - Y: 2.52 % - | 01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) - Y: 2.20 % - d x by: 1 - |
| 01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO ₃) - Y: 18.69 % - d x by: 1 - | 00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 2.28 % | 01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 3.61 % - d x by: 1 - WL: |
| 01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 1.60 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 | 00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 2.84 % | 00-037-1476 (D) - Etringite, syn - Ca ₆ (Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O - Y |
| 00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 3.89 % - d x by: 1 | 00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO ₄ - Y: 2.86 % - d x by: 1 - WL: 1 | |
| 00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 3.74 % - d x by: 1 | 01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ - Y: 2.12 % - d x by: 1 | |
| | 01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂ - Y: 2.76 % - d x by: 1 - | |
| | 01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂) - Y: 3.42 % - d x by: | |

30EE 4489 WHITE CEMENT



- 30EE 4489 WHITE CEMENT - File: 5229.raw - Type: 2Th/Th locked
 Operations: Import
- | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 00-004-0829 (D) - Periclase, syn - MgO - Y: 1.82 % - d x by: 1 - WL | 01-072-1148 (D) - Rutile - TiO ₂ - Y: 3.39 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 | 00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO ₄ - Y: 3.22 % - d x by: 1 - WL: 1 |
| 00-009-0351 (D) - Larnite, syn - beta-Ca ₂ SiO ₄ - Y: 4.15 % - d x by: | 00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 5.25 % - d x by: 1 | 01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ - Y: 2.96 % - d x by: 1 |
| 01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO ₂ - Y: 90.61 | 00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca ₃ SiO ₅ - Y: 4.40 % - d x by: 1 | 01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂ - Y: 3.52 % - d x by: 1 - |
| 00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y: 16.25 % - d x by: 1 | 00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca ₂ SiO ₄ /2CaO-SiO ₂ - Y | 01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂) - Y: 4.81 % - d x by: 1 |
| 01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO ₃) - Y: 24.96 % - d x by: 1 - | 00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca ₂ SiO ₄ - Y: 2.85 % - | 00-002-0056 (D) - Illite - K(Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂) - Y: 1.78 % - d x by: 1 |
| 01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 2.25 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 | 00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 2.57 % | 01-082-0038 (C) - Clinocllore llb-4 (Cr-, Mg-rich) - (Mg _{0.99} Al _{0.01}) ₅ |
| | 00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca ₃ Al ₂ O ₆ - Y: 2.58 % | 00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO ₃ - Y: 3.58 % - d x by: 1 |
| | 00-030-0226 (*) - Brownmillerite, syn - Ca ₂ (AlFe ₃) ₂ O ₅ - Y: 5.28 % | 01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) - Y: 2.47 % - d x by: 1 - |

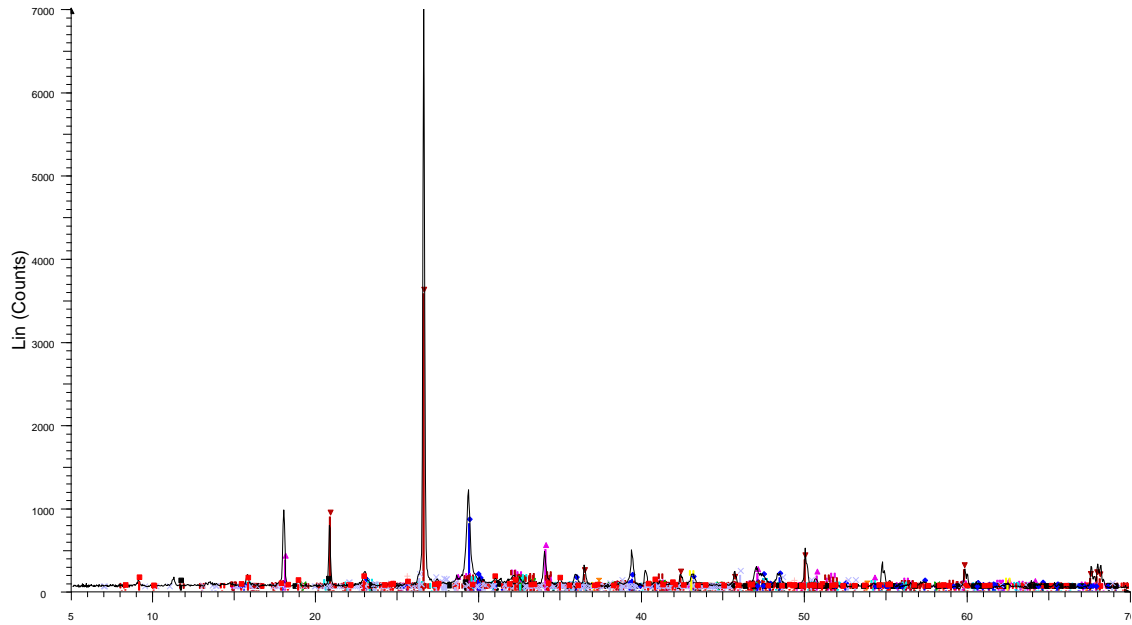
31EE 4489 WHITE CEMENT



31EE 4489 WHITE CEMENT - File: 5228.raw - T
 Operations: Import

00-004-0829 (D) - Periclase, syn - MgO - Y: 1.41	00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca3SiO5 - Y:	01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO4)(H2O)2 - Y:	00-041-1451 (*) - Ettringite, syn - Ca6Al2(SO4)3
00-009-0351 (D) - Larnite, syn - beta-Ca2SiO4 -	00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca3SiO5 - Y:	01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 3.	
01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinne	00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca2Si	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al3(OH)6(SO4)2) -	
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH)2 - Y:	00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca2	00-002-0056 (D) - Illite - KAl2Si3AlO10(OH)2 - Y:	
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 1.74 % - d x b	00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3	01-082-0038 (C) - Clinocllore llb-4 (Cr, Mg-rich)	
01-072-1148 (D) - Rutile - TiO2 - Y: 3.93 % - d x	00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO3 - Y	
	00-030-0226 (*) - Brownmillerite, syn - Ca2(Al,Fe	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al2Si2O8) - Y: 1	
	00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO4 - Y: 2.49 %	00-001-0837 (D) - Calcite - CaCO3 - Y: 25.01 % -	

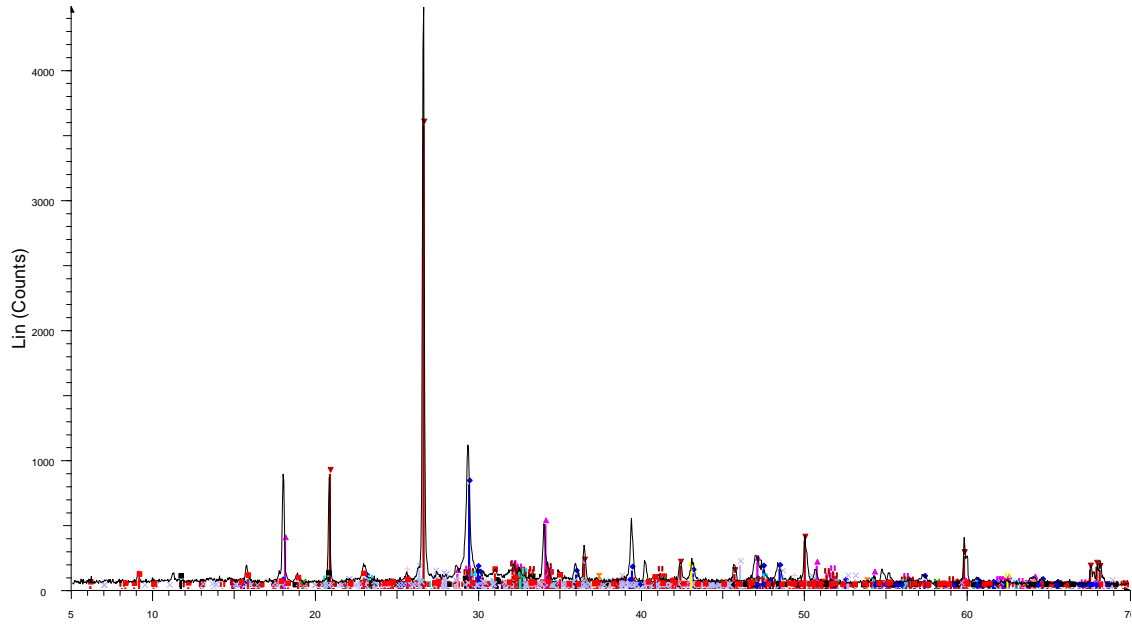
32EE 4489



32EE 4489 - File: 5405.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 * -
 Operations: Import

01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinne	00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca2SiO4/2CaO-SiO2 - Y	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO3 - Y: 2.66 % - d x by: 1
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH)2 - Y: 7.10 % - d x by: 1.-	00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca2SiO4 - Y: 1.56 % -	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al2Si2O8) - Y: 1.35 % - d x by: 1.-
01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO3) - Y: 11.52 % - d x by: 1.-	00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3Al2O6 - Y: 1.41 %	01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 2.23 % - d x by: 1.- WL:
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 0.99 % - d x by: 1.- WL: 1.5406-	00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3Al2O6 - Y: 1.75 %	00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - Ca6Al2(SO4)3(OH)12.26H2O - Y
00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca3SiO5 - Y: 2.40 % - d x by: 1.	00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO4 - Y: 1.76 % - d x by: 1.- WL: 1	
00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca3SiO5 - Y: 2.31 % - d x by: 1.	01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO4)(H2O)2 - Y: 1.31 % - d x by: 1.	
	01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 1.70 % - d x by: 1.-	
	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al3(OH)6(SO4)2) - Y: 2.11 % - d x by:	

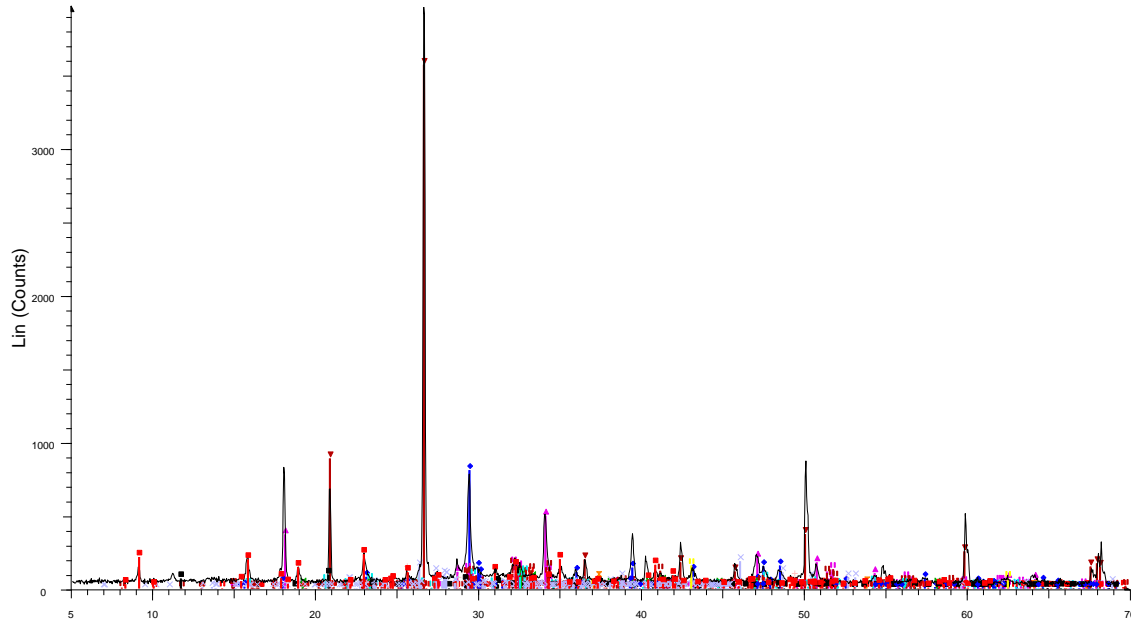
33EE 4489



33EE 4489 - File: 5406.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -
Operations: Import

00-031-0301 (*) - Calcium Silicate - Ca3SiO5 - Y: 3.61 % - d x by: 1.	01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al3(OH)6(SO4)2) - Y: 3.30 % - d x by: 1.
00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca2SiO4/2CaO-SiO2 - Y	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO3 - Y: 4.16 % - d x by: 1.
00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca2SiO4 - Y: 2.43 % -	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al2Si2O8) - Y: 2.12 % - d x by: 1.
01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO2 - Y: 79.80	01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 3.48 % - d x by: 1. - WL:
00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH)2 - Y: 11.10 % - d x by: 1.	00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - Ca6Al2(SO4)3(OH)12.26H2O - Y
01-086-0174 (A) - Calcite, syn - Ca(CO3) - Y: 18.00 % - d x by: 1. -	
01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 1.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -	
00-049-0442 (*) - Calcium Silicate - Ca3SiO5 - Y: 3.75 % - d x by: 1.	
00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3Al2O6 - Y: 2.73 %	
00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO4 - Y: 2.76 % - d x by: 1. - WL: 1	
01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO4)(H2O)2 - Y: 2.04 % - d x by: 1.	
01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 2.66 % - d x by: 1. -	

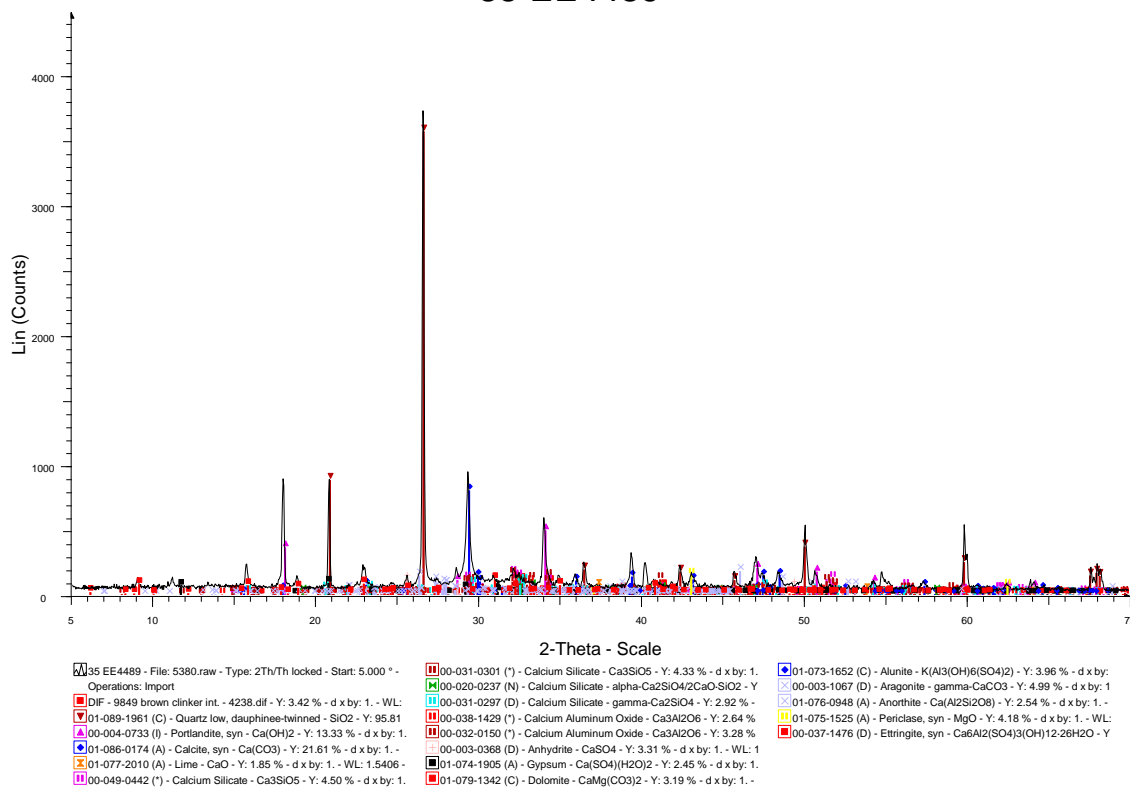
34EE 4489



34EE 4489 - File: 5394.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -
Operations: Import

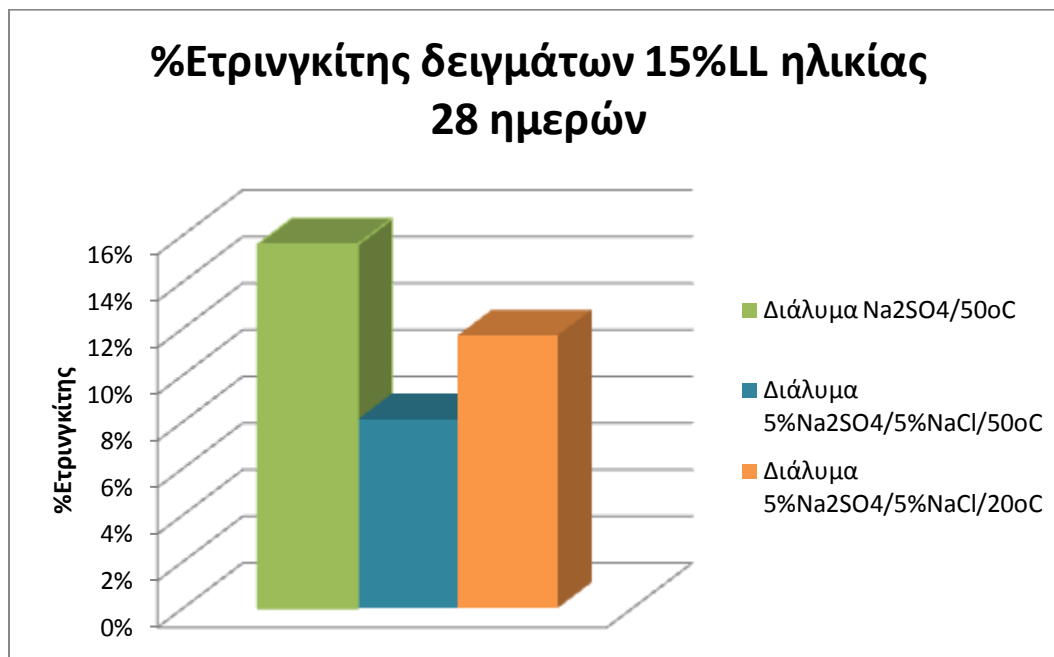
00-020-0237 (N) - Calcium Silicate - alpha-Ca2SiO4/2CaO-SiO2 - Y	00-003-1067 (D) - Aragonite - gamma-CaCO3 - Y: 4.69 % - d x by: 1.
00-031-0297 (D) - Calcium Silicate - gamma-Ca2SiO4 - Y: 2.75 % -	01-076-0948 (A) - Anorthite - Ca(Al2Si2O8) - Y: 2.39 % - d x by: 1. -
00-038-1429 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3Al2O6 - Y: 2.48 %	01-075-1525 (A) - Periclase, syn - MgO - Y: 3.93 % - d x by: 1. - WL:
00-032-0150 (*) - Calcium Aluminum Oxide - Ca3Al2O6 - Y: 3.09 %	00-037-1476 (D) - Ettringite, syn - Ca6Al2(SO4)3(OH)12.26H2O - Y
00-003-0368 (D) - Anhydrite - CaSO4 - Y: 3.11 % - d x by: 1. - WL: 1	
01-074-1905 (A) - Gypsum - Ca(SO4)(H2O)2 - Y: 2.30 % - d x by: 1.	
01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 3.00 % - d x by: 1. -	
01-073-1652 (C) - Alunite - K(Al3(OH)6(SO4)2) - Y: 3.72 % - d x by: 1.	

35 EE4489



Πίνακας 21: Αποτελέσματα μεθόδου Rietvelt για τα δείγματα με 15%LL για όλες τις συνθήκες για 28 , 56 και 90 ημέρες.

Δείγμα	%C ₃ S	%C ₂ S	%C ₃ A	%CaCO ₃	%Ετρινγκίτης	%Ca(OH) ₂	Γύψος
23 σε κορεσμένο διάλυμα Ca(OH) ₂ /50°C/90days	4,1	9,8	0,9	31,6	2,1	25,7	1,6
24 σε κορεσμένο διάλυμα Ca(OH) ₂ /20°C/90days	5,7	9,3	0,2	32,5	1,9	24,7	1,7
25 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /50°C/28days	28,7	4,4	0,3	22,4	23,6	-	1,7
28 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /20°C/90days	8,7	14,4	1	25,7	9,2	17,7	0,4
29 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /50°C/90days	6,7	12,6	0,9	29,3	6	19,3	0,5
30 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/20°C/28days	25,7	12,2	-	18,2	20,4	-	1,7
31 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/50°C/28days	31,9	3,3	-	26,4	14,8	-	0,9
32 σε διάλυμα 5%2Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/20°C/56days	5,1	8,3	1,1	46,6	3,4	13,2	-
33 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/50°C/56days	4,5	10,9	1,2	44,1	3,4	14,7	0,2
34 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/20°C/90days	9,6	8,3	1,5	28	6,9	20,4	0,2
35 σε διάλυμα 5%Na ₂ SO ₄ /5%NaCl/50°C/90days	6,9	7,1	1,4	33,7	5,7	20,6	1



Σχήμα 31 :%Ετρινγκίτης δειγμάτων 15%LL ηλικίας 28 ημερών

Όπως φαίνεται από το σχήμα 26 μεγαλύτερη ποσότητα ετρινγκίτη έχει σχηματιστεί στο διάλυμα με τα θειικά ιόντα ενώ ακολουθούν τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στα διαλύματα θεικών ιόντων και χλωριόντων.



Σχήμα 32 :%Ετρινγκίτης δειγμάτων 15%LL για δείγματα ηλικίας 90 ημερών.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 27 πάλι το μεγαλύτερο ποσοστό εμφανίζουν τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θειικού νατρίου στους 20°C όπως συνέβη και στα δείγματα με 0%LL ακολουθούν τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε συνδυασμένο διάλυμα θειικών ιόντων και χλωριόντων στους 20°C και συνεχί ακολουθούν τα δείγματα των διαλυμάτων των θειικών ιόντων και των θειικών και χλωριούχων ιόντων στους 50°C. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα ανά συνθήκες προκύπτει και πάλι ότι το συνδυασμένο διάλυμα προστατεύει τα δείγματα και στις δυο θερμοκρασίες καθώς παρουσιάζει μικρότερη ποσότητα ετρινγκίτη σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του διαλύματος θειικών ιόντων.

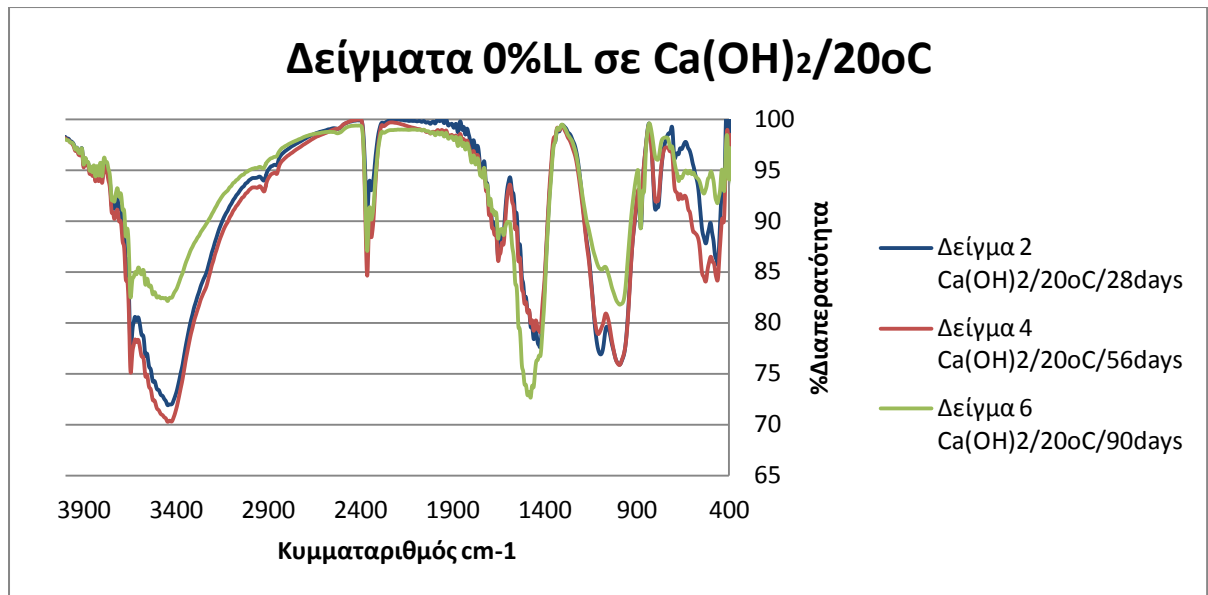
F. Φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολία IR μετασχηματισμού (FT-IR)

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε όλα τα δείγματα με σκοπό την ταυτοποίηση των ενώσεων. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα στα οποία αποτυπώνεται τόσο η περιοχή ταυτοποίησης όσο και η περιοχή αποτύπωσης με σκοπό την ταυτοποίηση του μορίου του ετρινγκίτη και των χαρακτηριστικών ομάδων του. Λόγω των πολλών δειγμάτων οι παρουσιάσεις των διαγραμμάτων θα γίνεται με βάση τις συνθήκες και το είδος του τσιμέντου (ασβεστολιθικό 15%LL και μη ασβεστολιθικό 0%LL). Τέλος παρατίθενται τα διαγράμματα ανά κατηγορία τσιμέντου ανεξάρτητων συνθηκών.

- **0% LL**

- Κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20°C

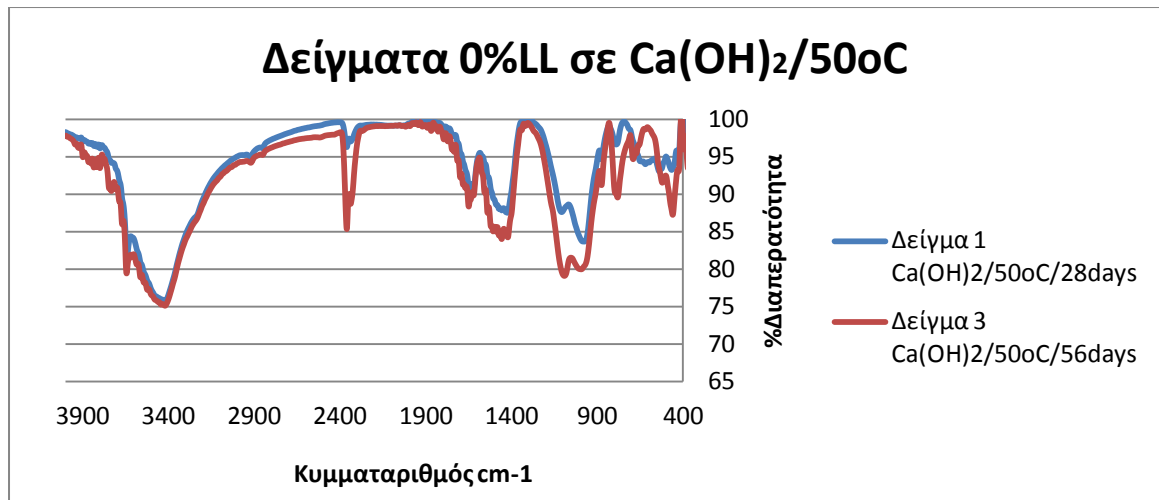
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδράσβεστου 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



Διάγραμμα 3: Δείγματα 0%LL σε διάλυμα Ca(OH)₂ στους 20oC για 28, 56, 90 ημέρες.

➤ Κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂ 50°C

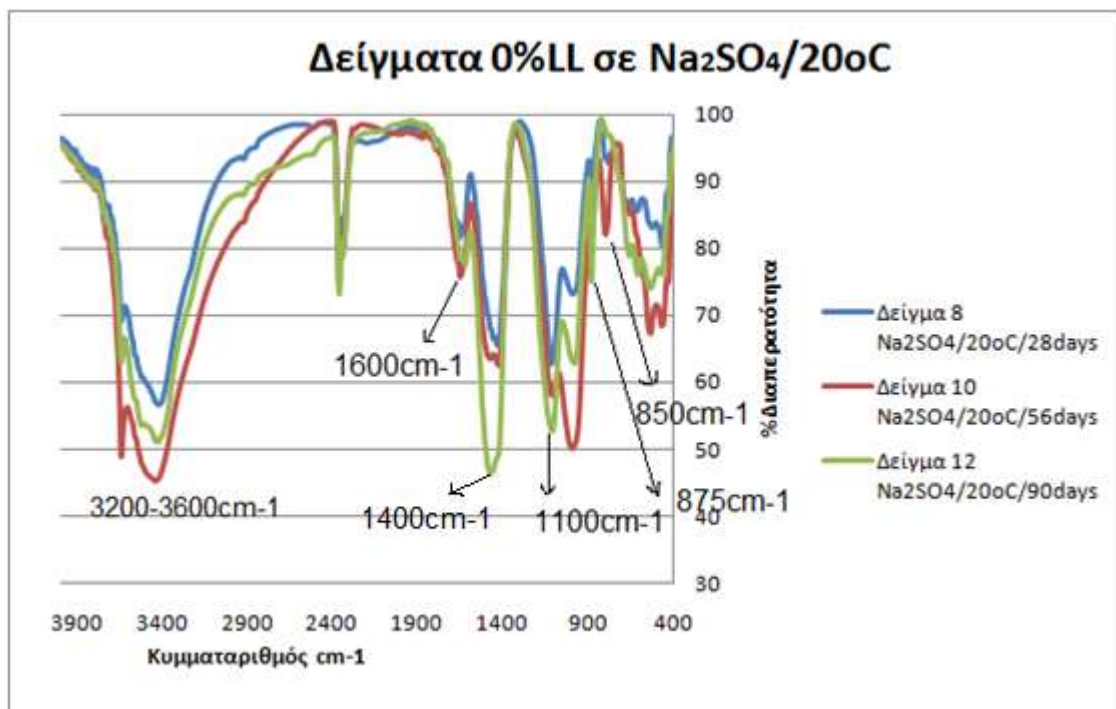
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδράσβεστου 50°C για 28 και 56 ημέρες.



Διάγραμμα 4: Δείγματα 0%LL σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 50°C για 28 και 56 ημέρες.

➤ 5% Na_2SO_4 20°C

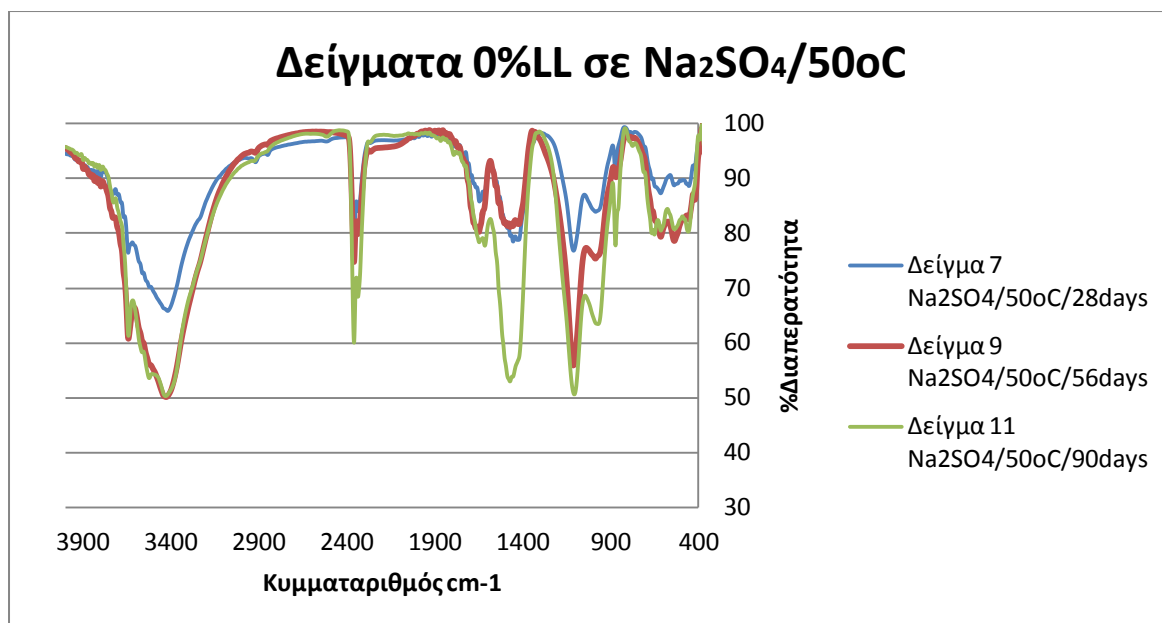
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού νατρίου 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



Διάγραμμα 5: Δείγματα 0%LL σε διάλυμα Na_2SO_4 στους 20°C για 28, 56, 90 ημέρες.

➤ 5% Na_2SO_4 50°C

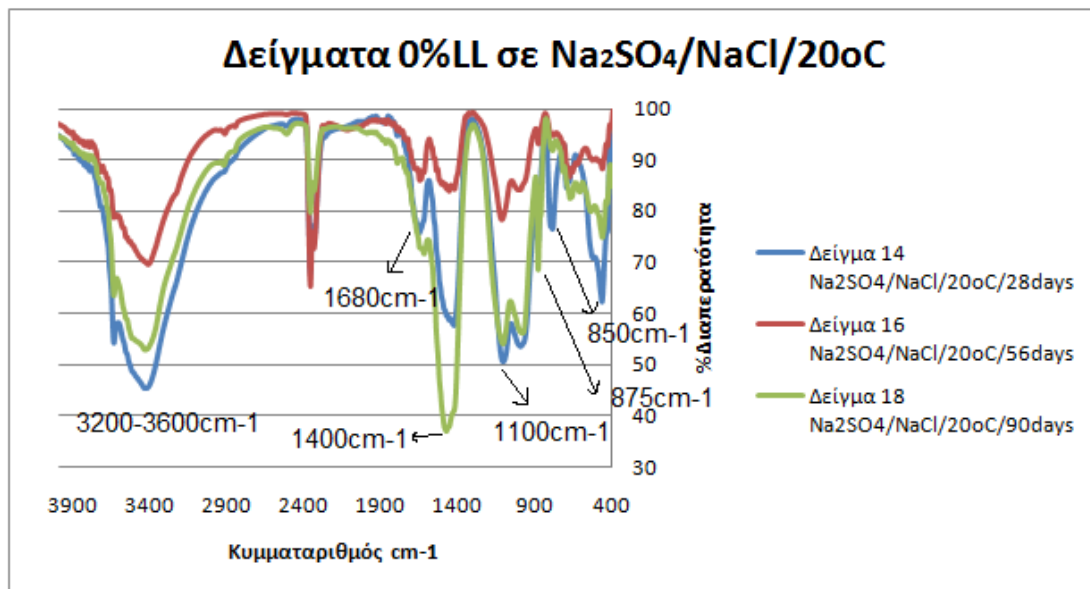
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού νατρίου στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



Διάγραμμα 6: Δείγματα 0%LL σε διάλυμα Na₂SO₄ στους 50°C για 28, 56, 90 ημέρες.

➤ 5%Na₂SO₄/5%NaCl 20°C

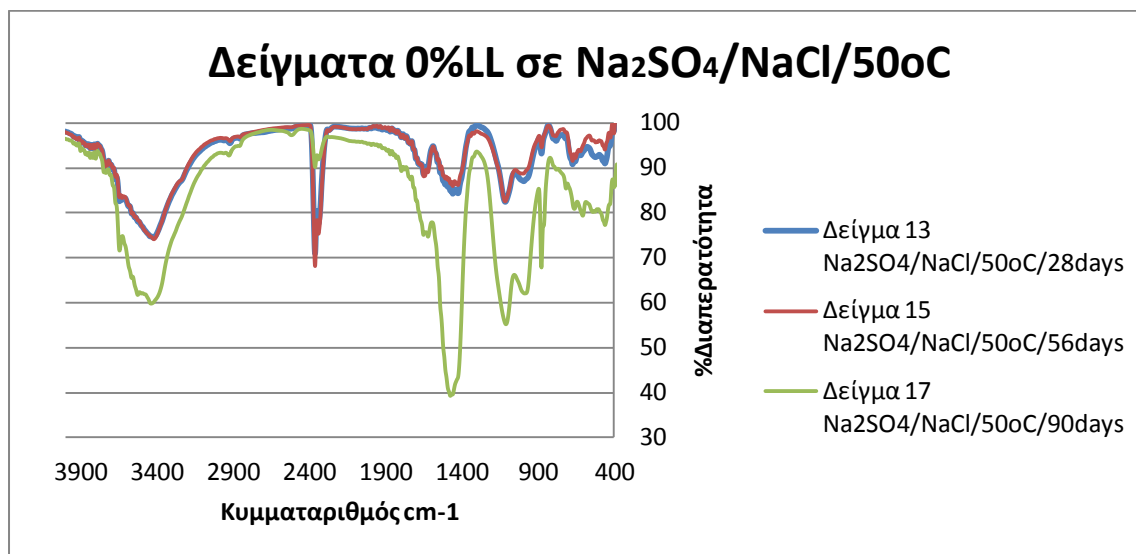
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού και χλωριούχου νατρίου στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



Διάγραμμα 7: Δείγματα 0%LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 20°C για 28, 56, 90 ημέρες.

➤ 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C

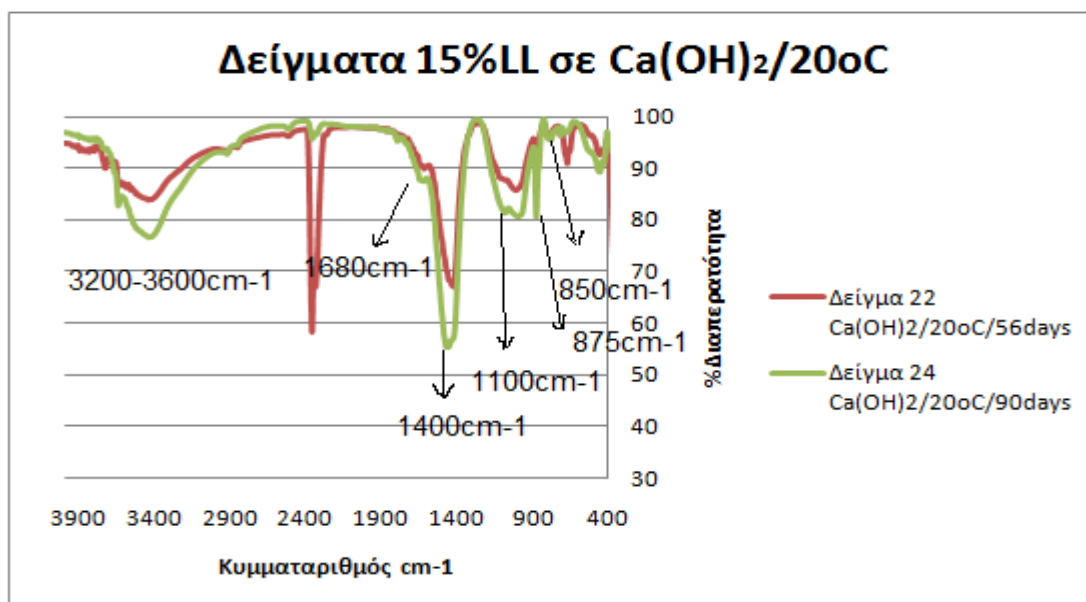
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού και χλωριούχου νατρίου 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



Διάγραμμα 8: Δείγματα 0%LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 50°C για 28, 56, 90 ημέρες.

- 15%LL
 - Κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂ 20°C

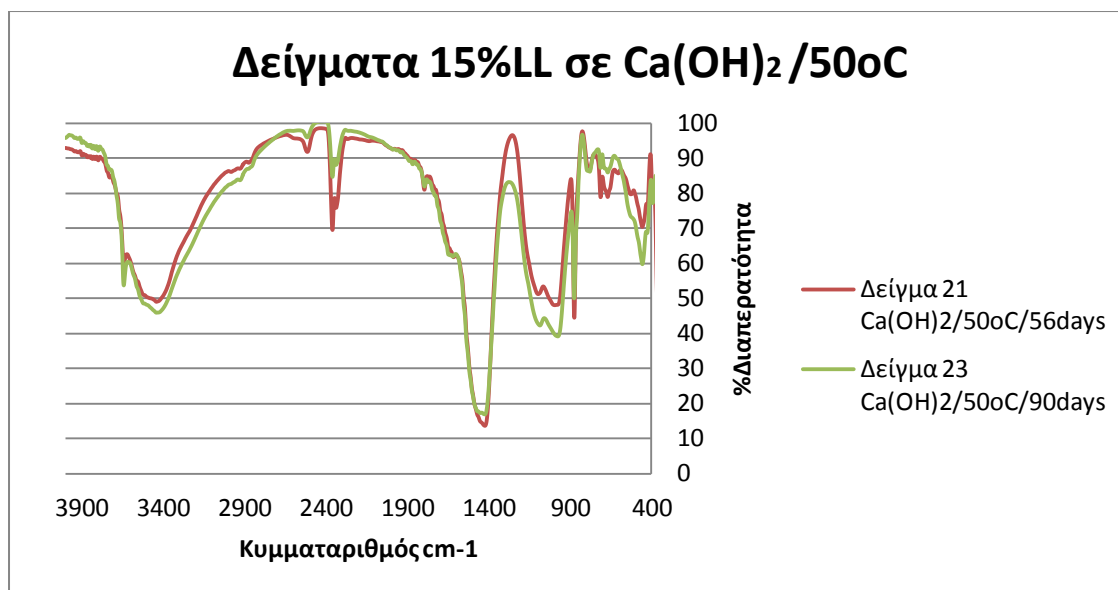
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδράσβεστου 20°C για 56 και 90 ημέρες.



Διάγραμμα 9 :Δείγματα 15%LL σε διάλυμα Ca(OH)₂ στους 20°C για 56, 90 ημέρες.

- Κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂ 50°C

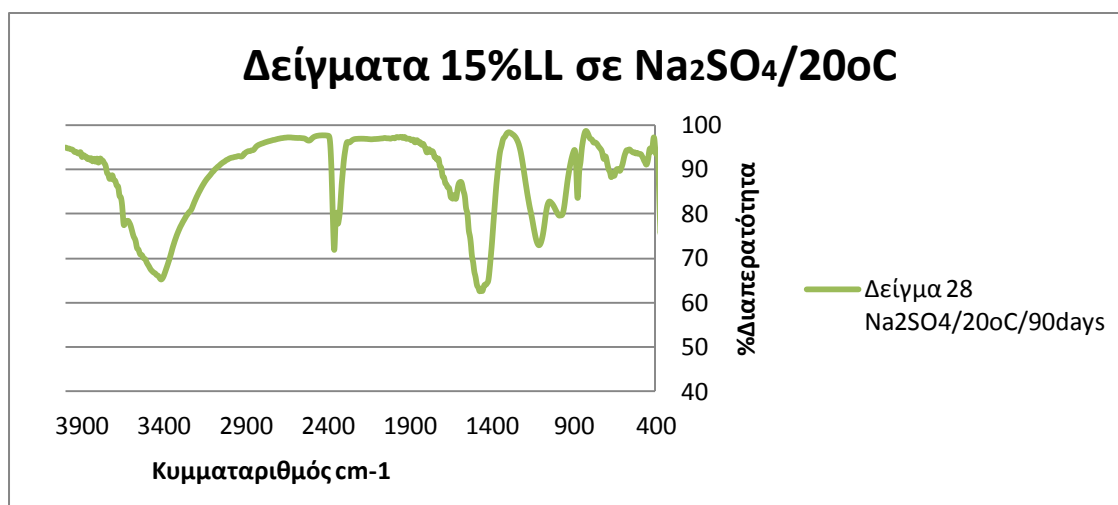
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδράσβεστου 50°C για 56 και 90 ημέρες.



Διάγραμμα 10: Δείγματα 15%LL σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 50°C για 56, 90 ημέρες

➤ $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ 20°C

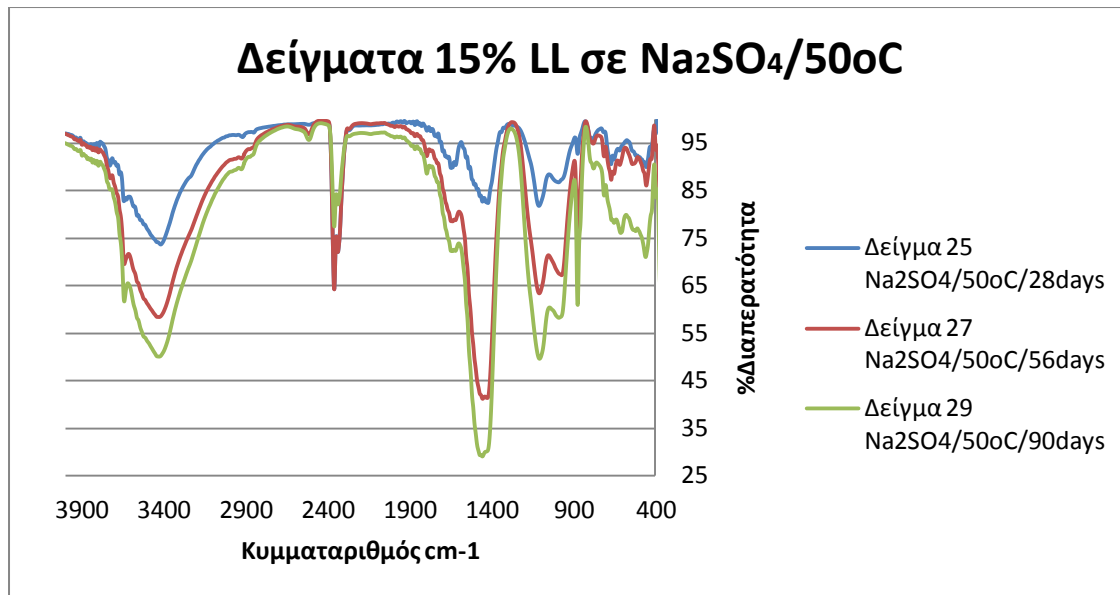
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού νατρίου 20°C για 90 ημέρες.



Διάγραμμα 11: Δείγματα 15%LL σε διάλυμα Na_2SO_4 στους 20°C για 56 και 90 ημέρες.

➤ $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ 50°C

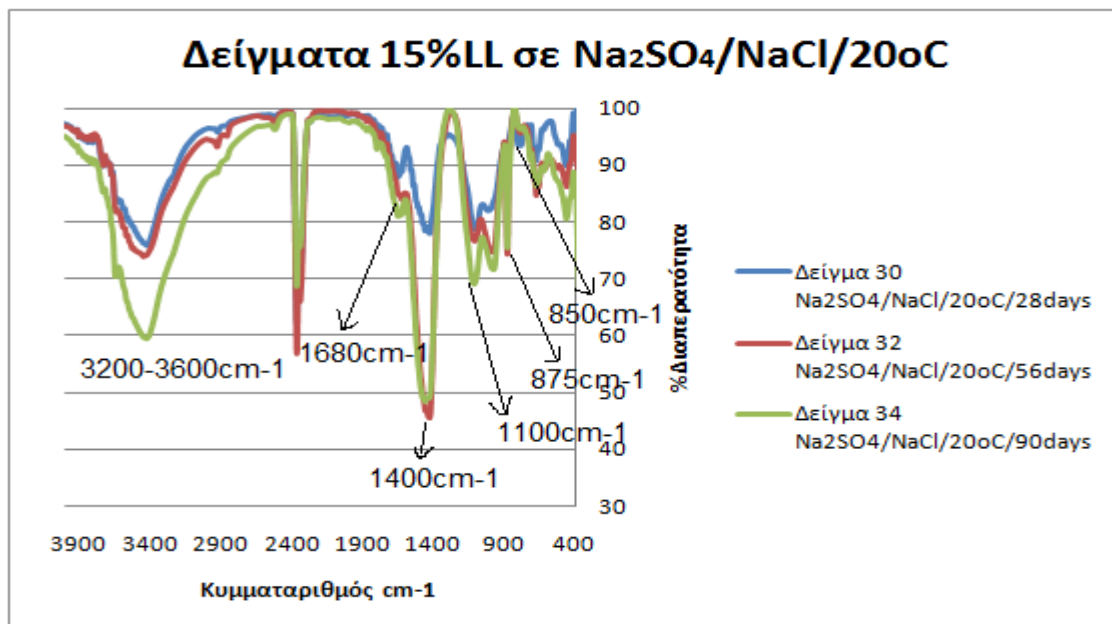
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού νατρίου 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



Διάγραμμα 12: Δείγματα 15%LL σε διάλυμα Na₂SO₄ στους 50°C για 28, 56, 90 ημέρες

➤ 5%Na₂SO₄/5%NaCl 20°C

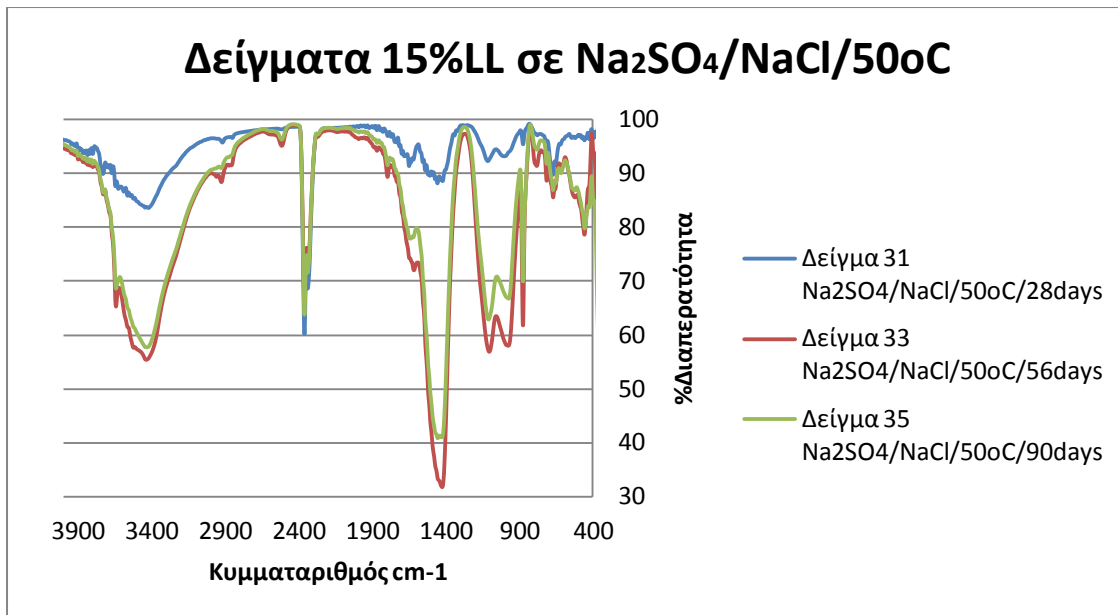
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού και χλωριούχου νατρίου 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



Διάγραμμα 13: Δείγματα 15%LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 20°C για 28, 56, 90 ημέρες

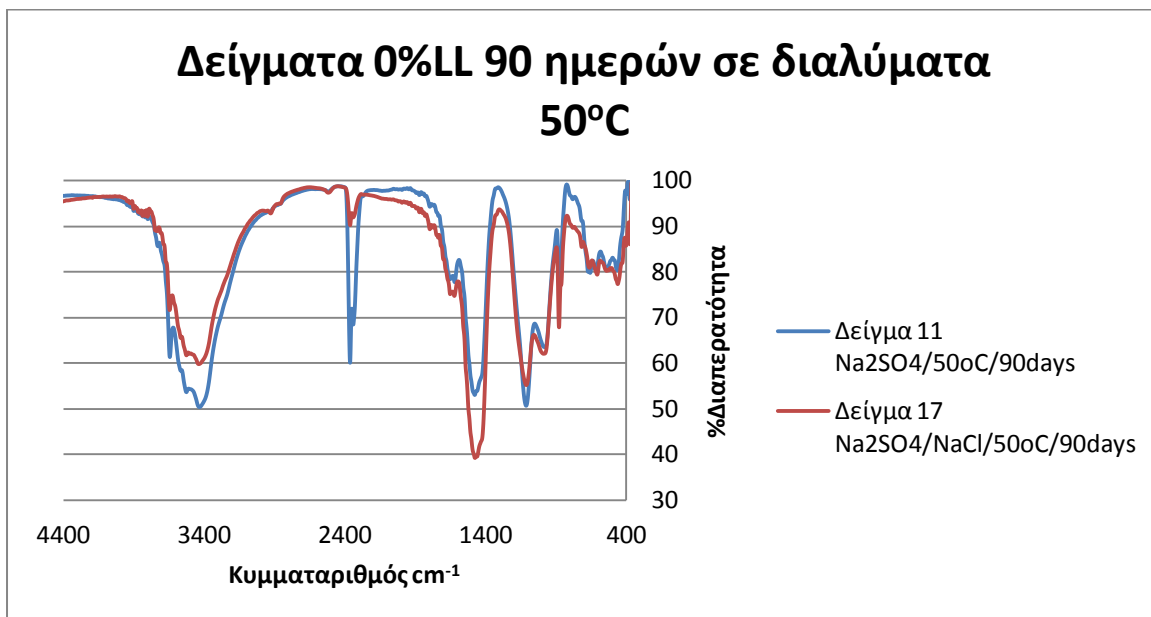
➤ 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού και χλωριούχου νατρίου 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



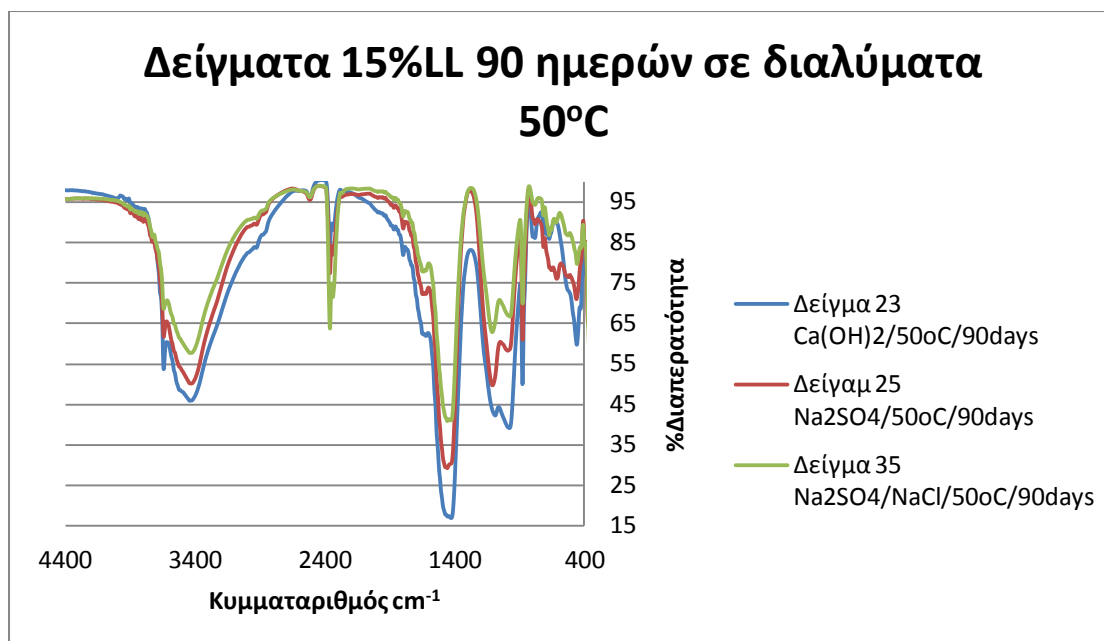
Διάγραμμα 14 :Δείγματα 15%LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 20°C για 28, 56, 90 ημέρες.

- 0%LL 90 ημέρες 50°C



Διάγραμμα 15: Δείγματα 0%LL σε διαλύματα 50°C για 90 ημέρες.

- 15%LL 90 ημέρες 50°C



Διάγραμμα 16: Δείγματα 15%LL σε διαλύματα 50oC για 90 ημέρες.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα και των δυο ειδών δειγμάτων (0%LL, 15%LL) εμφανίζονται κορυφές περί τα 850cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στο δεσμό AlO_6 . Ακόμη οι κορυφές στα 850cm^{-1} περίπου αποδίδονται στο δεσμό S-O ενώ οι κορυφές που παρουσιάζονται στα 1680cm^{-1} και στα $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ οφείλονται στο δεσμό O-H. Οι παραπάνω ομάδες απαρτίζουν το μόριο του ετρινγκίτη. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στα 875 και 1400cm^{-1} περίπου αποδίδονται στον ασβεστίτη που προέρχεται από τον ασβεστόλιθο ή στην ενανθράκωση που έχει υποστεί το δείγμα. Η ύπαρξη αυτή του ασβεστίτη επιβεβαιώνεται και τις αναλύσεις με ακτίνες X.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι κορυφές των ασβεστολιθικών και των μη ασβεστολιθικών είναι ίδιες όπως και ότι παρουσιάζουν παρόμοιες συμπεριφορές για όλους τους κυμματαριθμούς.

G. Βαρυδομετρία TG-DCG

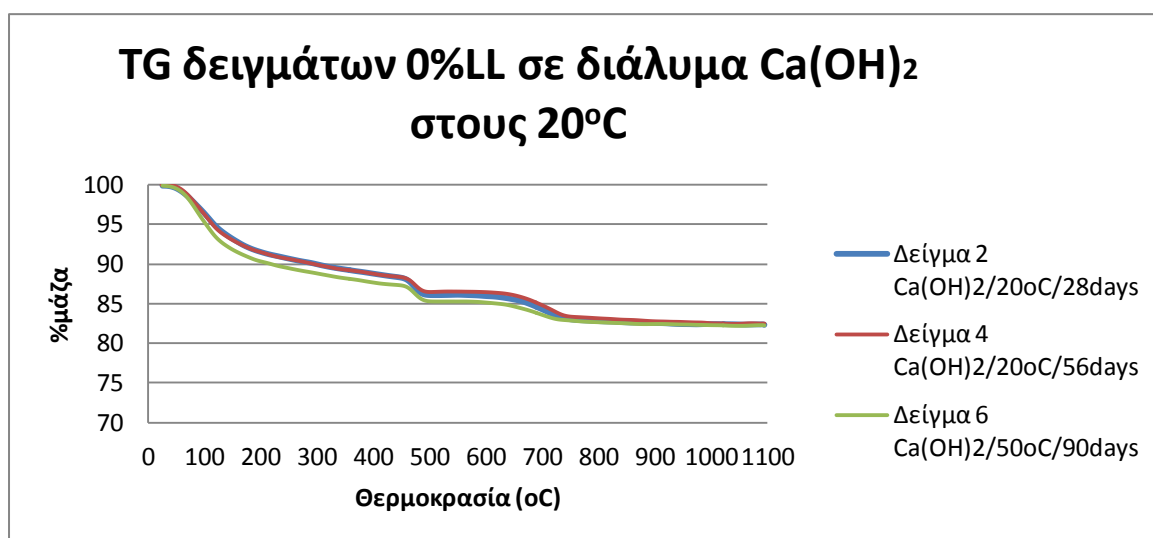
Μετρήσεις βαρυδομετρίας και διαφορικής βαρυδομετρίας πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγμα για όλες τις συνθήκες με σκοπό την ταυτοποίηση των ενώσεων που περιέχονται. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα που λόγω των πολλών δειγμάτων οι παρουσιάσεις

των διαγραμμάτων θα γίνεται με βάση τις συνθήκες και το είδος του τσιμέντου (ασβεστολιθικό 15%LL και μη ασβεστολιθικό 0%LL) ενώ στο τέλος θα παρουσιαστούν διαγράμματα ανά κατηγορία τσιμέντου.

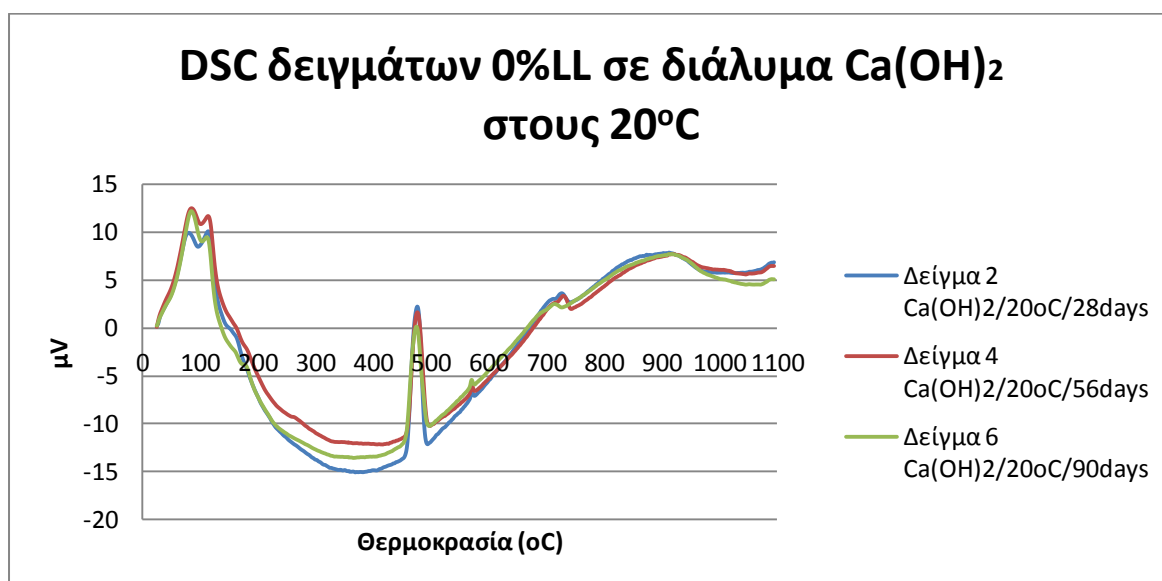
- **0%LL**

- Κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)_2 20°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδράσβεστου στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



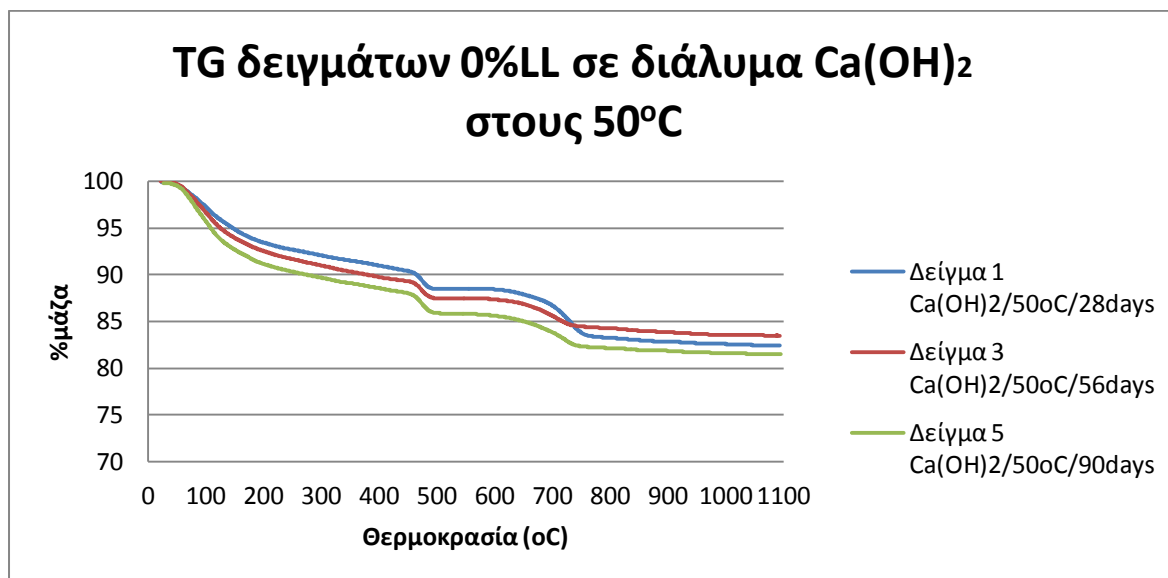
Διάγραμμα 17: Βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα Ca(OH)_2 στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



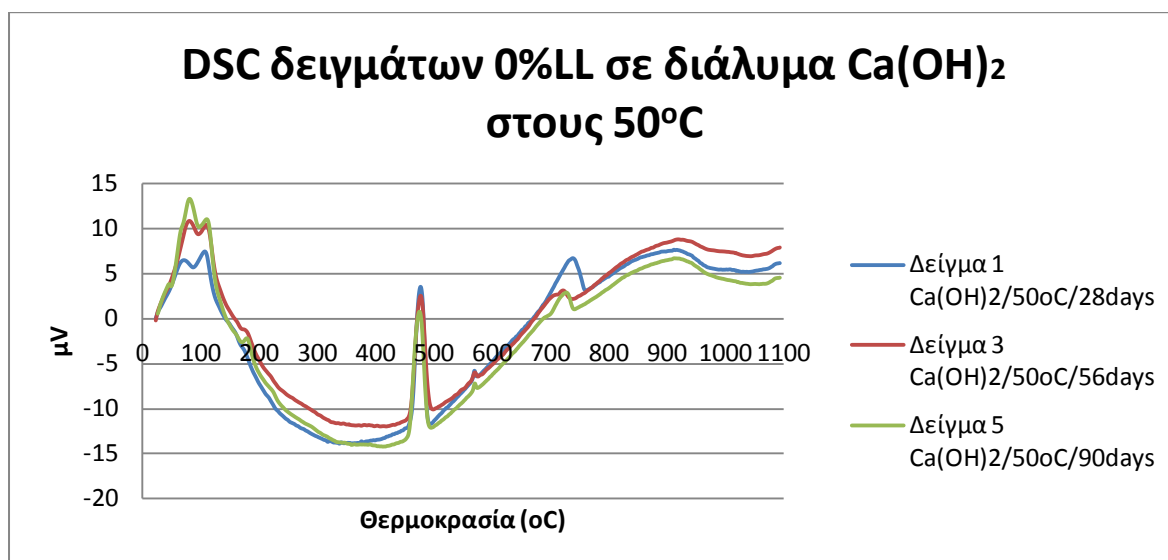
Διάγραμμα 18 : Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα Ca(OH)_2 στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες

➤ Κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 50°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδράσβεστου στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



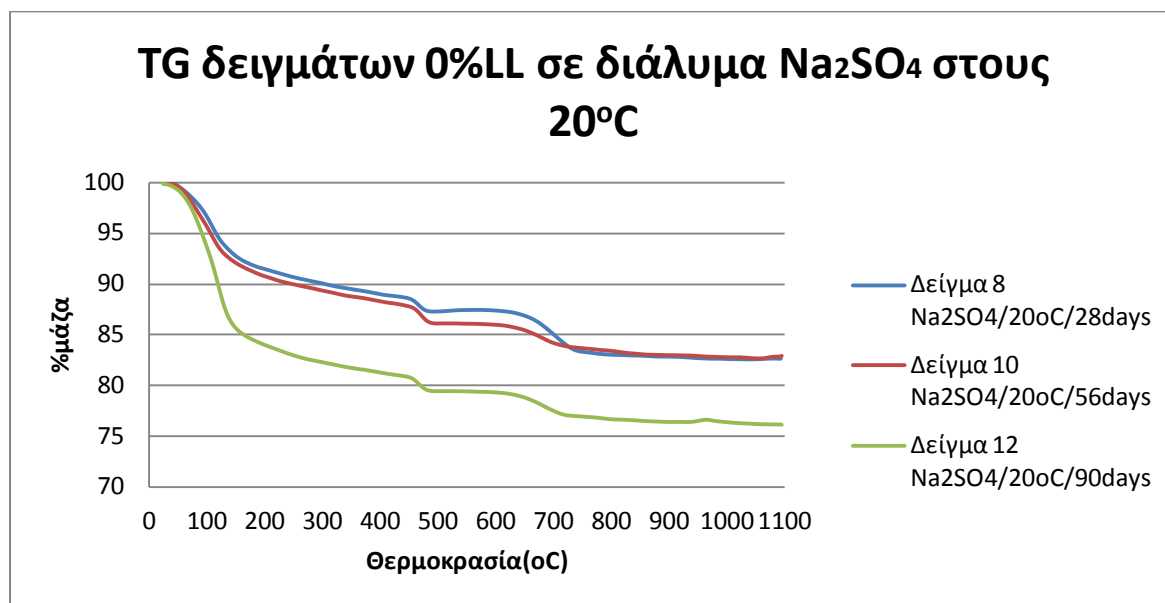
Διάγραμμα 19: Βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



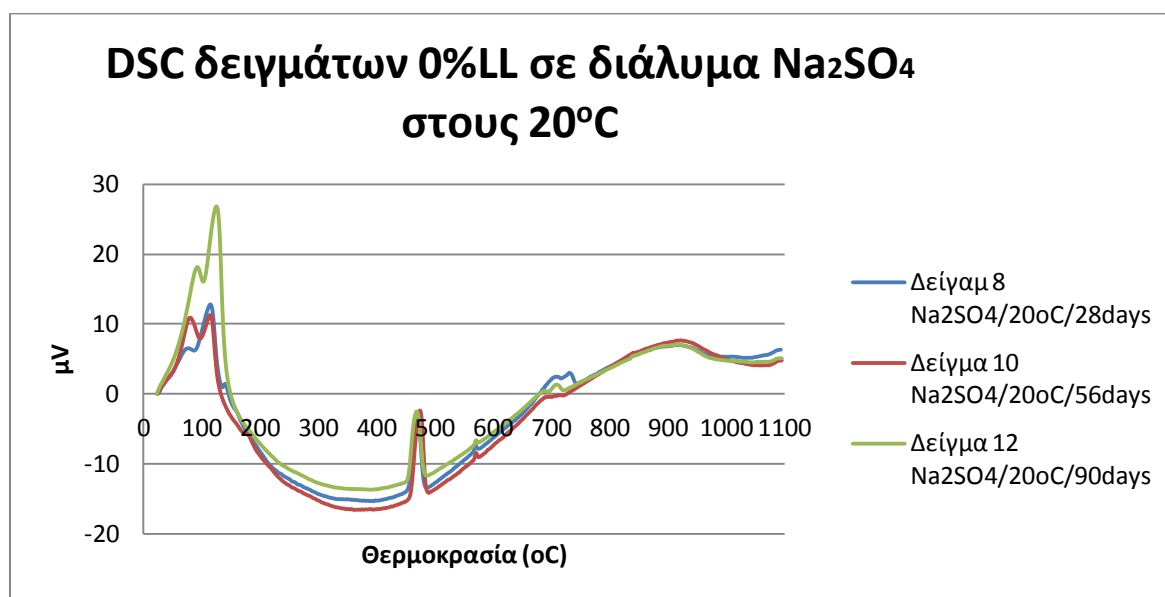
Διάγραμμα 20: Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.

➤ 5% Na_2SO_4 20°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θειικού νατρίου στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



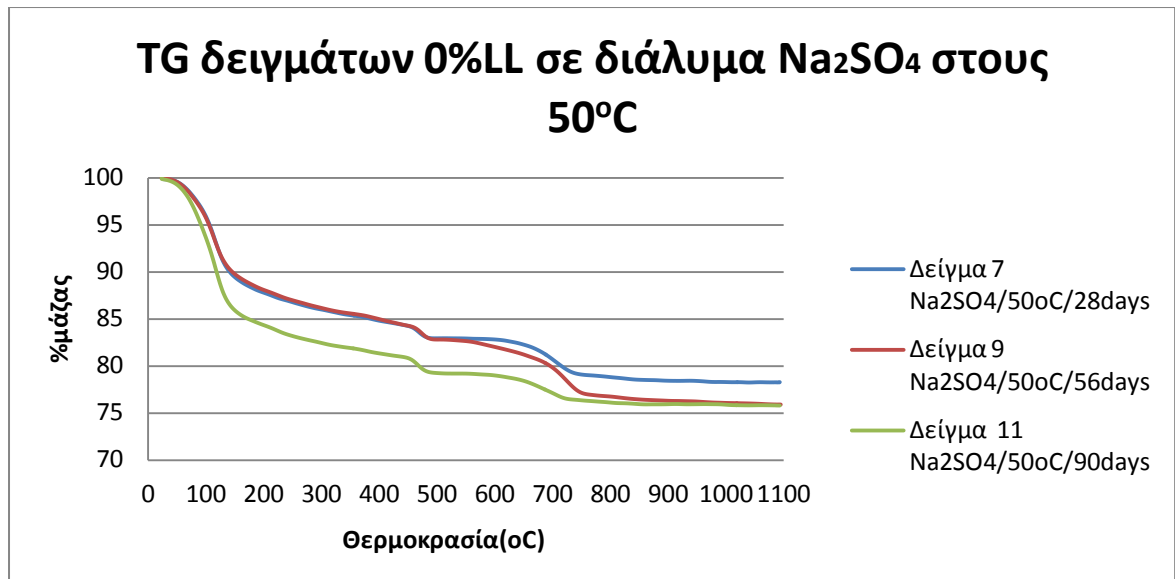
Διάγραμμα 21: Βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα Na₂SO₄ στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



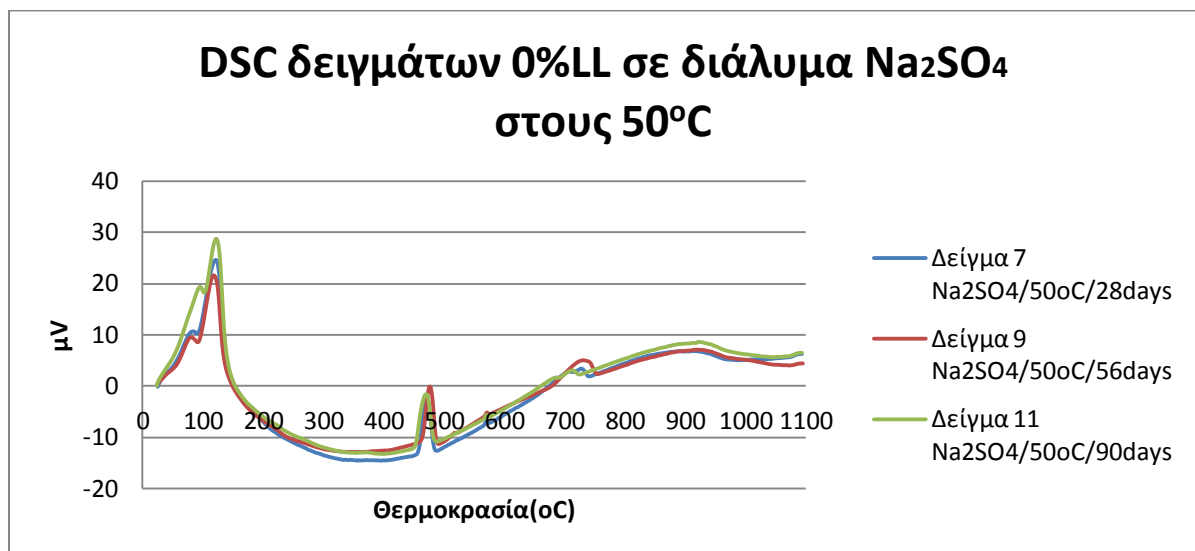
Διάγραμμα 22: Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 0% σε διάλυμα Na₂SO₄ στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.

➤ 5%Na₂SO₄ 50°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θειικού νατρίου στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



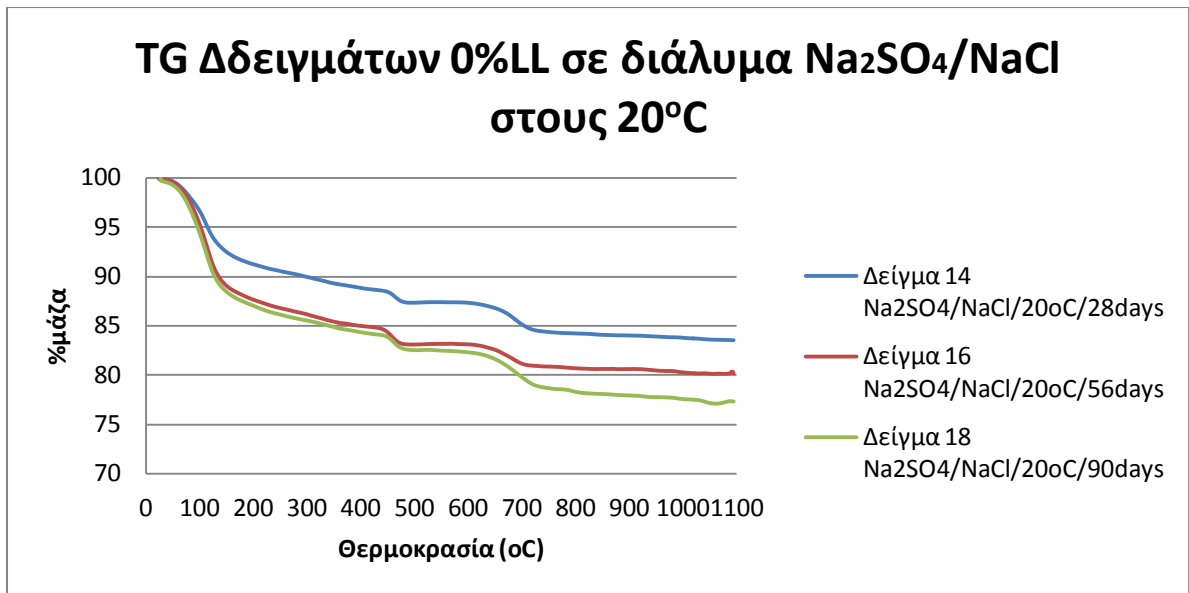
Διάγραμμα 23: Βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα Na₂SO₄ στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



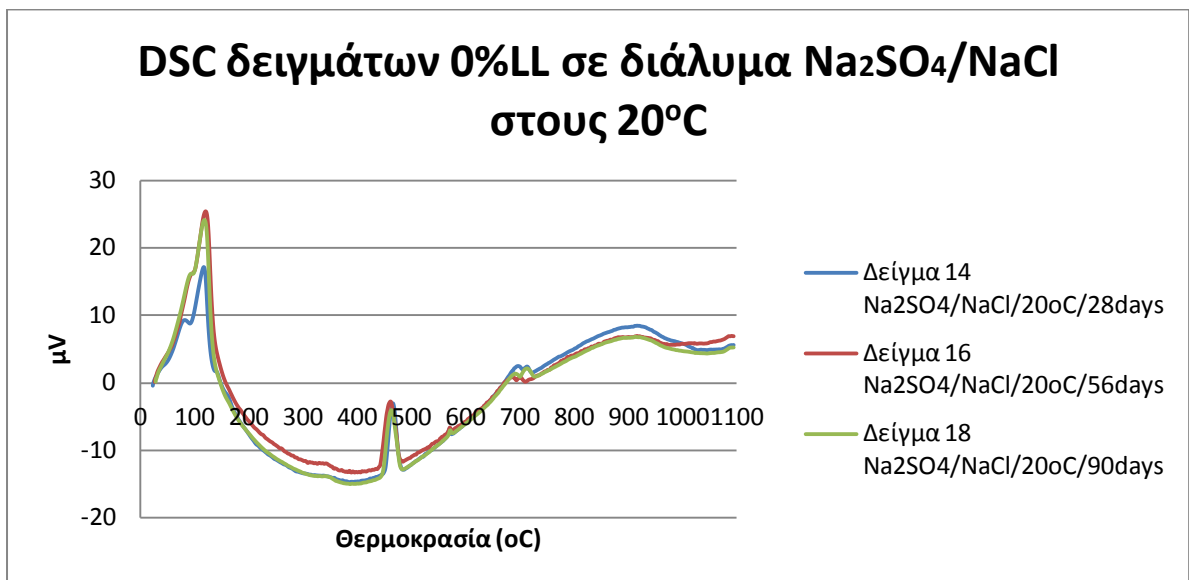
Διάγραμμα 24: Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα Na₂SO₄ στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.

➤ 5%Na₂SO₄/5%NaCl 20°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού και χλωριούχου νατρίου στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



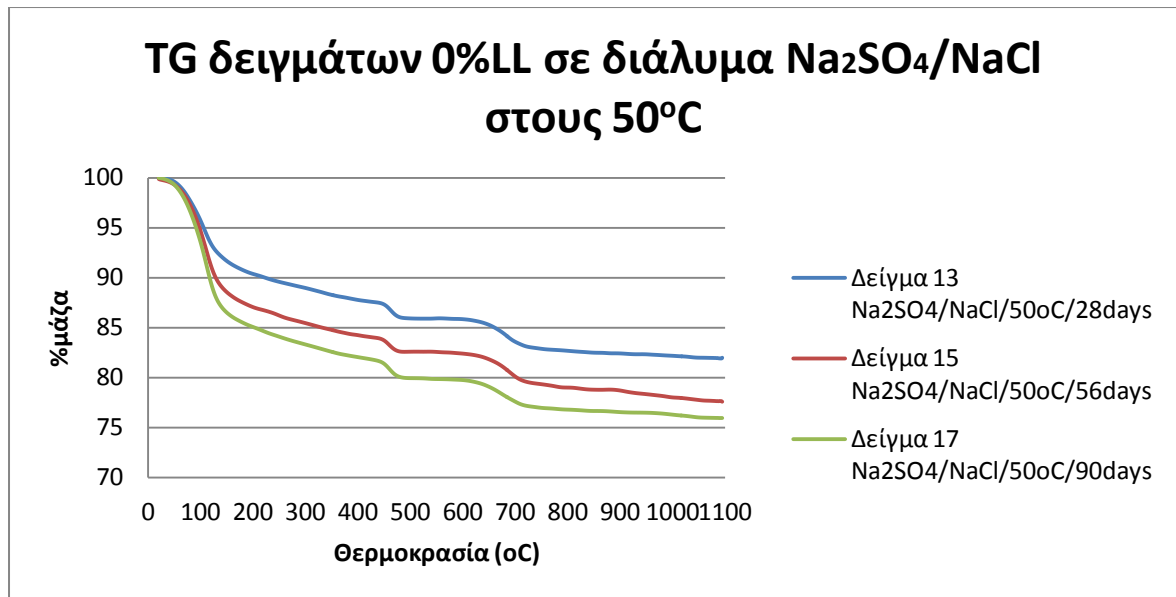
Διάγραμμα 25: Βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



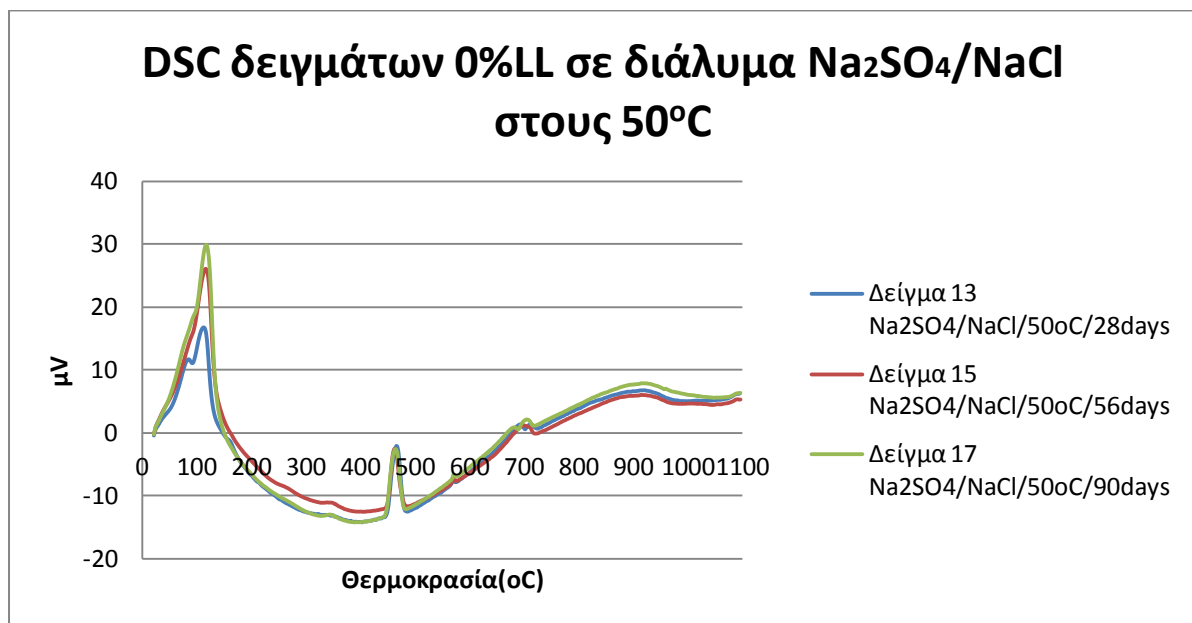
Διάγραμμα 26: Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.

➤ 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού και χλωριούχου νατρίου στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



Διάγραμμα 27: Βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.

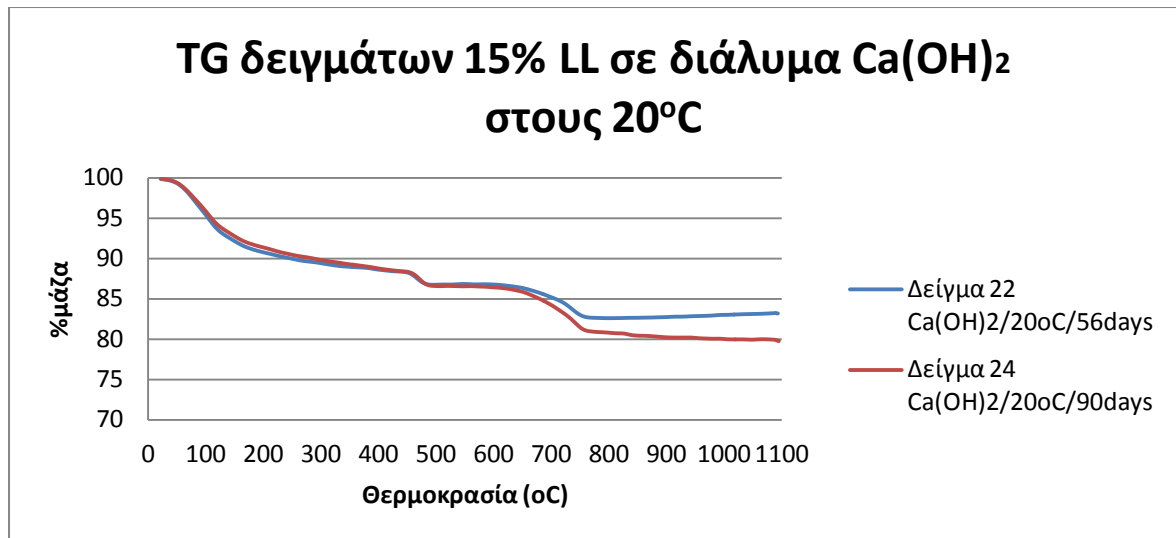


Διάγραμμα 28 : Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.

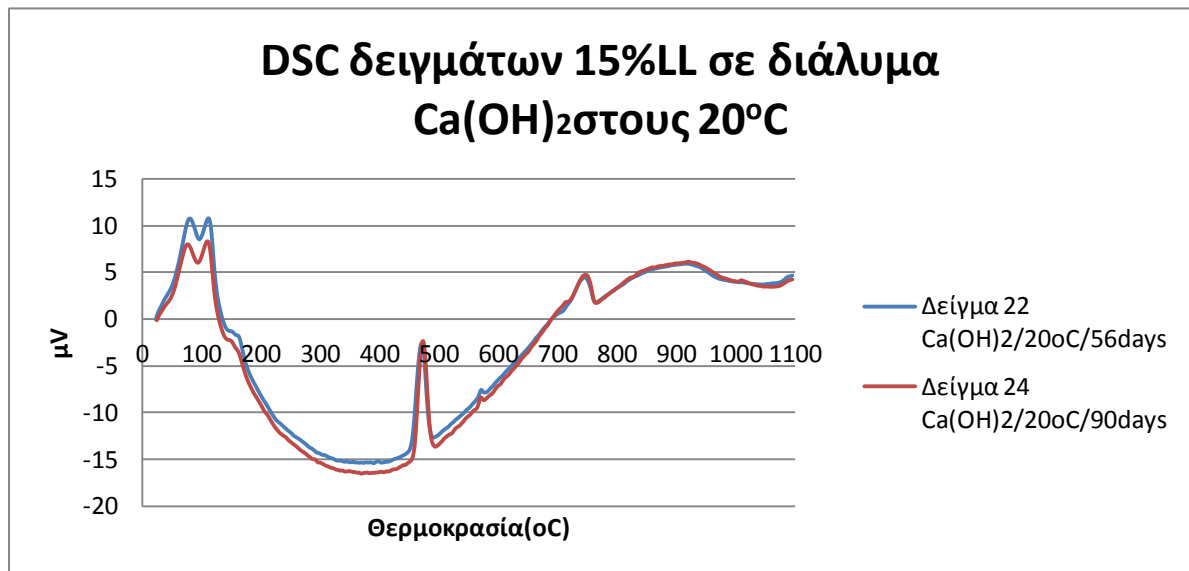
- **15%LL**

- 5%Ca(OH)₂ 20°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδράσβεστου στους 20°C για 56 και 90 ημέρες.



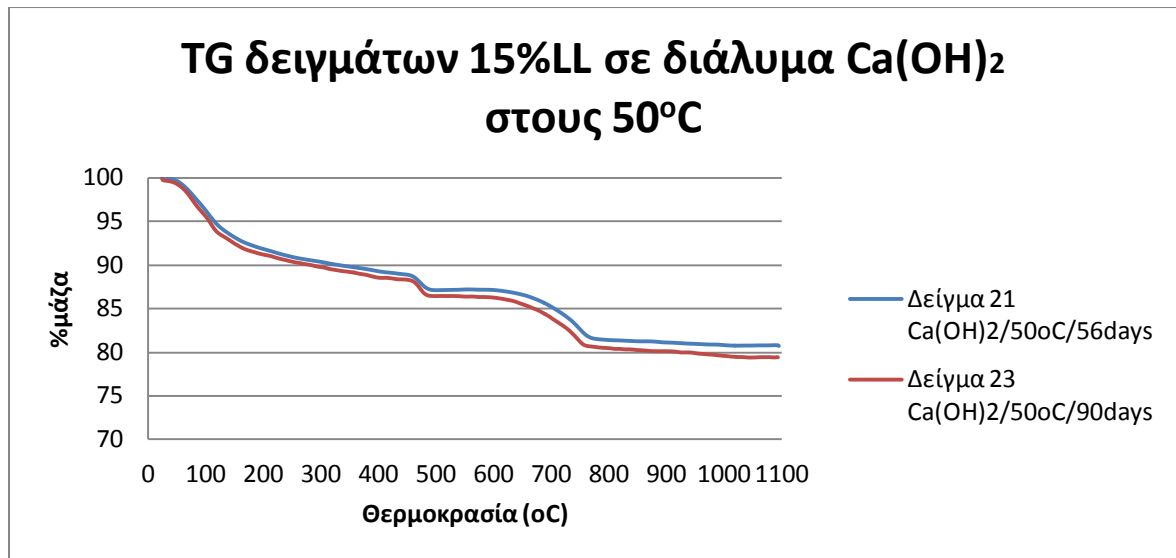
Διάγραμμα 29: Βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL σε διάλυμα Ca(OH)₂ στους 20°C για 56 και 90 ημέρες.



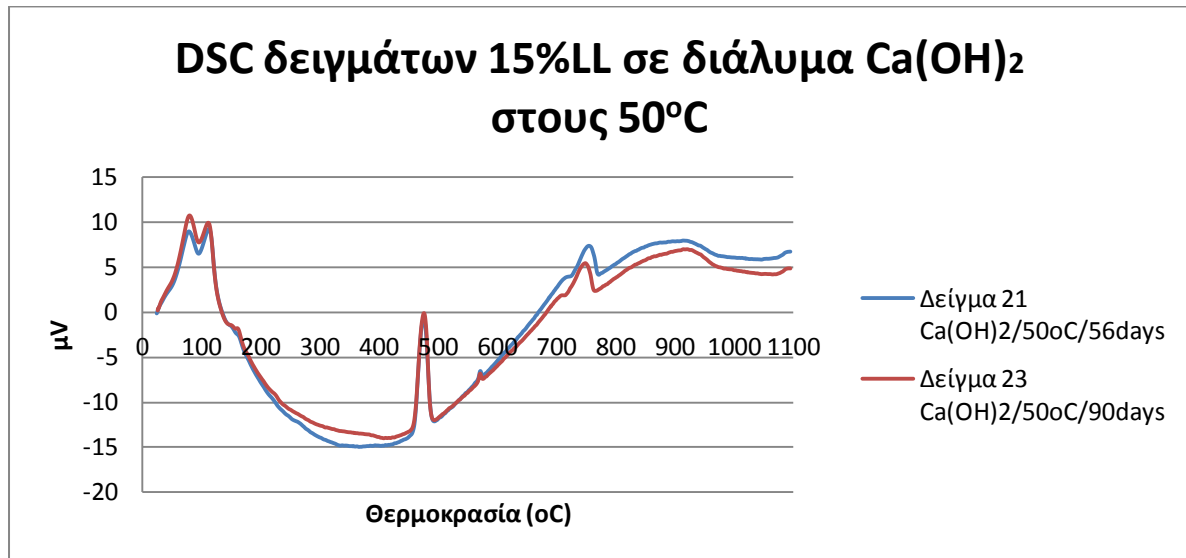
Διάγραμμα 30: Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL σε διάλυμα Ca(OH)₂ στους 20°C για 56 και 90 ημέρες.

➤ 5%Ca(OH)₂50°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδράσβεστου στους 50°C για 56 και 90 ημέρες.



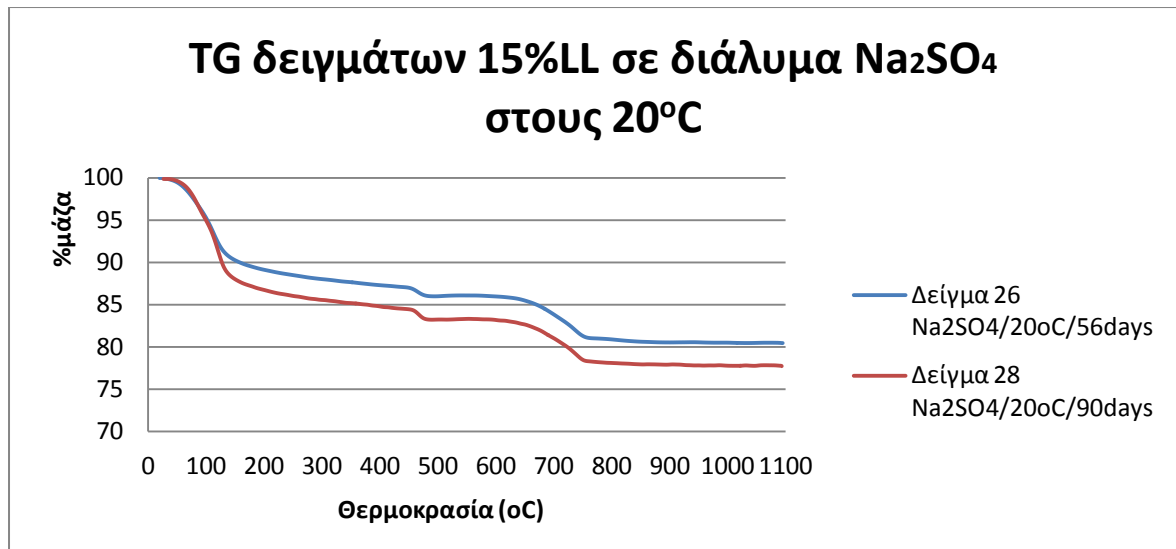
Διάγραμμα 31 :Βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL σε διάλυμα Ca(OH)₂στους 50°C για 56 και 90 ημέρες.



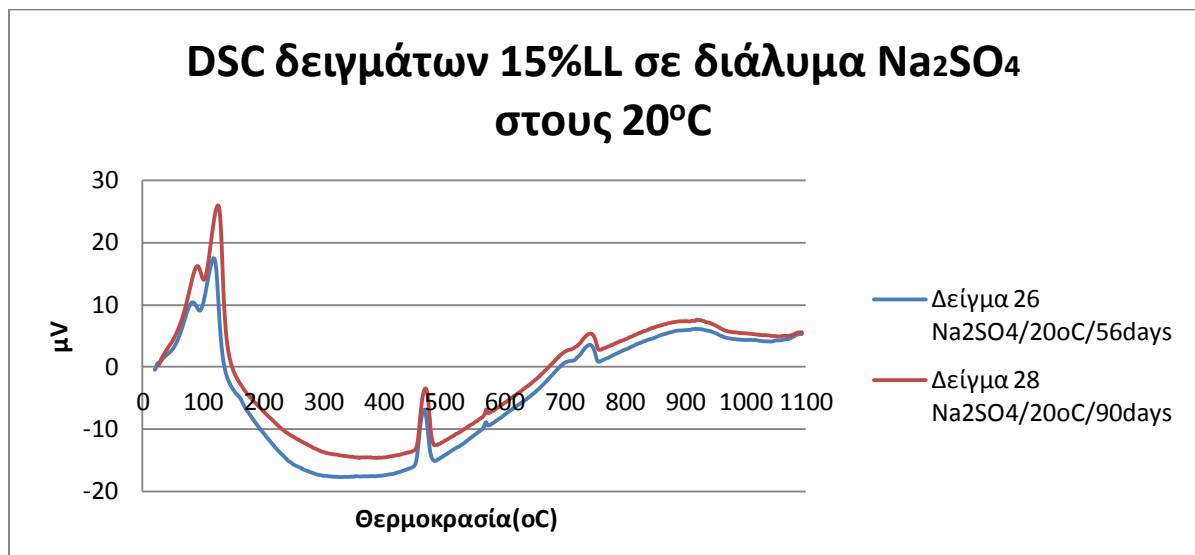
Διάγραμμα 32:Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL σε διάλυμα Ca(OH)₂ στους 50°C για 56 και 90 ημέρες.

➤ 5%Na₂SO₄ 20°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θειικού νατρίου στους 20°C για 56 και 90 ημέρες.



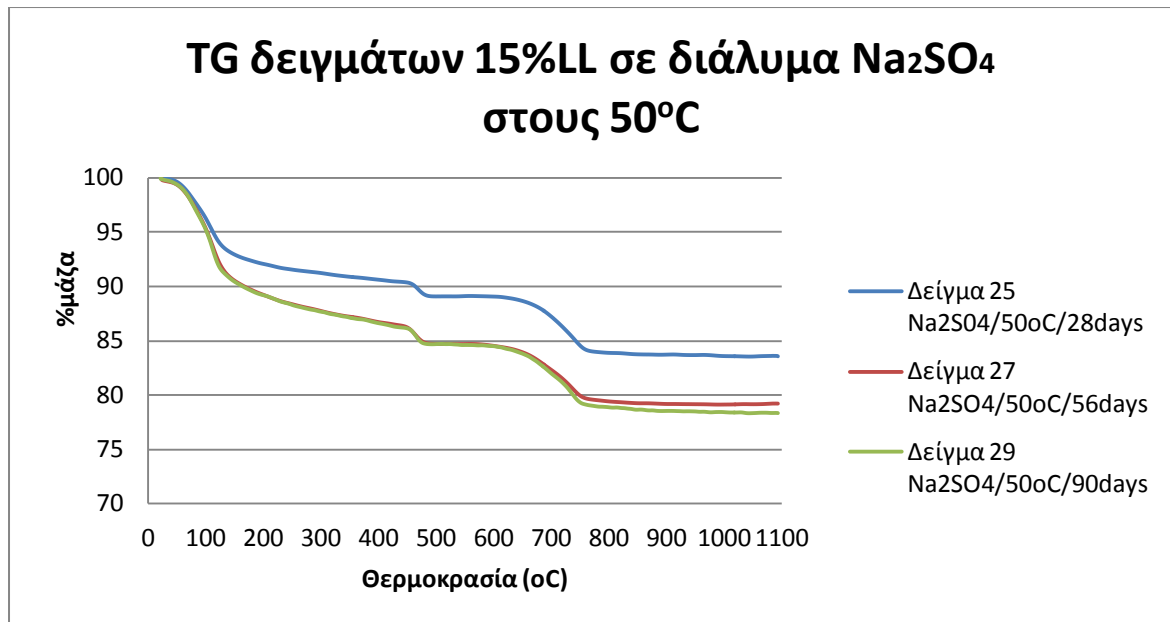
Διάγραμμα 33: Βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL σε διάλυμα Na₂SO₄ στους 20°C για 56 και 90 ημέρες.



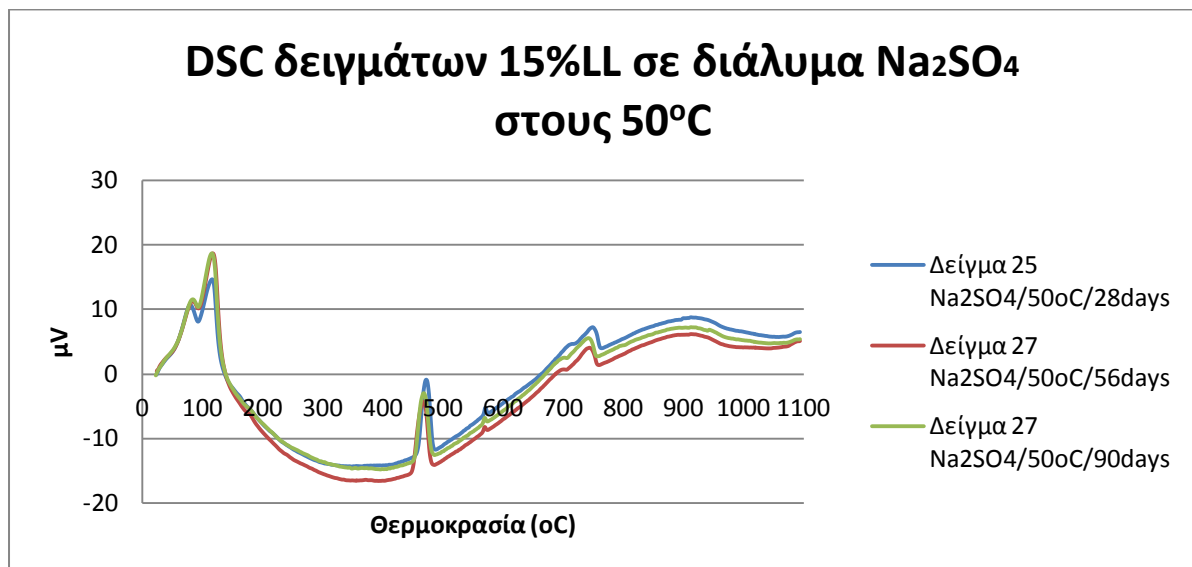
Διάγραμμα 34: Διαφορική Βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL σε διάλυμα Na₂SO₄ στους 20°C για 56 και 90 ημέρες.

➤ 5%Na₂SO₄50°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού νατρίου στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



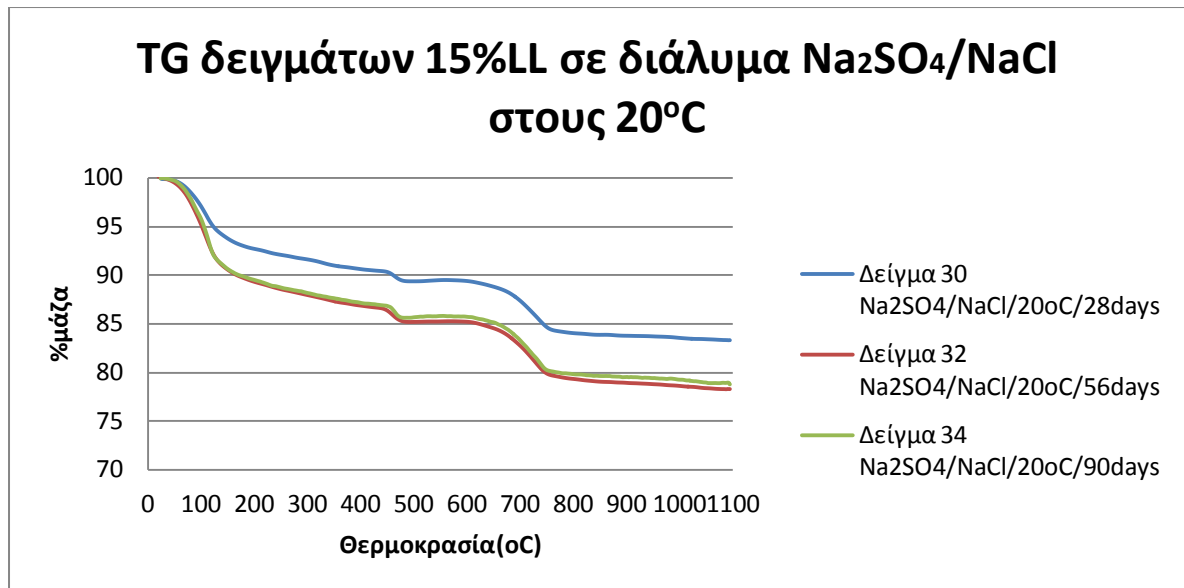
Διάγραμμα 35: Βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL σε διάλυμα Na₂SO₄ στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



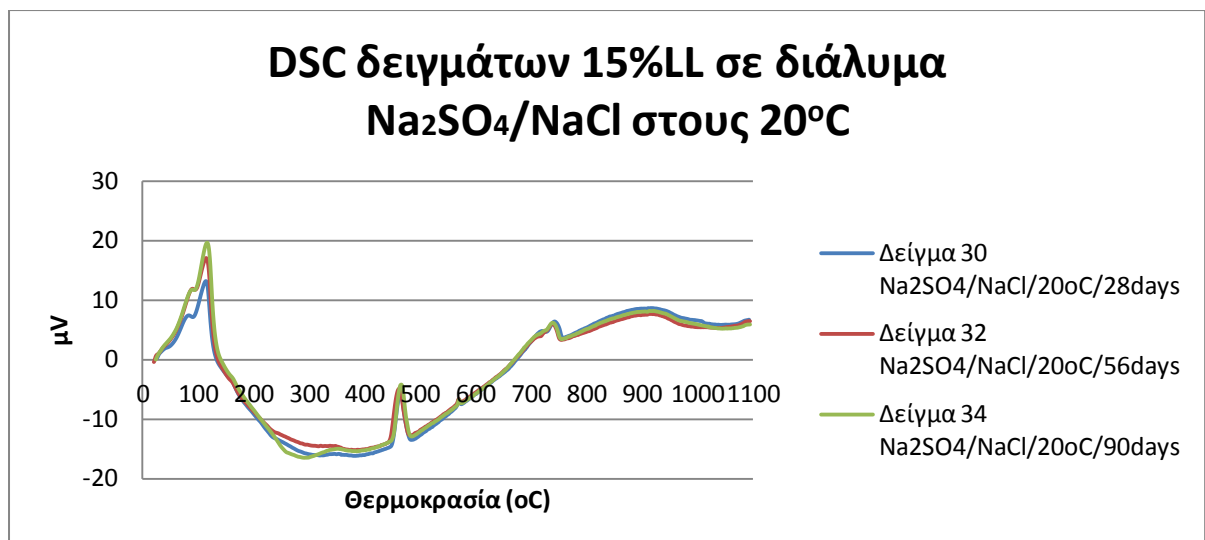
Διάγραμμα 36: Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL σε διάλυμα Na₂SO₄ στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.

➤ 5%Na₂SO₄/5%NaCl 20°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού και χλωριούχου νατρίου στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



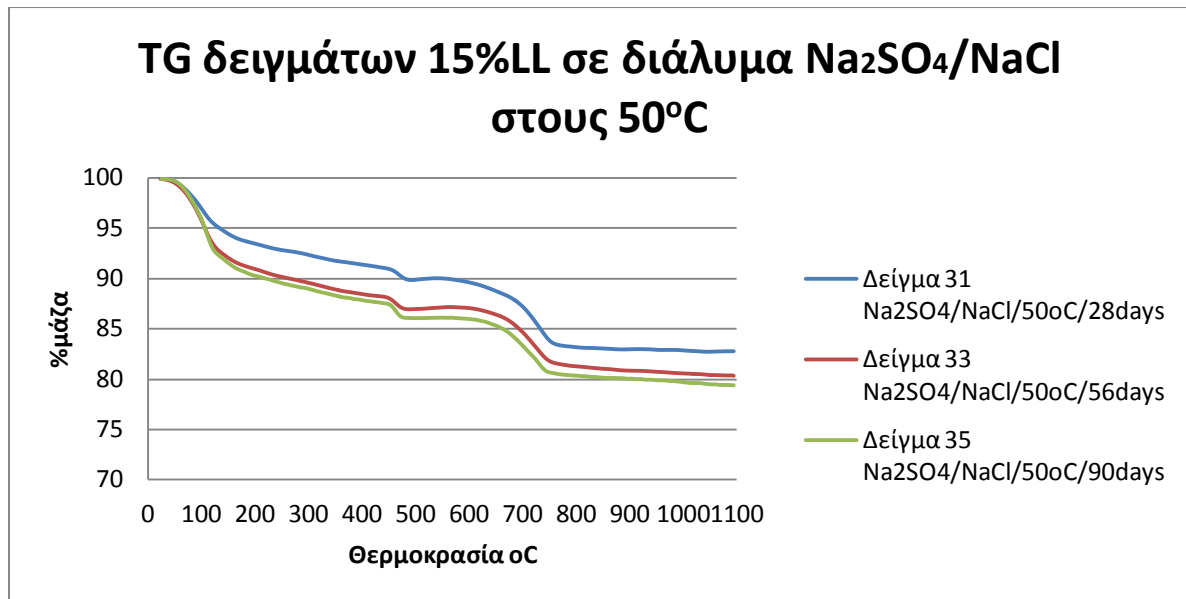
Διάγραμμα 37: : Βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LLσε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 20°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



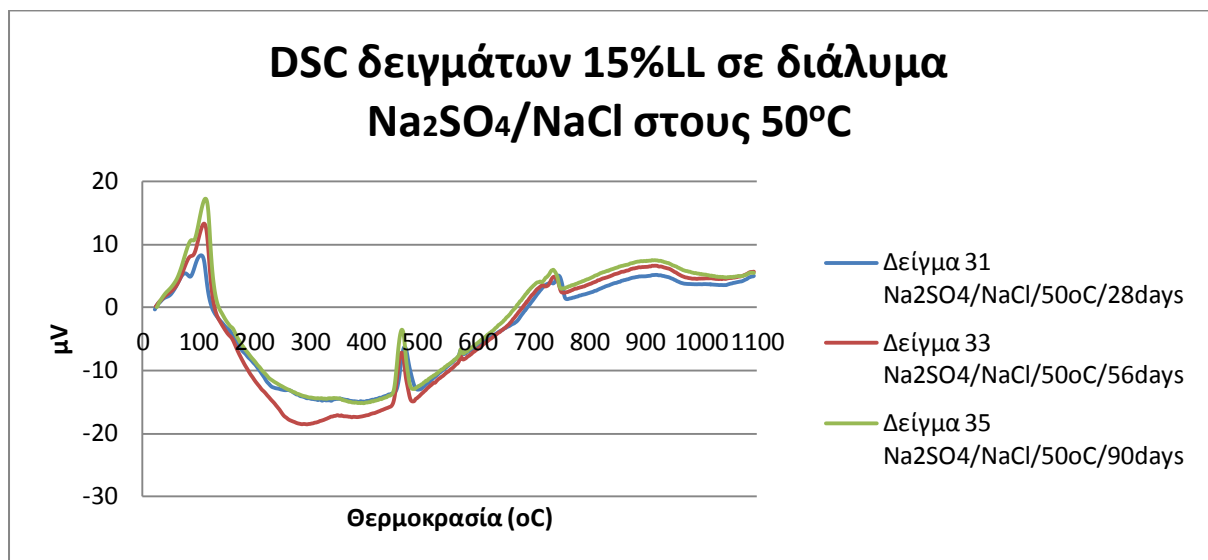
Διάγραμμα 38: Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 15% LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 20°C για 28,56 και 90 ημέρες.

➤ 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 15%LL που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θεικού και χλωριούχου νατρίου στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



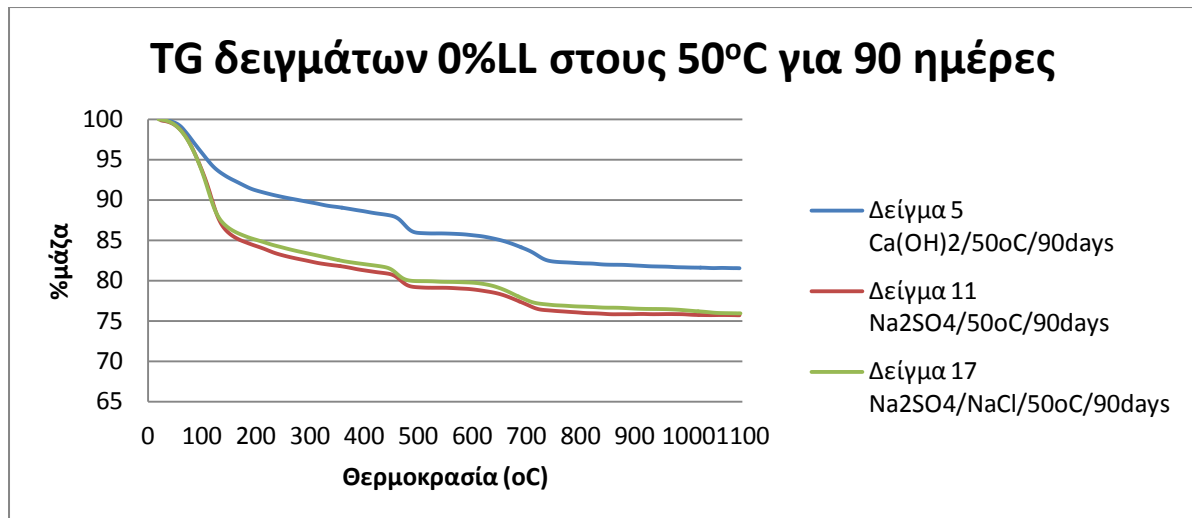
Διάγραμμα 39: Βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.



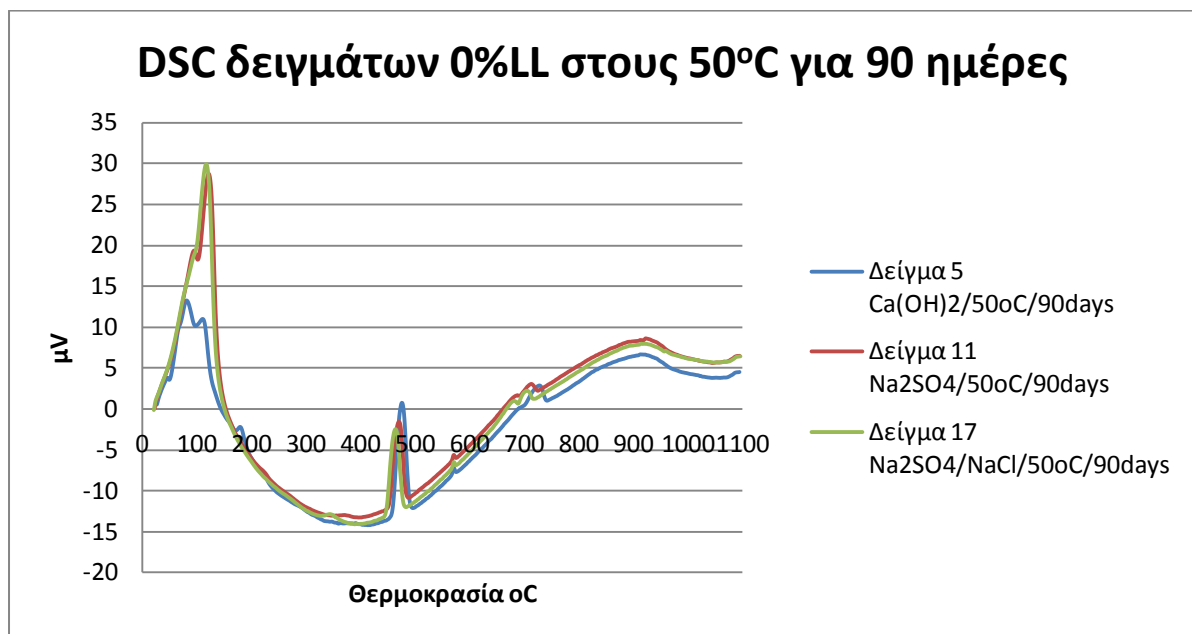
Διάγραμμα 40: Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL σε διάλυμα Na₂SO₄/NaCl στους 50°C για 28, 56 και 90 ημέρες.

- **0%LL 90 ημέρες 50°C**

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 0%LL όλων των συνθηκών στους 50°C για 90 ημέρες .



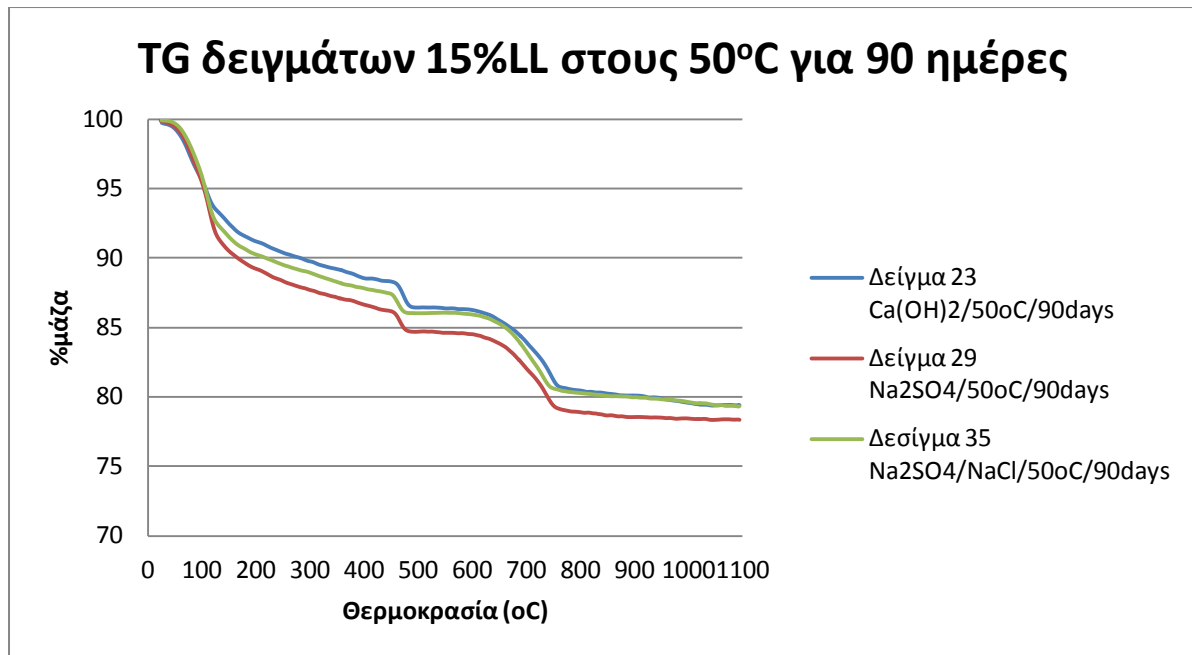
Διάγραμμα 41:Βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL 90 ημερών σε όλα τα διαλύματα στους 50°C.



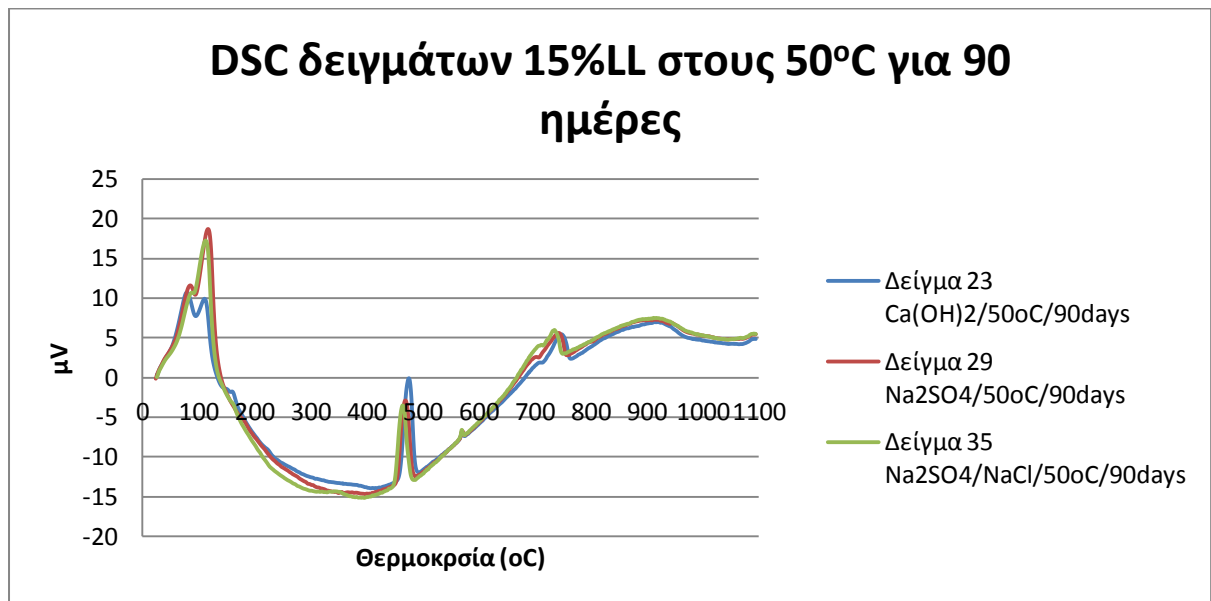
Διάγραμμα 42:Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 0%LL90ημερών σε όλα τα διαλύματα στους 500C.

- 15%LL 90 ημέρες 50°C

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 15%LL όλων των συνθηκών στους 50°C για 90 ημέρες .



Διάγραμμα 43: Βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL 90 ημερών σε όλα τα διαλύματα στους 50°C.



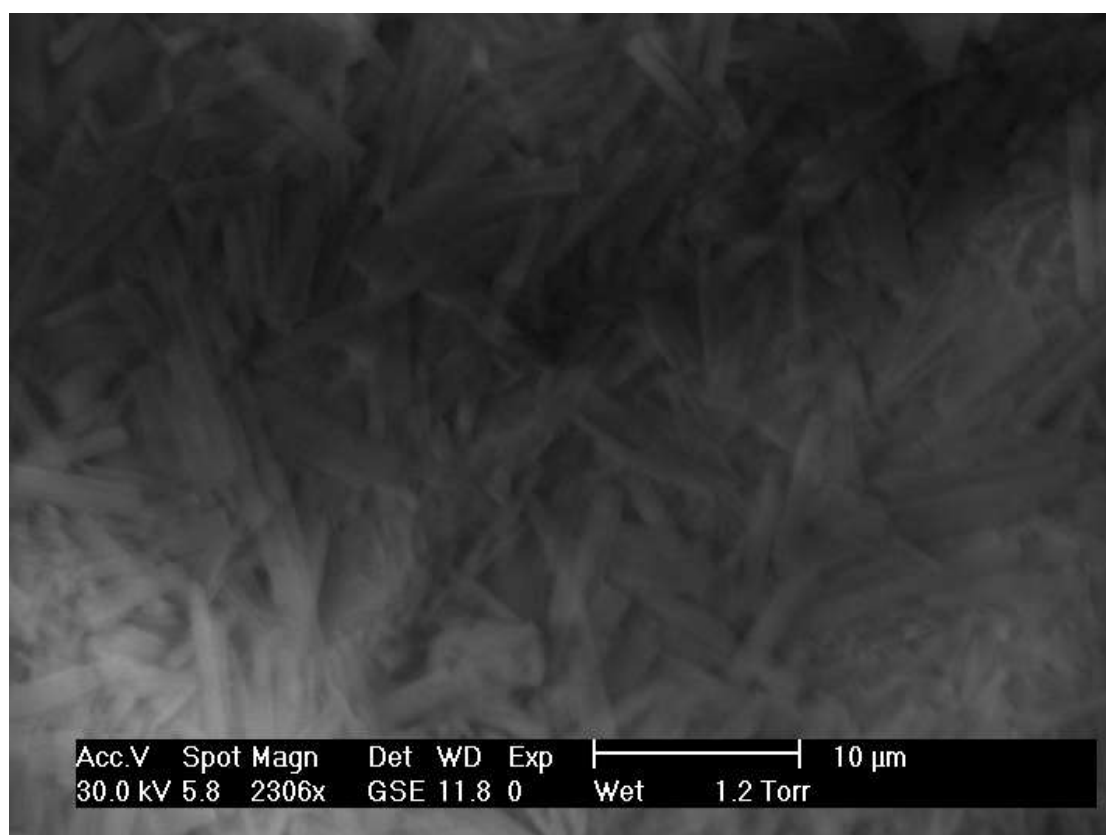
Διάγραμμα 44: Διαφορική βαρυδομετρία δειγμάτων 15%LL 90 ημερών σε όλα τα διαλύματα στους 50°C.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα τόσο τα δείγματα με 0% ασβεστόλιθο όσο και τα δείγματα με 15% ασβεστόλιθο εμφανίζουν τις ίδιες κορυφές. Έτσι οι κορυφές στους $80 \pm 5^\circ\text{C}$ που οφείλονται στο C-S-H, στους $115 \pm 5^\circ\text{C}$ που οφείλονται στην αφυδάτωση του ετρινγκίτη. Ακόμη η κορυφή στους $470 \pm 10^\circ\text{C}$ οφείλεται στη διάσπαση του πορτλαντίτη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ενώ η κορυφή στους $730 \pm 10^\circ\text{C}$ οφείλεται στη διάσπαση του ασβεστόλιθου. Τέλος οι κορυφές στους $573\text{-}575^\circ\text{C}$ οφείλεται στη διάσπαση του χαλαζία (SiO_2).

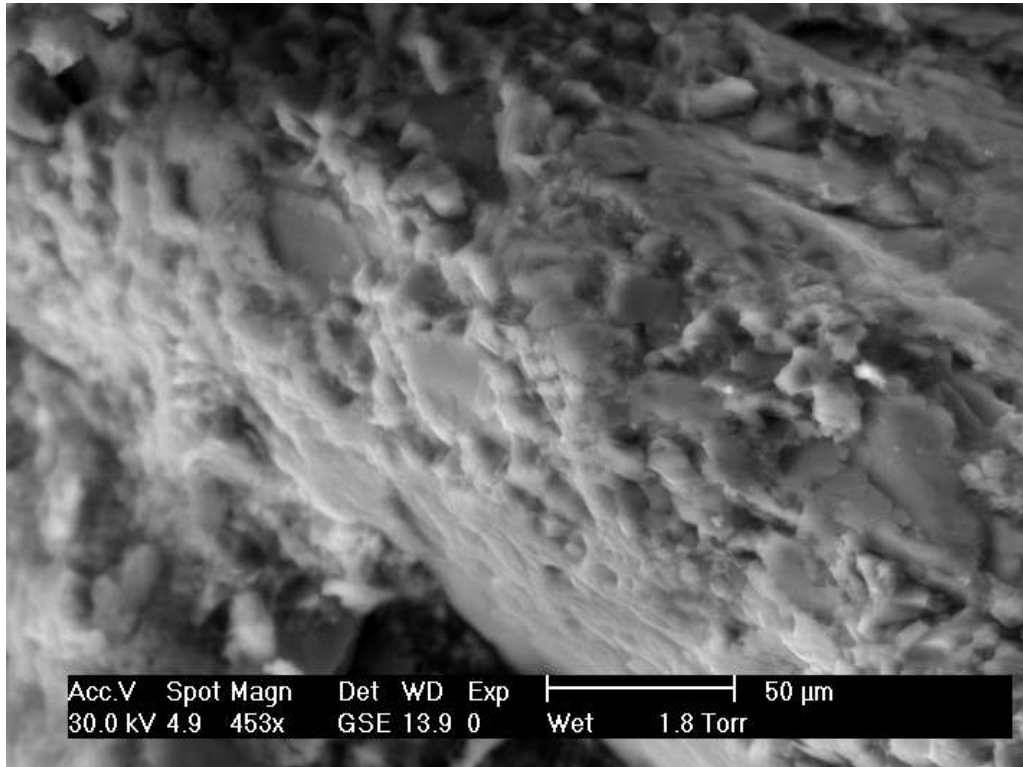
Η. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Πραγματοποιήθηκε μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και μικροανάλυση με ακτίνες Χ(EDAX) για τα δείγματα 0%LL και 15%LL που είχαν τοποθετηθεί σε διαλύματα 5%Na₂SO₄ και 5%Na₂SO₄/5%NaCl στους 50°C για 56 και 90 ημέρες όπως επίσης και τα δείγματα αναφοράς τα οποία εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα Ca(OH)₂ στους 20°C για 90ημέρες. Τα δείγματα επιλέχθηκαν ως πιο αντιπροσωπευτικά για την παρατήρηση του σχηματισμού του δευτερογενή ετρινγκίτη καθώς παρουσίαζαν τις μεγαλύτερες διογκώσεις και τις πιο μικρές αντοχές.

- 0%LL

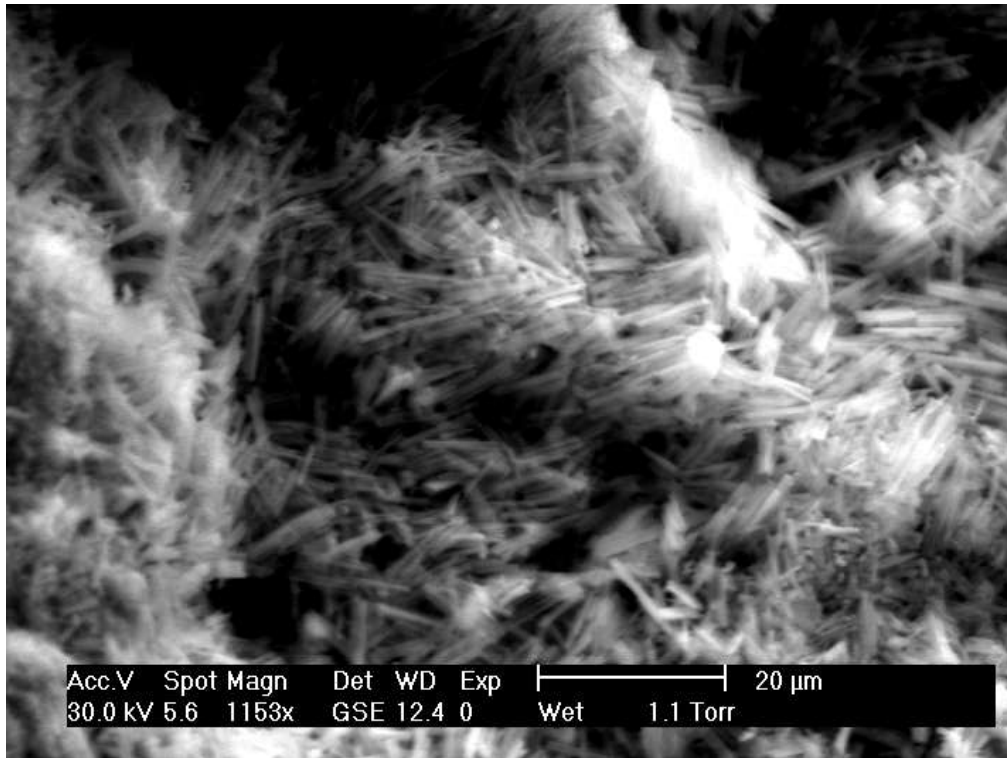


Σχήμα 33 : Δείγμα 0%LL σε κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂20°C

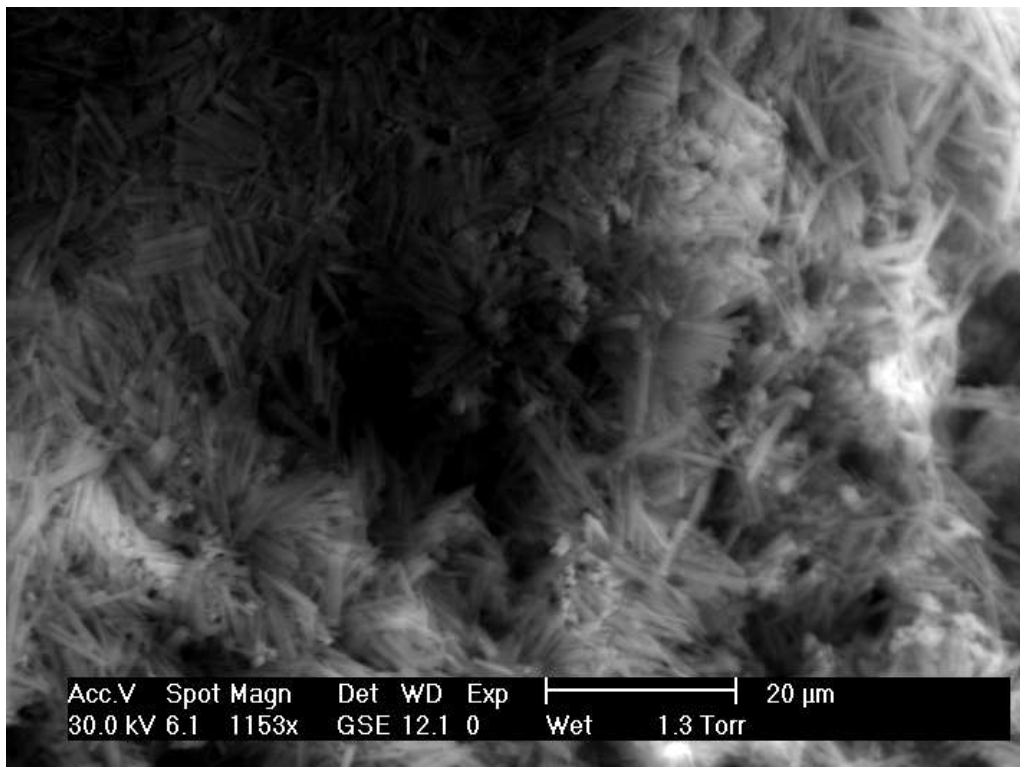


Σχήμα 34 :Δείγμα 0%LL σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20°C

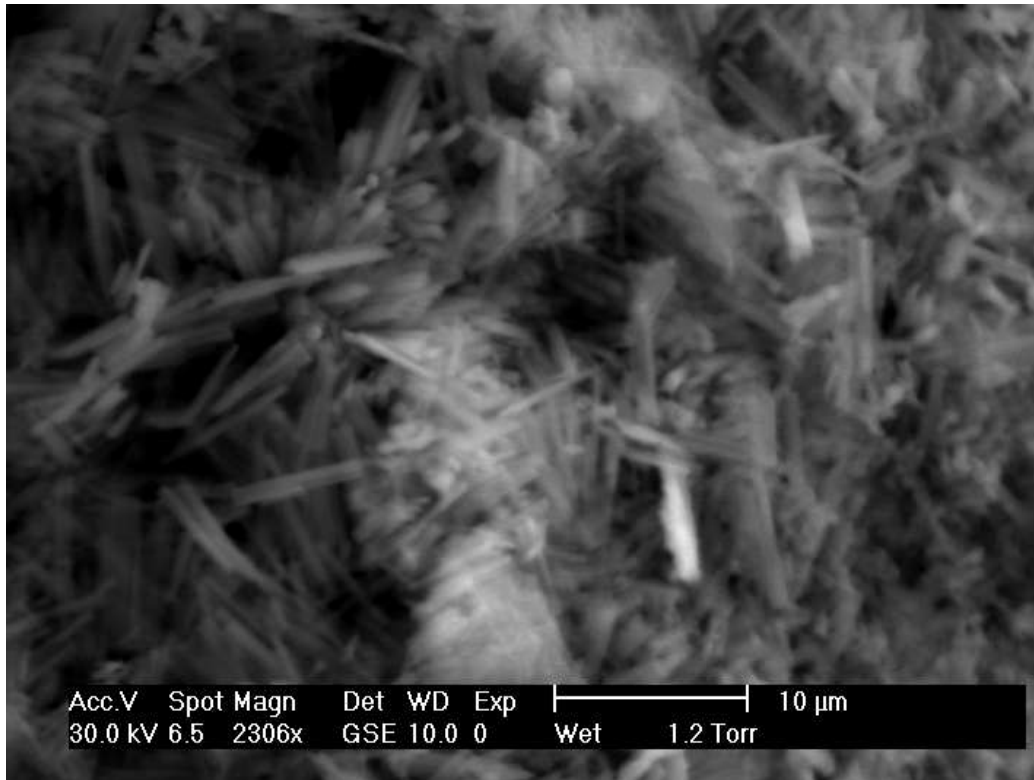
Από τις παραπάνω εικόνες που παρουσιάστηκαν φαίνεται ότι έχει σχηματιστεί ετρινγκίτης τύπου I δηλαδή στη μη διογκωτική μορφή καθώς το μέγεθος του είναι περίπου στα 10μm. Ακόμη ο ετρινγκίτη όπως φαίνεται δεν έχει εξαπλωθεί σε όλο το δείγμα.



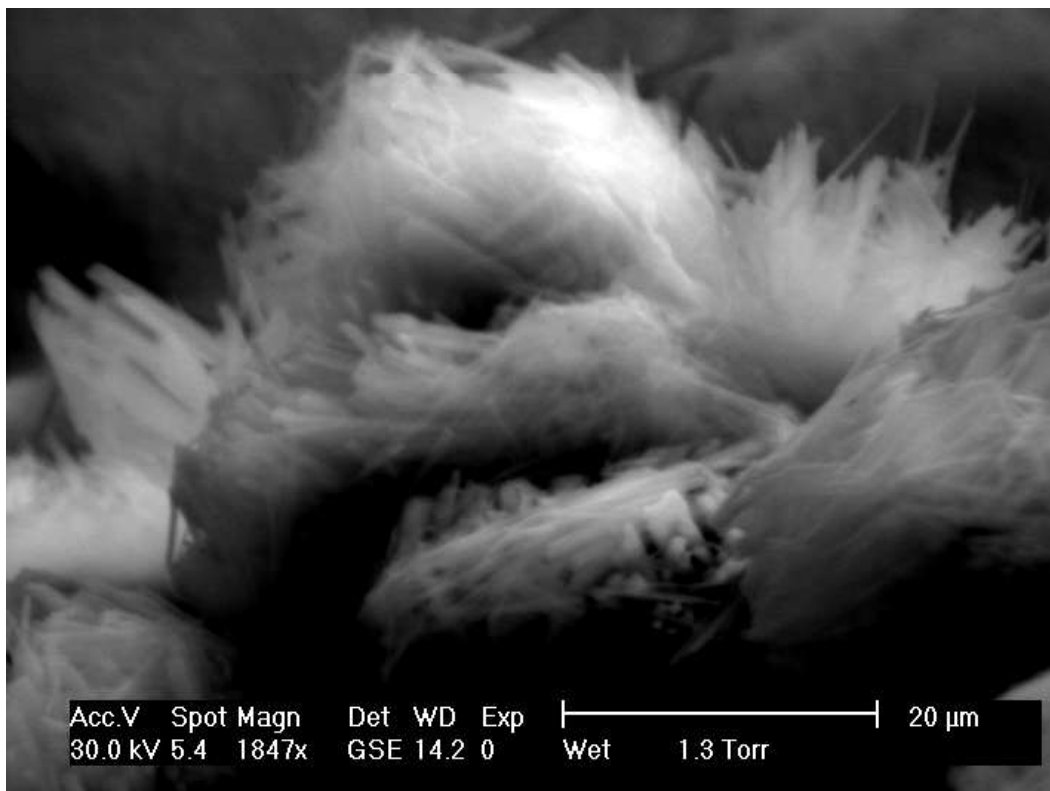
Σχήμα 35 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ στους 50°C για 56 ημέρες.



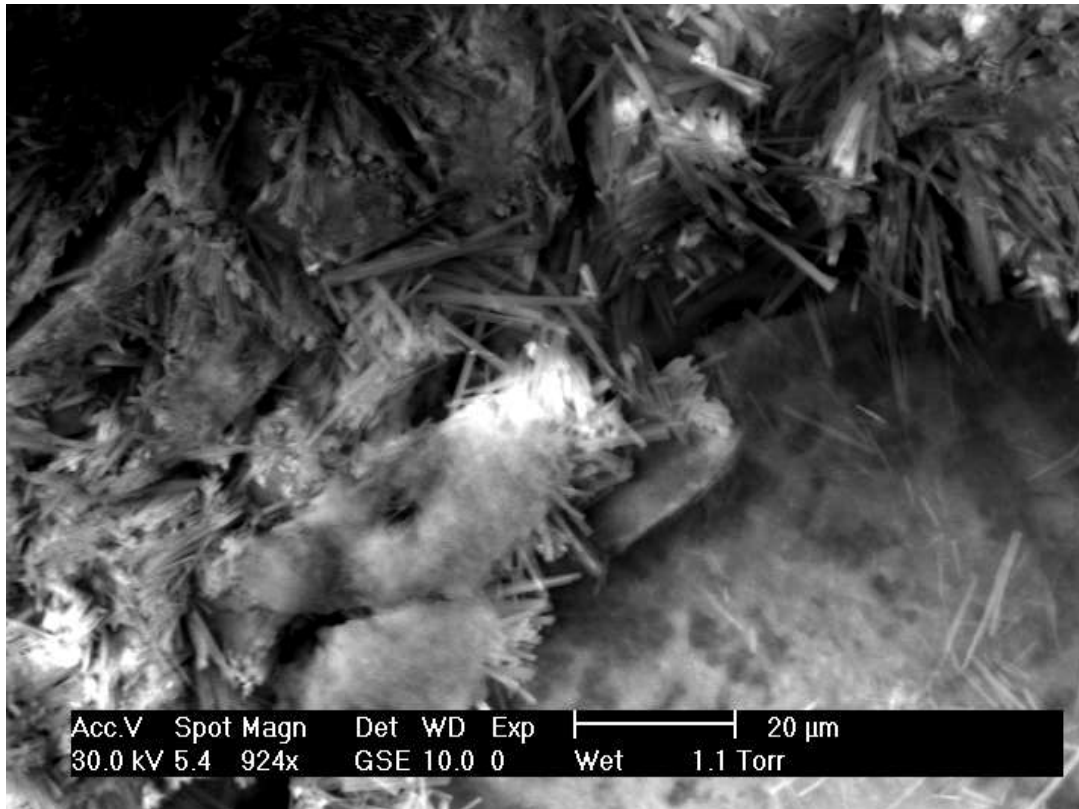
Σχήμα 36 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ στους 50°C για 56 ημέρες.



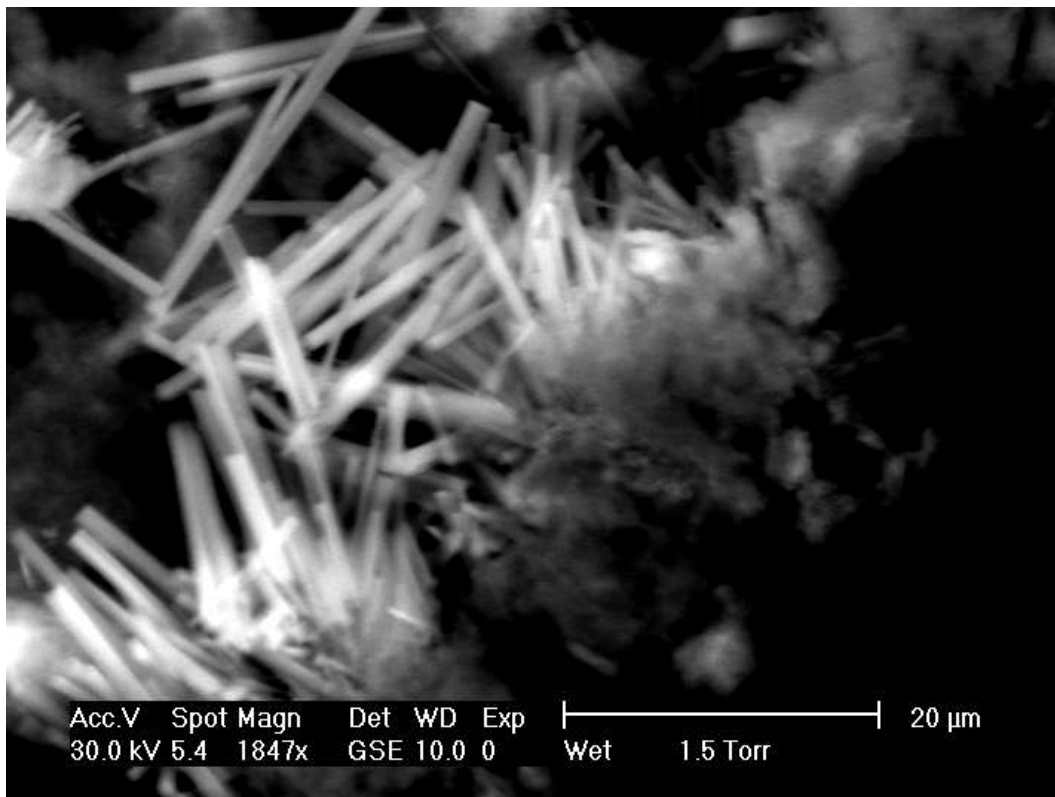
Σχήμα 37 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ στους 50°C για 56 ημέρες.



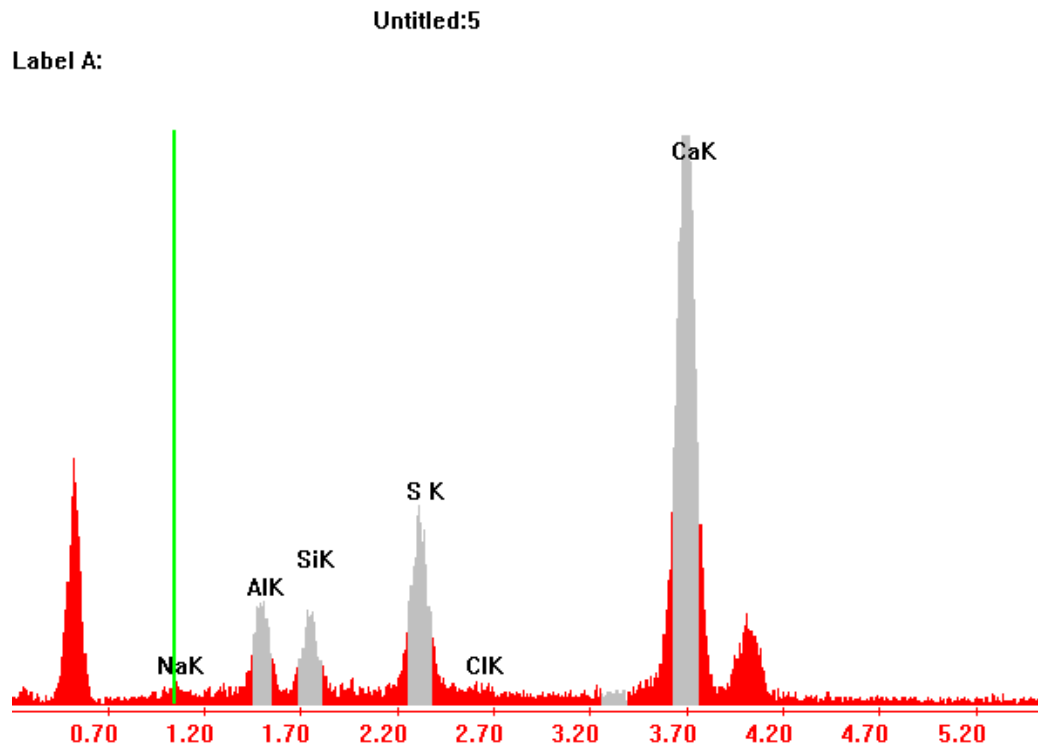
Σχήμα 38 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ στους 50°C για 90 ημέρες



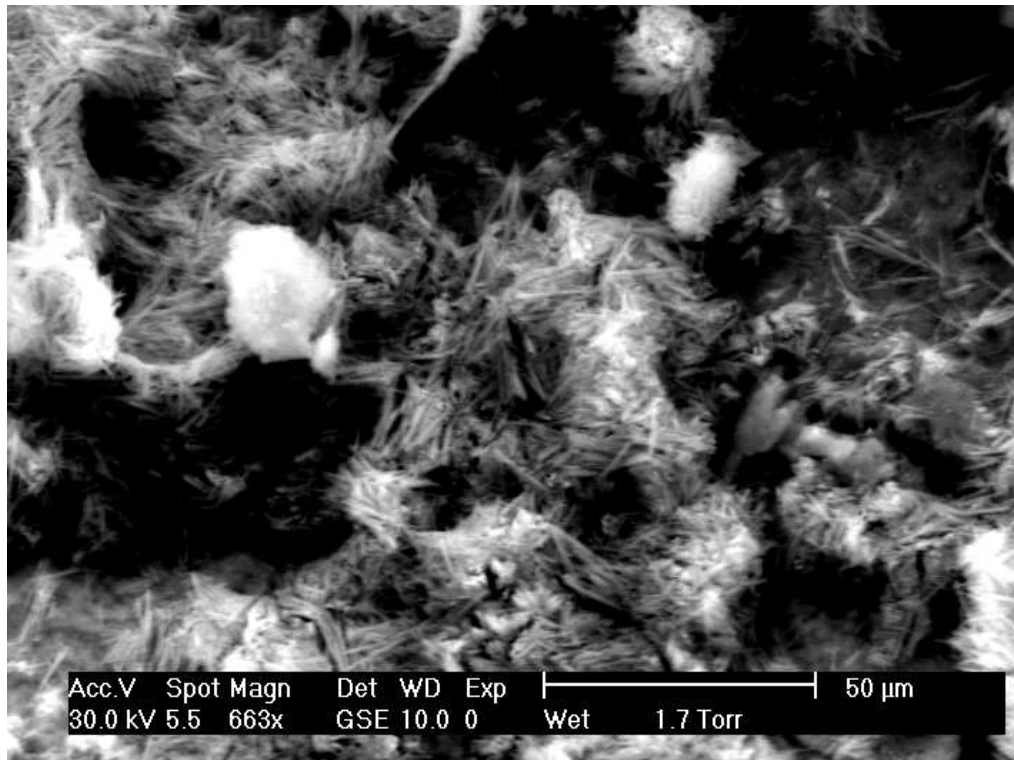
Σχήμα 39 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ στους 50°C για 90 ημέρες



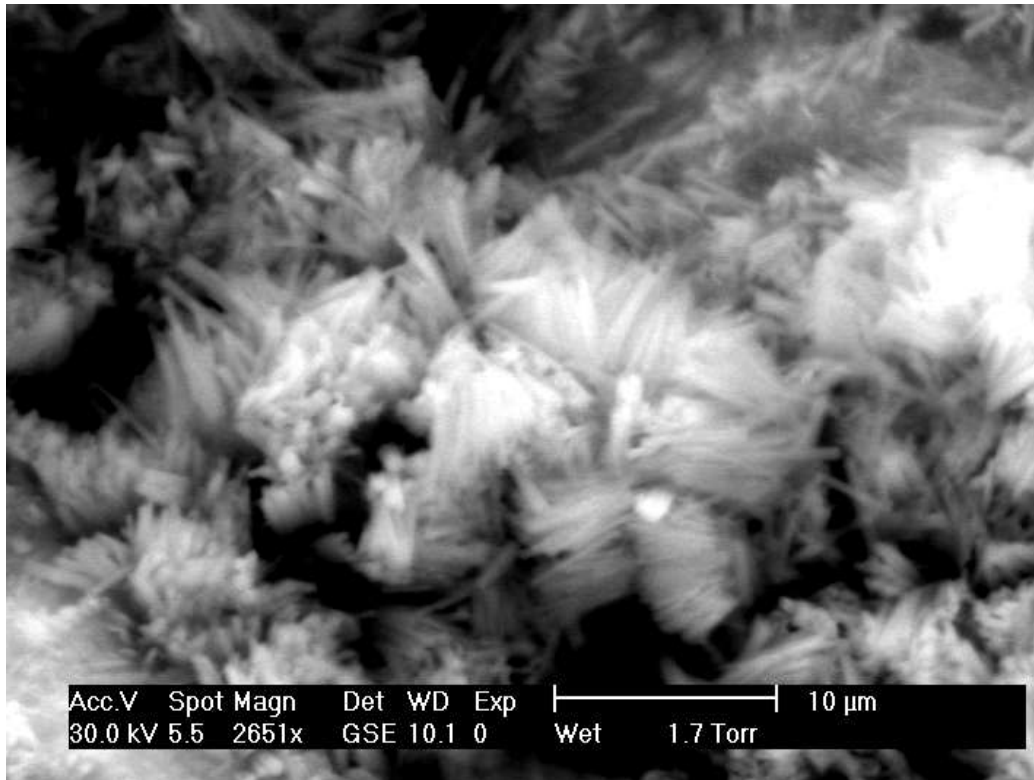
Σχήμα 40 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ στους 50°C για 90 ημέρες



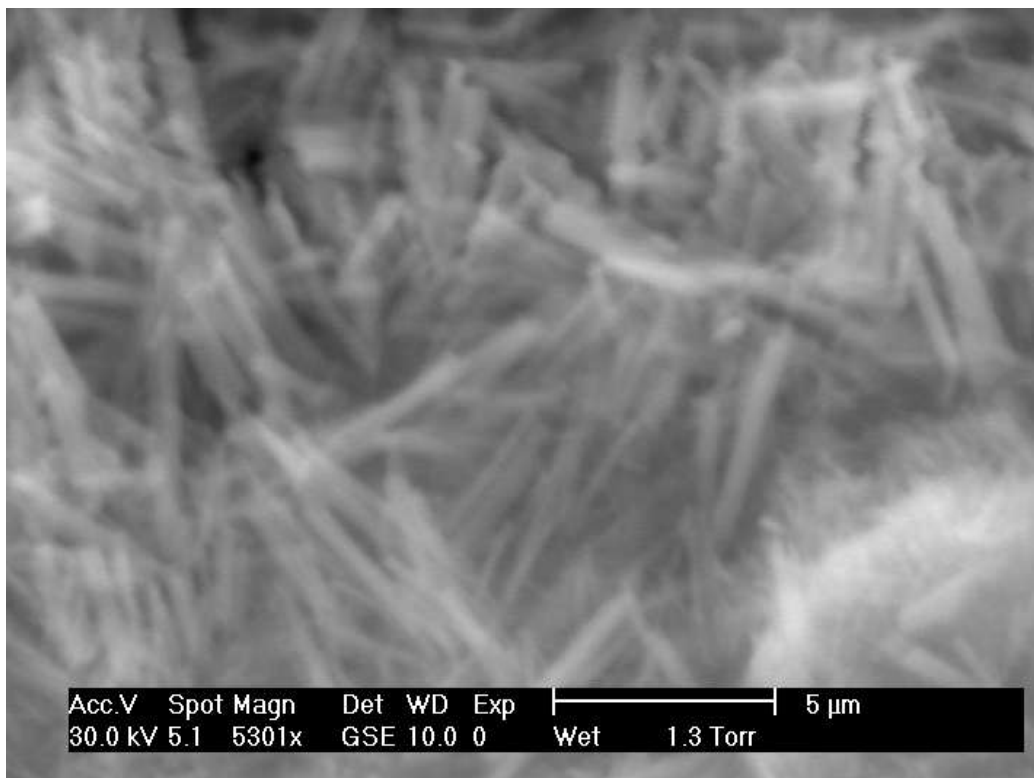
Σχήμα 41 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα Na_2SO_4 στους 50°C για 90 ημέρες



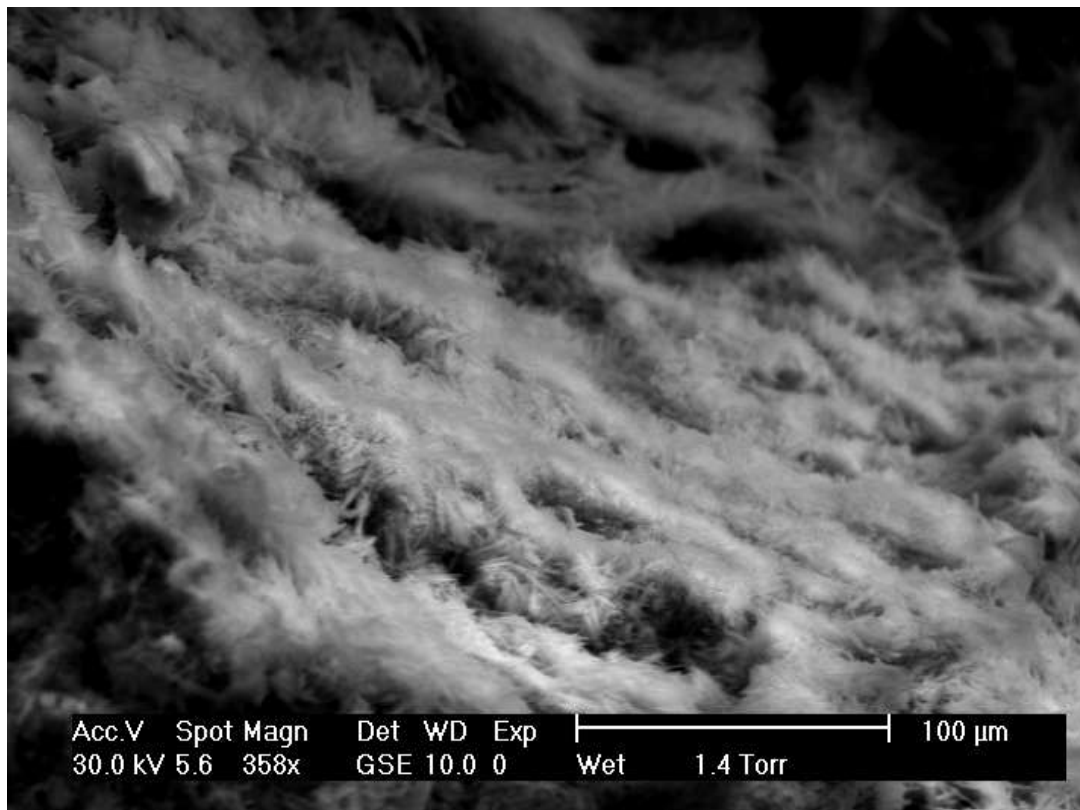
Σχήμα 42: Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5% Na_2SO_4 /5% NaCl στους 50°C για 56 ημέρες



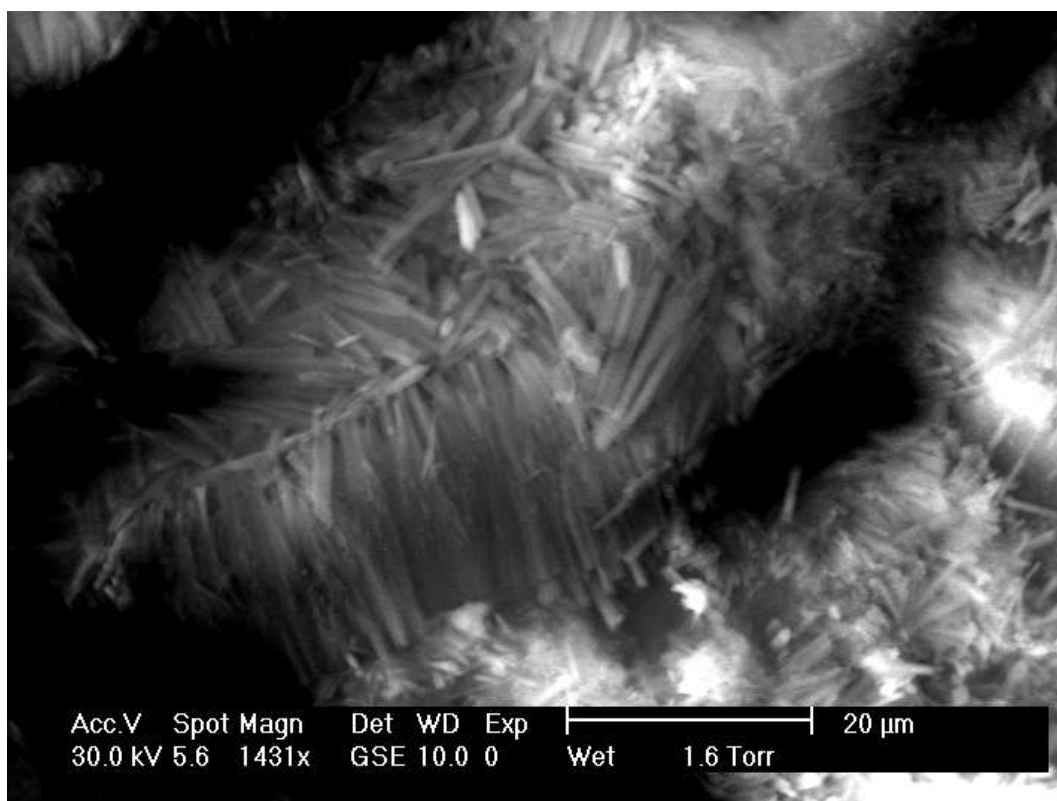
Σχήμα 43 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl στους 50°C για 56 ημέρες



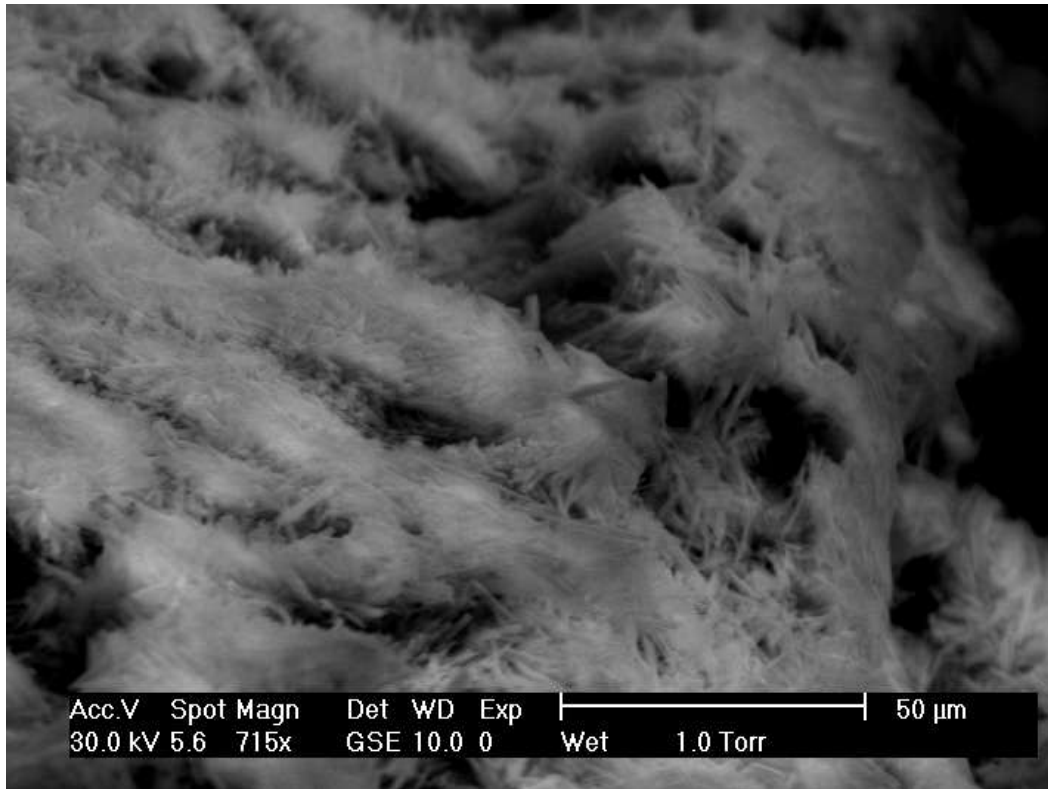
Σχήμα 44 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl στους 50°C για 56 ημέρες



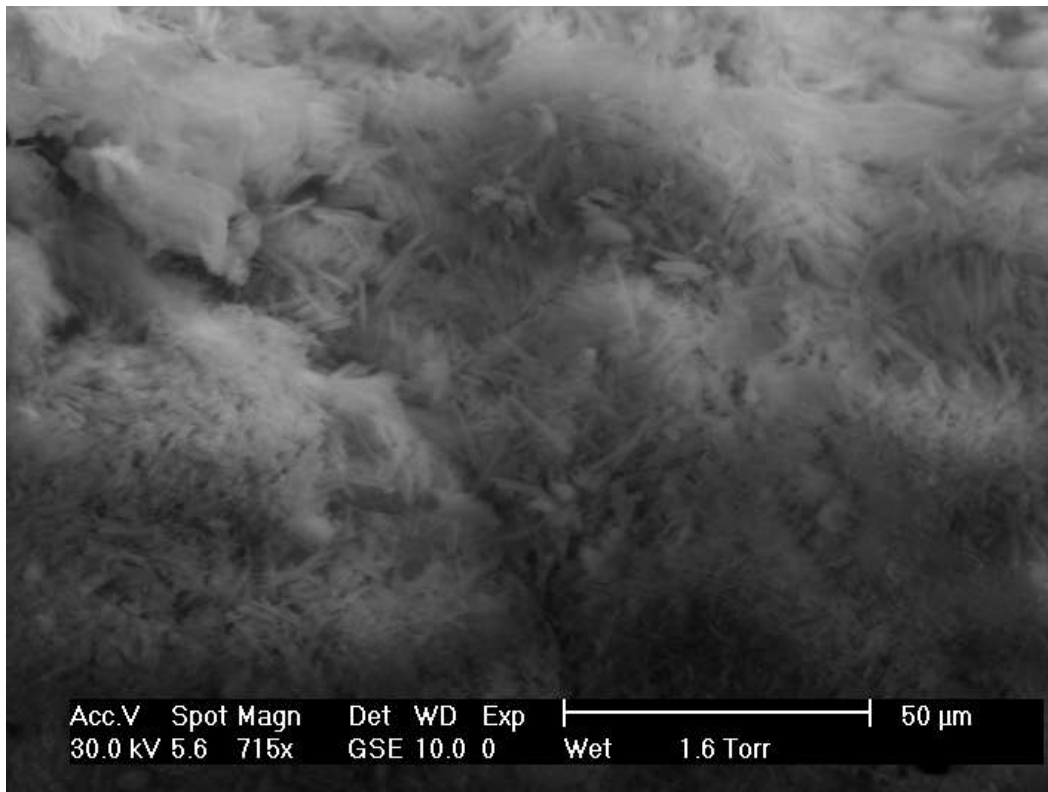
Σχήμα 45 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl στους 50°C για90 ημέρες



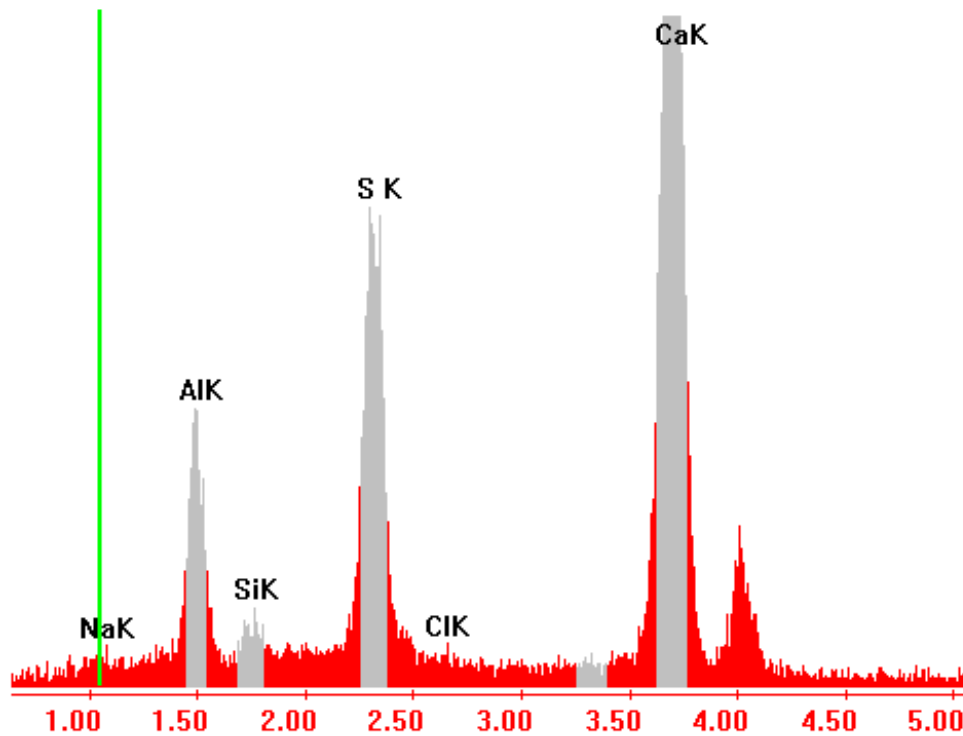
Σχήμα 46 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl στους 50°C για90 ημέρες



Σχήμα 47 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl στους 50°C για 90 ημέρες



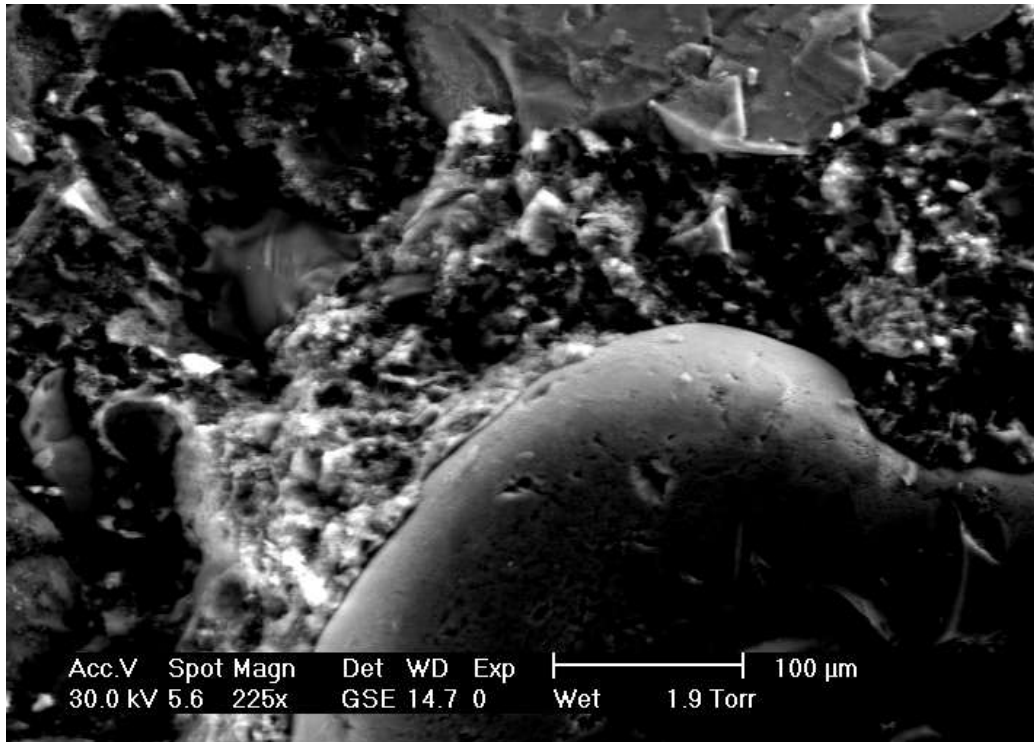
Σχήμα 48 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl στους 50°C για 90 ημέρες



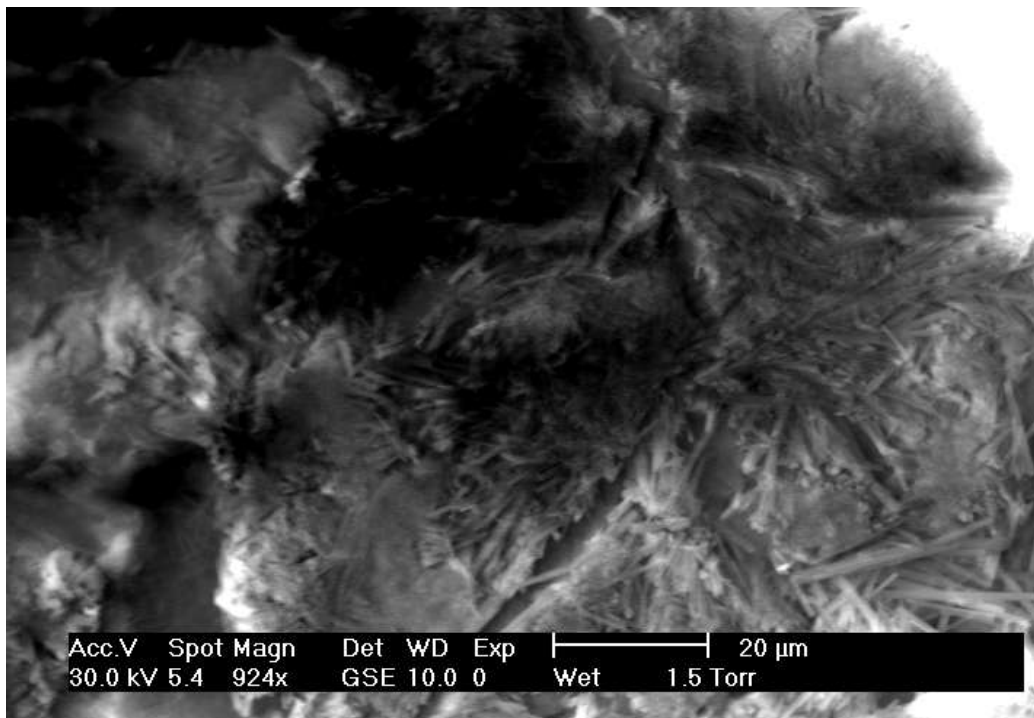
Σχήμα 49 : Δείγμα 0%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl στους 50°C για90 ημέρες

Όπως φαίνεται και από τις παραπάνω εικόνες αλλά και από το διάγραμμα του EDAX οι ράβδοι που παρουσιάζονται είναι ετρινγκίτης. Η συχνότητα και πυκνότητα εμφάνισης του αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου παραμονή στα διαλύματα. Ακόμη φαίνεται ετρινγκίτης υπάρχει σε όλα τα δείγματα ωστόσο στα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διαλύματα θεικών και χλωριούχων ιόντων οι ράβδοι είναι πιο παχιόι γι αυτό και τα δείγματα αυτά εμφανίζουν μικρότερη διόγκωση.

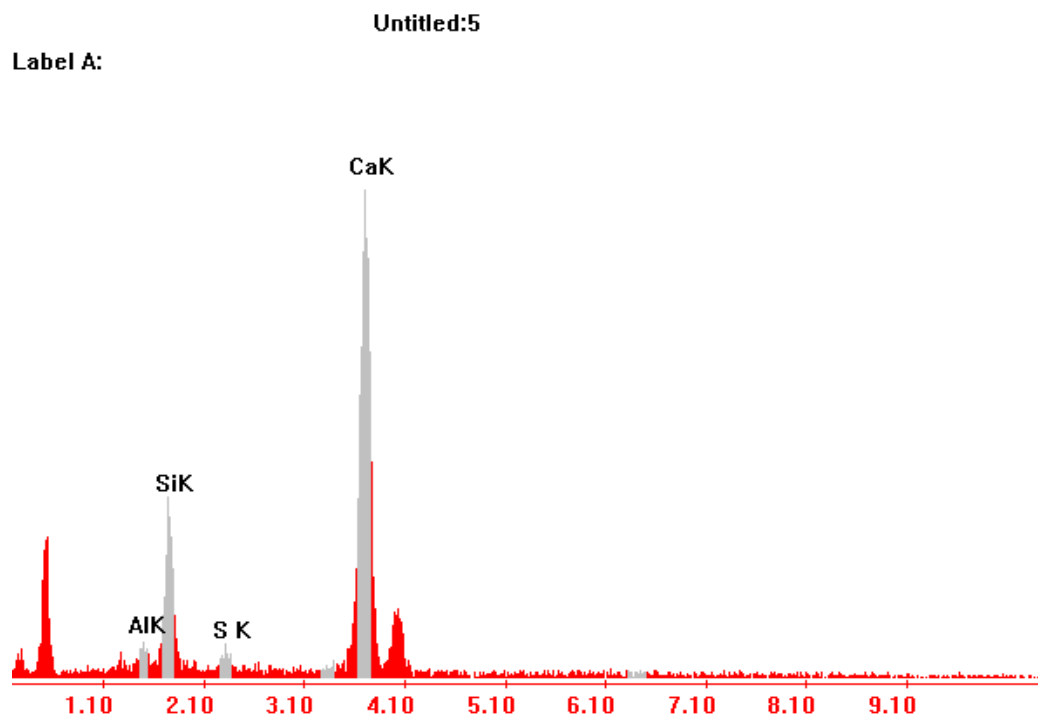
- 15%LL



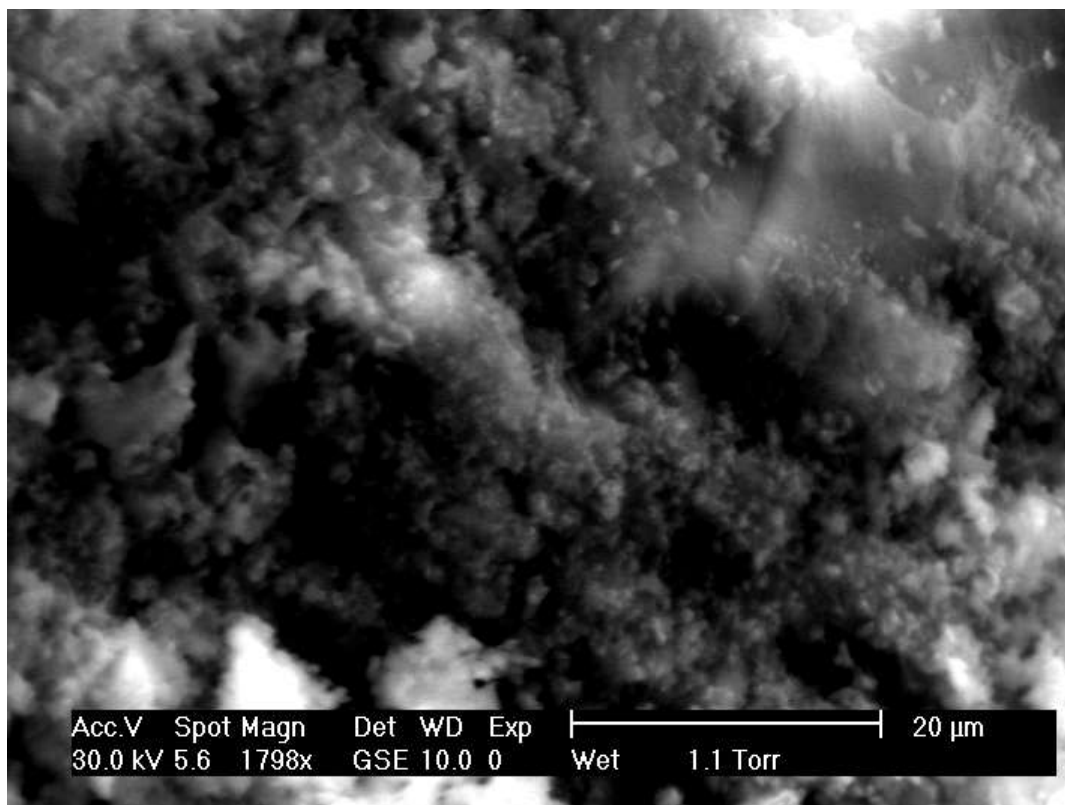
Σχήμα 50 : Δείγμα 15%LL σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 20°C για 90 ημέρες.



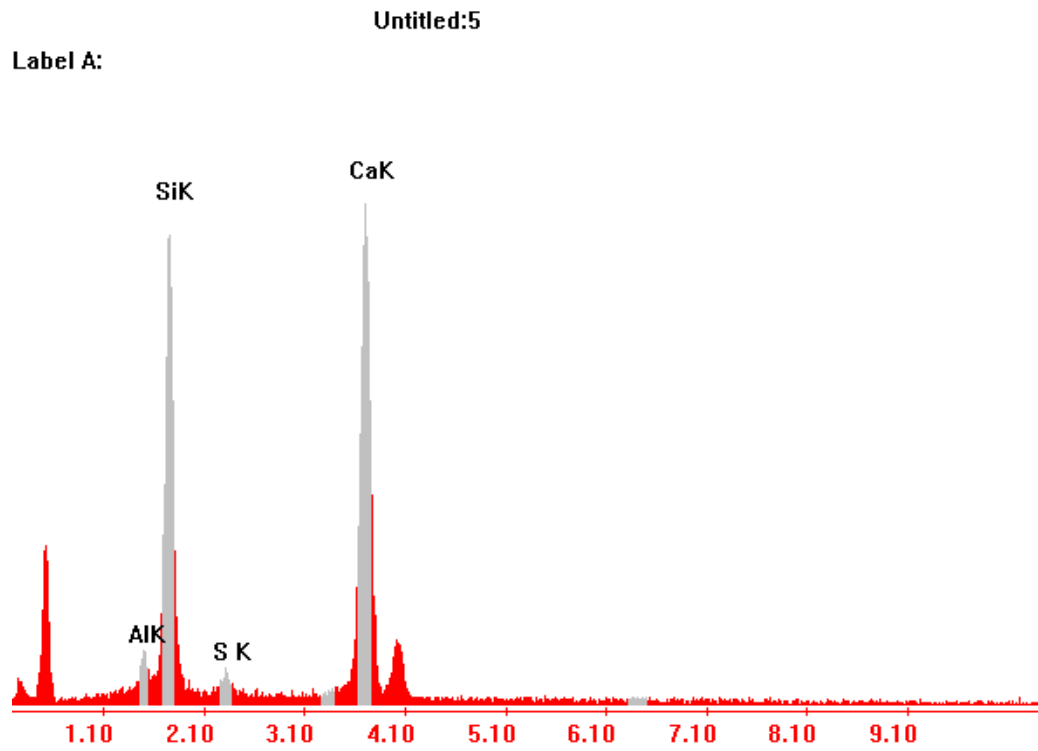
Σχήμα 51 : Δείγμα 15%LL σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 20°C για 90 ημέρες.



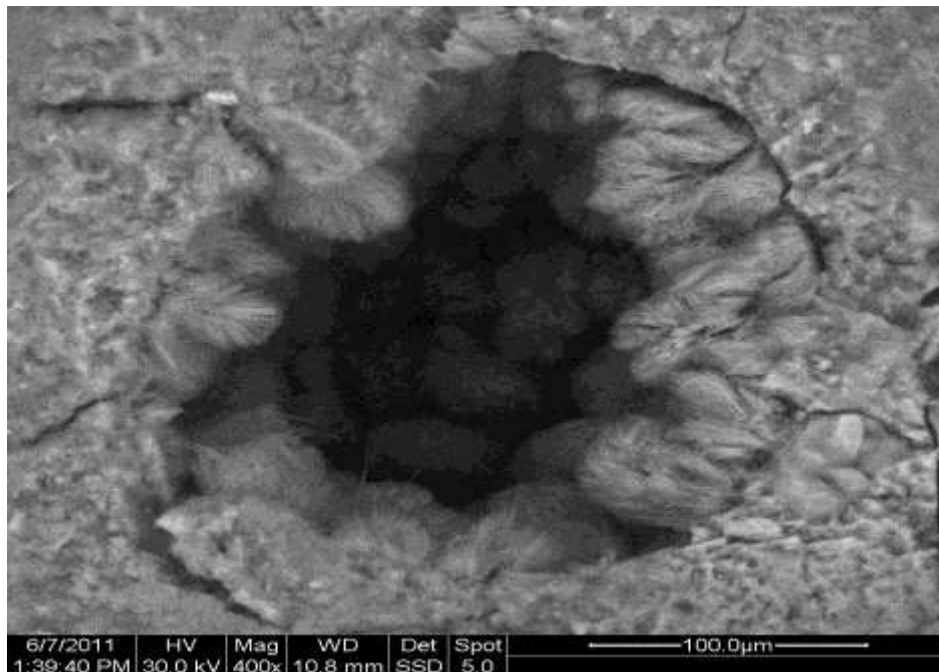
Σχήμα 52 : Δείγμα 15%LL σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 20°C για 90 ημέρες.



Σχήμα 53: Δείγμα 15%LL σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 20°C για 90 ημέρες. Ενυδατωμένο C-S-H.



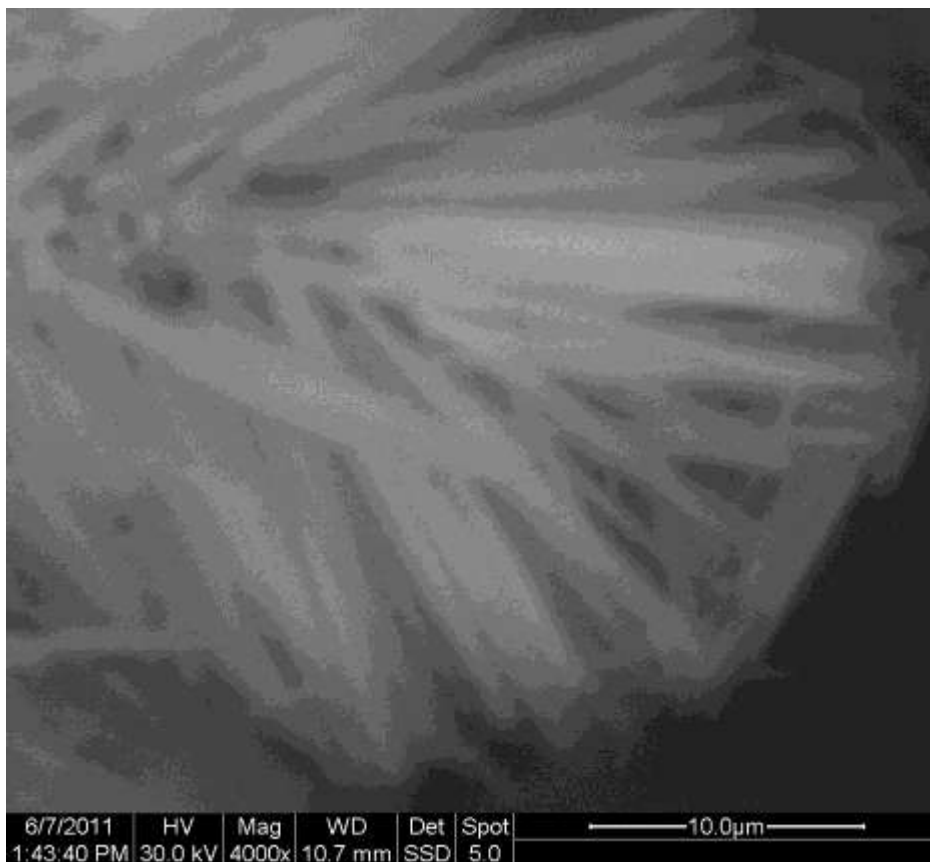
Σχήμα 54 : Δείγμα 15%LL σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 20°C για 90 ημέρες. Ενυδατωμένο C-S-H.



Σχήμα 55 : Δείγμα 15%LL σε διάλυμα $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ στους 50°C για 56 ημέρες

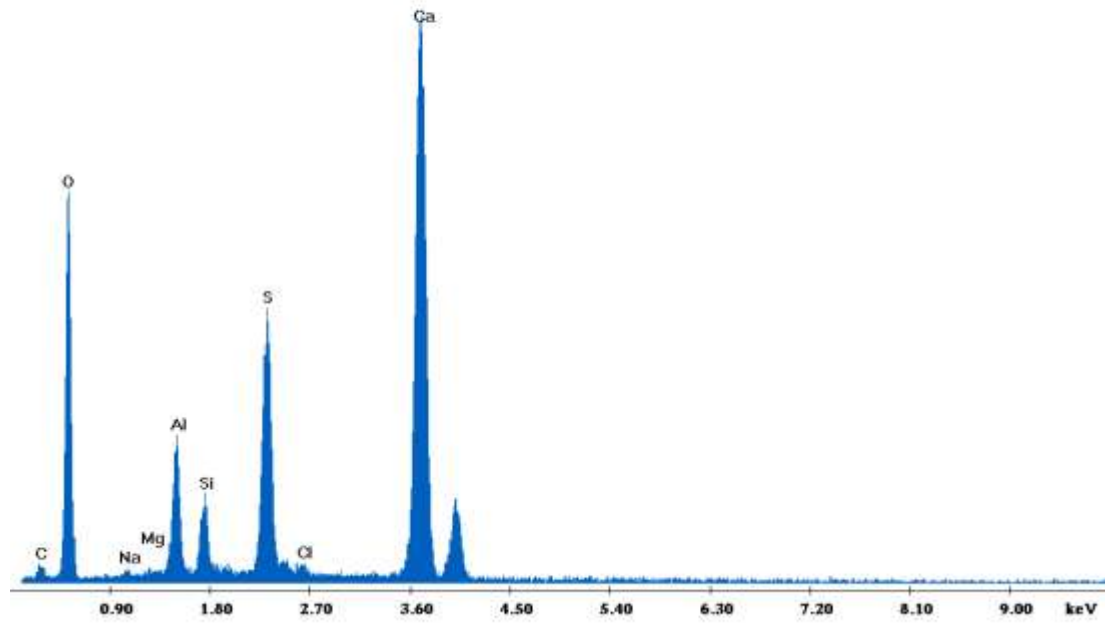


Σχήμα 56: Δείγμα 15%LL σε διαλύμα 5%Na₂SO₄50°C για 56 ημέρες

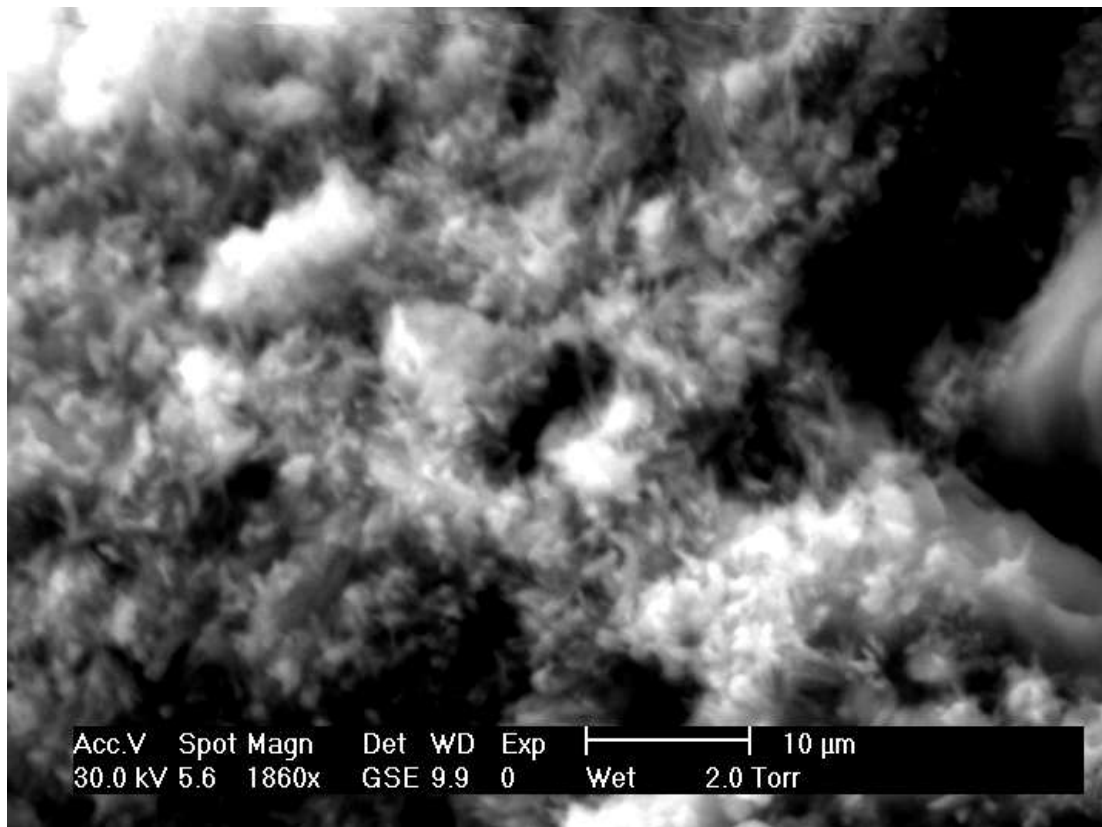


Δείγμα 57: Δείγμα 15%LL σε διαλύμα 5%Na₂SO₄50°C για 56 ημέρες

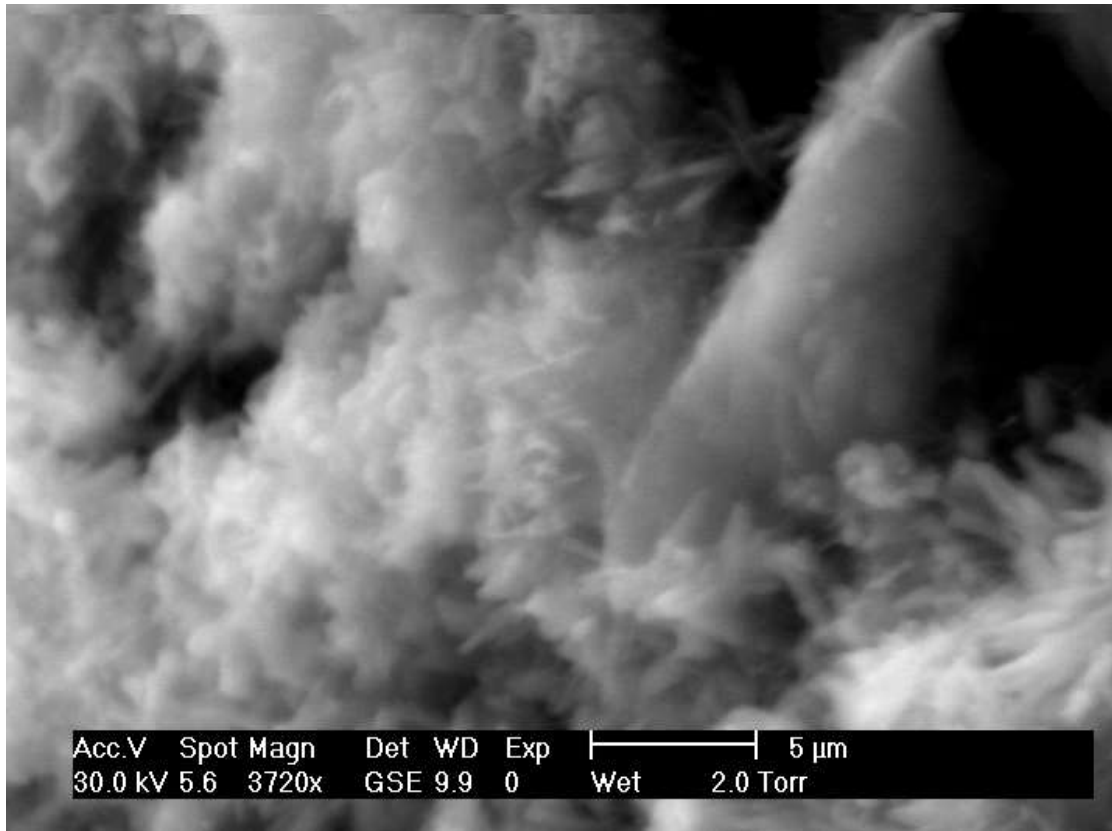
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.04, 0.20)



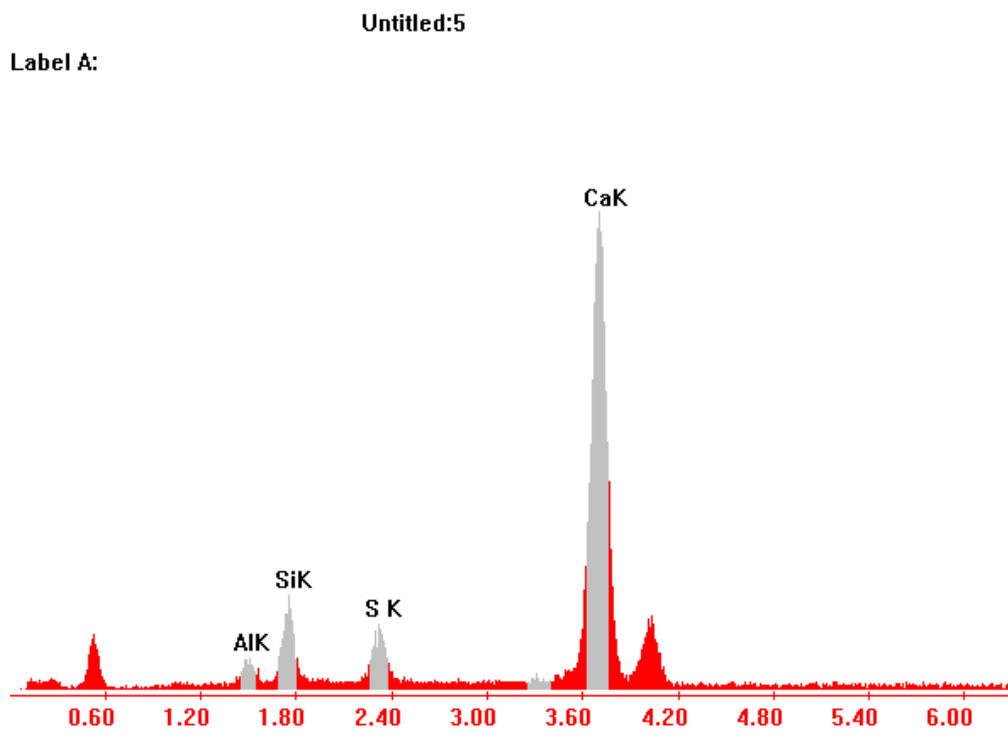
Σχήμα 58 :Δείγμα 15%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄50°C για 56 ημέρες



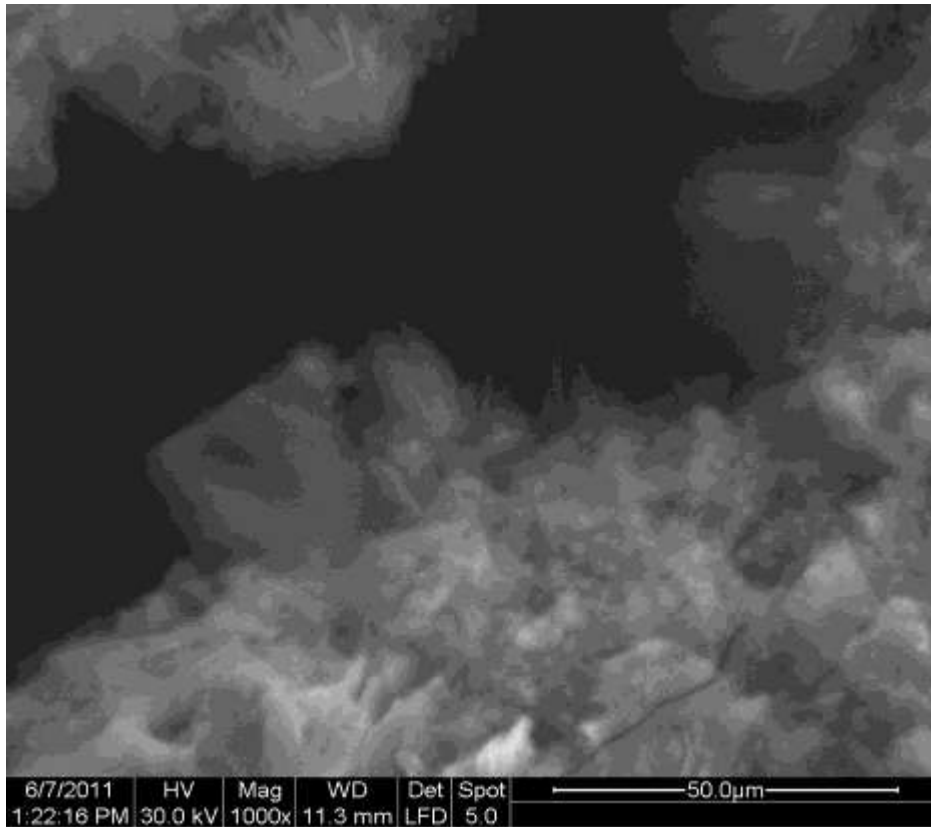
Σχήμα 59 :Δείγμα 15%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ 50°Cγια 90 ημέρες



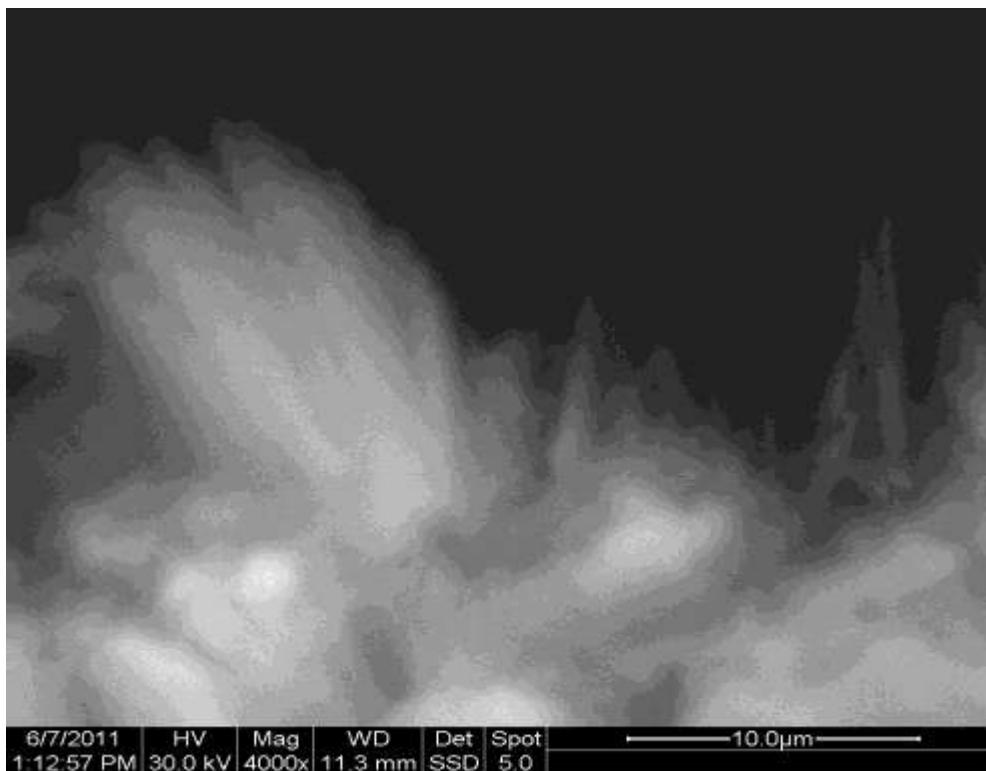
Σχήμα 60 :Δείγμα 15%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ 50°Cγια 90 ημέρες



Σχήμα 61 :Δείγμα 15%LL σε διάλυμα Na₂SO₄ 50°Cγια 90 ημέρες



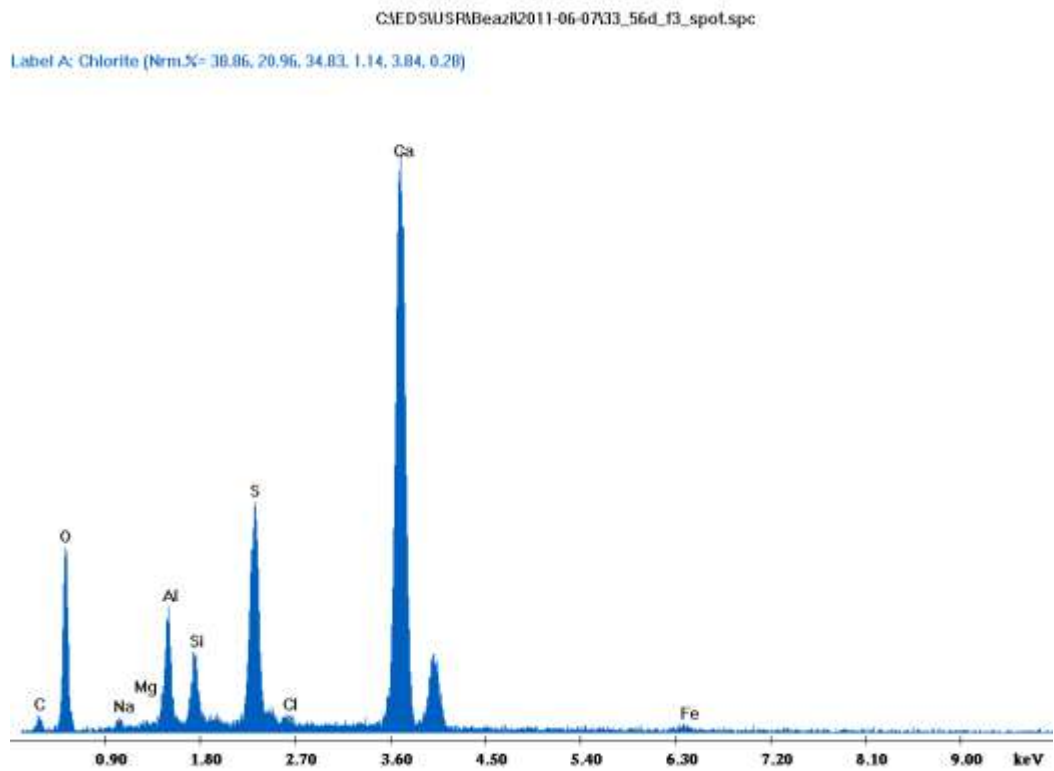
Σχήμα 62 : Δείγμα 15%LLσε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C για 56 ημέρες



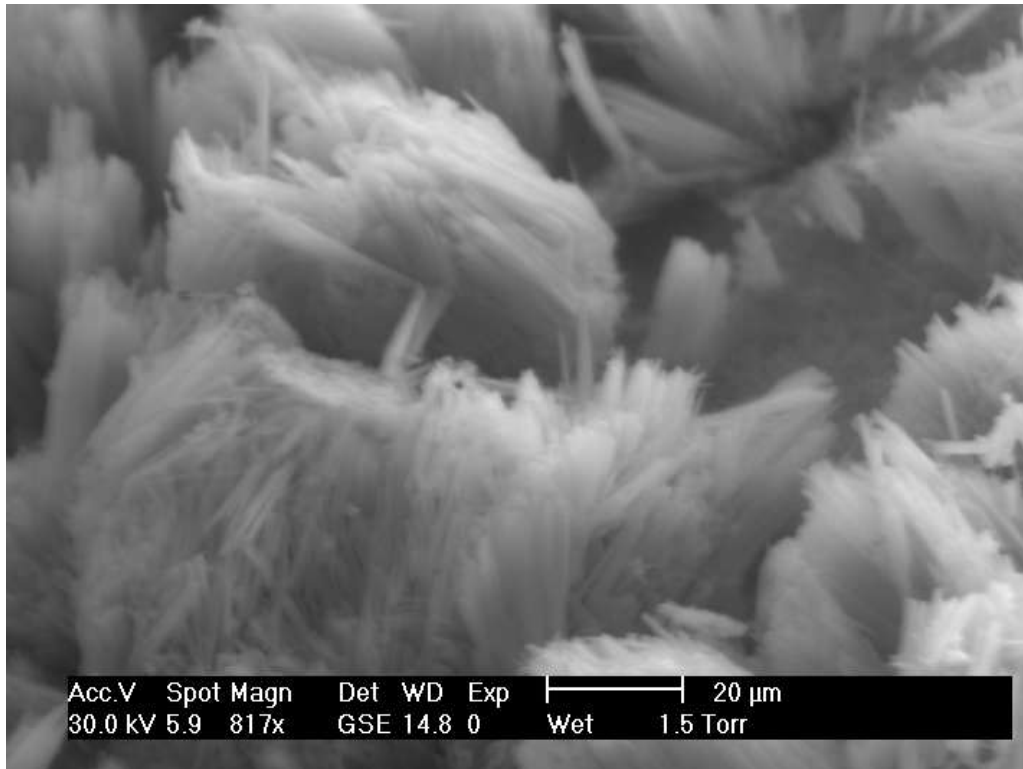
Σχήμα 63 : Δείγμα 15%LLσε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C για 56 ημέρες



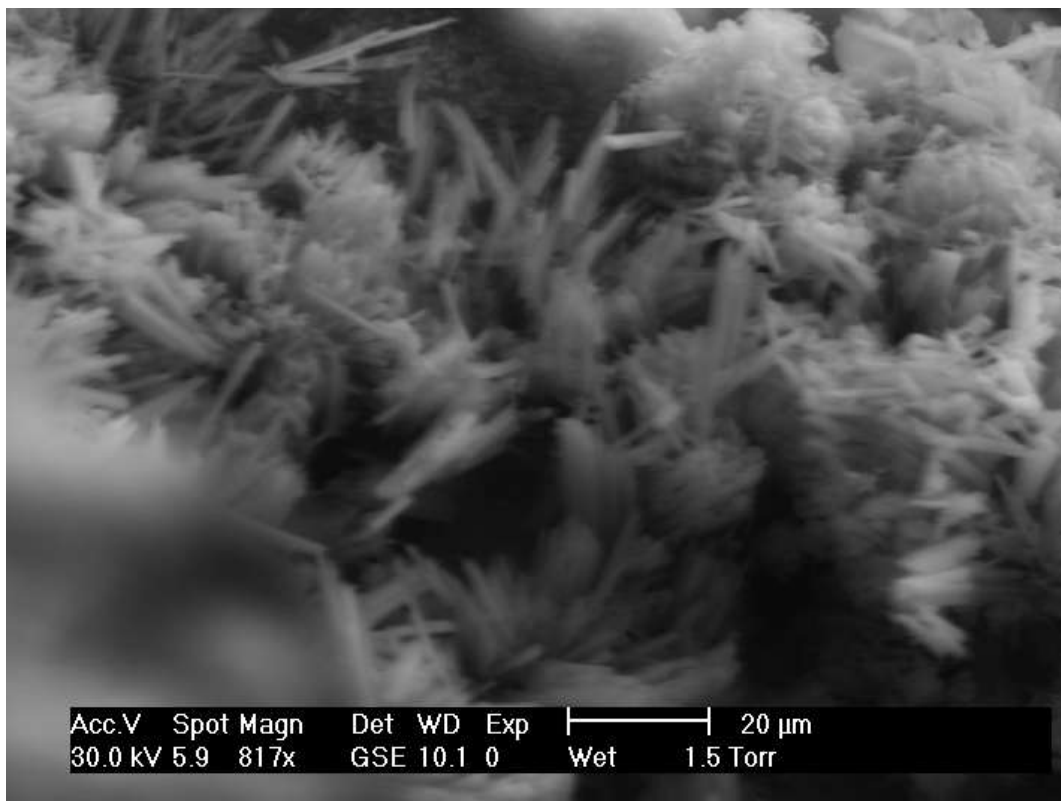
Σχήμα 64 : Δείγμα 15%LLσε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C για 56 ημέρες



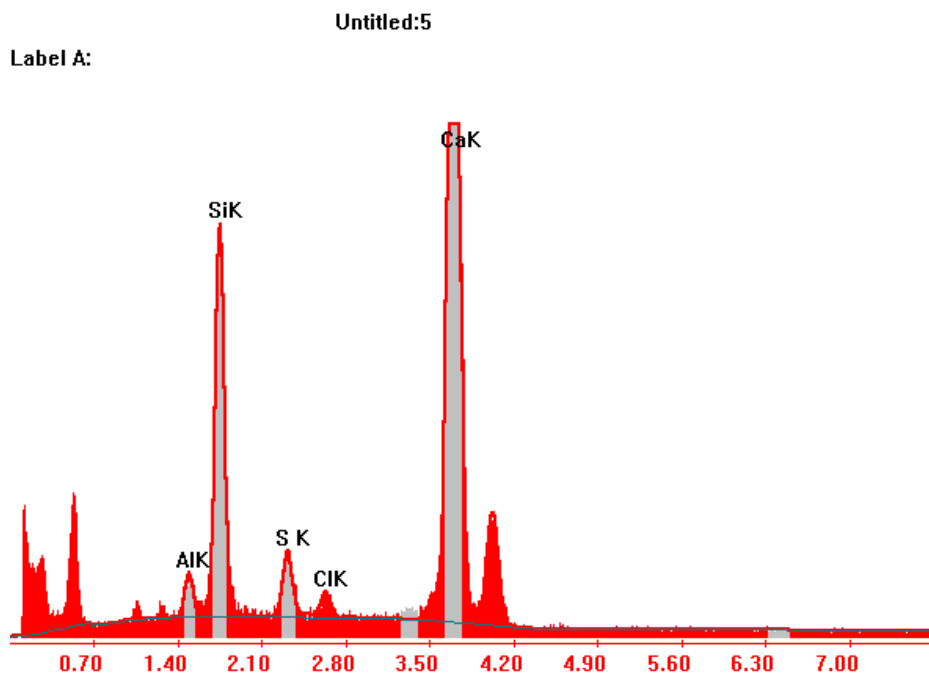
Σχήμα 65 : Δείγμα 15%LLσε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C για 56 ημέρες



Σχήμα 66 :Δείγμα 15%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C για 90 ημέρες



Σχήμα 67 :Δείγμα 15%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C για 90 ημέρες



Σχήμα 68 :Δείγμα 15%LL σε διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 50°C για 90 ημέρες

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω σχήματα τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διαλύματα 5%Na₂SO₄ δεν εμφανίζουν πολλούς κρυστάλλους ετρινγκίτη συγκρινόμενα με τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διαλύματα 5% Na₂SO₄/5%NaCl τα οποία εμφανίζουν πολλούς κρυστάλλους και σε όλη σχεδόν την έκτασή τους. Ωστόσο οι κρύσταλλοι που εμφανίζονται στα δείγματα των θεικών διαλυμάτων εμφανίζουν μικροκρυσταλλικό ετρινγκίτη και σε αυτό αποδίδεται η μεγαλύτερη διόγκωση σε σύγκριση με τα δοκίμια των θεικών και χλωριούχων διαλυμάτων. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι η ποσότητα Cl είναι μεγαλύτερη στα ασβεστολιθικά δείγματα γεγονός που αποδίδεται στην αντίδραση αυτών των ιόντων με τον ασβεστόλιθο.

- **0%LL-15%LL**

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για τις δύο κατηγορίες δειγμάτων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: τα δείγματα 0%LL εμφανίζουν πιο συχνά και σε μεγαλύτερη έκταση σχηματισμούς ετρινγκίτη τόσο στα διαλύματα θεικών ιόντων όσο και στα διαλύματα θεικών και χλωριούχα ιόντων. Αυτό αναμενόταν καθώς όπως παρουσιάστηκε και παραπάνω ο ρυθμός διόγκωσης των δοκιμίων 0%LL ήταν πολύ μεγαλύτερος από αυτόν των δοκιμίων 15%LL, αλλά και από το γεγονός ότι οι αντοχές των μη ασβεστολιθικών ήταν μικρότερες από αυτές των ασβεστολιθικών.

VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μετά από την μελέτη και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων σε δείγματα λευκού τσιμέντου CEM-I 42,5MPa 0%LL και CEM-II 42,5MPa 15%LL , τα οποία εμβαπτίστηκαν α)σε κορεσμένα διαλύματα υδράσβεστου στους 20 και 50°C, β)σε διαλύματα 5%Na₂SO₄ στους 20 και τους 50°C και γ)σε διαλύματα 5%Na₂SO₄/ 5%NaCl στους 20 και 50°C για 90 ημέρες προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✓ Σε όλα τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στα διαλύματα 5%Na₂SO₄ και 5%Na₂SO₄/5%NaCl υπάρχει μείωση αντοχών σε αντίθεση με τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂.(πίνακας 14 και 17)
- ✓ Τη μεγαλύτερη πτώση αντοχών όπως φαίνεται από τον πίνακα 14 παρουσιάζουν τα δείγματα με 0% υποκατάσταση από ασβεστόλιθο για όλα τα διαλύματα αποδεικνύοντας ότι τα δείγματα με 15% υποκατάσταση ασβεστόλιθου είναι πιο ανθεκτικά.
- ✓ Τα δείγματα με 0% υποκατάσταση ασβεστόλιθου εμφανίζουν μικρότερες αντοχές για όλες τις ημέρες σε σύγκριση με τα δείγματα με 15% υποκατάσταση

ασβεστόλιθου, αποδεικνύοντας ότι τα δείγματα με 15%LL είναι πιο ανθεκτικά.(πίνακας 7)

- ✓ Τα δείγματα με 0%LL παρουσιάζουν μεγαλύτερο ρυθμό διόγκωσης σε σχέση με αυτά των 15%LL(πίνακας 18).

Στη συνέχεια παρατίθενται συμπεράσματα ανά διάλυμα αποθήκευσης των δειγμάτων.

➤ **Διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 20°C και 50°C**

- ✓ Τα δείγματα με 0% υποκατάσταση ασβεστόλιθου εμφανίζουν εντονότερους κρυστάλλους ετρινγκίτη σε σχέση με τα δείγματα με 15% ασβεστόλιθο κάτι που υποδεικνύει ότι η παρουσία ασβεστόλιθου μειώνει την εμφάνιση του ετρινγκίτη. Γι αυτό το λόγο το δείγμα με 0%LL έχει μεγαλύτερη διόγκωση σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα με 15%LL. Η μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και μικροανάλυση με ακτίνες X (EDAX) έδειξε ότι στα δείγματα είχε σχηματιστεί ετρινγκίτης ο οποίος ταυτοποιήθηκε ποιοτικά. Στο δείγμα με 0% LL οι βελόνες του ετρινγκίτη είχαν μικρότερο μέγεθος άρα σχηματίστηκε δευτερογενής ετρινγκίτης που προκαλεί διόγκωση. Στο δείγμα με 15% LL εμφανίζονται βελόνες ετρινγκίτη μεγαλύτερου μεγέθους και πάχους που δεν προκαλούν διόγκωση. Η ταυτοποίηση του ετρινγκίτη έγινε και με την ανάλυση με ακτίνες X (XRD), με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με φασματομετρία υπερύθρου (FT-IR).
- ✓ Τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στα κορεσμένα διαλύματα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 50°C παρουσιάζουν μεγαλύτερες αντοχές λόγω θερμικής ωρίμανσης.(πίνακας 7)

➤ **Διάλυμα $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ στους 20 και 50°C**

- ✓ Τα δείγματα με υποκατάσταση ασβεστόλιθου 15% παρουσιάζουν μικρότερη διόγκωση και καλύτερες αντοχές σε σύγκριση με τα δείγματα με 0% υποκατάσταση ασβεστόλιθου γεγονός που ερμηνεύει και τις ρωγμές των τελευταίων στα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα η διόγκωση στο δείγμα 0%LL για 90 ημέρες στο διάλυμα $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ στους 20°C είναι $1869\mu\text{m}/\text{m}$ ενώ στο δείγμα με 15%LL είναι $1075\mu\text{m}/\text{m}$. Πιο έντονη είναι η διαφορά διόγκωσης για τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο

διάλυμα 5%Na₂SO₄ στους 50°C όπου η διόγκωση του 0%LL ήταν 15283μm/m ενώ για το 15%LL ήταν 643,75μm/m. Η μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και μικρονάλυση με ακτίνες Χ (EDAX) έδειξε ότι και στα δυο δείγματα είχε σχηματιστεί ετρινγκίτης ο οποίος ταυτοποιήθηκε ποιοτικά. Στο δείγμα με 0%LL οι βελόνες του ετρινγκίτη υπάρχουν σε όλο το δείγμα και έχουν μέγεθος από >10μm ενώ στο δείγμα με 15%LLκαλύπτουν πολύ λίγες περιοχές του δείγματος και έχουν μέγεθος <12μm. Το διαφορετικό μέγεθος της έκτασης του ετρινγκίτη δικαιολογεί και τη μεγαλύτερη διόγκωση των δειγμάτων με 0%LL. Η θερμική ανάλυση έδειξε ότι στους 450°Cη κορυφή για τα δείγματα 15%LL ελαττώνεται. Αυτό δείχνει ότι όσο περισσότερο Ca(OH)₂ καταναλώνεται τόσο περισσότερος ετρινγκίτης σχηματίζεται. Η ταυτοποίηση του ετρινγκίτη έγινε και με την ανάλυση με ακτίνες Χ(XRD), με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με φασματομετρία υπερύθρου (FT-IR).

- ✓ Τα δείγματα που εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα 5%Na₂SO₄ στους 50°C εμφανίζουν μεγαλύτερο ρυθμό διόγκωσης σε σύγκριση με τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε όμοιο διάλυμα θερμοκρασίας 20°C κάτι που αποδίδεται στην αύξηση του ρυθμού διάχυσης των θειικών ιόντων με την αύξηση της θερμοκρασίας.

➤ **Διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl 20°C και 50°C**

- ✓ Η ταυτόχρονη παρουσία χλωριόντων και θειικών ιόντων βοηθά στη μείωση της προσβολής από τα θειικά τόσο στα δείγματα με 0% όσο και στα δείγματα με 15% υποκατάσταση ασβεστόλιθου κάτι που αποδεικνύεται από τη μειωμένη ποσότητα του σχηματιζόμενου ετρινγκίτη και δευτερογενούς καλσίτη και έτσι δικαιολογείται η μικρότερη διόγκωση των δειγμάτων που εμβαπτίστηκαν σε συνδυασμένο διάλυμα θειικών ιόντων και χλωριόντων συγκρινόμενα με τα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 5%Na₂SO₄. (πίνακας 20 και 21)
- ✓ Η παρουσία ασβεστόλιθου προστατεύει τα δείγματα από την προσβολή των θειικών ιόντων και των χλωριόντων καθώς σχηματίζεται μικρότερη ποσότητα ετρινγκίτη όπως φαίνεται και από τον πίνακα 20 και 21.
- ✓ Το πορώδες των δειγμάτων με 15%LL που τοποθετήθηκαν στο διάλυμα 5%Na₂SO₄/5%NaCl είναι μικρότερο σε σύγκριση με το πορώδες των δειγμάτων με

0%LL που τοποθετήθηκαν στο ίδιο διάλυμα προστατεύοντας έτσι το δείγμα από την προσβολή των θειικών ιόντων και των χλωριόντων. Συγκεκριμένα το πορώδες στο δείγμα με 15%LL του διαλύματος $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ στους 50°C είναι 13,2% έναντι 14,2% του αντίστοιχου δείγματος και τα αντίστοιχα ποσοστά ετρινγκίτη όπως προκύπτουν από την ανάλυση των ακτίνωνΧείναι 3,3% και 3,5%. Η ταυτοποίηση του ετρινγκίτη έγινε και με την ανάλυση με ακτίνες Χ(XRD), με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με φασματομετρία υπερύθρου (FT-IR).

VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]OmarSaeedBaghabraAl-Amoudi , MohammedMaslehuddinandYaserA.B. Abdul-Al , Roleofchlorideionsonexpansion strength reduction in plain and blended cements in sulfate environment, *Construction and Building Materials* 9 (1) (1995),25-33.
- [2]Jin Zuquan ,Sun Wei, Zhang Yunsheng, Jiang Jinyang, Lai Jianzhong, Interaction between sulfate and chloride solution of concretes with and without fly ash, *Cement and Concrete Research* 37(2007) ,1223-1232.
- [3]Kind, V.V. Effect of chlorides on the speed of sulfate corrosion of Portland cement, *Tsement*, BRE No.346,1956,22,Part 1 ,3-6.
- [4]Kind V.V, Some questions and problems in the field of corrosion of concrete used in hydrotechnical structures, *Proc. Conf. on Corrosion of Concrete, Moscow, 1953* ,English Trans. IPST, Jerusalem, 1962 ,31-38.
- [5]Harrison W, H Effect of chloride in mix ingredients on sulphate resistance of concrete, *Magazine Concrete Res* 1990 42 ,113-126.
- [6]Biczok I. ,*Concrete Corrosion, Concrete Protection* 8th edition, Akademiai Kiado, Budapest 1980.

[7]Lea F. M., The Chemistry of Cement and Concrete 3rd edition, Edward Arnold, London, 1970.

[8]Obserholster RE. Pore structure, permeability and diffusivity of hardened cement paste and concrete in relation to durability: Status and prospects. In: Proceedings of 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, Sub-Theme 4.1, September 1986, 323-335.

[9]Rio A, Turriziani R, Il cement 1983,80(1),37-48.

[10]Bakker RFM, Permeability of blended cement concretes, ACI Special Publication SP-79, American Concrete Institute, Detroit, 1983, 589-605, December 1964 74-80.

[11]H. A. F. Dehwah ,M. Maslehuddin, S.A. Austin, Long-term effect of sulfate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes, Cement & Concrete Composites 24 (2002) , 17-25.

[12]Ogawa K and Roy D.M,C4A3S hydration ettringite formation and its expansion mechanism: III.Effects of CaO, NaOH and NaCl: Conclusions. Cem .Concr. Res 1982, 12, 247-256.

[13]R.F. Feldman, J.J Beaudio, effect of cement blends on chloride and sulfate ion diffusion in concrete, Il Cemento (88)(1991), 3-18

[14]P.J. Tumidajski, G.W. Chan, Effect of sulfate and carbon dioxide on chloride diffusivity, Cement and Concrete Research(26)(1996) ,551-556

[15] Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, 'Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου", Ε.Μ.Π., Αθήνα 2001, σελ.1-5, 11-22,269-287

[16]Π. Πιπλικάκη, Παραγωγή Σύνθετων Τσιμέντων Πόρτλαντ , μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων και ανθεκτικότητας των παραγόμενων κονιαμάτων και σκυροδεμάτων, Αθήνα 2009

[17] Lawrence CD. Physiochemical and mechanical properties of Portland cements. In: Hewlett PC, editor. Lea's chemistry of cement and concrete. 4th ed. Arnold Publisher; 1998. p. 240-241,343-419,

[18] Taylor HFW, Cement chemistry 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing 1997, p.459

- [19] Odler, I., Interaction between gypsum and the C-S-H phase formed in C3S hydration. In 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 4, Editions Septima, Paris, 1981, p. 493-495
- [20] Jochen Stark, Katrin Boiimann, Delayed ettringite formation in Greece, Weimar (Germany): Bauhaus-University.
- [21] Kuzel, H.-J. & Pollmann, H., Hydration of &A in the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 . Cem. Concr: Res., 21 (1991) 885-895
- [22] Αθηνά Παπά, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης Χρωματογραφικές θερμικές ηλεκτρομετρικές φασματομετρία μάζας, ΕΜΠ 2004, 119-120, 145-146.
- [23] Συλλογική Έκδοση Ι. Αναστασοπούλου, Δ. Δημοστίκαλη, Λ. Ζουμπουλάκης, Χ. Καραγιάννη, Μ. Κουή, Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, Ι. Σιμιτζής, Δ. Υφαντής, Εργαστηριακές Ασκήσεις Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα, ΕΜΠ 2004, 7-8
- [24] Μαρία Όξενκιου-Πετροπούλου, Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία Β' Έκδοση, Αθήνα 2008, 322, 332-335, 339.
- [25] Gabrisova, A., Havalica, J., Sahu, S.: Stability of Calciumsulfoaluminate Hydrates in Water Solution with Various pH Values. CCR 21 (1991) 6, pp. 1023-1027.
- [26] Havlica, J., Sahu, S.: Mechanism of Ettringite and Monosulfate Formation. CCR 22 (1992) 4, pp. 671-677.
- [27] Thomas Schmidt, Barbara Lothenbach, Michael Romer, Jürg Neuenschwander, Karen Scrivener, Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements, Cement and Concrete 39 (2009), p. 1111-1121.
- [28] M. Katsioti, N. Patsikas, P. Pipilikaki, N. Katsiotis, K. Mikedi, M. Chaniotakis, Delayed ettringite formation (DEF) in mortars in white cement, Construction and Building materials 25(2011), pp 900-905.
- [29] E. Adamopoulou, P. Pipilikaki, N. Katsiotis, K. Mikedi, M. Chaniotakis, How sulfate and increased temperature affect delayed ettringite formation (DEF) in white cement mortars, Construction and Building Materials 25(2011), pp 3583-3590.